

成果与方法

1 25 万多目标区域地球化学调查样品的分析测试质量监控方法

巩宝珍

(山东省地质科学实验研究院, 山东 济南 250013)

摘要:在 1 25 万多目标区域地球化学调查样品分析的质量监控方法中, 提出以准确度与精密度并重, 标准物质监控与重复样监控相结合。利用“多目标化探样品计算机管理软件”, 实现对调查样品分析质量监控的自动化管理。应用该系统软件, 只要建立好相应的分析数据库, 就可自动获得分析报告、报出率、内检样检查、标样检查、标样监控图等监控数据。

关键词:分析测试; 质量监控; 区域地球化学; 样品; 计算机; 管理软件

中图分类号:P596.52

文献标识码:A

区域地球化学调查样品分析测试工作是直接为编制区域地球化学基础图件提供数据的, 通过数据的变化可以反映出元素的区域特征并圈定其局部异常, 为找矿和基础地质研究提供地球化学信息。因此必须确保测试数据的质量。在新一轮国土资源大调查工作中, 山东省地质科学实验研究院承担了“山东省黄河下游流域 1 25 万多目标区域地球化学调查”项目部分样品的测试工作, 为山东省的农业、环境、基础地质研究等提供了数以万计的数据资料。区域地球化学调查样品, 具有样品数量大、范围广、含量波动大、分析元素多(54 种元素)等特点, 质量要求严格, 数据处理复杂。因此, 在进行质量监控时, 其操作难度和工作量相当大。为了对分析过程进行实时监控, 必须及时处理每天得到的大量数据, 快速、准确地提供样品的各种信息。利用“多目标化探样品计算机管理软件”及运用 Excel 提供的函数和宏汇编功能, 可对样品的分析质量进行监控。

1 质量监控方式

1.1 准确度和精密度

准确度是指元素含量的测定结果与样品中元素真实含量的符合程度。精密度是指分析方法对样品中元素作 n 次测定后获得的 n 次结果的符合程度。

精密度高时准确度不一定会好, 但若准确度高的分析方法精密度却一定会好, 因此, 精密度是获得准确分析数据的保证^[1]。

样品分析的准确度和精密度首先取决于分析方法的准确度和精密度, 大型仪器以 X 射线荧光光谱仪和微型核反应堆为主, 以其他仪器及部分经典方法为辅助, 对选用的每一种分析方法进行准确度和精密度考核, 即用国家一级标准物质(GSS1~GSS8)中的每一个标准物质进行 12 次分析, 分别计算每个元素测量平均值和标准值之间的对数误差($\lg C$)和相对标准偏差(RSD), 其结果符合表 1 要求即可^[2]。

准确度计算公式:

$$\lg C = \lg \bar{C}_{\text{测}} - \lg C_s$$

精密度计算公式:

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\lg C_i - \lg C_s)^2}}{\bar{C}_{\text{测}}} \times 100$$

式中: $\bar{C}_{\text{测}}$ —GBW 标准物质 n 次实测值的平均值;

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(10)。

表 1 多元素分析的准确度和精密度要求

含量范围	准确度 $\lg C$	精密度 $RSD\%$
< 3LD	±0.15	17
> 3LD	±0.10	10
1~5($B/10^{-2}$)	±0.04	8
>5($B/10^{-2}$)	±0.02	3

1.2 方法检出限

检出限(LD)是一种分析方法在合理置信度下,能检出的与背景或空白值相区别的最小测量值(或浓度值)。即 $LD = X_0 + Ks_0$ 。

式中: X_0 —空白样品多次测定的平均值;

s_0 —空白样品多次测定的标准偏差;

K —95%~99%的置信度,一般取值2~3。

1 25 万多目标区域地球化学调查样品中所选用的分析方法应具有较低的检出限,由于图幅中各元素的背景值各不相同,有的呈现出低背景,因此所选用的方法其检出限能否满足区域地球化学调查样品分析方法标准规定的各元素分析方法检出限的要求,还须以各元素的报出率来衡量。

