

地质矿产实验室测试质量管理规范

第4部分：区域地球化学调查(1:50 000 和 1:200 000)样品化学成分分析

1 范围

本部分规定了地质矿产实验室区域地球化学调查(1:50 000 和 1:200 000)样品化学成分分析质量管理的基本要求。

本部分适用于地质矿产实验室区域地球化学调查(1:50 000 和 1:200 000)样品化学成分分析的质量管理。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

DZ/T 0167 区域地球化学勘查规范(比例尺 1:200 000)

DZ/T 0011 地球化学普查规范(1:50 000)

3 样品验收与试样制备

3.1 样品验收

3.1.1 样品分析委托单位在交付样品时,应填写送样单一式二份,送样单内容包括图幅代号、样品编码、要求分析项目、送样日期、送样人及其他需要说明的内容,并加盖有委托单位的公章。

3.1.2 样品编码应力求简单明确,每 50 个号码编为一批,每批随机留出 4 个空号位置,以备密码插入 4 个监控样

3.1.3 每个样品质量根据分析元素的多少而定。1:50 000 样品一般要求 60 g,1:200 000 样品一般要求 120 g。所送样品需用牢固的牛皮纸袋盛装,外面再加套塑料袋,牛皮纸袋上应注明样品编号和图幅代号、预留的 4 个监控样应用空牛皮纸袋代替。

3.1.4 实验室管理人员对照送样单认真清点样品,发现问题及时与送样单位联系,妥善处理。经验收合格后由收样人在送样单上签字,一份交送样人带回,另一份留实验室。

3.2 试样制备

3.2.1 1:50 000 和 1:200 000 水系沉积物、土壤试样应采用高铝瓷、玛瑙等无污染机具进行制备,岩石试样制备可先用配备有高铝瓷衬的颚式破碎机粗碎后,再用无污染球磨机制备成至所需的试样粒度。对于金元素,应缩分出部分样品,用圆盘机或棒磨机长时间研磨,否则,金元素测试合格率难以保证。

3.2.2 潮湿的水系沉积物和土壤试样,加工前应在 60℃ 以下烘干或晾干后再进行制备,以尽量减少易挥发物的损失。

4 分析质量要求

4.1 分析方法的选择

4.1.1 配套分析方法应具备灵活性,以适应各个图幅分析不同元素的要求,但无论采取何种分析方法,其方法的检出限、准确度和精密度应达到本部分规定的要求。

4.1.2 分析方法的检出限

除基体元素外,所选用的分析方法检出限(C_L)应当满足表1的要求

表1 分析元素检出限

元素	检出限(10^{-6})		元素	检出限(10^{-6})		元素	检出限(10^{-6})	
	1:200 000	1:50 000		1:200 000	1:50 000		1:200 000	1:50 000
Ag	0.02	0.05	Fe	1 000	1 000	Ti	100	100
As	1	0.5~1	Hg	0.005	0.01~0.05	Th	4	5
Au	0.000 3	0.000 3~0.001	La	30	30~50	Sr	5	50
B	5	5~10	Li	5	10	U	0.5	1
Ba	50	50	Mn	30	30	V	20	20
Be	0.5	1	Mo	0.5	1	W	0.5	1
Bi	0.1	0.3~1	Nb	5	5~10	Y	5	10
Cd	0.1	0.2~0.5	Ni	2	5	Zn	10	20
Co	1	1	P	100	100	Zr	10	10
Cr	15	10~15	Pb	2	5~10	Rb	3	
Cu	1	2	Sb	0.2	0.3			
F	100	100	Sn	1	2			

表1的检出限是指一般要求,由于不同的1:50 000和1:200 000图幅各元素背景值不一样,有的呈现为低背景,因此所选用的分析方法的检出限除了应满足上述要求外,还应以该图幅各元素的报出率来衡量其检出限能否满足要求,凡能报出全图幅90%以上试样分析数据(置信水平95%)的,说明所用方法的检出限完全满足要求;凡能报出全图幅80%以上试样分析数据(置信水平95%)的,说明检出限基本满足要求;低于80%时,说明检出限尚不能满足要求,应采取有效措施降低方法检出限或选择其他更有效的分析方法。

4.1.3 分析方法的准确度和精密度

分析方法的准确度和精密度可用分析国家I级地球化学标准物质(GBW水系沉积物系列)的方法进行检验,被选用的方法应对12个GBW水系沉积物系列标准物质中的每一个样品进行12次平行分析,作下述两种计算,计算平均值与该GBW标准物质的标准值之间对数误差 $[\Delta\lg C(\text{GBW})]$ 或平均值与标准值之间的相对误差(RE);相对标准偏差(RSD),其结果应符合表2和表3的要求。

表2 1:50 000分析方法的准确度和精密度控制限

含量范围	准确度		精密度
	$\Delta\lg C(\text{GBW})$	$RE(\text{GBW})\%$	$RSD(\text{GBW})\%$
检出限三倍以内	$\leq \pm 0.20$	$\leq \pm 50$	≤ 40
检出限三倍以上	$\leq \pm 0.13$	$\leq \pm 35$	≤ 25

