



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

2015-12-14 发布

2016-02-01 实施

环 境 保 护 部 发 布

中华人民共和国环境保护部 公 告

2015 年 第 85 号

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，规范环境监测工作，现批准《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》等两项标准为国家环境保护标准，并予发布。

标准名称、编号如下：

- 一、《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》（HJ 780—2015）；
- 二、《环境空气 五氧化二磷的测定 钼蓝分光光度法》（HJ 546—2015）；

以上标准自 2016 年 2 月 1 日起实施，由中国环境出版社出版，标准内容可在环境保护部网站（bz.mep.gov.cn）查询。

特此公告。

环境保护部
2015 年 12 月 14 日

目 次

前 言.....	iv
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.....	7
附录 D（资料性附录） 测定元素校准曲线范围.....	12
附录 E（资料性附录） 方法的精密度和准确度汇总数据.....	13

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(SiO₂)、三氧化二铝(Al₂O₃)、三氧化二铁(Fe₂O₃)、氧化钾(K₂O)、氧化钠(Na₂O)、氧化钙(CaO)、氧化镁(MgO)。

本方法 22 种无机元素的检出限为 1.0~50.0 mg/kg,测定下限为 3.0~150 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,其最新版本适用于本标准。

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,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: 压力 $3.9 \times 10^5 \text{ N}$ 。
- 6.3 分析天平: 精度 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 GB 17378.3 和 GB 17378.5 执行。样品的风干或烘干按照 HJ/T 166 及 GB 17378.5 相关规定进行操作, 样品研磨后过 200 目筛, 于 105℃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 $\geq 7 \text{ mm}$ 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 (个数/s, cps) 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 w_i ，按照以下公式进行计算。

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

式中： w_i ——待测无机元素（或氧化物）的质量分数，mg/kg 或%；

w_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，个数/s (cps)；

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 0.00~56.5 mg/kg，再现性限为 0.08~124 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校准曲线，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 (\text{GBW}) = \lg C_i - \lg C_s $
检出限 3 倍以内	≤ 0.12
检出限 3 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
≤ 1.0	± 25

12 注意事项

12.1 当更换氩气-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.1 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.1 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.1 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.1 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	
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
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、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
钪 (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
硫 (S)	K α	0.46dg	PET	FC	无	27	111	75.822	79.629	60~140	40	20

