



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 780-2015

土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法

Soil and sediment-Determination of inorganic element

- Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境科学出版社出版的正式标准文本为准。

2015-12-14 发布

2016-02-01 实施

环 境 保 护 部

发 布

希科检测
www.cirs-ck.com
咨询热线：4006-721-723
邮箱：test@cirs-group.com

目 录

前 言.....	ii
1 适用范围.....	1
2 规范性引用文件.....	1
3 方法原理.....	1
4 干扰和消除.....	1
5 试剂和材料.....	2
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	2
9 结果计算与表示.....	3
10 精密度和准确度.....	3
11 质量保证和质量控制.....	3
12 注意事项.....	4
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限.....	5
附录 B（资料性附录）基体效应校正、谱线重叠干扰情况.....	6
附录 C（资料性附录）分析仪器参考条件.....	8
附录 D（资料性附录）测定元素校准曲线范围.....	13
附录 E（资料性附录）方法的精密度和准确度汇总数据.....	14

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护环境，保障人体健康，规范土壤和沉积物中无机元素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定土壤和沉积物中 25 种无机元素和 7 种氧化物的波长色散 X 射线荧光光谱法。

本标准首次发布。

本标准附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C、附录 D 和附录 E 均为资料性附录。

本标准由环境保护部科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：江苏省环境监测中心、环境保护部环境标准研究所。

本标准验证单位：国土资源部华东矿产资源监督检测中心、国土资源部南京矿产资源监督检测中心、山东省地质科学实验研究院、镇江出入境检验检疫局、苏州市环境监测中心站和江苏省环境监测中心。

本标准环境保护部 2015 年 12 月 14 日批准。

本标准自 2016 年 2 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

土壤和沉积物 无机元素的测定

波长色散 X 射线荧光光谱法

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中 25 种无机元素和 7 种氧化物的波长色散 X 射线荧光光谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中 25 种无机元素和 7 种氧化物的测定，包括砷 (As)、钡 (Ba)、溴 (Br)、铈 (Ce)、氯 (Cl)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、镓 (Ga)、铪 (Hf)、镧 (La)、锰 (Mn)、镍 (Ni)、磷 (P)、铅 (Pb)、铷 (Rb)、硫 (S)、钪 (Sc)、锶 (Sr)、钍 (Th)、钛 (Ti)、钒 (V)、钇 (Y)、锌 (Zn)、锆 (Zr)、二氧化硅 (SiO_2)、三氧化二铝 (Al_2O_3)、三氧化二铁 (Fe_2O_3)、氧化钾 (K_2O)、氧化钠 (Na_2O)、氧化钙 (CaO)、氧化镁 (MgO)。

本方法 22 种无机元素的检出限为 1.0 mg/kg~50.0 mg/kg，测定下限为 3.0 mg/kg~150 mg/kg；7 种氧化物的检出限为 0.05%~0.27%，测定下限为 0.15%~0.81%。详见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件或其中的条款。凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

GB 17378.3 海洋监测规范 第 3 部分 样品采集、贮存与运输

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分 沉积物分析

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

土壤或沉积物样品经过衬垫压片或铝环（或塑料环）压片后，试样中的原子受到适当的高能辐射激发后，放射出该原子所具有的特征 X 射线，其强度大小与试样中该元素的质量分数成正比。通过测量特征 X 射线的强度来定量分析试样中各元素的质量分数。

4 干扰和消除

4.1 试样中待测元素的原子受辐射激发后产生的 X 射线荧光强度值与元素的质量分数及原级光谱的质量吸收系数有关。某元素特征谱线被基体中另一元素光电吸收，会产生基体效应（即元素间吸收-增强效应）。可通过基本参数法、影响系数法或两者相结合的方法（即经验系数法）进行准确的计算处理后消除这种基体效应（见附录 B）。

4.2 试样的均匀性和表面特征均会对分析线测量强度造成影响，试样与标准样粒度等保持一致，则这些影响可以减至最小甚至可忽略不计。

4.3 用干扰校正系数校正谱线重叠干扰（见附录 B）。重叠干扰校正系数计算方法：通过元素扫描，分析与待测元素分析线有关的干扰线，确定参加谱线重叠校正的干扰元素；利用标准样品直接测定干扰线校正 X 射线强度的方法，求出谱线重叠校正系数。

5 试剂和材料

5.1 硼酸 (H_3BO_3): 分析纯。

5.2 高密度低压聚乙烯粉: 分析纯。

5.3 标准样品: 土壤、沉积物, 含测定 25 种无机元素和 7 种氧化物的市售有证标准物质或标准样品。

5.4 塑料环: 内径 34 mm。

5.5 氩气-甲烷气: P10 气体, 90%氩气+10%甲烷。

6 仪器和设备

6.1 X 射线荧光光谱仪: 波长色散型, 具计算机控制系统, 靶材、分光晶体见附录 C。

6.2 粉末压片机: 最大压力 40 吨。

6.3 分析天平: 精度 0.1 mg。

6.4 筛: 非金属筛, 孔径为 0.075 mm, 200 目。

7 样品

7.1 样品的采集、保存和前处理

土壤样品的采集和保存按照 HJ/T 166 执行, 沉积物样品的采集和保存按照 GB17378.3 和 GB17378.5 执行。样品的风干或烘干按照 HJ/T 166 及 GB17378.5 相关规定进行操作, 样品研磨后过 200 目筛, 于 105 °C 烘干备用。

