

勘查地球物理 勘查地球化学文集

第 1 集

区域化探水系沉积物样品分析及质量监控专集

许大兴 储亮济 赵家仁 主编

地质出版社

勘查地球物理 勘查地球化学文集

第一集

区域化探水系沉积物样品分析及质量监控专集

许大兴 储亮济 赵家仁 主编

地质出版社

地质矿产部勘查地球物理勘查地球化学专报文集编委会

主任委员：邹光华

副主任委员：袁学诚 孙焕振 陈云昇

委员：（以姓氏笔划为序）

王公权	石青云	左 愚	申宁华	刘廷忠	孙焕振
朱义武	阮天健	李 清	李善芳	吴承烈	吴天彪
吴功建	宋宝春	陈云昇	邹光华	扬光庆	周恒涛
周熙襄	郑康乐	陆苏民	施鹏飞	侯重初	袁学诚
秦葆瑚	唐光后	黄承熊	黄薰德	谢学锦	彭楚清
谭承泽	梁乃杰	张世瑾			

勘查地球物理 勘查地球化学文集 第一集

区域化探水系沉积物样品分析方法及质量监控专集

许大兴 储亮侪 赵家仁 主编

责任编辑：孙焕振 牟绪赞

地质出版社出版

（北京西四）

张家口地区印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

开本：787×1092 1/16 印张：23¹/₄ 插页：2个 字数：544,000

1985年8月北京第一版·1985年8月北京第一次印刷

印数：1—3,510册 定价：5.80元

统一书号：13038·新47

勘查地球物理勘查地球化学文集

出版前言

《勘查地球物理勘查地球化学文集》与《物探与化探》、《物化探计算技术》刊物，同为地质矿产部地质成果公开出版系列的一部分。文集与刊物都是为了使物探与化探的成果及时得到国内外交流和积累的物探与化探科学文献。但两者又有所不同。期刊所刊登的文章，以解决近期调查与科研任务中存在的问题为主，篇幅不能太长。文集则是不定期出版物，以刊登重大科研项目和重要的资料综合研究的成果（包括最终成果与中间性成果）为主，也可以是专业会议的文集。文集每期可以综合刊登各方面的论文，也可以是专辑。为搞好物探化探成果出版工作，凡我部及各地矿局所属物探队、化探队、地质队、区调队、实验室、院校、研究所等都应重视成果的总结，写成论文及时报给我局。使我部物探与化探成果得到系统的积累与及时的交流。

地质矿产部地球物理地球化学勘查局

目 录

技术要求及标样制备

1. 区域化探水系沉积物样品分析方法的技术要求
..... 许大兴、储亮侨、赵家仁 (1)
2. I 级标准参考样品的研制及其定值..... 许大兴、储亮侨、赵家仁 (9)

区域化探样品分析方法

3. 端视高频电感耦合等离子炬发射光谱法测定钡、铍、钴、铬、铜、铁、镧、
锰、铈、镍、锶、钍、钽、钒、钇和锆..... 卜国光、杨学明、张世丽 (19)
4. 发射光谱法测定铬、镧 (铈)、铈、钍、钽、钒、钇、镱和锆..... 曾幼荣 (41)
5. 发射光谱法测定钴、铬、锰、镍和钒..... 张 珩 (47)
6. 原子吸收光谱法测定银、钙、镉、铜、铁、钾、锂、镁、锰、钠、镍、
铅和锌..... 姜 群 (52)
7. 示波及导数极谱法测定铍、钴、铜、铁、锰、镍、铅、铀、钨和锌
..... 段福森、张霞云、曹国安 (60)
8. 原子荧光光谱法测定砷、铋、汞和铊..... 亢明润、王义纯 (71)
9. X射线荧光光谱法测定钡、锰、铈、镍、铷、锶、钇、铟和锆
..... 陶友增 (80)
10. 钼蓝比色法测定磷..... 王曼雪 (89)
11. 离子选择性电极法测定氟..... 臧翠英 (92)
12. 氩气氛垂直电极发射光谱法测定硼、钡、铍、钴、铬、铜、镧、锰、钼、
铈、镍、铅、锡、锶、钽、钒、钇、铟和锆、..... 周基安、陈端文 (97)
13. 等离子光量计法测定铝、铁、钙、镁、钡、铍、钴、铜、镧、锰、钼、镍、
磷、锶、钽、钒、钇和铟..... 邹骏城、黄秀英、范英敏等 (110)
14. 巯基棉色谱分离发射光谱法测定银和铋..... 李守根、黄荟萍 (121)
15. 化学光谱法测定超痕量金..... 刘敬东、马德保 (129)
16. 原子吸收光谱法测定钾、钠、钙、镁、铁和锰
..... 郭业勤、黄福宾、陈超英 (133)
17. 汞齐化分离富集原子吸收光谱法测定痕量汞..... 钟长生 (139)
18. 砷、氟、钼、磷和钨的快速测定..... 许继延、吕世英、张丕训等 (144)
19. X射线荧光光谱法测定铝、钙、铁、钾、镁、锰、钠、磷、硅和钛
..... 董高翔 (152)

