



地质样品分析测试质量控制

湖北省地质实验测试中心 熊采华

目 录

一、地质样品的类别

二、地质样品的分析测试质量控制方法

三、标准物质的种类和使用

四、区域地球化学样品分析质量控制

01

地质样品的类别

01

地质样品的类别

从地质样品的性质来分

有岩石、沉积物（水系沉积物、湖积物、海底和浅海滩涂沉积物）、土壤、矿石、水（地下水、地表水、矿泉水、海水、灌溉水、工程水）、煤、石油、生物、大气干湿沉降等。

不同性质的样品，样品加工制备、消解处理不一样，分析测试方法不一样，其质量控制的方式也不一样。



从地质工作的目的来分

地球化学调查样品（生态地球化学调查、地球化学勘查、地球化学普查）、区域地质调查样品、矿产地质勘查样品（详查样品、勘探样品）、水文地质工程地质和环境地质样品（调查和勘查样品）、能源地质样品。

不同地质工作分析测试对象不同，测试元素和指标的含量不同，要求的分析误差也不一样。

02

测试质量控制方法

◆ 无污染样品制备和加工



◆ 样品的最小取样量和代表性问题

将实验室样品制备成具有代表性的分析试样，需要进行多次破碎和缩分，缩分应遵循切乔特经验公式：

$$Q = Kd^2$$

Q--样品最低可靠质量，kg

d--样品中最大颗粒直径，mm

K--根据岩石矿物样品特性确定的缩分系数

◆ 样品的最小取样量和代表性问题

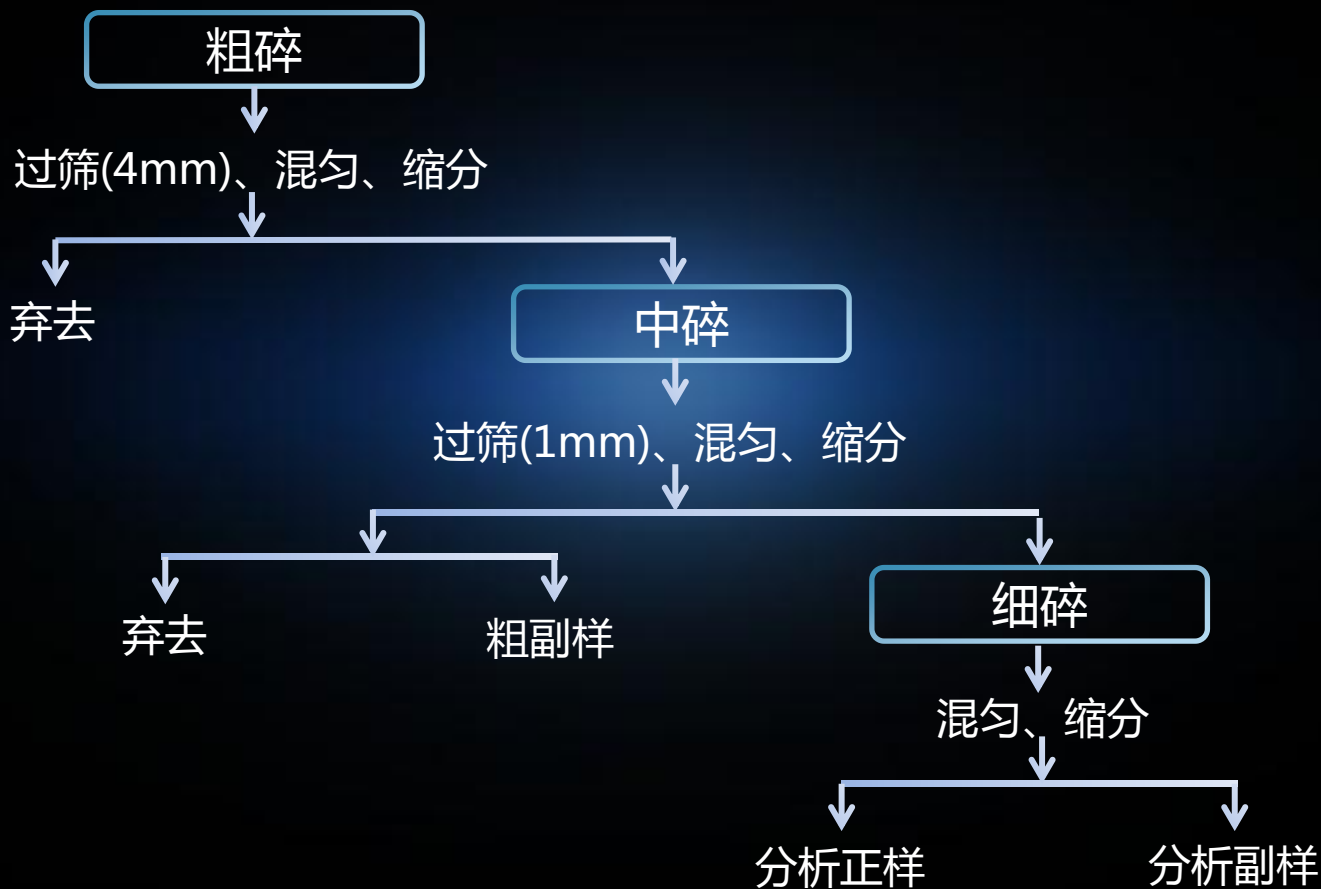
岩石矿物种类	K 值
铁、锰（接触交代、沉积、变质型）	0.1 ~ 0.2
铜、钼、钨	0.1 ~ 0.5
镍、钴（硫化物）	0.2 ~ 0.5
镍（硅酸盐）、铝土矿（均一的）	0.1~0.3
铝土矿（非均一的，如黄铁矿化铝土矿，钙质铝土角砾岩等）	0.3 ~ 0.5
铬	0.3
铅、锌、锡	0.2
锑、汞	0.1 ~ 0.2
菱镁矿、石灰岩、白云岩	0.05 ~ 0.1
铋、钽、锆、钪、锂、铷、铯、钷及稀土元素	0.1 ~ 0.5
磷、硫、石英岩、高岭土、粘土、硅酸盐、萤石、滑石、蛇纹石、石墨、盐类矿明矾石、长石、石膏、砷矿、硼矿	0.1 ~ 0.2