7.2 试样的制备

用硼酸 (5.1) 或高密度低压聚乙烯粉 (5.2) 垫底、镶边或塑料环 (5.4) 镶边, 将 5 g 左右过筛样品 (7.1) 于压片机上以一定压力压制成 ≥ 7 mm 厚度的薄片。根据压力机及镶边材质确定压力及停留时间。

8 分析步骤

8.1 建立测量方法

参照仪器操作程序建立测量方法。根据确定的测量元素, 从数据库中选择测量谱线并校正。不同型号的仪器, 其测定条件不尽相同, 参照仪器厂商提供的数据库选择最佳工作条件, 主要包括 X 光管的高压和电流、元素的分析线、分光晶体、准直器、探测器、脉冲高度分布 (PHA)、背景校正。附录 C 给出了部分仪器分析的工作条件。

8.2 校准曲线

按照与试样的制备 (7.2) 相同操作步骤, 将至少 20 个不同质量分数元素的标准样品 (5.3) 压制成薄片, 25 种无机元素和 7 种氧化物的质量分数范围见附录 D。在仪器最佳工作条件下, 依次上机测定分析, 记录 X 射线荧光强度。以 X 射线荧光强度 (kcps) 为纵坐标, 以对应各元素 (或氧化物) 的质量分数 (mg/kg 或百分数) 为横坐标, 建立校准曲线。

8.3 测定

待测试样 (7.2) 按照与建立校准曲线 (8.2) 相同的条件进行测定, 记录 X 射线荧光强度。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

土壤及沉积物样品中无机元素（或氧化物）的质量分数（mg/kg 或百分数），按照以下公式进行计算。

$$\omega_i = k \times (I_i + \beta_{ij} \times I_k) \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times \omega_j) + b$$

式中： ω_i ——待测无机元素（或氧化物）的质量分数，mg/kg 或%；

ω_j ——干扰元素的质量分数，mg/kg 或%；

k ——校准曲线的斜率；

b ——校准曲线的截距；

I_i ——测量元素（或氧化物）的 X 射线荧光强度，Kcps；

β_{ij} ——谱线重叠校正系数；

I_k ——谱线重叠的理论计算强度；

α_{ij} ——干扰元素对测量元素（或氧化物）的 α 影响系数。

9.2 结果表示

样品中铝、铁、硅、钾、钠、钙、镁以氧化物表示，单位为%；其他均以元素表示，单位为 mg/kg。测定结果氧化物保留四位有效数字，小数点后保留两位；元素保留三位有效数字，小数点后保留一位。有证标准物质测定结果保留位数参照标准值结果。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室分别对国家有证标准样品（土壤、水系沉积物）和实际样品（土壤及底泥）进行了分析测定，实验室内相对标准偏差为 0.0%~15.7%；实验室间相对标准偏差为 0.0%~22.8%；重复性限 0.00 mg/Kg~56.5 mg/kg，再现性限为 0.08 mg/kg~124 mg/kg。精密度汇总数据见附录 E。

10.2 准确度

六家实验室分别对国家有证标准样品（土壤、水系沉积物）和实际样品（土壤及底泥）进行了分析测定，对有证标准物质分析的相对误差为 -70.2%~32.7%。准确度汇总数据见附录 E。

11 质量保证和质量控制

11.1 应定期对测量仪器进行漂移校正，如更换氩气-甲烷气、环境温湿度变化较大时、仪器停机状态时间较长后开机等。用于漂移校正的样品的物理与化学性质需保持稳定，漂移量偏大时需重做标准曲线，可使用高质量分数标准化样品进行校正。

11.2 每批样品分析时应至少测定1个土壤或沉积物的国家有证标准物质，其测定值与有证标准物质的相对误差见表1。

表1 国家有证标准物质准确度要求

含量范围	准确度
	$\Delta \lg C(GBW) = \lg C_i - \lg C_s $
检出限三倍以内	≤ 0.12
检出限三倍以上	≤ 0.10
1% ~ 5%	≤ 0.07
> 5%	≤ 0.05

