

# 贵州省耕地质量地球化学调查分析样品测试方法与质量控制

——以遵义市、毕节市为例

况云所, 贾立宇, 杨 刚\*

(贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 550018)

[摘 要] 样品检测数据的质量是贵州省耕地质量地球化学调查评价项目的关键要素之一, 影响检测数据质量的人、机、料、法、环等因素在实际检测活动中可简要地从检测机构具备的资质能力、检测过程的内外部质量控制、检测数据的合理性或者与实际的符合性等方面加以评估; 在项目总体设计要求各检测机构遵照其制定的检测方法、质量控制规范的前提下, 本文以检测机构贵州省地质矿产中心实验室承担的贵州省毕节、遵义辖区所采近 20 万件样品的检测数据为例, 从检测方法、检测过程控制、内外部质量控制、数据成图效果等方面评述样品检测数据质量的可靠性。

[关键词] 耕地质量; 地球化学调查; 过程控制; 数据质量

[中图分类号] P632; S151.9; O652; O657 [文献标识码] A [文章编号] 1000-5943(2020)-03-0240-04

为准确把握贵州省耕地质量现状, 科学量化全省耕地质量, 实现动态管理和成果数据的查询、利用及综合评价; 贵州省于 2017—2020 年开展了全省范围内的耕地质量化学调查评价项目, 项目设计布点采集各类土壤、岩石、干湿沉降等样品 50 余万件, 其中以表层土类型为主, 检测砷、汞、镉、硒、锗、有机质等 23 个参数, 检测数据质量是否可靠是项目成功与否的关键要素之一, 本文选择以贵州省地质矿产中心实验室承担的贵州省毕节、遵义辖区所采近 20 万件样品的检测数据为例, 从检测方法、检测过程控制、内外部质量控制、数据成图效果等方面评述样品检测数据质量的可靠性(中华人民共和国国土资源部, 2015)。

## 1 样品检测方法适用性评述

本项目使用的检测方法以地矿行业标准《区域地球化学分析方法》为主要依据(中国地质调

查局, 2005; 中华人民共和国国土资源部, 2006), 优选建立一套以现代精密仪器分析方法电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)、原子荧光光谱法(AFS)为主的分析配套方案(中华人民共和国国土资源部, 2016)(见表 1), 配套方案先进成熟, 技术指标优于或等于项目总体设计要求(以检出限实测数据为例, 见表 2), 完全满足项目样品分析测试需要, 为检测数据质量的可靠性提供了基本保证。

## 2 样品检测过程质量控制评述

### 2.1 内部质量控制情况

在样品检测过程中, 内部质量控制采用每 500 件分析样品密码插入 12 件国家一级有证标准物质与样品同时分析, 分别计算每件标准物质各元

[收稿日期] 2020-06-09 [修回日期] 2020-07-07

[基金项目] 贵州省耕地质量地球化学调查评价。

[作者简介] 况云所(1976—), 男, 云南曲靖人, 工程硕士, 高级工程师, 主要从事实验测试分析和质量技术管理。E-mail: 1494254128@qq.com。

[通讯作者] 杨刚(1982—), 男, 工程硕士, 高级工程师, 研究方向为新型材料开发与分析。通讯联系人, 16162032@qq.com。

素的测定值( $C_i$ )与推荐值( $C_s$ )的对数差( $\Delta \lg C$ )按每个标准物质计算测量值与监控值对数偏差评估测试数据的准确度;每50个分析样号中,密码插入四件国家一级标准物质与样品同时分析, ( $\Delta \lg C$ )和对数标准偏差( $\lambda$ )评估测试数据的精密度;精密度和准确度评估控制限见表3。

