

计算机模拟取样确定标准物质的最小取样量

江泓

(福建省地质测试研究中心,福州 350001)

摘要 提出用计算机模拟取样对不同的取样量重复进行测试多次,统计其检测结果的标准偏差,作出标准偏差 s 对取样量 m 的拟合曲线,再计算最小取样量。设计的模式是一颗一颗地取样,这样不存在取样操作及测试过程带来的误差,操作是可行的,结果是可靠的。计算机运算速度快,参数转换方便,也可以取毫克甚至更低质量的样进行实验。只要有足够的岩矿鉴定的资料,可以模拟不同状态下的样品取样过程。

关键词 最小取样量;计算机模拟;标准样品

中图分类号:O655 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2022)03-0001-06

Determination of the Minimum Sample Mass of Reference Materials with Computer Simulation of Sampling

JIANG Hong

(Geological Test Research Center of Fujian Province, Fuzhou, Fujian 350001, China)

Abstract A computer simulated sampling processes was proposed in this paper. With repeat tested of different sample mass, and calculated the standard deviations of these results obtained from these tests, a fitting curve of sample mass to standard deviations was formed. Base on the uncertainty of characteristic value and fitting equation, the minimum sample mass was determined. Without any other test steps, the sample was taken by one grain, the error was come from the heterogeneity of sample only, so the minimum sample mass determined was reliable. Moreover, computers were operated more quickly and convenient to alternate parameters, it was closer to reality of samples.

Keywords minimum sample mass; computer simulated sampling; reference material

在化验室内,检测的样品必须是均匀的。也就是说无论用什么方法从该样品中取任何一部分子样,对于被检测的项目它都能代表原来的样品。然而样品的不均匀性是样品的特性之一,它不能被消除,只能减小。因此绝对均匀的样品是不存在的,只有均匀程度不同的样品。因此,确定标准物质均匀程度,是标准物质认证的基本步骤之一。标准样品工作导则^[1]中要求在标准样品定值过程中,同时要

求进行均匀性试验。并建议^[2]标准物质证书给使用者提供使用该标准物质的最小取样量,并要提醒使用者“只有满足该最小样本量要求,特性值及其不确定度才有保证。”早期的地质标准物质证书上没有最小取样量的信息,用户都默认 0.1 g 或 0.2 g 为最小取样量。进入 21 世纪后研制的地质标准物质以及从 GS 系列转到 GBW 系列的早期地质标准物质基本上都提供最小取样量的信息。但是考察这些标准

收稿日期:2021-03-22 修回日期:2022-03-01

作者简介:江泓,男,高级工程师,主要从事实验室管理。E-mail: hongjiangzj@163.com

引用格式:江泓. 计算机模拟取样确定标准物质的最小取样量[J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(3): 1-6.

JIANG Hong. Determination of the Minimum Sample Mass of Reference Materials with Computer Simulation of Sampling[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3): 1-6.

物质研制报告发现,基本上都采用认证样品均匀性时所用的样品量为最小取样量。实际上这是将取样量与最小取样量混淆了。设想一下,有一个样品,从中取出一定量子样做样品均匀性检验,检测结果的方差满足标准物质定值的要求,证明样品是均匀的;然后逐步减小子样重量。当子样重量减小到一定程度,检测结果的方差不能满足标准物质定值的要求,说明样品不均匀。之所以会有这种现象,是因为样品不均匀的本质造成的。无论样品加工的粒度多么细,混匀操作多么完备,总会有少数被测物含量较高的颗粒存在。尽管这些颗粒数量很少,一旦被取到就会使结果异常偏高,检测结果的离散程度变大。当子样量比较大时,这个现象不太明显。而当子样量小时,这种现象就突出了。所以用认证均匀性时用的样品量来代替最小取样量是不合理的,它存在三个缺陷:第一,取样量偏大掩盖了样品的不均匀性;第二,过高估计了样品的不均匀性;第三,限制了该标准物质在微分析技术中的应用。最后一点越来越显出它的重要性。随着分析技术的进步的,微分析技术在实际应用中不断普及,这些技术常只要几十毫克、几毫克甚至更低质量的样品,若标准物质的最小取样量大到几百毫克,就不能用于监控这些技术的质量。王毅民等^[3-4]在 2009 年就注意到这种问题,并指出“在过去标准物质研制中比较重视样品的分析定值,而对样品自身的特性(粒度分析、均匀性检验,特别是最小取样量的确定)研究较少,相关的文献少。”呼吁“地质分析者、标准物质研制者和实验管理部门共同关注和解决这个问题。”建议“鼓励支持分析方法研究者对 74 μm 地质标准物质的取样量进行系统研究,进一步实验证明最小取样量(小于 100 mg)的可行性,并公示(发表),以使最小取样量分析的做法具有更可靠的实验依据。”“提醒标准物质研制者……,有责任重新考察给出的最小取样量对现代主流分析技术的适应性和确定最小取样量方法的合理性,如与原来不符,应重新确定并发布。”然而,十几年过去了,这些声音并没有得到反应。查阅最近几年发表的标准物质研制的文献,地质部门以外研制的标准物质仍然少有最小取样量信息。地质部门研制的标准物质都公布了最小取样量,但大多仍然以均匀性研究或定值时用的样品量,通常为 100 mg 为最小取样量。虽有个别低到 25 mg,也不是经严格研究样品的微不均匀性得来的。同时,登陆“中华标准物质网”(w. w. w. GBW365. com),GBW 系列中原来 GSR、GSD 或 GSS 系列的最小取样量没有修订