注：C_i 为每个 GBW 标准物质的单次测量值，C_s 为 GBW 标准物质的标准值。

11.3 每批样品应进行 20%的平行样测定，当样品数小于 5 个时，应至少测定 1 个平行样。测定结果的相对偏差见表 2。

表2 平行双样最大允许相对偏差

含量范围/mg/kg	最大允许相对偏差/%
>100	± 5
10~100	± 10
1.0~10	± 20
0.1~1.0	± 25
<0.1	± 30

12 注意事项

12.1 当更换氦气-甲烷气体后，应进行漂移校正或重新建立校准曲线。

12.2 当样品基体明显超出本方法规定的土壤和沉积物校准曲线范围时，或当元素质量分数超出测量范围时，应使用其他国家标准方法进行验证。

12.3 硫和氯元素具有不稳定性、极易受污染等特性，分析含硫和氯元素的样品时，制备后的试样应立即测定。

12.4 样品中二氧化硅质量分数大于80.0%，本方法不适用。

12.5 更换X光管后，调节电压、电流时，应从低电压、电流逐步调节至工作电压、电流。

附录 A

(规范性附录)

方法检出限和测定下限

表 A 给出了本标准测定 25 种无机元素和 7 种氧化物的方法检出限及测定下限。

表 A 测定元素分析方法检出限和测定下限

序号	元素/化合物	检出限	测定下限	序号	元素/化合物	检出限	测定下限
1	砷 (As)	2.0	6.0	17	硫 (S)	30.0	90.0
2	钡 (Ba)	11.7	35.1	18	钪 (Sc)	2.4	6.6
3	溴 (Br)	1.0	3.0	19	锶 (Sr)	2.0	6.0
4	铈 (Ce)	24.1	72.3	20	钍 (Th)	2.1	6.3
5	氯 (Cl)	20.0	60.0	21	钛 (Ti)	50.0	150
6	钴 (Co)	1.6	4.8	22	钒 (V)	4.0	12.0
7	铬 (Cr)	3.0	9.0	23	钇 (Y)	1.0	3.0
8	铜 (Cu)	1.2	3.6	24	锌 (Zn)	2.0	6.0
9	镓 (Ga)	2.0	6.0	25	锆 (Zr)	2.0	6.0
10	铪 (Hf)	1.7	5.1	26	二氧化硅 (SiO ₂)	0.27	0.81
11	镧 (La)	10.6	31.8	27	三氧化二铝 (Al ₂ O ₃)	0.07	0.18
12	锰 (Mn)	10.0	30.0	28	三氧化二铁 (Fe ₂ O ₃)	0.05	0.15
13	镍 (Ni)	1.5	4.5	29	氧化钾 (K ₂ O)	0.05	0.15
14	磷 (P)	10.0	30.0	30	氧化钠 (Na ₂ O)	0.05	0.15
15	铅 (Pb)	2.0	6.0	31	氧化钙 (CaO)	0.09	0.27
16	铷 (Rb)	2.0	6.0	32	氧化镁 (MgO)	0.05	0.15

注：元素质量分数单位为 mg/kg；氧化物质量分数单位为%。

附录 B

(资料性附录)

基体效应校正、谱线重叠干扰情况

表 B 给出了本标准测定 25 种无机元素和 7 种氧化物的基体效应校正、谱线重叠干扰情况的参考，不同分析谱线干扰情况不同。

表 B 基体效应校正元素、谱线重叠干扰元素表

序号	元素/化合物	分析谱线	参与基体校正的元素	谱线重叠干扰元素线	谱线重叠干扰校正元素线
1	As	K α	Fe、Ca	Pb L α	Pb L β
2	Ba	L α	Si、Fe、Ca	Ti K α 、V K α	Ti L β 、V L β
3	Br	K α	Fe、Ca	As、Pb、Ba、W、Zr、Bi、Sn	As
4	Ce	K α		Ba、Ti	Ba、Ti
		L α	Ti、Si、Al、Fe、Ca、Mg	Ba、Sr、Ti、W、Zn	
5	Cl	K α	Ca	Mo、Na	
6	Co	K α	Si、Fe、Ca	Fe、Cr、Cu、Hf、Pb、Y、Zr	Fe
7	Cr	K α	Si、Fe、Ca	V、Ni	V
8	Cu	K α	Fe、Ca	Sr、Zr	Sr、Zr、Ni
9	Ga	K α	Fe、Ca	Pb、Hf、Ni、Pb、Zn	Pb
10	Hf	L α	Si、Fe、Ca	Zr、Sr、Cu、Ba、Ce	Zr、Sr、Cu
11	La	L α	Si、Ca、Fe、Ti、Al、Mg	Ti、Ga、Sb	Ti
12	Mn	K α	Si、Al、Fe、Ca、Ti	Cr、Ni	
13	Ni	K α	Si、Fe、Ca、Mg、Ti	Y、Rb	Y、Rb
14	P	K α	Al、Si、Fe、Ca、Ti	Ba、Cu	
15	Pb	L β	Fe、Ca、Ti	Sn、Nb	
16	Rb	K α	Fe、Ca		
17	S	K α	Si、Fe、Ca	Fe、As	
18	Sc	K α	Si、Al、Fe、Ca、K	Ca、Ce、Sb、Ti	Ca
19	Sr	K α	Fe、Ca、Ti		
20	Th	L α	Fe、Ca、	Bi、Pb、Sr	Bi、Pb