20. X射线荧光光谱法测定砷、钡、钴、铬、铜、镧、锰、铈、镍、磷、
铷、锶、钍、钛、钒、钇、铟和锆……………董高翔 (159)
21. 偶氮胂Ⅲ快速比色法测定痕量钍……………张金良 (173)
22. 原子荧光光谱法测定痕量砷和铈……………钟长生 (178)
23. 高频电感耦合等离子体炬固体粉末光谱法测定硼、钡、铍、钴、铬、铜、
镧、铈、镍、铅、锶、钛、钒、钇和锆……………陈学智、蒋文彦、檀向斌等 (180)
24. 垂直电极光谱法测定银和锡……………顾德绵、张立行、吴佩君等 (199)
25. 火焰原子吸收光谱法测定钙、铜、铁、钾、锂、镁、锰、钠、镍、铅和锌
……………胡吉顺、吕凌峰、汪克明 (203)
26. 石墨炉原子吸收光谱法测定痕量金……………胡吉顺、刘玉祥 (213)
27. 石墨炉原子吸收光谱法测定镉……………刘玉祥 (221)
28. X射线荧光光谱法测定铝、钙、铁、钾、镁、钠、硅、钡、钴、
铬、铜、锰、铈、镍、磷、铅、铷、锶、钍、钛、钒、钇、铟和锆
……………才书林、陈虹等 (226)
29. 方波极谱法测定镉……………彭仕宣 (239)
30. 催化极谱法测定铀……………张文禹 (244)
31. 钼、钨、磷和氟的连续测定……………彭仕宣、黄守兰、张文禹 (247)
32. 5-Br-PADAP 比色法测定铀……………钱程 (253)
33. 原子荧光光谱法测定砷、铋、汞和铈……………王振福、葛云霞、张明仁等 (258)

开发性试验及质量监控

34. 开发性试验的目的及样品制备……………许大兴、赵家仁、储亮济 (261)
35. 三十九种元素配套分析方案的设计……………许大兴、赵家仁、储亮济 (269)
36. 质量监控方法之一……………许大兴、江楚琪 (277)
37. 质量监控方法之二……………储亮济、郭业勤 (301)
38. 质量监控方法之三……………赵家仁、彭仕宣 (333)