报出率要求:报出率(P)是指实验室能报出元素含量数据的样品数(N)占送样总数(M)的百分数^[2],即: $P = N/M \times 100\%$ 。

$P = 100\%$ 说明所用分析方法的检出限已完全满足该测区的要求。 $P = 90\%$ 时说明所采用的分析方法检出限基本满足本测区的要求。 $P < 90\%$,说明所采用的分析方法不能满足该测区样品的分析要求,需采取措施降低方法的检出限。

2 质量监控方法

1 25 万多目标区域地球化学调查测量样品分析测试质量监控,按《覆盖区多目标地区化学调查样品分析测试及质量监控暂行规定》的要求,将所送样品分成67个分析批,共在批间(每分析约500件样品后)插入一级标样48件,以此来判断是否达到准确度的要求;在每分析批的54个样品中插入1组(4个)一级标样,1组(4个)外部监控样,共插入外部监控样300件和一级标样268件与样品一起分析,计算测定值与标准值的平均对数差及对数差的标准偏差,来判断是否达到精密度的要求;同时抽取内检密码样161件(按5%的比例抽取);全图幅实际分析样品3 864件。全部样品分析完成后,对异

常值进行重新分析。监控标样 $\lg C, S$ 合格率、内检样合格率、元素报出率均达到100%。部分元素的分析方法准确度、精密度见表2。

表 2 分析方法准确度精密度

项目	GBW 07401	GBW 07402	GBW 07403	GBW 07404	GBW 07405	GBW 07406	GBW 07407	GBW 07408
Ce	-0.013	0.004	-0.016	-0.005	-0.000	0.019	0.010	-0.001
Co	3.8	1.5	5.6	2.4	3.5	8.6	3.4	3.4
Cr	-0.012	-0.016	-0.035	0.018	0.011	-0.047	0.037	-0.012
Cu	3.7	3.6	4.1	3.5	4.9	3.1	4.3	2.9
F	-0.004	0.046	-0.009	0.001	-0.006	-0.006	0.004	0.002
Ga	4.0	5.2	7.0	3.1	3.0	3.1	3.3	5.3
Ge	6.3	8.8	4.4	2.6	1.2	1.2	1.6	2.3
Ge	0.012	0.047	0.017	0.014	0.007	0.011	0.022	0.036
Ge	6.001	-0.003	-0.010	-0.001	-0.005	-0.005	0.000	0.002
Ge	4.1	3.5	5.4	2.8	5.8	1.9	4.3	3.8
Ge	-0.008	0.038	0.027	0.001	0.039	0.000	0.017	-0.002
Ge	7.0	4.0	8.0	7.9	3.8	4.6	4.0	9.0
Ge	0.003	0.021	0.001	0.002	-0.006	-0.005	-0.005	0.002
Ge	2.6	2.3	3.2	6.9	5.2	5.3	7.9	3.0

3 分析数据统计方法

质量管理人员在每批分析报告完成后,利用“多目标化探样品计算机管理软件”,首先建立分析数据表、分析参数表、内检 $RE\%$ 、标样 $\lg C$ 等工作表。统计出质量参数,绘制质量监控图(图1),实现质量监控的完全电算化。

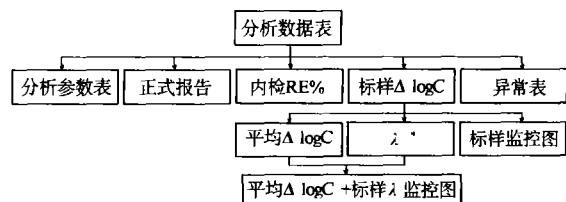


图 1 程序简要流程框图

* 表示每4个标样测定值与标准值的平均对数差的相对偏差。

3.1 数据的修约

点击菜单【多目标监控】中的【数据修约】,将分析数据表(图2)中各种不同格式的数据自动转化为标准格式。小于检出限的改成“<检出限”。将该工作表打印成标准格式向客户提供正式分析报告。在