序号	元素/化合物	分析谱线	参与基体校正的元素	谱线重叠干扰元素线	谱线重叠干扰校正元素线
21	Ti	K α	Si、Al、Fe、Ca	Ba	
22	V	K α	Si、Al、Fe、Ca	Ti、Ba、Sr、W、Zr	Ti
23	Y	K α	Fe、Ca	Rb、Ba、Zr	Rb、Sr
24	Zn	K α	Fe、Ca	Zr	
25	Zr	K α	Fe、Ca、Ti	Sr K β	Sr K α
26	SiO ₂	K α	Mg、Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Ti		
27	Al ₂ O ₃	K α	Si、Fe、Ca、Mg、K、Na、Ti		
28	Fe ₂ O ₃	K α	Si、Al、Ca、Mg		
29	K ₂ O	K α	Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti		
30	Na ₂ O	K α	Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti	Mg、Zn	Mg
31	CaO	K α	Al、Si、Fe、K、Mg、Ti		
32	MgO	K α	Si、Al、Fe、Ca、K、Na、Ti		

附录 C

(资料性附录)

分析仪器参考条件

表 C.1~C.3 给出了本标准测定 25 种无机元素和 7 种氧化物的仪器分析参考条件。不同仪器参考条件有所不同，所列仪器参考条件仅为部分厂家仪器。

表 C.1 仪器分析参考条件

元素	分析线	准直器	分光晶体	探测器	滤光片	X-光管		2 θ (°)		PHA (%)	测量时间 (s)	
						电压 (kV)	电流 (mA)	峰位	背景		峰位	背景
砷 (As)	K α	0.46dg	LiF200	SC	无	60	50	33.963	34.614	60~140	40	20
钡 (Ba)	L α	0.46dg	LiF200	FC	无	50	60	87.200	88.560	60~140	30	20
溴 (Br)	K α	0.23dg	LiF200	SC	无	60	50	29.974	30.960	60~140	40	20
铈 (Ce)	L α	0.46dg	LiF200	FC	无	50	60	79.160	80.902	60~140	40	20
氯 (Cl)	K α	0.46dg	PET	FC	无	27	111	65.397	67.012	60~140	40	20
钴 (Co)	K α	0.46dg	LiF200	SC	无	60	50	52.792	53.992	60~140	40	20
铬 (Cr)	K α	0.46dg	LiF200	SC	无	60	50	69.368	70.472	60~140	30	20
铜 (Cu)	K α	0.46dg	LiF200	SC	无	60	50	45.035	46.854	60~140	40	20
镓 (Ga)	K α	0.46dg	LiF200	SC	无	60	50	38.901	39.485	60~140	20	10
铪 (Hf)	L α	0.46dg	LiF200	SC	无	60	50	45.902	46.802	60~140	40	20
镧 (La)	L α	0.46dg	LiF200	FC	无	50	60	82.989	84.444	60~140	40	20
锰 (Mn)	K α	0.46dg	LiF200	SC	无	60	50	62.982	64.778	60~140	16	10
铌 (Nb)	K α	0.23dg	LiF200	SC	无	60	50	21.390	24.500	60~140	24	8
镍 (Ni)	K α	0.46dg	LiF200	SC	无	60	50	48.663	49.863	60~140	40	20
磷 (P)	K α	0.46dg	Ge	FC	无	27	111	140.977	144.934	69~140	30	10
铅 (Pb)	L β	0.23dg	LiF200	SC	无	60	50	28.251	28.811	60~140	40	20
铷 (Rb)	K α	0.23dg	LiF200	SC	无	60	50	26.622	24.500	60~140	12	6

元素	分析线	准直器	分光晶体	探测器	滤光片	X-光管		2θ (°)		PHA (%)	测量时间 (s)	
						电压 (kV)	电流 (mA)	峰位	背景		峰位	背景
硫 (S)	Kα	0.46dg	PET	FC	无	27	111	75.822	79.629	60~140	40	20
钪 (Sc)	Kα	0.46dg	LiF200	FC	无	60	50	97.726	96.940	60~140	40	20
锶 (Sr)	Kα	0.23dg	LiF200	SC	无	60	50	25.149	24.500	60~140	12	6
钍 (Th)	Lα	0.23dg	LiF200	SC	无	60	50	27.420	29.510	60~140	40	20
钛 (Ti)	Kα	0.46dg	LiF200	FC	无	50	60	86.169	85.180	60~140	12	6
钒 (V)	Kα	0.23dg	LiF220	FC	无	50	60	123.171	/	60~140	20	16
钇 (Y)	Kα	0.23dg	LiF200	SC	无	60	50	23.778	24.500	60~140	24	12
锌 (Zn)	Kα	0.23dg	LiF200	SC	无	60	50	41.801	42.530	60~140	20	10
锆 (Zr)	Kα	0.23dg	LiF200	SC	无	60	50	22.544	24.500	60~140	14	8
铝 (Al)	Kα	0.46dg	PET	FC	无	27	111	144.591	/	35~252	8	/
钙 (Ca)	Kα	0.46dg	LiF200	FC	无	60	50	113.117	/	60~140	12	/
铁 (Fe)	Kα	0.23dg	LiF200	SC	200 μm Al	60	50	57.524	/	27~273	8	/
钾 (K)	Kα	0.46dg	LiF200	FC	无	50	60	136.665	/	60~140	10	/
镁 (Mg)	Kα	0.46dg	OVO-55	FC	无	27	111	20.701	22.162	50~150	30	20
钠 (Na)	Kα	0.46dg	OVO-55	FC	无	27	111	25.055	27.280	50~150	30	20
硅 (Si)	Kα	0.23dg	PET	FC	无	27	60	108.977	/	35~248	10	/