过的迹象。另一方面,在中子活化(NAA)法或固体直接进样塞曼石墨炉原子吸收光谱(SS-ZAAS)法用于标准物质研制和日常检测工作中,用几十毫克的 GSS、GSD 或 GSR 系列标准物质作质量监控的报道文献不在少数。显然不符合标准物质制作规范和化验室质量管理规定。

我国标准样品的最小取样量确定多采用 X-射线荧光光谱(XRF)法、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法和电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法在均匀性检验时确定。PAUWELS J 等^[5]推荐用固体进样塞曼石墨炉原子吸收光谱(SS-ZAAS)法和中子活化分析(NAA)法进行最小取样量测定。这两种方法是取样量可小于 1 mg,且不用化学预处理的分析技术之一。因为从质量小的样品结果外推到质量大的样品能保持样品的分布特征。因此,用大于由此而得的最小取样量的子样量,能保证子样的代表性。为了满足统计要求,往往要求重复测定 100 次以上,因此配备有自动称样和进样装置的 SS-ZAAS 仪,分析速度快更适用。他们以二元且粒度均匀体系为基础,推导出最小取样量 M 为:

$$M = \left(\frac{k'_2 s_m}{UNC} \right)^2 m \quad (1)$$

式中, k'_2 为双侧容忍限因子,可从统计学类书中查得; s_m 为取样量 m mg 时实验结果的标准偏差。KIRFURST U 等^[6]也用 SS-ZAAS 法研究标准物质中痕量元素的微不均匀性,他们也以颗粒均匀的二元体系为基础,从异常含量颗粒数确定均匀常数 h_E 再计算样品的最小取样量。

$$h_E = c_n \sqrt{z \cdot m} \quad (2)$$

其中 m 为实验取样量,mg; c_n 为异常高含量颗粒对样品含量的贡献,%/颗; z 为实验时取到异常高含量颗粒的平均颗粒数颗; c 为样品含量值,%; H_E 为相对均匀常数。

$$H_E = \frac{h_E}{c} \times 100 \quad (3)$$

则最小取样量 M :

$$M = \left(\frac{H_E}{RSE} \right)^2 \quad (4)$$

式中, RSE 为定值时的相对取样标准偏差,%。

本文提出用计算机模拟取样过程,对不同的取样量重复进行测试多次,统计其检测结果的标准偏差,作出标准偏差 s 对取样量 m 的拟合曲线,再计算最小取样量。计算机运算速度快,参数转换方便,也可以取毫克甚至小于毫克数量级的样

进行实验。设计的模式是一颗一颗地取样,这样不存在取样操作及测试过程带来的误差。只要有足够的岩矿鉴定的资料,可以模拟不同状态下的样品取样过程。

1 实验部分

1.1 软件

实验程序用 Visual Basic 软件编写和运行。

1.2 样品

没有标准样品,只能采用模拟的样品。

模拟黄铜矿样品,主要成分为黄铜矿,其余矿物都归到脉石中去的二元体系。 $\omega(\text{Cu})=0.230\% \pm 0.005\%$,黄铜矿中 $\omega(\text{Cu})=34.56\%$,脉石中 $\omega(\text{Cu})=0.03\%$,铜样品的粒度分布如表 1 所示。