重晶石（萤石重晶石、硫化物重晶石、铁重晶石、粘土重晶石）	0.02
	0.2 ~ 0.5

注1：金和铂族分析样品执行本规范“5 金矿和铂族矿物检测试样的制备”

注2：表中未列入的岩石矿物，在未进行或不必要进行试验时，可以按照K=0.2执行。

主要岩石矿物的缩分系数（K值）

◆ 一般岩石矿物分析试样的制备



一般岩石矿物分析试样的制备流程

各类岩石矿物样品烘样温度和分析样品粒度要求

岩矿样品种类	碎后粒度/mm	烘样温度/°C	备注
花岗岩等各种硅酸盐	0.097~0.074	105	
石灰石、白云石、明矾石	0.097	105	
石英岩	0.074	105	
高岭土、粘土	0.097~0.074	不烘样、校正水分	
磷灰石	0.125	105~110	GB/T 1868-1995
黄铁矿	0.149	100~105或不烘样校正水分	GB/T 2460-1996
硼矿	0.097	60	
石膏	0.125	55	
芒硝	0.250~0.177	不烘样、校正水分	
铁矿	0.097~0.074	105~110	GB/T 1361-1978
锰矿	0.097	不烘样、校正水分	
铬铁矿、钛铁矿	0.074	105	
铜矿、铅锌矿	0.097	60~80	
铝土矿	0.097~0.074	105	
钨矿、锡矿	0.097~0.074	105	
铋矿、锑矿、钼矿、砷矿	0.097	60~80	
镍矿、钒矿、钴矿	0.097	105	
汞矿	0.149	不烘样	
金、银、铂族	0.074	60~80 (金和铂族可以不烘样)	
铀矿	0.097~0.074	105	
油页岩	0.250~0.177	不烘样	
地球化学样品	0.097-0.074	60a	
物相分析、亚铁测定	0.149	不烘样	
稀有元素矿	0.097	105	
金红石	0.097	105	
蛇纹岩、滑石、叶腊石	0.097	105	
天青石、重晶石、萤石	0.097	105	
岩盐样品	0.149	不烘样、校正水分	
单矿物样品	0.074	105	
炭质页岩	0.097	105	
泥质页岩	0.125	105	