注：As 不选 As 默认的线 As Kβ 线而选 Kα，有助于降低 LLD。

表 C.2 仪器分析参考条件

元素	分析线	分光晶体	2θ 角 (度)		计数时间 (s)		探测器	PHA 范围	准直器	干扰元素
			谱峰	背景	谱峰	背景				
砷 (As)	Kα	LiF	33.98	39.50	10	5	SC	80-310	fine	PbLα
钡 (Ba)	Lα	LiF	87.120	88.50	10	5	PC	100-340	Std	TiKα
溴 (Br)	Kα	LiF	29.950	31.0	40	20	SC	100-300	Std	AsKβ ₁
铈 (Ce)	Lα	LiF	78.980	80.50	20	10	PC	100-300	Std	BaLβ ₁
氯 (Cl)	Kα	Ge	92.896	94.15	40	20	PC	120-300	Std	MoLγ ₁
钴 (Co)	Kα	LiF	52.680	53.90	20	10	PC	100-300	Std	Fe Kβ ₁
铬 (Cr)	Kα	LiF	69.214	74.20	20	10	PC	/	Std	VKβ ₁
铜 (Cu)	Kα	LiF	44.883	46.60	10	5	PC	100-300	Std	/
镓 (Ga)	Kα	LiF	38.894	42.48	10	5	SC	70-330	Std	PbLl
镧 (La)	Kα	LiF	82.80	84.30	20	10	PC+SC	100-300	Std	/
锰 (Mn)	Kα	LiF	62.950	/	4	/	SC	90-360	Std	Cr Kβ ₁
钼 (Mo)	Kα	LiF	20.314	24.50	40	20	SC	100-310	Std	Zr Kβ ₁
铌 (Nb)	Kα	LiF	21.370	24.50	10	5	SC	90-300	Std	Y Kβ ₁
镍 (Ni)	Kα	LiF	48.523	49.6	15	8	PC	100-300	Std	Rb,Y
磷 (P)	Kα	Ge	141.086	143.30	8	4	PC	70-300	Std	/
铷 (Rb)	Kα	LiF	26.593	25.80	8	4	SC	80-300	Std	/
硫 (S)	Kα	Ge	110.758	116.70	40	20	PC	120-300	Std	/
锡 (Sn)	Kα	LiF	14.024	13.62	20	10	SC	100-300	Std	/
锶 (Sr)	Kα	LiF	25.128	25.80	8	4	SC	70-300	Std	/
钍 (Th)	Lα	LiF	27.450	29.60	20	10	SC	100-300	Std	BiLβ
钛 (Ti)	Kα	LiF	86.112	/	4	/	SC	80-350	Std	/
钒 (V)	Kα	LiF	76.90	74.20	20	10	PC	100-300	Std	TiKβ ₁
钨 (W)	Lα	LiF	42.884	46.60	30	15	SC	100-300	Std	/
钇 (Y)	Kα	LiF	23.762	24.50	10	5	SC	100-300	Std	RbKβ ₁
锌 (Zn)	Kα	LiF	41.774	42.50	10	5	SC	80-330	Std	/
锆 (Zr)	Kα	LiF	22.516	24.50	8	5	SC	100-300	Std	Sr Kβ ₁
铝 (Al)	Kα	PET	144.606	/	4	/	PC	70-340	fine	/
钙 (Ca)	Kα	LiF	112.978	/	4	/	PC	100-300	fine	/
铁 (Fe)	Kα	LiF	57.496	/	4χ	/	SC	90-360	fine	/
钾 (K)	Kα	LiF	136.501	/	4	/	PC	100-300	Std	/
镁 (Mg)	Kα	RX35	20.875	22.50	6	3	PC	100-340	Std	/
钠 (Na)	Kα	RX35	25.164	27.80	8	4	PC	80-330	Std	/
硅 (Si)	Kα	PET	108.986	/	4	/	PC	80-330	fine	/