CONTENTS

TECHNICAL REQUIREMENTS AND PREPARATION OF REFERENCE SAMPLES

1. *Technical Requirement for the Analysis of Stream Sediment Samples in a Regional Geochemical Survey Program*
..... Xu Daxing, Chu Liangchai, Zhao Jiaren (8)
 2. *The Preparation and Analysis of Provincial Reference Samples*
..... Xu Daxing, Chu Liangchai, Zhao Jiaren (18)
- Analytical Methods for Regional
Geochemical Samples
3. *End-view High Frequency Inductively Coupled Plasma (ICP) Emission Spectrometry for the Determination of Ba, Be, Co, Cr, Cu, Fe, La, Mn, Nb, Ni, Sr, Th, Ti, V, Y and Zr*..... Bu Guoguang, Yang Xieming, Zhang Shili (40)
 4. *The Determination of Cr, La(Mo), Nb, Sc, Ti, V, Y, Yb and Zr by Emission Spectrometry*..... Zeng Yiurong (46)
 5. *The Determination of Co, Cr, Mn, Ni and V by Emission Spectrometry*
..... Zhang Hang (51)
 6. *Determination of Ag, Ca, Cd, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb and Zn by Atomic Absorption Spectrometry*
..... Jiang Qun (59)
 7. *Oscillographic and Derivative Polarography for Determination of Be, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, U, W and Zn*
..... Duan Fusen, Zhang Xiaoyun, Cao Guoan (70)
 8. *Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of As, Bi, Hg and Sb*
..... Kang Mingrun, Wang Yichun (81)
 9. *The Determination of Ba, Mn, Nb, Ni, Rb, Sr, Y, Zn and Zr by X-ray Fluorescence Spectrometry*..... Tao Youzeng (88)
 10. *Colorimetric Determination of P With use of the formation of Molybdenum Blue* Wang Manxue (91)
 11. *The Determination of F With Selective Ionic Electrode*
..... Zang Cuiying (96)
 12. *Emission Spectroscopic Determination of B, Ba, Be, Co, Cr, Cu, La, Mn, Mo, Nb, Ni, Pb, Sn, Sr, Ti, V, Y, Zn and Zr using vertical electrode*

- in argon atmosphere* Zhou Jian, Chen Duanwen (109)
13. *The ICP Quantometric Determination of Al, Fe, Ca, Mg, Ba, Be, Co, Cu, La, Mn, Mo, Ni, P, Sr, Ti, V, Y and Zn*
.....Zou Juncheng, Huang Xiuying, Fan Yingmin (120)
14. *Emission Spectrometric Determination of Ag and Bi after Sulphydryl Cotton Fiber Chromatographic Separation*.....Li Shougen, Huang Hui ping (128)
15. *Spectrometric Determination of Trace Amount of Au*
..... Liu Jingdong, Ma Debao (132)
16. *Atomic Absorption Spectrometry for Determination of K, Na, Ca, Mg, Fe, and Mn*
.....Guo Yeqin, Huang Fubing, Chen Chaoying (138)
17. *Atomic Absorption Spectrometry for Determination of Trace Hg*
..... Zhong Changsheng (143)
18. *Rapid Determination of As, F, Mo, P and W*
.....Xu Jiyan, Lu Shiyong, Zhang Pixun (151)
19. *X-ray Fluorospectrometric Determination of Al, Ca, Fe, K, Mg, Mn, Na, P, Si and Ti* Dong Gaoxiang (158)
20. *X-ray Fluorospectrometric Determination of As, Ba, Co, Cr, Cu, La, Mn, Nb, Ni, P, Rb, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn and Zr*
..... Dong Gaoxiang (172)
21. *Rapid Colorimetric Determination of Trace Th With Arsenazo II*
.....Zhang Jinliang (177)
22. *Atomic Fluorospectrometric Determination of Trace As and Sb*
..... Zhong Changsheng (179)
23. *The Determination of B, Ba, Be, Co, Cr, Cu, La, Nb, Ni, Pb, Sr, Ti, V, Y and Zr by High Frequency ICP Spectrometry And Direct Powder Introducing Technique*
.....Chen Xuezhi, Jiang Wenyan, Tang Xiangbin (198)
24. *Emission Spectrometric Determination of Ag and Sn by Vertical Electrodes*
.....Gu Demian, Zhang Lixing, Wu Peijun (202)
25. *Flame Atomic Absorption Spectrometric Determination of Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, and Zn*
.....Hu Jishun, Lu Lingfeng, Wang Keming (212)
26. *The Determination of Trace Gold by Atomic Absorption Spectrometry With a Graphite Furnace*.....Hu Jishun, Liu Yuxiang (219)
27. *The Determination of Cadmium by Atomic Absorption Spectrometry With Graphite Furnace*.....Liu Yuxiang (225)
28. *The Determination of Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si, Ba, Co, Cr, Cu, Mn, Nb Ni, P, Pb, Rb, Sr, Th, Ti, V, Y, Zn and Zr by X-Ray*