a 不允许超过此温度。

◆ 样品的烘样温度和最终破碎粒度

◆ 分析试样制备的质量检查

▲ 制样损耗率的要求：

$$\text{损耗率(\%)} = \frac{\text{原样或最后缩分留样量 (g)} - \text{碎筛后重 (g)}}{\text{原样或最后缩分留样重 (g)}} \times 100$$

▲ 制样中质量差的要求：

$$\text{缩分质量差(\%)} = \frac{|\text{留样重 (g)} - \text{弃样重(g)}|}{\text{缩分前样重(g)}} \times 100$$

▲ 试样制备的内部抽查制样质量和样品的过筛检查：

$$\text{过筛率(\%)} = \frac{\text{通过规定网目的样品质量}}{\text{过筛前样品总质量}} \times 100$$

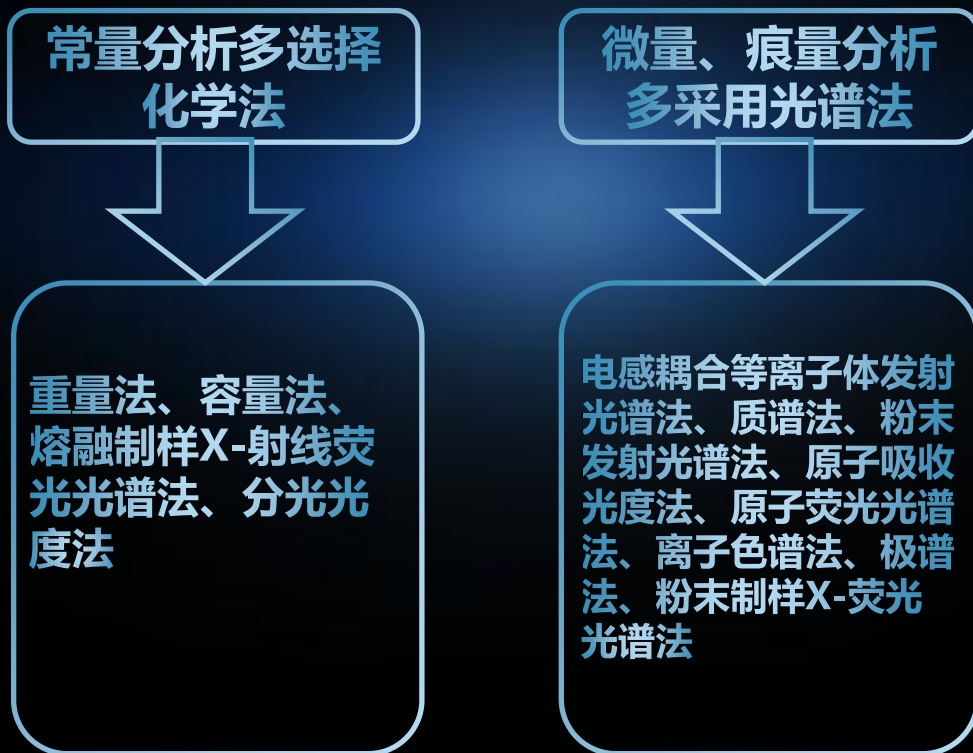
◆ 样品测试方法的选择

选择分析方法原则:

- 01 满足客户的要求
- 02 相应法规、标准或规范的要求
- 03 方法的检出限、准确度、精密度适合被检地质样品
- 04 适合本实验室的人员、设备能力和环境条件
- 05 安全、成本和及时

◆ 样品测试方法的选择

▲ 根据待测组分的含量和分析目的而选择



02

测试质量控制方法

◆ 样品测试方法的选择

▲ 标准方法的选择



◆ 样品测试方法的选择

▲ 使用非标准方法等都应进行确认，确认可采用以下一种或多种方法：



◆ 使用标准物质或控制样进行监控

岩石矿物分析中每分析批试样数为10个以下时，应插入1~2个标准物质控制；10个以上时，插入2~3个标准物质监控；特殊试样或质量要求较高的试样可酌情增加标准物质的监控数量。区域性地质调查或普查的样品按分析批次插入的数量不尽相同。

▲ 标准物质插入方法：在每个分析批试样中的位置随机或均匀分布。

◆ 使用标准物质或控制样进行监控

- ▲ 准确度控制：标准物质的单项单次测试结果应在规定的允许限内
- ▲ 岩石矿物分析中准确度控制指标

标准物质（或标准物质中某组分）的分析结果相对误差允许限（ Y_B ）为：

$$Y_B = \frac{1}{\sqrt{2}} Y_C = \frac{1}{\sqrt{2}} C \times (14.37X_0^{-0.1263} - 7.659)$$

- Y_C ——重复分析试样中某组分的相对偏差允许限，%；
 X_0 ——标准物质（或标准物质中某组分）的标准值；
 C ——某矿种某组分重复分析相对偏差允许限系数

02

测试质量控制方法

◆ 标准加入回收试验

▲ 岩石矿物分析中加标回收准确度控制指标：

回收率允许限

被测组分含量	回收率允许限	
	10^{-6} - 10^{-4}	$>10^{-4}$
加标回收率 (%)	90~110	95-105

◆ 进行样品重复性测试

重复分析数量应根据客户对质量的总体要求或规范规定来确定。岩石矿物分析一般情况下为：

01

采用随机抽样方法，重复分析数量为每批次试样数的20%~30%

02

每批次分析试样数不超过5个时，重复分析数为100%

03

光谱半定量分析，随机抽取试样的数量为每批次分析试样数的5%~10%

04

特殊试样或质量要求较高的试样可酌情增加抽取试样的数量直至100%分析

◆ 进行样品重复性测试

▲ 岩石矿物试样化学成分重复分析相对偏差允许限

岩石矿物试样化学成分重复分析相对偏差允许限的数学模型为:

$$Y_C = C \times (14.37X_{\text{平}}^{-0.1263} - 7.659)$$

Y_C ——重复分析试样中某组分的相对偏差允许限，100%；

$X_{\text{平}}$ ——重复分析试样中某组分平均质量分数，%；

C ——某矿种某组分重复分析相对偏差允许限系数，见DZ/T 0130.3-2006
地质矿产实验室测试质量管理规范d的附录A

◆ 进行样品重复性测试

贵金属样品化学成分重复分析相对偏差允许限的数学模型为:

$$Y_G = 14.43CX_{G\text{平}}^{-0.3012}$$

式中:

- Y_G —贵金属矿物重复分析某组分的相对偏差允许限, %;
- X_G —贵金属矿物重复分析试样中某组分某次测定的质量分数, 10^{-6} ;
- C —贵金属矿物重复分析相对偏差允许限系数, 可参见DZT 0130.3 附录A。

—该数学模型的适用范围:

- Au适用于 $(0.2 \sim 100) \times 10^{-6}$ 。大于 10×10^{-6} 按 4.33% 执行, 小于 0.2×10^{-6} 按 33.4% 执行。
- Ag适用于 $(5 \sim 100) \times 10^{-6}$ 。大于 10×10^{-6} 按 7.21% 执行, 小于 5×10^{-6} 按 33.4% 执行。
- Pt、Pd、Os、Ir、Rh 和 Ru 适用于 $(0.2 \sim 5) \times 10^{-6}$ 。大于 5×10^{-6} 按 12.4% 执行, 小于 0.2×10^{-6} 按 33.4% 执行。