表1 样品分析配套方案

Table 1 Matching program of sample analysis

| 序号 | 分析方法(仪器)                | 处理方法                | 测定元素或指标                     |
|----|-------------------------|---------------------|-----------------------------|
| 1  | 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)     | 硝酸等混酸分解、定容稀释后测定     | Co、Mo、Cd、Tl、                |
| 2  |                         | 碱熔分解、水浸取,阳离子树脂吸附    | Ge、I、B                      |
| 3  | 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-OES) | 硝酸等混酸分解、定容后测定       | Cu、Zn、Mn、Pb、Ni、V、<br>P、Cr、K |
| 4  | 原子荧光光谱法(AFS)            | 王水溶解,KBH4还原、氢化法     | As、Se、Hg                    |
| 5  | 冷原子吸收分光光度法(CV-AAS)      | 王水溶解,SnCl2还原        | Hg                          |
| 6  | 离子选择性电极法(ISE)           | 碱熔分解、水浸取,加入总离子调节剂测试 | F                           |
| 7  | 容量法(VOL)                | 硫酸分解-加浓碱蒸馏,酸碱滴定     | N                           |
| 8  | 容量法(VOL)                | 硫酸分解,重铬酸钾氧化后滴定      | 有机质                         |
| 9  | 电位法(ISE)                | pH计电极法直接测定          | pH                          |

表2 分析方法检出限

Table 2 Detection limit of analytical method

| 序号 | 元素/指标            | 分析方法    | 检出限    |        |
|----|------------------|---------|--------|--------|
|    |                  |         | 规范要求   | 本实验室   |
| 1  | As               | AFS     | 1      | 0.05   |
| 2  | B                | ICP-MS  | 1      | 0.37   |
| 3  | Cd               | ICP-MS  | 0.03   | 0.01   |
| 4  | Co               | ICP-MS  | 1      | 0.1    |
| 5  | Cr               | ICP-OES | 5      | 1.5    |
| 6  | Cu               | ICP-OES | 1      | 0.1    |
| 7  | F                | ISE     | 100    | 30     |
| 8  | Ge               | ICP-MS  | 0.1    | 0.04   |
| 9  | Hg               | AFS     | 0.0005 | 0.0005 |
|    | Hg               | CV-AAS  | —      | 0.005  |
| 10 | I                | ICP-MS  | 0.5    | 0.07   |
| 11 | Mn               | ICP-OES | 10     | 5      |
| 12 | Mo               | ICP-MS  | 0.3    | 0.1    |
| 13 | N                | VOL     | 20     | 15     |
| 14 | Ni               | ICP-OES | 2      | 0.2    |
| 15 | P                | ICP-OES | 10     | 5      |
| 16 | Pb               | ICP-OES | 2      | 0.2    |
| 17 | Se               | AFS     | 0.01   | 0.005  |
| 18 | Tl               | ICP-MS  | 0.1    | 0.01   |
| 19 | V                | ICP-OES | 5      | 2      |
| 20 | Zn               | ICP-OES | 4      | 1      |
| 21 | K <sub>2</sub> O | ICP-OES | 0.05   | 0.01   |
| 22 | Corg             | VOL     | 0.1    | 0.02   |
| 23 | pH               | ISE     | 0.1    | 0.01   |

注: K<sub>2</sub>O、Corg 单位:%,其它元素单位:μg/g, pH:无量纲。

表3 精密度和准确度评估控制限

Table 3 Control limit of precision and accuracy

| 含量范围    | 准确度<br>$\Delta =  \lg C_i - \lg C_s $ | 精密度   |
|---------|---------------------------------------|---|
|         |                                       | $\lambda = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\lg C_i - \lg C_s)^2}{4-1}}$ |
| 检出限三倍以内 | ≤0.12                                 | ≤0.17   |
| 检出限三倍以上 | ≤0.10                                 | ≤0.15   |
| 1~5%    | ≤0.07                                 | ≤0.10   |
| >5%     | ≤0.05                                 | ≤0.08   |

注:——标准物质测量值;——标准物质推荐值。

以毕节、遵义辖区表层土23项检测为例,共计检测样品175263件,共计插入准确度控制标准样品4008件,精密度控制标准样品16400件,各元素报出率(检测元素含量大于检出限的数量与总样品件数的比值)100%;精密度和准确度合格率均为100%;抽查各元素共206536项做重复性检测,按照项目总体设计要求判定合格的项数204905项,合格率为99.2%;对测试数据中出现的异常高值或者低值抽样复查共计154468项,判定合格的项数145775项,合格率为94.4%;重复性和异常值抽查合格率见表4。