黄铜矿密度为 4.45 g/cm^3 ,脉石的密度为 2.75 g/cm^3 。黄铜矿与脉石完全解离。颗粒形状均为立方体。根据这些参数同时考虑到颗粒小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 时,单颗粒对检测结果影响极小,而且比例不大,将它们的重量归并到 $1.04\text{ }\mu\text{m}$ 粒级中。由此计算出 200 g 样品中各粒级的颗粒数和总颗粒数(表 2)。

表 1 模拟标准物质粒度分布^[7]

Table 1 The distribution of grain size of simulated reference materials^[7]

粒径/ μm	0.15	0.20	0.54	1.04	1.98	3.77	7.19	13.7	26.1	40.74
比例/%	0.01	0.96	4.95	12.80	15.05	15.13	15.50	16.48	15.92	3.20
累计百分数/%	0.01	0.97	5.92	18.72	33.77	48.90	64.40	80.88	96.80	100.0

表 2 200 g 模拟样品各粒级的颗粒数

Table 2 Number of grain for each size of grains in 200 g of simulated sample

粒径/ μm	黄铜矿单颗粒重/g	黄铜矿/颗	脉石单颗粒重/g	脉石/颗
1.04	5.0056448E-12	28563989735	3.0933760E-12	12057059605206
1.98	3.4542644E-11	3184050617	2.1346578E-11	1404909698958
3.77	2.3844272E-10	553519250	1.4735224E-10	204462566790
7.19	1.6540426E-09	132989960	1.0221611E-09	30112697325
13.7	1.1442521E-08	28836004	7.0712208E-09	4614485188
26.1	7.9119135E-08	1668150	4.8893848E-08	648507303
40.74	3.0090062E-07	109656	1.8594982E-07	34240443
合计/颗		32465163372		13701841801213
200 g 样总颗粒数/颗				13734306964585

黄铜矿和脉石各分成 7 个不同粒径段,共 14 个样段。每一段内颗粒粒径、形状和铜含量等参数都一样。

1.3 模拟取样

1)将 200 g 样的 13734306964585 粒样品,按黄铜矿 7 个段,再按脉石 7 个段,由粗到细逐个编号,每粒一号,不重复。

2)将各段的颗粒数相加即 200 g 样的总颗粒数,构成一个随机数池。计算机用 Visual Basic 软件的随机函数从随机池中取一个数,代表取一粒样品。

3)每取一粒样品都检查它是哪一段的。则该段的被取颗粒数加 1;被取的颗粒数乘以该段的单颗粒重,即为该段被取的样重;同时该段的颗粒数减 1。

4)每取一粒样品后都要将各段被取的样重加和求得此时被取的子样重量。

5)将此时被取的子样重与预设的子样重比较。若被取的子样重小于预设的子样重,则重复 2)到 5)步骤,直到被取子样重比预设子样重。

6)计算被取子样中铜的含量:

$$\omega(\text{Cu})/\%=\frac{\text{mineral}\times0.3456+\text{gangue}\times0.0001}{W}\times100$$

(5)

其中,mineral 是子样中黄铜矿重,是黄铜矿颗粒数与单颗黄铜矿重之积,g;gangue 是子样中脉石重;是单颗脉石重与脉石颗粒数之积,g;W 为被取子样重,g。