中国科学院数学研究所统计组,常用数理统计方法,1973年。

中国地质调查局.覆盖区多目标地区化学调查样品分析测试及质量监控暂行规定,2000年。

分析参数表(图3)中输入标样推荐值、监控指标等,点击**分析参数表**,自动获得报出率。



图2 分析数据表

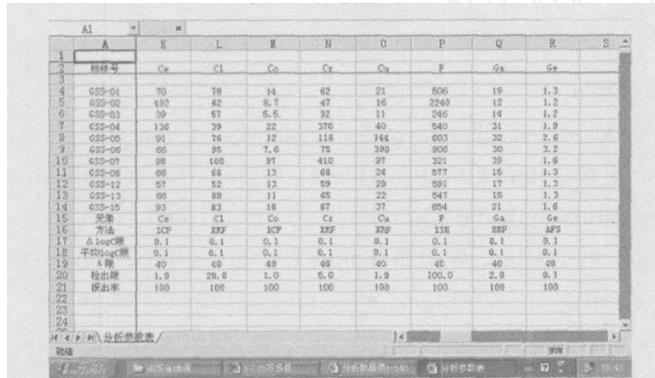


图3 分析参数表

3.2 内检样检查

在内检 RE% 工作表(图4)中输入基本和内检样号,点击**内检样检查**图标,即可获得内检 RE% 值表,超过监控指标的用特殊颜色显示,以此监控基本样品检测结果是否系统偏倚及偶然误差。

$$RE = \frac{\text{基本分析} - \text{检查分析}}{\frac{1}{2}(\text{基本分析} + \text{检查分析})} \times 100\%$$

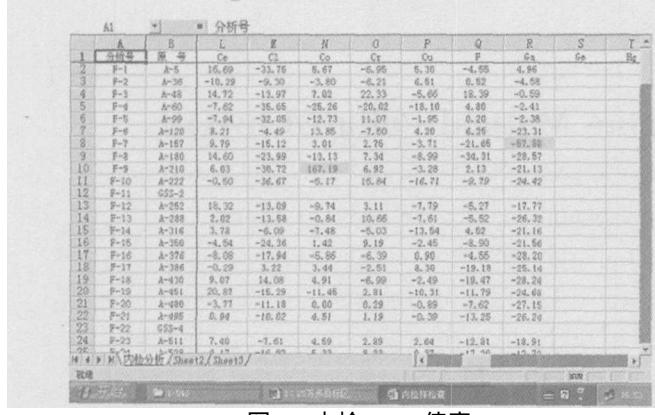


图4 内检 RE% 值表

3.3 标样检查

在标样 log C 工作表(图5)中输入标样分析号、原号,点击**标样检查**图标,即可获得标样 log C 表、平均 log C 表、标样 log C 监控图(图6)、平均 log C+ 监控图(图7)。超过监控指标的用特殊颜色显示。

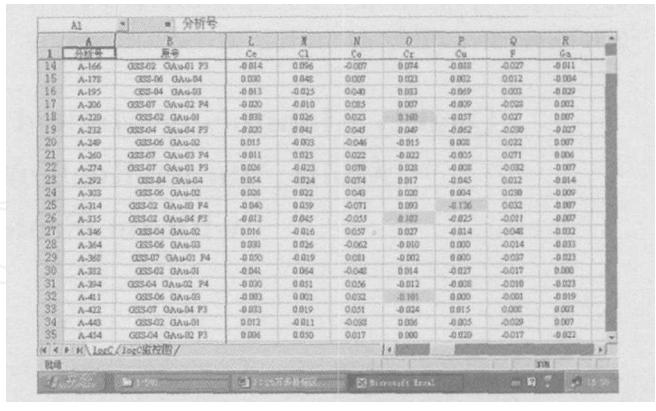
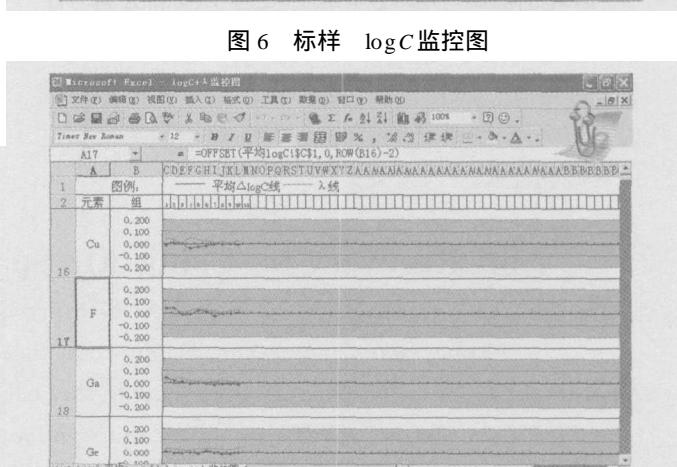