续表

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
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	2 θ / (°)		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)	K α	LiF	33.98	39.50	10	5	SC	80~310	fine	PbL α
钡 (Ba)	L α	LiF	87.120	88.50	10	5	PC	100~340	Std	TiK α
溴 (Br)	K α	LiF	29.950	31.0	40	20	SC	100~300	Std	AsK β_1
铈 (Ce)	L α	LiF	78.980	80.50	20	10	PC	100~300	Std	BaL β_1
氯 (Cl)	K α	Ge	92.896	94.15	40	20	PC	120~300	Std	MoL γ_1
钴 (Co)	K α	LiF	52.680	53.90	20	10	PC	100~300	Std	Fe K β_1
铬 (Cr)	K α	LiF	69.214	74.20	20	10	PC	—	Std	VK β_1
铜 (Cu)	K α	LiF	44.883	46.60	10	5	PC	100~300	Std	—
镓 (Ga)	K α	LiF	38.894	42.48	10	5	SC	70~330	Std	PbL1
镧 (La)	K α	LiF	82.80	84.30	20	10	PC+SC	100~300	Std	—
锰 (Mn)	K α	LiF	62.950	—	4	—	SC	90~360	Std	Cr K β_1
钼 (Mo)	K α	LiF	20.314	24.50	40	20	SC	100~310	Std	Zr K β_1
铌 (Nb)	K α	LiF	21.370	24.50	10	5	SC	90~300	Std	Y K β_1
镍 (Ni)	K α	LiF	48.523	49.6	15	8	PC	100~300	Std	Rb, Y
磷 (P)	K α	Ge	141.086	143.30	8	4	PC	70~300	Std	—
铷 (Rb)	K α	LiF	26.593	25.80	8	4	SC	80~300	Std	—
硫 (S)	K α	Ge	110.758	116.70	40	20	PC	120~300	Std	—
锡 (Sn)	K α	LiF	14.024	13.62	20	10	SC	100~300	Std	—
锶 (Sr)	K α	LiF	25.128	25.80	8	4	SC	70~300	Std	—
钍 (Th)	L α	LiF	27.450	29.60	20	10	SC	100~300	Std	BiL β
钛 (Ti)	K α	LiF	86.112	—	4	—	SC	80~350	Std	—
钒 (V)	K α	LiF	76.90	74.20	20	10	PC	100~300	Std	TiK β_1
钨 (W)	L α	LiF	42.884	46.60	30	15	SC	100~300	Std	—
钇 (Y)	K α	LiF	23.762	24.50	10	5	SC	100~300	Std	RbK β_1
锌 (Zn)	K α	LiF	41.774	42.50	10	5	SC	80~330	Std	—
锆 (Zr)	K α	LiF	22.516	24.50	8	5	SC	100~300	Std	Sr K β_1
铝 (Al)	K α	PET	144.606	—	4	—	PC	70~340	fine	—
钙 (Ca)	K α	LiF	112.978	—	4	—	PC	100~300	fine	—
铁 (Fe)	K α	LiF	57.496	—	4	—	SC	90~360	fine	—
钾 (K)	K α	LiF	136.501	—	4	—	PC	100~300	Std	—
镁 (Mg)	K α	RX35	20.875	22.50	6	3	PC	100~340	Std	—
钠 (Na)	K α	RX35	25.164	27.80	8	4	PC	80~330	Std	—
硅 (Si)	K α	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	峰位	背景
砷 (As)	KA	150 μ m	LiF 200	Scint.	Al (200 μ m)	60	60	33.9082	0.688	24	74	24	10
钡 (Ba)	LA	150 μ m	LiF 200	Flow	None	40	90	87.1956	1.3084	31	71	34	16
溴 (Br)	KA	150 μ m	LiF 200	Scint.	Al (200 μ m)	60	60	29.9412	1.0588	27	73	40	20
铯 (Ce)	LA	150 μ m	LiF 200	Flow	None	40	90	79.2326	1.4138	30	75	40	20
氯 (Cl)	KA	550 μ m	Ge 111	Flow	None	30	120	92.841	1.4638	28	77	40	30
钴 (Co)	KA	150 μ m	LiF 200	Flow	None	60	60	52.8138	1.0168	16	71	40	20
铬 (Cr)	KA	150 μ m	LiF 200	Flow	None	60	60	69.3764	1.1886	12	73	40	20
铜 (Cu)	KA	150 μ m	LiF 200	Flow	Al (200 μ m)	60	60	45.0326	1.6828	20	69	40	20
氟 (F)	KA	550 μ m	PX1	Flow	None	30	120	42.7732	5.2132	28	75	60	30
镓 (Ga)	KA	150 μ m	LiF 200	Scint.	Al (200 μ m)	60	60	38.9026	0.5638	16	78	24	10
锗 (Ge)	KA	150 μ m	LiF 200	Scint.	Al (200 μ m)	60	60	36.3178	-0.7124	22	70	40	20
铪 (Hf)	LA	150 μ m	LiF 200	Flow	None	60	60	45.8916	1.206	19	64	36	18
镧 (La)	LA	150 μ m	LiF 200	Flow	None	40	90	82.947	1.3226	29	70	40	20
锰 (Mn)	KA	150 μ m	LiF 200	Flow	None	60	60	63.0054	1.5488	13	72	24	10
铌 (Nb)	KA	150 μ m	LiF 200	Scint.	Al (750 μ m)	60	60	21.3486	0.4492	24	78	24	10
钕 (Nd)	LA	150 μ m	LiF 200	Flow	None	60	60	72.152	0.7082	31	74	36	18
镍 (Ni)	KA	150 μ m	LiF 200	Flow	Al (200 μ m)	60	60	48.676	0.8396	18	70	40	20
氧 (O)	KA	550 μ m	PX1	Flow	None	30	120	56.0198	—	21	78	10	—
磷 (P)	KA	550 μ m	Ge 111	Flow	None	30	120	141.0482	2.2472	35	65	30	16
铅 (Pb)	LB1	150 μ m	LiF 200	Scint.	None	60	66	28.2142	1.3102	25	73	30	20
铷 (Rb)	KA	150 μ m	LiF 200	Scint.	None	60	60	26.5836	-0.7696	22	78	18	10
铊 (Sb)	KA	150 μ m	LiF 200	Flow	None	40	90	97.7432	-1.7548	29	72	40	20
锶 (Sr)	KA	150 μ m	LiF 200	Scint.	None	60	60	25.1152	-0.5666	22	78	18	10
钍 (Th)	LA	150 μ m	LiF 200	Scint.	Al (200 μ m)	60	60	27.4486	2.0534	29	63	40	18
铈 (Rh)	KA-C	150 μ m	LiF 200	Scint.	None	60	60	18.4836	—	26	78	10	—
钛 (Ti)	KA	150 μ m	LiF 200	Flow	None	40	90	86.1814	-1.1854	30	71	20	10
钒 (V)	KA	150 μ m	LiF 200	Flow	None	40	90	76.9928	-0.996	31	74	36	16

续表

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	
钇 (Y)	KA	150 μ m	LiF 200	Scint.	Al (200 μ m)	60	60	23.7582	0.7436	23	78	20	10
锌 (Zn)	KA	150 μ m	LiF 200	Scint.	None	60	60	41.785	0.9644	20	78	20	10
锆 (Zr)	KA	150 μ m	LiF 200	Scint.	Al (200 μ m)	60	60	22.4976	0.4972	24	78	20	10
铝 (Al)	KA	550 μ m	PE 002	Flow	None	30	120	144.9274	—	22	78	10	—
钙 (Ca)	KA	150 μ m	LiF 200	Flow	None	30	120	113.1446	—	23	73	10	—
铁 (Fe)	KA	150 μ m	LiF 200	Flow	Al (200 μ m)	60	60	57.5388	—	15	72	10	—
钾 (K)	KA	150 μ m	LiF 200	Flow	None	30	120	136.7204	—	27	74	10	—
镁 (Mg)	KA	550 μ m	PX1	Flow	None	30	120	22.6932	1.905	35	65	30	10
钠 (Na)	KA	550 μ m	PX1	Flow	None	30	120	27.4118	1.7236	35	65	40	12
硅 (Si)	KA	550 μ m	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.1 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.1 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)	44.3~1 900	18	钪 (Sc)	4.4~43
3	溴 (Br)	0.25~40	19	锶 (Sr)	28~1 198
4	铈 (Ce)	3.5~402	20	钍 (Th)	3.6~79.3
5	氯 (Cl)	10.8~1 400	21	钛 (Ti)	1 270~46 100
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)	4.1~1 230	24	锌 (Zn)	24.0~3 800
9	镓 (Ga)	3.2~39	25	锆 (Zr)	3.0~1 540
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)	10.8~2 490	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)	38.4~4 130	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	铯 (Cs)	69.6~88.5	4.6~15.7	1.6~9.1	11.8~28.4	11.2~33.5
5	氯 (Cl)	144~1 340	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)	382~1 228	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)	4 468~4 750	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)	511~1 125	-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)	4 097~5 306	-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