7)重复 1)-6)步骤 30 次。计算 30 次铜含量结果的标准偏差,程序见图 1。

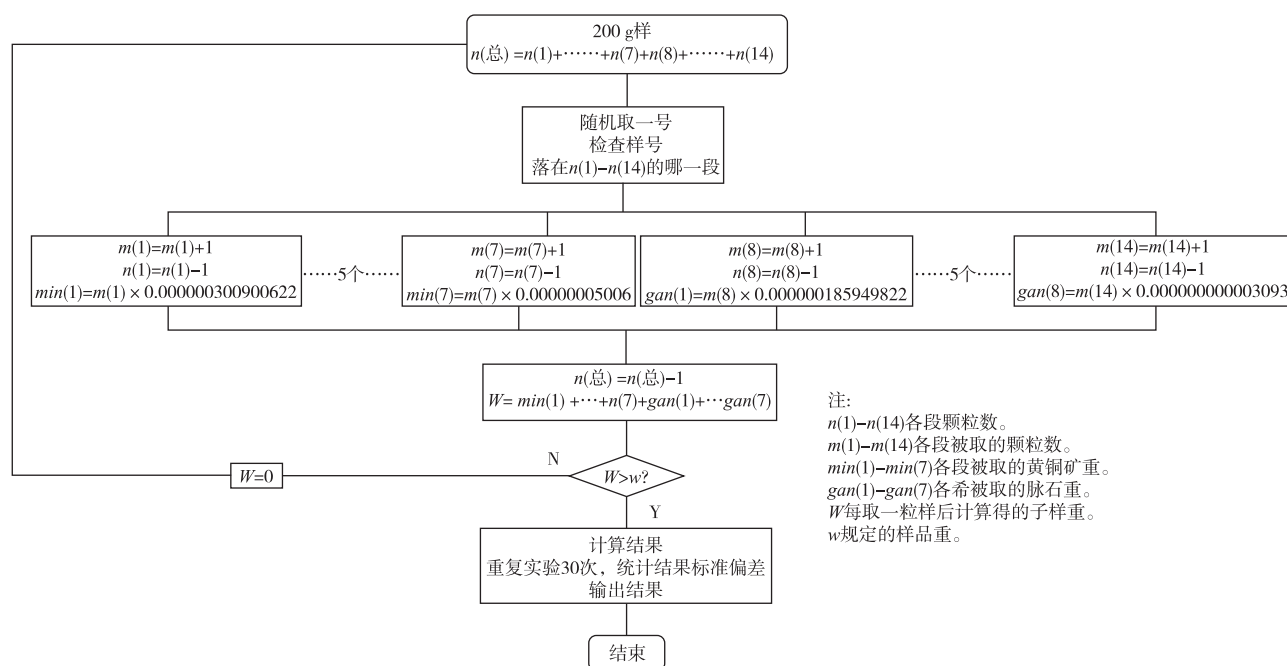


图1 模拟取样程序框图

Figure 1 The flow chart of simulating program.

2 结果与讨论

模拟 30 次取不同子样实验结果如表 3 所示,

其中 m 为子样重; c 为平均含量; s 为标准偏差;
 n 为子样中最大粒径 ($40.74 \mu\text{m}$) 黄铜矿的平均值
 颗粒数。

表3 模拟取样实验结果

Table 3 Test results of simulating sampling

m/g	0.000 05	0.000 1	0.000 2	0.000 3	0.000 5	0.000 8	0.001	0.002	0.003	0.005	0.008	0.01	0.02
$c/\%$	0.230	0.232	0.243	0.241	0.235	0.234	0.237	0.236	0.236	0.236	0.236	0.236	0.236
$s/\%$	0.114 70	0.072 91	0.019 34	0.024 84	0.004 07	0.006 83	0.004 38	0.002 95	0.002 11	0.001 40	0.00 083	0.00 056	0.000 34
$n/\text{颗}$	0.17	0.39	0.90	1.40	2.03	3.17	4.17	8.20	12.23	20.47	32.71	40.77	81.70

2.1 取样量与误差的关系

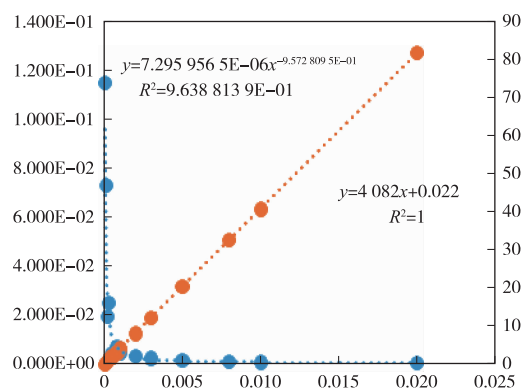
根据表 3 作出取样量与误差的关系见图 2。图 2 中 $m-s$ 的拟合曲线, 横坐标为取样量 $m(\text{g})$, 左边纵坐标为标准偏差 $s(\%)$, 右边纵坐标为子样中平均 *mineral* 颗粒数 (颗)。拟合结果为幂函数, 相关系数为 0.963 9。