◆ 进行样品重复性测试

▲ 岩石矿物试样化学成分重复分析相对偏差允许限

01

C=1时重复分析相对偏差允许限（Y_C值）的计算表见DZ/T130.3-2006 附录C中规定

02

当Y_C的计算值>30%时，一律按30%执行

03

矿石分析中主要成矿元素低于边界品位以下一般不计偏差，如客户有要求，由双方协商确定

04

痕量有色金属、稀有、稀散元素相对偏差允许限的系数为1，含量低于 5×10^{-6} 时，按 5×10^{-6} 相对偏差允许限执行

05

光谱半定量重复分析相对偏差允许限为小于或等于30%

06

物相分析除铁外，其余矿种的各项重复分析相对偏差允许限可放宽50%执行

◆ 进行样品重复性测试

- ▲ 使用标准方法的重复性限 (r)或再现性限 (R)作为重复性分析判别依据

依据使用标准方法的重复性限 (r)或再现性限 (R)作为精密度的允许限 (Y_{Cr} 或 Y_{CR});重复 (或再现) 分析结果之差的绝对值小于等于允许限 Y_{Cr} 或 Y_{CR})时为合格; 大于允许限 (Y_{Cr} 或 Y_{CR})时为不合格。

◆ 进行实验室间的比对能力验证活动

实验室间的比对结果依据GB/T 15483 利用实验室间比对的能力验证或相应方法的再现性限作为控制指标。

◆ 分析样品不同特性结果的相关性

▲ 不同矿石中各组分含量的相关性

不同性质的地质样品中各元素或组分的含量有一定的范围和相互关联或合理的比例，可以作为测试质量检查方法之一。

◆ 分析样品不同特性结果的相关性

▲ 含量加和检查

岩石、矿石、矿物全分析各组分除按重复分析相对偏差允许限检查外，其主要组分各项结果的百分数加和可分两级检查：

◆ 第 1 级：99.3%~100.7%

◆ 第 2 级：99.0%~101.0%

各项百分数加和的检查级别，依据试样的特性和客户的要求确定。

➢ 注1:一般情况下，可按2级检查

➢ 注2:如有不合理相加组分存在时，应通过合理计算后再加和

土壤形态分析可以进行加和检查

◆ 其它有效的技术核查方法

01

空白试验：地质样品测试中每一分析批次应插入至少两个空白与试样同时分析。如有必要，可以校正

02

使用统计技术对测试结果进行监控，用以发现和预防系统误差的产生

03

对批量样品插入的标准物质或监控样进行统计分析，制作实时监控图表

04

对批量样品分析结果进行含量分布统计，发现异常值

05

进行实验室三级质量审查、分级并各有侧重负责

03

标准物质的种类和使用

03

标准物质的种类和使用

01



地球化学类

岩石（花岗岩、玄武岩、安山岩、页岩、石英岩、灰岩、超基性岩）；
土壤（全国各主要种类别和性质的土壤、土壤有效态成分、土壤形态成分）；
沉积物（水系沉积物、湖积物、海底沉积物、海岸和浅滩沉积物）；
生物样品（大米、小麦、玉米、黄豆、元白菜、大蒜、菠菜、茶叶、苹果、鸡肉、大虾、猪肝、扇贝、奶粉、柑橘、豆角、胡萝卜、芹菜、大葱、紫菜、花粉、螺旋藻）