表 C.3 仪器分析参考条件

元素	分析线	准直器	分光晶体	探测器	滤光片	X-光管		2 θ (°)			PHA (%)		测量时间 (s)		
						电压 (kV)	电流 (mA)	峰位	背景		峰位	背景			
砷 (As)	KA	150 um	LiF 200	Scint.	Al(200 um)	60	60	33.9082	0.688	/	24	74	24	10	/
钡 (Ba)	LA	150 um	LiF 200	Flow	None	40	90	87.1956	1.3084	/	31	71	34	16	/
溴 (Br)	KA	150 um	LiF 200	Scint.	Al(200 um)	60	60	29.9412	1.0588	-0.7054	27	73	40	20	20
铈 (Ce)	LA	150 um	LiF 200	Flow	None	40	90	79.2326	1.4138	/	30	75	40	20	/
氯 (Cl)	KA	550 um	Ge 111	Flow	None	30	120	92.841	1.4638	/	28	77	40	30	/
钴 (Co)	KA	150 um	LiF 200	Flow	None	60	60	52.8138	1.0168	/	16	71	40	20	/
铬 (Cr)	KA	150 um	LiF 200	Flow	None	60	60	69.3764	1.1886	/	12	73	40	20	/
铜 (Cu)	KA	150 um	LiF 200	Flow	Al(200 um)	60	60	45.0326	1.6828	/	20	69	40	20	/
氟 (F)	KA	550 um	PX1	Flow	None	30	120	42.7732	5.2132	/	28	75	60	30	/
镓 (Ga)	KA	150 um	LiF 200	Scint.	Al(200 um)	60	60	38.9026	0.5638	/	16	78	24	10	/
锗 (Ge)	KA	150 um	LiF 200	Scint.	Al(200 um)	60	60	36.3178	-0.7124	/	22	70	40	20	/
铪 (Hf)	LA	150 um	LiF 200	Flow	None	60	60	45.8916	1.206	/	19	64	36	18	/
镧 (La)	LA	150 um	LiF 200	Flow	None	40	90	82.947	1.3226	/	29	70	40	20	/
锰 (Mn)	KA	150 um	LiF 200	Flow	None	60	60	63.0054	1.5488	/	13	72	24	10	/
铌 (Nb)	KA	150 um	LiF 200	Scint.	Al(750 um)	60	60	21.3486	0.4492	/	24	78	24	10	/
钕 (Nd)	LA	150 um	LiF 200	Flow	None	60	60	72.152	0.7082	/	31	74	36	18	/
镍 (Ni)	KA	150 um	LiF 200	Flow	Al(200 um)	60	60	48.676	0.8396	/	18	70	40	20	/
氧 (O)	KA	550 um	PX1	Flow	None	30	120	56.0198	/	/	21	78	10	/	/
磷 (P)	KA	550 um	Ge 111	Flow	None	30	120	141.0482	2.2472	/	35	65	30	16	/
铅 (Pb)	LB1	150 um	LiF 200	Scint.	None	60	66	28.2142	1.3102	/	25	73	30	20	/

元素	分析线	准直器	分光晶体	探测器	滤光片	X-光管		2θ (°)			PHA (%)		测量时间 (s)		
						电压 (kV)	电流 (mA)	峰位	背景				峰位	背景	
铷 (Rb)	KA	150 um	LiF 200	Scint.	None	60	60	26.5836	-0.7696	/	22	78	18	10	/
钪 (Sc)	KA	150 um	LiF 200	Flow	None	40	90	97.7432	-1.7548	/	29	72	40	20	/
锶 (Sr)	KA	150 um	LiF 200	Scint.	None	60	60	25.1152	-0.5666	/	22	78	18	10	/
钍 (Th)	LA	150 um	LiF 200	Scint.	Al(200 um)	60	60	27.4486	2.0534	/	29	63	40	18	/
铑 (Rh)	KA-C	150 um	LiF 200	Scint.	None	60	60	18.4836	/	/	26	78	10	/	/
钛 (Ti)	KA	150 um	LiF 200	Flow	None	40	90	86.1814	-1.1854	/	30	71	20	10	/
钒 (V)	KA	150 um	LiF 200	Flow	None	40	90	76.9928	-0.996	/	31	74	36	16	/
钇 (Y)	KA	150 um	LiF 200	Scint.	Al(200 um)	60	60	23.7582	0.7436	/	23	78	20	10	/
锌 (Zn)	KA	150 um	LiF 200	Scint.	None	60	60	41.785	0.9644	/	20	78	20	10	/
锆 (Zr)	KA	150 um	LiF 200	Scint.	Al(200 um)	60	60	22.4976	0.4972	/	24	78	20	10	/
铝 (Al)	KA	550 um	PE 002	Flow	None	30	120	144.9274	/	/	22	78	10	/	/
钙 (Ca)	KA	150 um	LiF 200	Flow	None	30	120	113.1446	/	/	23	73	10	/	/
铁 (Fe)	KA	150 um	LiF 200	Flow	Al(200 um)	60	60	57.5388	/	/	15	72	10	/	/
钾 (K)	KA	150 um	LiF 200	Flow	None	30	120	136.7204	/	/	27	74	10	/	/
镁 (Mg)	KA	550 um	PX1	Flow	None	30	120	22.6932	1.905	-1.7392	35	65	30	10	10
钠 (Na)	KA	550 um	PX1	Flow	None	30	120	27.4118	1.7236	-1.9132	35	65	40	12	12
硅 (Si)	KA	550 um	PE 002	Flow	None	30	120	109.126	/	/	24	78	10	/	/