$$s = 0.000007296 m^{-0.9573} \quad (6)$$

若逐步减少子样重量 m , 则取样误差就沿着这条曲线逐渐变大。当误差大到不能满足母样定值不确定度 (UNC) 的要求时, 说明子样不能代表母样。母样定值时 UNC 由三个部分组成, 样品不均匀性 u_{ib} ; 样品不稳定性 u_{is} 及检测时随机波动 u_{cha} 产生的不确定度。其中与取样误差有关的是母样不均匀性产生的不确定度。假设三者一样大, 且 $k=2$ 。若从母样中取子样, 子样的重量 m 应使取样误差应小于 u_{ib} 。母样定值时的不确定度 $UNC = \pm 0.005$,

$$u_{ib} = \frac{0.005}{2\sqrt{3}} = 0.0014 \text{ 代入式(6):}$$

$$m = \left(\frac{0.000007296}{0.0014} \right)^{\frac{1}{0.9573}} = 0.0041 \text{ g} = 4.1 \text{ mg.}$$

图2 $m-s$ 及 $m-n$ 关系图Figure 2 The relations of $m-s$ and $m-n$.

2.2 取样量 m 与取得含量铜量异常高颗粒数 n 的关系

本实验用的样品最大的颗粒径为 $40.74\ \mu\text{m}$,表3第4行为子样中粒径为 $40.74\ \mu\text{m}$ 黄铜矿30次实验的平均值。子样量与铜量异常高颗粒数关系见图2。拟合结果为直线,相关系数为 $r=1$,解析式为:

$$n=4082.6m+0.0223 \quad (7)$$

数理统计认为当异常高颗粒平均颗粒数 $n \geq 9$ 时,体系就从泊松分布转变成正态分布。因此将9代入(7)式:

$$m = \frac{9-0.0223}{4082.6} = 0.0022\ \text{g} = 2.2\ \text{mg}$$

两种方法得到结果比较接近,应当取 $4.1\ \text{mg}$ 为该黄铜矿样的最小取样量。

INGAMELLS^[8-10]推导出的取样常数方程为:

$$s=K_s m^{-1} \quad (8)$$

在前阶段^[11]的计算机模拟取样确定取样常数研究中,也证实对于粒度均匀体系,这个公式是成立的。但从式(6)可见 $m-s$ 的关系式与(8)式形式一样都是幂函数,指数却不同。原因可能是由于INGAMELLS推导时用的颗粒均匀的二元体系,而本模拟实验用的是有一定粒度分布的二元体系所致。式(6)与PIERRE M GY的取样理论也不同。KRATOCHVIL等^[12-13]认为粒度分布不影响子样量 m 的指数,只影响不均匀常数 K_s 中的粒度分布指数,粒度分布指数随着粒度分布变宽从1逐渐变小。从实验过程观察推测 $s-m$ 关系式推测应当是:

$$s = K_s m^{-n} \quad (9)$$

n 为 $0.5 \sim 1$,从均匀粒度随粒度分布越来越广而增大,同时 K_s 也会变化。这一点以后还要设计实验来考察。

只要岩矿鉴定资料能提供足够的样品粒度分布、解离状况、最大粒径加上特征值定值的信息,计算机模拟取样确定混匀样品的最小取样量具有速度快,参数变换容易,可以取亚毫克的子样研究样品的不均匀性,而且它不受取样操作和检测过程引进误差的干扰,误差完全是由样品不均匀性产生的。PAUWELS J等^[5]推荐用固体进样塞曼石墨炉原子吸收光谱(SS-ZAAS)法,通过单点重复测定研究样品的不均匀性,进而确定样品的最小取样量。在粒度均匀的二元体系中, s 与 $m^{0.5}$ 成反比时是成立的,然而实际样品中,由于粒度分布变宽,如式(8)、(9)所述 s 不再与 $m^{0.5}$ 成反比。如(1)式所示,对具体样品 UNC 和 k_2' 是常数, m 与 s^2 不成反比例。这样不

同取样量单点所得的最小取样量并不一致。所以判定用SS-ZAAS法单点重复测定来确定样品的最小取样量不准确。如果改用多点重复测定(10~20次即可),再用 $m-s$ 拟合方程计算最小取样量,不用任何人为的假设,结果更可靠。

3 结论

1)计算机模拟黄铜矿样品取样,取 $x\ \text{mg}$ 甚至 $0.x\ \text{mg}$ 的子样研究样品的不均匀性,它不受取样操作和检测过程误差的干扰,误差只来自样品本身的不均匀性,操作是可行的。通过 $s-m$ 拟合曲线和定值时的样品不均匀误差计算最小取样量,结果是可靠的。计算机还具有运算速度快,参数变换方便等优点。SS-ZAAS法和NAA法虽然设备比较贵,保养条件要求高,现在不少单位也开始配备,标准物质研制单位也应当充分利用它开展标准物质的最小取样量研究。