02



金属矿产类

有色金属矿、黑色金属矿、稀土稀有稀散金属矿、贵金属矿，包括有原矿、精矿和尾矿、矿渣类别

03



非金属矿、建材类

硅酸盐、粘土类、长石、滑石、高岭土、石膏、石墨、水泥等

03

标准物质的种类和使用

▲ 标准物质的选择原则



04

区域地球化学样品
分析测试质量控制

区域地
球化学
调查

稀密度区域地球化学填图 1 : 100万

区域地球化学勘查原多采用 1 : 20万 , 较少部分采用1 : 50万 ,
现主要采用1 : 25万

地球化学普查 1 : 5万 ; 1 : 10000 ; 1 : 5000。

多目标区域地球化学调查 1 : 25万

区域生态地球化学评价 : 有1 : 25万、1 : 5万 , 为多目标区域地
球化学调查服务

土地质量地球化学评价 多为1 : 5万 ; 有1 : 25万 , 也有1 :
10000 ; 1 : 5000不等

- ◆ DZ/T 0258-2014多目标区域地球化学调查规范(1:250000)
- ◆ DZ/T 0167-1995 区域地球化学勘查规范 比例尺(1 : 200000)
- ◆ DZ/T 0011-2015地球化学普查规范(比例尺(1:50000))
- ◆ DZ/T 0289-2015区域生态地球化学评价规范
- ◆ DZ/T 0145-2017土壤地球化学测量规范
- ◆ DZ/T 0295-2016 土地质量地球化学评价规范
- ◆ DZ/T0248-2014岩石地球化学测量技术规程
- ◆ 区域地球化学勘查规范 (1:250000) (送审稿) 2010年

◆ 分析方法的选择

▲ 方法检出限要求

各项指标分析方法检出限要求 单位：μg/g

元 素	检出限(D _L)			元 素	检出限(D _L)		
	多目标	化探	1:5万普查		多目标	化探	1:5万普查
Ag	0.02	0.02	0.03	F	100	100	100
As	1	1	1	Ga	2	2	--
Au	0.0003	0.0003	0.0003	Ge	0.1	0.1	--
B	1	5	5	Hg	0.0005	0.0005	0.0005
Ba	10	50	50	I	0.5	0.5	--
Be	0.5	0.5	1	La	5	30	40
Bi	0.05	0.1	0.1	Li	1	5	10
Br	1.0	1.0	--	Mn	10	30	30
Cd	0.03	0.05	0.1	Mo	0.3	0.4	0.5
Ce	1	1	--	N	20	20	--
Cl	20	20	--	Nb	2	5	5
Co	1	1	1	Ni	2	2	3
Cr	5	15	15	P	10	100	100
Cu	1	1	1.5	Pb	2	2	5

◆ 分析方法的选择

▲ 方法检出限要求

各项指标分析方法检出限要求(续) 单位: $\mu\text{g/g}$

元 素	检出限(DL)			元 素	检出限(DL)		
	多目标	化探	1:5万普查		多目标	化探	1:5万普查
Rb	10	10	--	Zn	4	10	15
S	30	50	--	Zr	2	10	10
Sb	0.05	0.1	0.2	SiO ₂	0.1*	0.1*	
Sc	1	1	--	Al ₂ O ₃	0.05*	0.05*	
Se	0.01	0.01	--	TFe ₂ O ₃	0.05*	0.05*	Fe 1000
Sn	1	1	1	MgO	0.05*	0.05*	--
Sr	5	5	10	CaO	0.05*	0.05*	--
Th	2	4	5	Na ₂ O	0.05*	0.05*	--
Ti	10	100	100	K ₂ O	0.05*	0.05*	--
Tl	0.1	0.1	--	TC	0.1*		--
U	0.1	0.5	1	Corg.	0.1*		--
V	5	20	20	pH	0.10**		--
W	0.4	0.5	0.5	Pd	--	0.0001	--
Y	1	5	7	Pt	--	0.0002	--

