

中华人民共和国 行业标准样品证书

YSBC 28731~28735-2014

萤石标准样品

(Fluorspar Certified Reference Materials)

研制单位：山东省冶金科学研究院



定值日期：2014年12月

有效日期：2029年11月

年 月 日 发布

中华人民共和国工业和信息化部 批准

本标准样品适用于萤石类材料进行化学成分分析时进行校准仪器、评价测试方法和统一测试量值，也可用于此类产品的生产控制、成品分析质量监督、检测人员的考核等。

一. 制备方法

将选取的物料先用手工挑选冲洗晾干，再以鄂式破碎机破碎至 3mm 以下，然后在球磨机中反复研磨，使样品全部通过 0.062mm（240 目）的筛网。将筛下物在混样机中以 18r/min 的速度充分混匀 120 分钟，装入干净的大塑料桶中，最后包装成 50g 的最小包装单元，进行均匀性检验，均检合格后，进行定值分析，数据汇总及统计检验后确定标准样品的标准值。

二. 标准值、标准偏差及不确定度

标准值以各单位的平均值的均值为标准值，以定值分析各组统计出的单次测定的标准偏差作为标准偏差。不确定度包含定值统计产生的不确定度和均匀性检验统计出的瓶间不均匀性产生的不确定度及特性量值的不稳定性产生的不确定度。 k 为包含因子，95%的置信概率时取 2。

三. 分析方法

| 项目 | 方法 |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------|
| CaF ₂ | EDTA 滴定法、高锰酸钾滴定法 |
| SiO ₂ | 氢氟酸重量法、还原型钼蓝分光光度法、ICP-AES 法 |
| CaCO ₃ | EDTA 滴定法、ICP-AES 法 |
| Fe ₂ O ₃ | 邻二氮杂菲分光光度法、AAS 法、EDTA 滴定法、玻璃片熔融-X 射线荧光光谱法、ICP-AES 法 |
| S | 硫酸钡重量法、红外线吸收法、ICP-AES 法、燃烧碘量法 |
| P | 钼蓝光度法、ICP-AES 法 |
| K ₂ O | AAS 法、ICP-AES 法 |
| Na ₂ O | AAS 法、ICP-AES 法 |
| MgO | EDTA 滴定法、AAS 法、ICP-AES 法 |
| Al ₂ O ₃ | 铬天青 S 分光光度法、EDTA 滴定法、ICP-AES 法 |
| Mn | 高碘酸钾分光光度法、AAS 法、ICP-AES 法 |

萤石标准样品标准值、标准偏差及扩展不确定度汇总(k=2) (%)

| 编号 | 元素 | CaF ₂ | SiO ₂ | CaCO ₃ | Fe ₂ O ₃ | S | P |
|----------------------------|------|------------------|-------------------|-------------------|--------------------------------|--------|--------|
| YSBC 28731-2014 萤石 F-1# | 标准值 | 46.59 | 28.89 | 9.08 | 0.52 | 0.071 | 0.0071 |
| | 标准偏差 | 0.30 | 0.15 | 0.20 | 0.02 | 0.005 | 0.0005 |
| | 不确定度 | 0.20 | 0.13 | 0.15 | 0.01 | 0.004 | 0.0004 |
| YSBC 28732-2014 萤石 F-2# | 标准值 | 60.16 | 27.17 | 3.73 | 1.32 | 0.52 | 0.021 |
| | 标准偏差 | 0.12 | 0.08 | 0.15 | 0.02 | 0.02 | 0.001 |
| | 不确定度 | 0.10 | 0.07 | 0.10 | 0.02 | 0.01 | 0.001 |
| YSBC 28733-2014 萤石 F-3# | 标准值 | 73.73 | 19.27 | 2.06 | 0.87 | 0.28 | 0.023 |
| | 标准偏差 | 0.20 | 0.15 | 0.07 | 0.02 | 0.01 | 0.002 |
| | 不确定度 | 0.15 | 0.12 | 0.06 | 0.01 | 0.01 | 0.002 |
| YSBC 28734-2014 萤石 F-4# | 标准值 | 83.12 | 13.74 | 1.06 | 0.36 | 0.050 | 0.018 |
| | 标准偏差 | 0.11 | 0.13 | 0.05 | 0.02 | 0.002 | 0.002 |
| | 不确定度 | 0.11 | 0.10 | 0.04 | 0.01 | 0.002 | 0.001 |
| YSBC 28735-2014 萤石 F-5# | 标准值 | 96.87 | 1.76 | 0.14 | 0.173 | 0.092 | 0.015 |
| | 标准偏差 | 0.17 | 0.04 | 0.03 | 0.007 | 0.002 | 0.002 |
| | 不确定度 | 0.13 | 0.03 | 0.02 | 0.006 | 0.002 | 0.001 |
| 编号 | 元素 | K ₂ O | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | Mn | / |
| YSBC 28731-2014 萤石 F-1# | 标准值 | 0.34 | 0.061 | 5.51 | 0.99 | 0.051 | / |
| | 标准偏差 | 0.02 | 0.003 | 0.15 | 0.04 | 0.003 | / |
| | 不确定度 | 0.02 | 0.003 | 0.10 | 0.03 | 0.003 | / |
| YSBC 28732-2014 萤石 F-2# | 标准值 | 0.41 | 0.067 | 1.99 | 1.29 | 0.034 | / |
| | 标准偏差 | 0.02 | 0.002 | 0.04 | 0.02 | 0.002 | / |
| | 不确定度 | 0.01 | 0.002 | 0.03 | 0.02 | 0.002 | / |
| YSBC 28733-2014 萤石 F-3# | 标准值 | 0.38 | 0.054 | 0.73 | 1.07 | 0.027 | / |
| | 标准偏差 | 0.01 | 0.003 | 0.02 | 0.04 | 0.002 | / |
| | 不确定度 | 0.01 | 0.002 | 0.02 | 0.04 | 0.001 | / |
| YSBC 28734-2014 萤石 F-4# | 标准值 | 0.28 | 0.031 | 0.14 | 0.69 | 0.0099 | / |
| | 标准偏差 | 0.02 | 0.002 | 0.01 | 0.02 | 0.0006 | / |
| | 不确定度 | 0.01 | 0.002 | 0.01 | 0.01 | 0.0005 | / |
| YSBC 28735-2014 萤石 F-5# | 标准值 | 0.036 | 0.019 | 0.015 | 0.14 | 0.040 | / |
| | 标准偏差 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.02 | 0.002 | / |
| | 不确定度 | 0.002 | 0.002 | 0.002 | 0.02 | 0.002 | / |