2)模拟的黄铜矿样品最小取样量为 $4.1\ \text{mg}$,假设它是标准样品并用它来监控SS-ZAAS法等微分析技术检测,进样量要大于 $4.1\ \text{mg}$ 才可使检测结果受控。若要进样 $0.x\ \text{mg}$ 检测必须改用最小取样量更小的标准样品。从标准样品的研制实践看,现在例行的粉碎混匀设备与流程大部分能保证 $-0.074\ \text{mm}$ 粒度达99%以上,最大粒径大都在 $0.040 \sim 0.060\ \text{mm}$ 。最小取样量基本上都在 $x\ \text{mg}$ 水平。若要制得最小取样量达 $0.x\ \text{mg}$ 级,气流粉碎是值得研究的方向。

3)对于 $s-m$ 的拟合结果函数关系式,还要进一步设计实验研究。

参考文献

- [1] 中国国家标准管理委员会. 标准样品工作导则(3)标准样品定值的一般原则和统计方法:GB/T 15000.3—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.
National Standards Administration of China, Directives for the works of reference materials (3)-Reference materials-General and statistical principles for certification: GB/T 15000.3—2008[S]. Beijing: Standard Press of China,2008.
- [2] 中国国家标准管理委员会. 标准样品工作导则第4部分:证书、标签和附带文件的内容:GB/T 15000.3—2019[S]. 北京:中国标准出版社,2019.
National Standards Administration of China, Directives for the works of reference materials-part 4:Contents of certificates, labels and accompanying documentations:

- GB/T 15000. 3—2019[S]. Beijing: Standard Press of China, 2019.
- [3] 王毅民, 王晓红, 何红蓼, 等. 地质标准物质的最小取样量问题[J]. 地质通报, 2009, 28(6): 804-807.
WANG Yimin, WANG Xiaohong, HE Hongliao, et al. The minimum sampling mass of geo-standards reference materials[J]. Geological Bulletin of China, 2009, 28(6): 804-807.
- [4] 王晓红, 王毅民, 高玉淑, 等. 地质标准物质均匀性检验方法评介与探讨[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6): 735-741.
WANG Xiaohong, WANG Yimin, GAO Yushu, et al. A review on homogeneity testing techniques for geochemical reference materials in China[J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(6): 735-741.
- [5] PAUWELS J, VANDECASTEELS C. Determination of the minimum sampling mass of a solid CRM to be used in chemical analysis [J]. Fresenius J Anal Chem, 1993, 345: 121-123.
- [6] KIRFURST U, PAUWELS J, GROBECHER K H, et al. Micro-heterogeneity of elements in reference materials determination and statistical evaluation[J]. Fresenius J Anal Chem, 1993, 345: 112-120.
- [7] 洪飞, 赵伟, 刘耀华, 等. 菱镁矿、蛇纹岩、碲金矿化学标准物质研制[J]. 山东国土资源, 2018, 34(5): 94-101.
HONG Fei, ZHAO Wei, LIU Yaohua, et al. Preparation of chemical composition standard materials of magnesite serpentine and tellurium gold deposits[J]. Shandong Land and Resources, 2018, 34(5): 94-101.
- [8] INGAMELLS C O. New approaches to geochemical analysis and sampling[J]. Talanta, 1974, 21: 141-155.
- [9] INGAMELLS C O. Derivation of the sampling constant equation[J]. Talanta, 1976, 23: 263-264.
- [10] INGAMELLS C O. A further note on the sampling constant equation[J]. Talanta, 1978, 25: 731-732.
- [11] 江泓. 计算机模拟地质化实验室分样及取样常数 K_s 的估算[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 1-5.
JIANG Hong. Computer simulates sampling in geo-laboratory and the evaluation of the sampling constant K_s [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 1-5.
- [12] KRATOCHVIL B, WALLACE D, TAYLOR J. Sampling for chemical analysis[J]. Anal chem, 1984, 56: 113R-129R.
- [13] MINKKINEN P. Evaluation of the fundamental sampling error in the sampling of particulate solids[J]. Analytica Chimica Acta, 1987, 196: 237-245.