\bar{C} 为GBW标准物质n次实测值的平均值； C_s 为GBW标准物质的标准值

◆ 分析方法的选择

▲ 方法准确度要求

分析方法准确度、精密度要求

元素 含量	准 确 度			精 密 度		
	$\overline{\Delta \lg C}(\text{GBW}) = \lg \bar{C}_i - \lg C_s $			$\text{RSD}\%(\text{GBW}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_s)^2}{n-1}} \times 100$		
	多目标	化探	1:5 万普查	多目标	化探	1:5 万普查
$\leq 3D_L$	≤ 0.10	≤ 0.10	≤ 0.13	≤ 17	≤ 17	$\leq 15\%$
$\geq 3D_L$	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.11	≤ 10	≤ 10	$\leq 10\%$
$\geq 1\%$	≤ 0.04	≤ 0.04	≤ 0.07	≤ 8	≤ 8	$\leq 7\%$
$\geq 5\%$		≤ 0.02			≤ 3	

注：为每个GBW标准物质12次实测值的平均值； C_s 为GBW标准物质的标准值；n为每个GBW标准物质测量次数； C_i 为每个GBW标准物质单次实测值。

◆ 实验室内部质量控制

▲ 准确度控制

标准物质插入方法：

准确度控制采用分析国家一级标准物质进行。多目标地球化学调查每500件样品中密码插入12个土壤标准物质进行分析；1:25万区域地球化学勘察每个图幅密码插入12个水系沉积物标准物质9次；1：5万地球化学普查采用分析国家一级标准物质或各省研制的监控样进行控制，每50件样品插入2件。

计算方法：

每种元素的每次分析结果单独计算测定值与标准值对数差($\Delta \lg C$)

◆ 实验室内部质量控制

▲ 准确度控制

日常分析准确度、精密度要求

元素量	准确度			精密度		
	$\Delta \lg C(\text{GBW}) = \lg C_i - \lg C_s $ 或			$\lambda = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\lg C_i - \lg C_s)^2}{n-1}}$		
	$\overline{\Delta \lg C} = \frac{\sum_{i=1}^4 \lg C_{Ri} - \lg C_{RS} }{4}$					
	多目标	化探	1:5万普查	多目标	化探	1:5万普查
$\leq 3D_L$	≤ 0.12	≤ 0.15	≤ 0.17	≤ 0.17	≤ 0.20	≤ 0.20
$\geq 3D_L$	≤ 0.10	≤ 0.10	≤ 0.15	≤ 0.15	≤ 0.17	≤ 0.17
1%-5%	≤ 0.07	≤ 0.07	≤ 0.10	≤ 0.10	≤ 0.12	≤ 0.15
> 5%	≤ 0.05	≤ 0.05	≤ 0.07	≤ 0.08	≤ 0.08	≤ 0.07

◆ 实验室内部质量控制

▲ 准确度控制

金元素标准物质和试料分析允许相对偏差

含量范围(ng/g)	相对偏差 = $\frac{ A_1 - A_2 }{\frac{1}{2}(A_1 + A_2)} \times 100\%$
0.3~1	≤100
1~30	≤66.6
> 30	≤50

注：A1基本分析结果；A2检查分析结果

- ◆ 多目标地球化学调查中，要求插入的国家一级标准物质，每种元素的分析准确度合格率要求≥98%。金元素国家一级标准物质合格率要求≥96%
- ◆ 1:25万地球化学勘察和1:5万地球化学普查中，要求插入国家一级标准物质，每种元素的分析准确度合格率要求≥98%。金元素国家一级标准物质合格率要求≥90%

◆ 实验室内部质量控制

▲ 精密度控制

01

多目标地球
化学调查

精密度控制采用分析国家一级标准物质进行控制。每50个号码插入4件

02

1:25万地球
化学勘察

精密度控制采用各省研制的监控样或国家一级标准物质进行控制。每50个号码插入4件

03

1:5万地球
化学普查

精密度控制采用各省研制的监控样或国家一级标准物质进行控制。每50个号码插入2件，以100个号码为1个统计单元。

◆ 实验室内部质量控制

▲ 报出率

- ◆ 多目标元素地球化学调查要求每个元素报出率大于95%，总报出率要求 $\geq 99\%$
- ◆ 1:25万地球化学勘察要求每个元素报出率大于95%
- ◆ 1:5万地球化学普查要求每个元素报出率大于90%