- Fluorescence Spectrometry*..... Cai Shulin, Chen Hong (238)
29. *Square Wave Polarographic Determination of Cadmium*
.....Peng Shixuan (243)
30. *Catalytic Polarographic Determination of Uranium*Zhang Wenyu (246)
31. *Continuous Determination of Mo, W, P and F*
..... Peng Shixuan, Huang Shoulan, Zhang Wenyu (252)
32. *5-Br-PADAP Colorimetric Determination of U*.....Qian Cheng (257)
33. *Atomic Fluorometric Determination of As, Bi, Hg and Sb*
..... Wang Zhenfu, Ge Yunxia, Zhang Mingren (260)

Preliminary work of Orientation Survey
and Quality Monitoring

34. *The Preliminary Work of Orientation Survey and Sample Preparation*
.....Xu Daxing, Zhao Jiaren, Chu Liangchai (268)
35. *Some Analysis Schemes for a Set of 39 Elements*
.....Xu Daxing, Zhao Jiaren, Chu Liangchai (276)
36. *Quality Monitoring Method I*Xu Daxing, Jiang Chuqi (299)
37. *Quality Monitoring Method II*Chu Liangchai, Guo Yeqin (331)
38. *Quality Monitoring Method III* Zhao Jiaren, Peng Shixuan (362)

技术要求及标样制备

区域化探水系沉积物样品分析方法的

技术要求

许大兴 储亮 赵家仁

早在五十年代，地质部就已在1:20万区域地质调查中，开展了沿地质剖面顺便采样的区域化探（即1:20万路线金属量测量），主要采用光谱半定量分析方法，测定样品中20多种元素。虽然也取得了相应的地质效果，但由于当时分析测试技术的限制，方法所达到的灵敏度、精密度和准确度均不能满足区域化探的要求，因此，数据的可利用程度具有很大的局限性。

近年来，由于痕量元素分析测试技术的发展，使化探工作，特别是区域化探这门学科的内容发生了巨大变化。化探工作者已经认识到要在异常评价问题上有所突破，广泛对比大范围内所获得的数以百、千计的不同种类矿床，在不同地质地理条件下形成异常的特征是极为必要的，但这只有在大大抑制分析偏倚的情况下才有可能。因此，对于分析方法的检出限、精密度和准确度有了进一步提高的迫切要求。实际上，区域地球化学这门边缘学科，只有在痕量分析技术的推动下才有可能发展。区域化探也不单纯是从背景中去辨认异常，而且要辨认区域性异常和地球化学省，并全面地研究元素的地理分布。这种全面研究不仅提高了地球化学探矿的找矿效率和效果，同时也为岩石学、地层学、构造地质学、矿床学、理论地球化学、环境地质学以及为农业、畜牧业、地方病、环境保护等各个学科领域提供重要的多元素、多用途、多目标的基础资料。

1978年，地质部提出了主要使用水系沉积物测量方法，在全国开展1:20万区域化探的规划，并逐步付诸实施。1979—1980年，根据规划提出的39个元素的检出限、精密度、准确度以及为适应大规模分析测试所需要的工作效率等各项技术要求，由陕西、辽宁、湖北、江苏和甘肃五省地质矿产局中心实验室共同进行了区域化探（水系沉积物）样品分析方法的研究。1980年以后，陕西、湖北、辽宁等三省地质矿产局中心实验室在分析方法研究的基础上，先后选择了三个1:20万图幅进行开发性试验；同时，各自按总要求制定了质量监控方案，对测试数据作了统计学处理和数据质量评价；最后，由各省物化探队会同北京计算中心，使用M-160型计算机作了数据处理和自动成图，这项开发性试验证明了三省局中心实验室所研制的分析方法和监控方案应用于1:20万区域化探样

域化探扫面的进程。结合我国当前的实际情况，利用现有仪器设备，提高痕量元素分析水平是比较现实的，也便于普遍推广应用。

基于这样的考虑，我们制定设计方案的基本指导思想是：确保测试数据质量为前提，立足于现有测试手段，对区域化探扫面水系沉积物样品，建立以光谱定量分析方法为主体的多种测试手段的配套方案，尽可能考虑一次取样，多元素同时测定。