附录 D

(资料性附录)

测定元素校准曲线范围

表 D 给出了本标准测定 25 种无机元素和 7 种氧化物的校准曲线范围。校准曲线的范围随有证标准物质的变化而变化。

表 D 测定元素校准曲线范围

序号	元素/化合物	质量分数范围	序号	元素/化合物	质量分数范围
1	砷(As)	2.0~841	17	硫(S)	50~940
2	钡(Ba)	44.3~1900	18	钪(Sc)	4.4~43
3	溴(Br)	0.25~40	19	锶(Sr)	28~1198
4	铈(Ce)	3.5~402	20	钍(Th)	3.6~79.3
5	氯(Cl)	10.8~1400	21	钛(Ti)	1270~46100
6	钴(Co)	2.6~97	22	钒(V)	15.6~768
7	铬(Cr)	7.2~795	23	钇(Y)	2.4~67
8	铜(Cu)	4.1~1230	24	锌(Zn)	24.0~3800
9	镓(Ga)	3.2~39	25	锆(Zr)	3.0~1540
10	铪(Hf)	4.9~34	26	二氧化硅(SiO ₂)	6.65~82.89
11	镧(La)	21~164	27	三氧化二铝(Al ₂ O ₃)	7.70~29.26
12	锰(Mn)	10.8~2490	28	三氧化二铁(Fe ₂ O ₃)	1.90~18.76
13	镍(Ni)	2.7~333	29	氧化钾(K ₂ O)	1.03~7.48
14	磷(P)	38.4~4130	30	氧化钠(Na ₂ O)	0.10~7.16
15	铅(Pb)	7.6~636	31	氧化钙(CaO)	0.08~8.27
16	铷(Rb)	4.79~470	32	氧化镁(MgO)	0.21~4.14

注：元素质量分数单位为 mg/kg；氧化物质量分数单位为%。

附录 E

(资料性附录)

方法的精密度和准确度汇总数据

表 E.1、E.2 给出了本标准测定 25 种无机元素和 7 种氧化物的方法精密度和准确度等。

表 E.1 方法的精密度汇总表

序号	元素/化合物	平均值 (mg/kg)	实验室内相对标准偏差 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r (mg/kg)	再现性限 R (mg/kg)
1	砷(As)	6.8~8.4	4.0~9.2	0.7~9.1	1.2~1.3	1.1~2.2
2	钡(Ba)	448~507	0.4~2.3	1.6~6.0	14.4~28.4	24.8~85.8
3	溴(Br)	4.3~8.2	2.3~8.3	4.8~5.5	0.57~0.82	0.95~1.30
4	铈(Ce)	69.6~88.5	4.6~15.7	1.6~9.1	11.8~28.4	11.2~33.5
5	氯(Cl)	144~1340	0.5~2.6	7.6	30.3	262
6	钴(Co)	9.0~14.1	2.6~7.2	8.0~22.8	1.6~1.8	3.2~7.9
7	铬(Cr)	61.8~80.9	0.4~2.4	6.0~6.2	3.2~3.5	11.7~13.4
8	铜(Cu)	21.1~26.0	1.5~3.1	2.8~9.7	1.1~1.8	2.6~6.2
9	镓(Ga)	13.8~15.6	1.5~3.2	0.9~4.9	1.0~1.1	1.1~2.2
10	铪(Hf)	8.3~9.8	1.5~13.2	6.2	2.6	2.8
11	镧(La)	37.5~42.5	4.4~13.0	1.9~2.0	10.0~12.6	9.4~11.8
12	锰(Mn)	692~895	0.1~3.9	2.0~2.8	5.0~56.5	49.1~76.3
13	镍(Ni)	25.8~37.2	0.4~1.4	3.2~8.7	0.83~1.1	3.4~6.8
14	磷(P)	879~907	0.2~1.2	0.6~1.3	5.4~24.1	26.7~33.3
15	铅(Pb)	22.5~24.6	1.7~4.4	3.9~4.0	2.2~2.4	3.3~3.4
16	铷(Rb)	83.7~103	0.4~2.0	4.4~5.4	1.5~3.7	12.5~13.7
17	硫(S)	382~1228	1.6~4.6	13.2	108	429
18	钪(Sc)	11.4~12.1	3.7~6.4	1.2	1.6	1.5
19	锶(Sr)	117~168	0.2~1.1	3.1~8.0	1.9~2.9	14.3~27.8
20	钍(Th)	9.4~17.0	2.8~9.9	22.2~22.2	1.8~2.9	7.1~8.8
21	钛(Ti)	4468~4750	0.10~0.48	0.8~0.9	25.5~55.8	102~124
22	钒(V)	77.2~86.7	0.6~2.8	2.8~5.8	3.6~5.5	7.4~14.0
23	钇(Y)	26.3~29.0	0.8~1.6	2.7~6.9	0.74~0.83	2.26~5.4
24	锌(Zn)	66.0~84.6	0.4~1.6	0.9~7.1	1.6~2.4	2.7~14.0
25	锆(Zr)	284~314	0.09~1.8	3.4~7.1	3.0~11.1	28.4~60.6
26	二氧化硅(SiO ₂)	61.79~69.44	0.0~0.4	1.0~2.5	0.22~0.63	1.8~4.8
27	三氧化二铝(Al ₂ O ₃)	11.02~13.01	0.0~1.0	0.8~7.8	0.09~0.31	0.32~2.6
28	三氧化二铁(Fe ₂ O ₃)	4.07~4.80	0.1~0.9	1.1~7.4	0.03~0.11	0.14~0.90
29	氧化钾(K ₂ O)	1.91~2.43	0.00~2.1	0.9~3.3	0.02~0.08	0.06~0.19
30	氧化钠(Na ₂ O)	1.13~1.76	0.2~2.1	6.3~13.6	0.00~0.06	0.30~0.48
31	氧化钙(CaO)	1.58~3.81	0.0~2.2	0.9~0.9	0.03~0.08	0.08~0.10
32	氧化镁(MgO)	1.16~2.14	0.2~0.4	0.8~8.6	0.02~0.02	0.05~0.30