注：数据组数均为 8

四. 均匀性检验及稳定性考察

随机抽取 20 瓶标准样品进行均匀性检验，每瓶测量 3 次，对测量结果采用方差 (F) 检验法，标准样品均匀性良好。

经多年同类标准样品稳定性考察，该标准样品稳定性良好，有效期为 15 年。

均匀性检验分析及称样量

| 成分 | 分析方法 | 称样量 (g) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|---------|
| CaF ₂ | EDTA 滴定法 | 0.25 |
| CaCO ₃ | ICP-AES 法 | 0.25 |
| Fe ₂ O ₃ 、P、K ₂ O、Na ₂ O、Al ₂ O ₃ 、MgO、Mn、S、SiO ₂ (F-5#) | ICP-AES 法 | 0.20 |
| SiO ₂ (F-2#、F-3#、F-4#) | 重量法 | 0.25 |

五. 溯源性

(1) 采用多家实验室协作定值。邀请了常年参加标准样品生产和/或定值的 8 个实验室协作定值, 这些协作单位都通过了国家实验室认可和/或具有冶金标准样品定点研制资格, 具有符合要求的标准样品定值测试能力并保证其溯源性, 且各检测实验室的仪器都通过了计量鉴定或校准, 确保定值的溯源性和准确性。

(2) 采用基准方法和其他准确可靠的分析方法, 如二氧化硅、硫采用重量法, 氟化钙、碳酸钙采用滴定法。

(3) 检测过程中用有证标准样品 (CRM) 进行测量过程的质量控制。

六. 包装、使用及贮存方法

样品为玻璃瓶装, 每瓶净重 50g, 瓶口压片密封。玻璃瓶上贴有标签, 外套塑料盒包装, 贴上标签。每次使用时应在 $105\pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 2h, 取出置于干燥器中冷却至室温后再用。进行 X 射线荧光光谱分析时, 若采用直接压片法, 应注意样品粒度和标准样品粒度的一致性。每次使用完后及时盖好瓶盖。标准样品存放在干燥、洁净、无阳光直射、通风良好的贮存室内。

七. 定值单位

武汉科技大学分标准样品研究所

武汉钢铁 (集团) 公司研究院检测所化学室

宝钢特种材料有限公司特材检测中心

鞍钢股份有限公司技术中心理化检验研究所

马钢技术中心检测技术研究所

山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心

山东省冶金产品质量监督检验站

山东省冶金科学研究院标准样品研究所

八. 研制单位

名称: 山东省冶金科学研究院

地址: 济南市解放东路 66 号; 邮编: 250014; 电话: 0531-88593008;

传真: 0531-88593009; Email: cassyb@126.com 网址: www.rms.cn