注: $\Delta\lg C(\text{GBW}) = \lg C_i - \lg C_s$, $RE(\text{GBW}) = \frac{C_i - C_s}{C_s} \times 100$

$$RSD(\text{GBW}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_s)^2}{n-1}} \times 100$$

式中:

C_i ——GBW标准物质*n*次实测的平均值;

C_s ——GBW标准物质的标准值;

C_i ——GBW标准物质第*i*次测定的实测值;

n——测定次数,应不小于12。

表 3 1:200 000 分析方法的准确度和精密度控制限

含量范围	准确 度		精 密 度
	$\Delta \lg C(\text{GBW})$	$RE(\text{GBW})/\%$	$RSD(\text{GBW})/\%$
检出限三倍以内	$\leq \pm 0.10$	$\leq \pm 23$	≤ 17
检出限三倍以上	$\leq \pm 0.05$	$\leq \pm 12$	≤ 10
1%~5%	$\leq \pm 0.04$	$\leq \pm 10$	≤ 8
>5%	$\leq \pm 0.02$	$\leq \pm 4$	≤ 3

注：计算公式和各符号的含义同表 2。

4.2 分析质量控制方法

试样分析质量控制包括 5 项内容：即国家 I 级标准物质 (GBW 系列) 的密码分析、各省制备的监控样品 (GRD 系列) 密码分析、试样重复性密码分析、异常试样的抽查分析和委托单位的密码抽查分析。

4.2.1 准确度控制

每一个 1:50 000 图幅中以密码形式插入国家 I 级标准物质 GBW 水系沉积物系列 (12 个) 一次，每一个 1:200 000 图幅以密码形式插入国家 I 级标准物质 GBW 系列 (12 个) 四次 (即每四个 1:50 000 图幅插入一次) 与试样同时分析，计算单个标准物质的测定值与标准值之间的对数差，以控制分析的准确度和各分析实验室及分析方法之间的系统偏倚。建议 12 个一级标准物质分散插入各批中，达到每一个 1:50 000 图幅插入一次。

4.2.2 精密度控制

根据每个 1:50 000 和 1:200 000 图幅的地质与矿产特点，以及各省 (区) 控制样 (GRD 系列) 中各元素含量情况，选定 4 个控制样，密码插入每批 (约 50 个号码) 预先由送样单位留好的空号内与样品同时分析，计算单个监控样测定值与参考值之间的对数差 ($\Delta \lg C$)，并计算 4 个监控样测定值与参考值之间的平均对数差 ($\Delta \lg \bar{C}(\text{GRD})$) 值，用以衡量批与批间的系统偏倚，同时计算四个监控样对数差的标准偏差 [$S(\text{GRD})$] 值，以衡量本批试样分析的精密度。

4.2.3 样品重复性密码分析

每个 1:50 000 和 1:200 000 图幅按试样总数随机抽取 5% 的试样进行重复性密码分析，计算基本分析值与重复性分析值的相对偏差 (RD)。

4.2.4 异常样品的抽查分析

每批试样分析完毕，对部分特高和特低含量试样，应进行抽查分析，抽查数量控制在 2%~3%，并计算基本分析值与抽查分析值的相对偏差 (RD)。

4.2.5 每个 1:50 000 和 1:200 000 图幅分析报告提交后，送样单位随机抽取占试样总数 2%~4% 试样，重新编号进行密码抽查分析，并计算基本分析值与检查分析值的相对偏差 (RD)。

4.2.6 痕量金元素的分析，由于试样本身的均匀性等问题，可不按上述质量控制方法和质量指标要求，而采用每一分析批中插入二个国家 I 级标准物质进行质量控制，每个标准物质单独计算测定值与标准值的相对误差 (RE)。试样重复性密码分析与一般元素相同。异常试样的抽查分析应不少于试样总数的 10%，并计算基本分析值与检查分析值的相对偏差 RD。

4.2.7 原则上不进行队、室的外检分析检查，但若出现分析批之间的严重系统误差；或分析结果存在较严重质量问题；或成图效果较差不能真实反映测区内地质构造、矿产分布特征时，可进行部分试样的外检分析，如何进行外检分析可由送样单位与实验室共同协商，拟定室外检方法及外检单位。

4.3 分析质量要求

4.3.1 报出率 (P) 是指实验室能报出所分析试样中元素含量数据的样品数 (N) 占所送样品总数 (M) 的百分数，即：

$$P = \frac{N}{M} \times 100\%$$

式中:

P ——报出率;

N ——能报出含量大于或等于方法检出限的样品数;