表 E.2 方法的准确度汇总表

序号	元素/化合物	平均值 (mg/kg)	相对误差 (%)	相对误差最终值 (%)
1	砷(As)	8.0~11.4	-3.4~6.2	0.02~0.10
2	钡(Ba)	500~569	-2.9~4.6	0.008~0.04
3	溴(Br)	3.5~4.4	-2.7~14.8	0.03~0.10
4	铈(Ce)	74.0~109	-0.9~1.6	0.02~0.12
5	氯(Cl)	158~257	335	1.19
6	钴(Co)	9.6~25.6	-8.1~-3.4	0.05~0.21
7	铬(Cr)	63.0~73.5	-8.6~-4.9	0.02~0.06
8	铜(Cu)	25.3~29.3	-1.3~2.0	0.02~0.03
9	镓(Ga)	16.6~20.2	-71.2~-0.2	0.003~0.007
10	铪(Hf)	6.9~7.5	2.9~6.1	0.02~0.06
11	镧(La)	40.0~44.0	-4.2~9.5	0.02~0.06
12	锰(Mn)	511~1125	-1.6~2.9	0.001~0.04
13	镍(Ni)	32.4~34.8	-0.8~1.9	0.002~0.03
14	磷(P)	246~482	-6.5~-1.8	0.002~0.05
15	铅(Pb)	22.2~24.3	-5.6~-5.3	0.02~0.04
16	铷(Rb)	91.8~120	-5.6~-4.6	0.04~0.07
17	硫(S)	130~341	-10.2~32.7	0.04~0.09
18	钪(Sc)	11.9~15.3	1.4~26.8	0.03~0.14
19	锶(Sr)	90.2~172	-2.7~2.2	0.03~0.06
20	钍(Th)	12.9~17.9	-1.0~19.0	0.05~0.2
21	钛(Ti)	4097~5306	-2.9~-2.9	0.005~0.01
22	钒(V)	84.3~108	-2.8~1.1	0.02~0.03
23	钇(Y)	26.1~31.2	3.3~8.8	0.02~0.04
24	锌(Zn)	57.1~64.5	-6.0~-0.4	0.005~0.023
25	锆(Zr)	225~265	-2.1~-0.5	0.01~0.04
26	二氧化硅(SiO ₂)	60.57~64.6	-3.8~-1.6	0.002~0.02
27	三氧化二铝(Al ₂ O ₃)	13.25~15.5	-0.7~-0.2	0.000~0.05
28	三氧化二铁(Fe ₂ O ₃)	4.70~7.22	-3.7~-0.9	0.01~0.04
29	氧化钾(K ₂ O)	1.93~2.40	-1.8~3.4	0.006~0.04
30	氧化钠(Na ₂ O)	0.64~1.24	-12.8~-3.6	0.005~0.07
31	氧化钙(CaO)	0.77~4.87	-4.9~-2.4	0.003~0.04
32	氧化镁(MgO)	1.25~1.57	2.8~6.1	0.004~0.03