从精密度、准确度、重复性检查、异常值抽查数据合格率来看,各项检测数据质量均达到总体设计和生态地球化学评价规范指标(中华人民共和国国土资源部,2015)要求。

表4 重复性和异常值抽查合格率表  
 Table 4 Qualification rate of repeatability and abnormal value spot check

| 重复样统计              |            |            |          | 异常值抽查统计            |            |            |          |
|--------------------|------------|------------|----------|--------------------|------------|------------|----------|
| 元素                 | 抽查数<br>(件) | 超差数<br>(件) | 合格率<br>% | 元素                 | 抽查数<br>(件) | 超差数<br>(件) | 合格率<br>% |
| As                 | 8 981      | 50         | 99.4     | As                 | 4 098      | 95         | 97.7     |
| B                  | 8 981      | 84         | 99.1     | B                  | 5 006      | 163        | 96.7     |
| Cd                 | 8 981      | 104        | 98.8     | Cd                 | 7 393      | 516        | 93.0     |
| Co                 | 8 981      | 49         | 99.5     | Co                 | 7 393      | 128        | 98.3     |
| Corg               | 8 981      | 41         | 99.5     | Corg               | 6 285      | 390        | 93.8     |
| Cr                 | 8 981      | 55         | 99.4     | Cr                 | 7 479      | 545        | 92.7     |
| Cu                 | 8 981      | 38         | 99.6     | Cu                 | 7 479      | 469        | 93.7     |
| F                  | 8 981      | 116        | 98.7     | F                  | 5 053      | 284        | 94.4     |
| Ge                 | 8 981      | 53         | 99.4     | Ge                 | 4 990      | 170        | 96.6     |
| Hg                 | 8 981      | 192        | 97.9     | Hg                 | 5 234      | 319        | 93.9     |
| I                  | 8 981      | 188        | 97.9     | I                  | 4 977      | 386        | 92.2     |
| K                  | 8 981      | 106        | 98.8     | K                  | 7 479      | 599        | 92.0     |
| Mn                 | 8 981      | 34         | 99.6     | Mn                 | 7 479      | 463        | 93.8     |
| Mo                 | 8 981      | 86         | 99.0     | Mo                 | 7 393      | 715        | 90.3     |
| N                  | 8 981      | 30         | 99.7     | N                  | 6 586      | 650        | 90.1     |
| Ni                 | 8 981      | 30         | 99.7     | Ni                 | 7 479      | 469        | 93.7     |
| P                  | 8 981      | 32         | 99.6     | P                  | 7 479      | 463        | 93.8     |
| Pb                 | 8 981      | 71         | 99.2     | Pb                 | 7 393      | 486        | 93.4     |
| pH                 | 8 981      | 128        | 98.6     | pH                 | 7 920      | 339        | 95.7     |
| Se                 | 8 981      | 54         | 99.4     | Se                 | 7 522      | 377        | 95.0     |
| Tl                 | 8 981      | 53         | 99.4     | Tl                 | 7 393      | 306        | 95.9     |
| V                  | 8 981      | 30         | 99.7     | V                  | 7 479      | 195        | 97.4     |
| Zn                 | 8 981      | 34         | 99.6     | Zn                 | 7 479      | 166        | 97.8     |
| 抽查总项数:206 536 项    |            |            |          | 抽查总项数:154 468 项    |            |            |          |
| 统计 总合格项数:204 905 项 |            |            |          | 统计 总合格项数:145 775 项 |            |            |          |
| 总体合格率:99.2%        |            |            |          | 总体合格率:94.4%        |            |            |          |

### 2.2 外部质量控制情况

在每 50 件分析样号中,插入 4 件外部标准控制样与样品同时分析,每 150 件外部标准控制样为 1 个统计单元,统计标准控制样准确度、标准控制样测定值与推荐值相关性、标准控制样测定值与推荐值等精度检验。