M ——所送试样总数或测区内试样总数。

注1: 小于检出限含量的数据虽有时也能报出,但其置信度不高,只能作为参考值用,不能统计在 N 值之内。

注2: 采用其他更灵敏的方法降低检出限后所得的数据可以参加报出率的统计。

4.3.2 I 级标准物质控制限要求见表4。

表4 I 级标准物质控制限

含量范围	$\Delta \lg C(\text{GBW}) = \lg C_i - \lg C_s$
检出限三倍以内	± 0.15
检出限三倍以上	± 0.10
1%~5%	± 0.10
>5%	± 0.07

4.3.3 精密度控制样的控制限要求见表5和表6。

表5 单个控制样控制限

含量范围	$\Delta \lg C(\text{GRD})$	
	1:50 000	1:200 000
检出限三倍以内	$\leq \pm 0.25$	$\leq \pm 0.20$
检出限三倍以上	$\leq \pm 0.20$	$\leq \pm 0.15$

表6 精密度控制样控制限

含量范围	$\Delta \lg C(\text{GRD})$		$S(\text{GRD})$	
	1:50 000	1:200 000	1:50 000	1:200 000
检出限三倍以内	$\leq \pm 0.25$	$\leq \pm 0.20$	≤ 0.40	≤ 0.34
检出限三倍以上	$\leq \pm 0.15$	$\leq \pm 0.10$	≤ 0.25	≤ 0.17
1%~5%	$\leq \pm 0.10$	$\leq \pm 0.10$	≤ 0.17	≤ 0.17
>5%	$\leq \pm 0.05$	$\leq \pm 0.05$	≤ 0.085	≤ 0.08

表6中:

$$\overline{\Delta \lg C}(\text{GRD}) = \frac{\sum_{i=1}^4 (\lg C_i - \lg C_{\text{R}})}{4}$$
$$S(\text{GRD}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^4 (\lg C_i - \lg C_{\text{R}})^2}{4-1}}$$

4.3.4 试样重复性密码分析、异常抽查分析、密码抽查分析结果与基本分析结果按下式计算, $RD\%$ 应 $\leq \pm 50\%$ 。

$$RD\% = (\text{基本分析结果} - \text{抽查分析结果}) / [1/2 \times (\text{基本分析结果} + \text{抽查分析结果})] \times 100$$

4.3.5 金的分析

标准物质的分析按 $RE\% = (\text{测定值} - \text{标准值}) / \text{标准值} \times 100$ 计算,试样重复性密码分析、异常抽查分析、密码抽查分析结果与基本分析结果按4.3.4中的公式计算,控制限见表7

表 7 金的分析控制限

含量范围/(ng/g)	RE/%(标样)	RD/%(抽查)
0.3~1	$\leq \pm 100$	$\leq \pm 100$
1~30	$\leq \pm 66.6$	$\leq \pm 66.6$
>30	$\leq \pm 50$	$\leq \pm 50$

4.3.6 1:50 000 和 1:200 000 区域地球化学调查试样分析中的标准物质、控制样和重复分析除进行上述质量参数统计外,还需分别以单个元素的每一小批四个精密度控制样的 $\Delta \lg C(\text{GRD})$ 的平均值和 $S(\text{GRD})$ 为纵坐标,分析批次为横坐标,绘制日常精密度控制图。

4.3.7 岩石样、异常检查样品分析参照以上质量要求执行。

5 质量判定

1:50 000 和 1:200 000 区域地球化学调查试样分析质量应从两个方面来进行判定,即实验室内部和送样单位(用户)来进行质量判定。

5.1 实验室内部主要从报出率、标准物质合格率、控制样合格率、重复性分析合格率、密码抽查分析合格率等几个方面来进行判定。

5.1.1 报出率。全图幅分主要分析元素和次要分析元素进行判定,主要分析元素的报出率应大于 90%,次要分析元素的报出率应大于 85%。

5.1.2 1 级标准物质分析合格率原则上要达到 100%,但在每一次分析中允许 12 个标准物质中有 1 个标准物质超过控制限要求,但超差值不能超过控制限的 20%。否则即认为该批试样分析的准确度不符合要求。

5.1.3 精密度控制样分析合格率应达到 100%。但是当单个控制样超过控制限要求时,应根据不同情况进行处理,应对该控制样及该控制样附近的试样进行复查,确系控制样因随机误差超过控制限,试样分析结果正确时,允许该控制样超差。当某一个分析批超过了精密度控制限时,应对该分析批进行全面复查,甚至返工。

5.1.4 一般元素的重复性密码分析合格率不小于 90%,金元素不小于 80%,达不到要求应查明原因直至返工。

5.1.5 一般元素密码抽查分析合格率不小于 85%,金元素不小于 80%,达不到要求,应查明原因进行必要的检查或返工。

5.1.6 在日常质量控制图出现曲线持续上升或下降趋势,亦应加以注意,检查仪器、方法及工作条件进行必要的调整,以使控制曲线恢复正常。

5.2 及时收集地球化学图成图质量信息,当 50 000 图幅或分析批次间出现明显的含量台阶现象时,应与送样单位进行协商处理。