图5 样品 log C 表



$\log C = \log (\text{测定值}) - \log (\text{标准值})$, 平均 $\log C$ 为每 4 个标样测定值与标准值的平均对数差, 为每 4 个标样测定值与标准值的平均对数差的相对偏差。

通过实施 1:25 万多目标区域地球化学调查样品分析质量监控工作, 体会到质量监控的完全计算机化为质量管理工作节省了大量的人力、物力, 而且更加准确、快速, 更能适应大量数据处理的质量监控

的需要。

参考文献:

- [1] 孙焕振. 区域化探样品元素测定几个问题的探讨[J]. 物探与化探, 1985, 9(1): 1-7.
- [2] 中华人民共和国地质矿产部·DZ0130.1—0130.13—94. 地质矿产实验室测试质量管理规范[S]. 西安: 西安交通大学出版社, 1994, 55-66.

Quality Monitoring Method for Analysing and Determining Multi-target Regional Geochemical Symbols with the Scale of 1:250000

GONG Bao-zhen

(Shandong Institute and Laboratory of Geological Sciences, Shandong Jinan 250013, China)

Abstract: In quality monitoring method for analysing and determining multi-target regional geochemical symbols with the scale of 1:250000, accuracy and precision should be paid equal attention, and standard materials monitoring should be combined with repetition symbols. By using multi-target geochemical symbols managing software, automatic management to quality monitoring of analysing symbols can be realized. If relative analysing database is set up, analysing report, interanal symbol and standard symbol monitoring map can be gained automatically.

Key words: Analysis and determination; quality monitoring; regional geochemistry; symbol; computer; managing software

(上接第 108 页)

处理, 避免了运输过程的二次污染, 节省了费用。

根据国外有关曝气法治理污染土壤的实例, 为了提高曝气效率, 缩短曝气时间, 还采用脉冲曝气代替连续曝气, 或增设空气抽取井。由于此类试验国内尚无先例, 加之试验时间的关系, 试验效果有待进一步研究证明。

参考文献:

- [1] 丁克强. 石油污染土壤的生物修复技术[J]. 生态学, 2000, 19(2): 50-55.
- [2] 丁克强, 骆永明, 孙铁有, 等. 通气对石油污染土壤生物修复的影响[J]. 土壤, 2001, 4: 185-188.

Soil Recovery by Using Air Sparging Method Polluted by Oil

WANG Zhen-guo, LIANG Wei, YANG Xun-chang, FENG Shou-tao, SU Li, ZHAO Xiu-di

(Lubei Geo-engineering Exploration Institute, Shandong Dezhou 253015, China)

Abstract: In order to study soil recovery quality by using air sparging method, 13 days experiment is carried out in the field. It is proved that adsorption type and residual type oil hydrocarbon in soil can contact each other by using air sparging method, which can get rid of oil hydrocarbon through volatilization and aerobiont plants. It provides scientific basis for recovering plants polluted by oil.

Key words: Air sparging experiment; oil polluted soil; recovery technology; Shandong province