具体做法

(1) 建立以固体粉末发射光谱或高频电感耦合等离子炬发射光谱为主体的，适用于大规模区域化探扫面例行分析的配套方案。

(2) 研制的方法以被测元素的总量为基础，并尽可能考虑样品(水系沉积物)基质变异及外界客观条件变化的影响。

(3) 鉴于目前各单位仪器设备和条件存在的差异，必须充分发挥各自的特长和优势，而不要求测试手段和方法的统一。但以达到区域化探扫面关于检出限、精密度、准确度和具有足够的适应大批生产的效率为标准。

(4) 有些元素的检出限受现有设备和技术条件限制尚不能满足要求时，可通过简单的分离富集或其它特殊手段解决。

(5) 在制定配套方案的同时，有条件的单位可开展检查分析方法的研究，以验证不同方法间的系统偏倚。要求每个元素至少有两种或两种以上的分析方法。

(6) 为适应质量监控的需要，各实验室在研制分析方法的同时，针对本省各地质单元的地质特征，采集加工和研制出一批日常质量监控用的Ⅰ级标准参考样品，为图幅测试的质量监控做好标准参考样品的准备。

3. 评价分析方法质量的技术规定

分析方法所达到的检出限、精密度和准确度是衡量和比较分析方法的几个主要技术参数。目前对这些参数的含义、公式、符号及其测定方法尚无统一规定，以致在应用中比较混乱，很难按统一的尺度进行对比。1978年地质部颁发的《区域化探全国扫面规划内地及沿海重新扫面工作方法暂行规定》(简称《暂行规定》)和谢学锦^[1]关于区域化探全国扫面工作方法的讨论一文，都对分析质量提出了一些原则要求，但并未作具体规定。为此，我们参照国际理论与应用化学协会(简称IUPAC)1975年通过，1976年发表的有关光谱化学分析中名词、符号、单位及其用法的规定^{[2]、[3]}，结合区域化探分析的特点，在痕量元素分析方法质量评价参数中作如下统一规定。

(1) 检出限(C_L)和测定限(C_Q)

按IUPAC^{[2]、[3]}规定，灵敏度的定义是分析校正曲线 $X=g(C)$ 或 $X=g(q)$ 的斜率 ν ，用 dX/dC 或 dX/dq 表示。即当浓度 C 或量 q 有微小变化时，测量信号值 X 的变化幅度。变化幅度愈大，方法灵敏度愈高。但有些测试手段表达灵敏度的方式并不一致，例如，在原子吸收分光光度法中表示为产生1%吸收所需的浓度或量，有的方法中则将灵敏度错误地当作检出限。因此，我们沿用了陕西、辽宁、湖北、江苏、甘肃等五省实验室协

商规定的不再用“灵敏度”这一参数，而统一用“检出限”和“测定限”。

A. 检出限 (C_L)

IUPAC规定，检出限系指某一分析方法在合理的置信度下，能检出与背景或空白值相区别的最小测量值 X_L ，即：

$$X_L = \bar{X}_0 + KS_0 \quad (1)$$

式中： \bar{X}_0 为空白样品测量信号值的平均值， S_0 为空白样品测量信号值的标准偏差， K 为根据选定的置信度所确定的常数。

检出限常用浓度 C_L 或量 q_L 表示。而 S_0 值应在估计 X_L 和 \bar{X}_0 时所使用的测量条件下确定。因此，最小检测浓度 C_L 或 q_L 分别表示为：

$$C_L = \frac{X_L - \bar{X}_0}{\gamma} = \frac{KS_0}{\gamma} \quad (2)$$

$$q_L = \frac{X_L - \bar{X}_0}{\gamma} = \frac{KS_0}{\gamma} \quad (3)$$

式中： γ 为分析校正曲线 $X = g(C)$ 或 $X = g(q)$ 的斜率（即灵敏度）。也可用 $\bar{X}_0 + KS_0$ 从工作曲线上查出所对应的浓度或量^[8]。在求检出限时 γ 为常数。 \bar{X}_0 和 S_0 值必须通过足够次数的测量（例如：20次），然后用实验测得的数据经计算确定。

IUPAC建议（1）式中的 K 值用3，当数据为严格的单侧正态分布时，置信度为99.6%；当被测元素含量在检测限附近时， \bar{X}_0 和 S_0 仅根据有限次数的测量计算而得，因此，置信度略有降低。