毕节、遵义辖区表层土 23 项 175263 件样品检测,共计加入从中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所购置元素含量未解密外部控制样 16030 件,与样品同时检测,全部测试数据经中国地调局地球化学调查样品分析质量监控部门审核,所有元素合格率均大于 90%,测定值与推荐值相关系数均大于 0.90,测定值与推荐值等精度 F 检验均小于临界值。

从外部质量控制样的准确度合格率、单元素数据相关性值、等精度检查统计值来看,各项数据均达到项目总体设计和《多目标区域地球化学调查规范》(DZ/T 0258-2014)规范要求。

### 3 成图效果与地质背景符合性评述

分析测试数据与布点坐标形成的地化图图面上看,未发现明显成图台阶现象,重金属元素的分布与区域成矿背景关系密切,在采(选)矿区、含矿层位及构造附近有较为明显的富集,其他元素主要受地质背景控制,元素含量分布与地质背景特征及分布规律基本吻合,如 Cr、Cd、Co、Cu、Ni、V、Se 等元素的富集区主要分布在二叠系、三叠系

地层中,特色元素硒含量高值区与二叠系、寒武系地层及峨眉山玄武岩的分布大致吻合;As、Pb、Mo、F、B等元素的富集区主要分布在寒武系、奥陶系地层,N、P、有机碳等元素的地球化学空间分布与土地利用类型等人类活动关系密切。

从成图效果来看,毕节、遵义辖区近20万件样品检测数据,质量满足项目总体设计要求。

## 4 结语

检测数据质量的可靠性取决于检测实验室人员技术水平、分析仪器的性能、标准物质及化学试剂的质量、分析方法和质控规范、组织管理制度等各个方面,包括上述各方面在内的质量管理体系符合相关标准规范要求的实验室,申请并经专家评审后授予CMA资质;参与地球化学调查项目样品分析的实验室还必须具有中国地调局地球化学调查项目样品分析测试能力(54项)资质,该资质对检测实验室各方面提出了更为严格的要求。参与本项目的所有测试单位均具有上述两项资质,

是贵州省耕地质量地球化学调查评价项目样品检测数据质量可靠的前提条件。

本项目所有检测数据经特聘中国地调局外部评审专家按照《多目标区域地球化学调查规范》(DZ/T0258-2014)等技术要求,从样品检测方法技术、内外部质量控制结果以及成图效果等多方面评估,各项质量参数均达到项目总体设计的要求后通过验收,证明贵州省耕地质量地球化学调查评价项目样品检测数据质量是可靠的。

### [参考文献]

- 中华人民共和国国土资源部. 2015. 多目标区域地球化学调查规范(1:250000):DZ/T 0258-2014[S]. 北京:中国标准出版社.
- 中国地质调查局. 2005. 生态地球化学评价样品分析技术要求:DD2005-03[S]. 北京:中国地质调查局.
- 中华人民共和国国土资源部. 2006. 地质矿产实验室测试质量管理规范:DZ/T 0130-2006[S]. 北京:中国标准出版社.
- 中华人民共和国国土资源部. 2016. 区域地球化学分析方法:DZ/T 0279-2016[S]. 北京:地质出版社.
- 中华人民共和国国土资源部. 2015. 区域生态地球化学评价规范:DZ/T 0289-2015[S]. 北京:中国标准出版社.

## Sample Testing Method and Quality Control in Cultivated Land Quality Geochemical Survey of Guizhou Province

KUANG Yun-suo, JIA Li-yu, YANG Gang

(Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, Guizhou, China)

[Abstract] The quality of testing data is one of the key elements in the evaluation project of cultivated land quality geochemical survey in Guizhou Province. The factors affecting the quality of testing data, such as the technical ability of human, the performance of equipment, reagents, detection methods, environment and other factors, can be briefly analyzed from the qualification and ability of testing institutions, the internal and external quality control of the detection process, the rationality of the test data, or the consistency with the actual situation. On the premise that the overall design of the project requires each testing organization to comply with the testing methods and quality control specifications formulated by it, this paper takes the testing task undertaken by a testing organization as an example to evaluate the reliability of the test data quality of the whole project.

[Key Words] Farmland quality; Geochemical survey; Process control; Data quality