◆ 实验室内部质量控制

▲ 试样的重复性检验

含量范围	相对双差 = $\frac{ A_1 - A_2 }{\frac{1}{2}(A_1 + A_2)} \times 100$		
	多目标	化探	1:5 万普查
3 倍检出限内	≤30%	40%	≤50%
3 倍检出限以上	≤25%	40%	≤50%
图幅试样抽取率	5%	3%-5%	3%-5%
单元素原始合格率	90%	90%	90%
异常点抽检率	没规定	3%	3%
异常点抽检合格率	85%	90%	85%

注：A1基本分析结果；A2检查分析结果

▲ 试样的重复性检验

绘制日常分析的标准物质或监控样的质量参数的监控曲线图和参数表，随时掌握是否存在系统偏离。

◆ 实验室外部质量控制

▲ 标准控制样

01

标准控制样制备：运用现有相应性质的一级标准物质，按不同比例配制成不同浓度、不同基体组成标准控制样多组，每组150件。

02

标准控制样各元素含量标准值确定。原则上按原标准物质各元素含量标准值及参加配制控制样的比例，经计算后成为标准控制样各元素试用值

03

为了防止和杜绝在配制过程中出现的偶然差错，需对配制标准控制样进行均匀性和标准值检验

▲ 标准控制样的插入

将配制的标准控制样密码编入每批(约50个号码)，每批插入4件（1:5万地球化学普查每批插入2件），预先由采样单位留好的空号，待分析试样加工完毕后，由送样单位或分析实验室管理人员插入标准控制样品，要求与分析试样样品同时分析。

◆ 实验室外部质量控制

▲ 标准控制样质量参数

标准控制样准确度

以150件标准控制样为一个统计单元，按单个控制样单个元素统计标准控制样测量值与控制样标准值间对数差 ($\Delta \lg C$)。允许限应符合内部质量监控“日常分析准确度和精密度要求”。单个元素合格率 $\geq 90\%$ 。

标准控制样精密度

根据需要可按分析批、1:50000图幅、1:100000图幅或整个图幅统计单元元素控制样对数标准偏差 λ ，允许限应符合内部质量监控“日常分析准确度和精密度要求”。单个元素合格率 $\geq 90\%$ 。

标准控制样的测量值与标准值相关性

以150件标准控制样为一个统计单元，统计单元元素标准控制样测量值与标准试用值的相关系数 R 。以及 X_{\min} 、 X_{\max} 、中位值等参数。单个元素相关系数，要求 $R \geq 0.900$ 。

标准控制样的测量值与标准值等精度检验

以150件标准控制样为一个统计单元，分别统计测量值与标准值的方差，并进行双样本的方差检验（F检验）进行对比。F检验值要求小于F临界值。

◆ 测试数据应用质量反馈

▲ 虚拟相似图的控制

标准控制样虚拟图绘制

01

根据插入控制样各元素的试用值，按1:50000图幅进行排位并绘制排位点位图，以SURFER制图软件，绘制150件标准控制样的各元素虚拟等值线地球化学图，作为相似性比较的虚拟标准地球化学图。

标准控制样精密度

02

从实验室提供的分析报告数据中，剔出150件标准控制样数据，并以此测量值，按上述方法绘制各元素的虚拟地球化学图。

标准控制样的测量值与标准值相关性

03

采用目视比较法并结合所统计的控制样准确度和精密度等参数，对实验室所提供总体数据分析质量作相似性判别。

◆ 测试数据应用质量反馈

▲ 元素地球化学图控制

依据实验室提供样品分析数据，按照相应的规定要求绘制各元素地球化学图，并根据地球化学图所反映的背景及异常情况是否与地质情况相吻合，对样品分析数据质量进行总体评价。



MANY THANKS