由于各单位条件不同，所用分析方法较多，严格按照上述规定有较大困难。因此，针对实际测量中所遇到的具体问题，经协商后相互约定：

(a) 检出限系指某一分析方法在特定条件下的检出限。这里的特定条件包括方法中的取样重量、分取溶液的体积、分离富集步骤、测量仪器类型和测量条件等。

(b) 凡能校正（或扣除）背景或减去空白的分析方法，均按公式（2）或（3）进行计算。

(c) 凡不能校正（或扣除）背景或减去空白的分析方法（目前主要为相板照相记录的发射光谱法，此法一般以黑度进行测量），可以用 $\bar{X}_0 + S_0$ 由工作曲线上查出所对应的浓度或量，也可大致按下式计算：

$$C_L = \frac{\bar{X}_0 + KS_0}{\gamma} \quad (4)$$

(d) 欲获得不含待测的多元素的空白样品是极其困难的，当没有合适的空白样品时，可以采用下述替代办法：

光谱法（指相板照相记录）可以用与样品组成相近似的人工配制样品（不含待测元素），测量元素谱线位置处的黑度；或者用待测元素浓度低的样品或标准，测量待测元素谱线近旁的背景黑度。

其他方法用空白试验测量，若空白试验的测量值极小或接近于零，可加入微量（接近或稍高于检出限）的待测元素，使能得到可以觉察的测量值为原则，从而求得 S_0 并计算出 C_L 。

各种不同分析方法测得的检出限与经验值相对照往往存在偏高或偏低的现象。一般电弧光谱法和高频电感耦合等离子体发射光谱法中，背景浅的元素比“觉察限”为低，背景深的元素则比“觉察限”为高，原子吸收分光光度法则往往偏低。

B. 测定限 (C_0)

测定限是指分析方法能以更高的置信度可以测定的元素最低浓度 C 或量 q ，这是分析方法定量特征描述的参数。测定限用 C_0 或 q_0 表示。

测定限的计算公式与式 (2) — (4) 相同，但 K 值选用 6。

检出限与测定限中 K 值的大小与允许的“虚报”和“漏报”错误有关， K 值大则虚报错误减小而漏报错误增加。在区域化探分析中，既要防止虚报错误而得出错误的信息，又要防止漏报错误而掩盖了本应得出的正常信息。因此，在权衡得失的基础上应选取适宜的 K 值。当 K 值确定后，可以按照正态分布的密度函数表估计这两种不同错误的大小。

(2) 精 密 度

精密度一般是指特定分析方法在特定条件下，各次测定数据之间的符合程度，反映多次测定值波动幅度的大小。精密度的几种表示方法见表 2。

表 2 精密度的表示方法

表示方法	符号	计算公式
端值范围 (极差)	R	$ C_{\max} - C_{\min} $
方差	V	$\sum (C_i - \bar{C})^2 / (n-1)$
标准偏差 (无限次)	σ	\sqrt{V}
标准偏差 (有限次)	S	
相对标准偏差 (单样多次测定)	RSD	$(S/\bar{C}) \times 100$
相对标准偏差 (多样双份测定)	RSD	$\sqrt{\sum_{i=1}^n \left[\frac{C_{i1}}{C_{i2}} - \left(\frac{C_1}{C_2} \right) \right]^2} / 2(n-1)$

端值范围 (极差) 若用同一样品同时进行有限次数 (< 5 次) 测定时，则分析的精密度可用端值范围 R 表示。

每个样品进行 3 次以上测定，精密度则可用标准偏差 σ 或 S 表示。

当用某一分析方法分析某种含量的待测元素，精密度常用相对标准偏差 (RSD) 表示：

单个样品多次测定时，

$$RSD\% = \frac{S}{\bar{C}} \times 100\% \quad (5)$$

式中： $S = \sqrt{\frac{\sum (C_i - \bar{C})^2}{n-1}}$ ， $\bar{C} = \frac{\sum C_i}{n}$ ， n 为测定次数， C_i 为单次测量值， \bar{C} 为对某元素测量值的平均值。

多个样品双份测定时:

$$RSD\% = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left[\frac{C_{i1}}{C_{i2}} - \left(\frac{\bar{C}_1}{\bar{C}_2} \right) \right]^2}{2(n-1)}} \quad (6)$$

式中: C_{i1} 、 C_{i2} 为第 i 个样品的双份测量值;

$$C_1/C_2 \text{ 为各样品双份测量值的比值; } \frac{\bar{C}_1}{\bar{C}_2} = \frac{\sum \frac{C_{i1}}{C_{i2}}}{n}$$

一般情况下, 相对标准偏差是待测元素含量的函数, 含量低时相对标准偏差增大; 含量高时相对标准偏差迅速减小。因此, 在列出分析方法的精密度时, 必须对不同含量范围给出不同的相对标准偏差。我们规定浓度 (含量) C 在 C_0 (测定限) 以上和 $C_L - C_0$ 之间 (检出限附近) 各给出一个 RSD 值。

(3) 准确度

准确度是指分析方法的测量值接近于其真值的程度。由于存在分析误差, 不可能测得天然样品中某元素的真值, 但我们可以认为标准参考样品的推荐值接近于真值, 并以此作为评价准确度的依据。即测量的平均值 \bar{C} , 标准参考样品的推荐值为 C_s 。表示准确度的方法见附表 3。

表 3 准确度表示方法

表示方法	符号	计算公式
误差	e	$C_i - C_s$
总平均误差	E	$\bar{C} - C_s$
相对误差	$R.e.$	$\frac{C_i - C_s}{C_s} \times 100$
总平均相对误差	RE	$\frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100$

式中: $\bar{C} = \frac{\sum C_i}{n}$ n 为测定次数; C_s 为标准参考样品的推荐值。

影响准确度的因素除主要由系统误差决定外, 还包括偶然误差和组分间的相互干扰。误差越小, 准确度越高。所谓一个分析方法准确度高, 系指用该方法对同一标准参考样品进行多次测定 (三次以上) 时, 其测定的平均值 \bar{C} 与标准参考样品的推荐值 C_s 之间没有显著性差异。我们统一用相对误差表示准确度。

$$RE\% = \frac{\bar{C} - C_s}{C_s} \times 100\% \quad (7)$$

为了便于某些方面的应用, 同时列出对数偏差 ($\Delta \lg C$) 即,

$$\Delta \lg C = \lg \bar{C} - \lg C_s = \lg \frac{\bar{C}}{C_s} \quad (8)$$

式中 $\lg \bar{C}_i$ 为 C_i 平均值的对数； $\lg C_s$ 为标准参考样品推荐值的对数。

采用地质矿产部物化探研究所和地质科学院岩矿测试研究所等单位研制的第一批八个GSD-系列地球化学水系沉积物标准参考样品，并以之作为评价准确度的依据。有的分析方法还采用了美国地质调查所发行的GXR-系列六个地球化学标准参考样品进行了测试对比。同时，陕西、辽宁、湖北三省地质矿产局实验室为配合1:20万区域化探质量监控的需要，分别按各省的地质地理条件，在不同岩性不同矿区及其外围采集和研制了一批Ⅰ级标准参考样品。由于这些Ⅰ级标准参考样品也已由不同实验室使用不同方法提供了测试数据，经统计处理后的可用值具有相当的精密度和准确度，因此也可以作为评价准确度的依据之一。

参 考 文 献

- [1] 谢学锦，《物探与化探》，1，18—25 (1979)
- [2] Pure and Appl. chem., 45 (2), 102 (1976), Pergamon Press, Printed in Great Britain
- [3] ibid, 45 (2), 107 (1976)

TECHNICAL REQUIREMENT FOR THE ANALYSIS OF STREAM SEDIMENT SAMPLES IN A REGIONAL GEOCHEMICAL SURVEY PROGRAM

XU DAXING, CHU LIANGCHAI, ZHAO JIAREN

Abstract

Some technical requirements are demanded for analysis of stream sediment samples obtained from a regional geochemical survey carried out on a map scale of 1:200 000. The analysis includes 33 trace elements and 6 rock-forming elements. The detection limits for individual trace elements, guidance in selecting various analytical methods and procedures are reviewed.

For the convenience of systematic comparison and quantitative evaluation definitions are given to the parameters and technical indices. The latter include detection limits (C_L), lower level of determination (C_0), accuracy and precision. Their symbols are defined and designated and their formulas are derived.