

DZ

中华人民共和国地质矿产行业标准

DZ/T XXXXX—XXXX

区域地球化学样品分析方法
第1部分：三氧化二铝等24个成分量测定
粉末压片—X射线荧光光谱法

Analysis Methods for Regional Geochemical Sample—Part 1: Determination of
Aluminum Oxide etc. 24 Components by Pressed Power Pellets—X-ray Fluorescence
Spectrometry

(报批稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国国土资源部 发布

目 次

前言 II

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 原理 2

4 试剂和材料 2

5 仪器和设备 2

6 试样 2

7 分析步骤 2

 7.1 试料 2

 7.2 试料片制备 2

 7.3 标准试样片的制备 2

 7.4 校准系列样片制备 2

 7.5 测定 3

 7.6 验证试验 4

8 结果计算 4

9 精密度和正确度 4

10 质量保证和控制 9

附录 A（资料性附录） 仪器测量参考条件..... 11

前 言

本部分按照GB/T 1.1—2009和GB/T 20001.4—2001给出的规则起草。

DZ/T XXXX—XXXX《区域地球化学样品分析方法》分为以下三十四个部分：

- 第1部分：三氧化二铝等24个成分量测定 粉末压片—X射线荧光光谱法；
- 第2部分：氧化钙等27个成分量测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第3部分：钡、铍、铋等15个元素量测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第4部分：金量测定 泡沫塑料富集—电感耦合等离子体质谱法；
- 第5部分：镉量测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第6部分：铀量测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第7部分：钼量测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第8部分：铊量测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第9部分：铊量测定 泡沫塑料富集—电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第10部分：氯和溴量测定 粉末压片—X射线荧光光谱法；
- 第11部分：银、硼和锡量测定 交流电弧—发射光谱法；
- 第12部分：铂、钯和金量测定 火试金富集—发射光谱法；
- 第13部分：砷、锑和铋量测定 氢化物发生—原子荧光光谱法；
- 第14部分：硒量测定 氢化物发生—原子荧光光谱法；
- 第15部分：锗量测定 氢化物发生—原子荧光光谱法；
- 第16部分：锗量测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第17部分：汞量测定 蒸气发生—冷原子荧光光谱法；
- 第18部分：镉量测定 石墨炉原子吸收光谱法；
- 第19部分：金量测定 泡沫塑料富集—石墨炉原子吸收光谱法；
- 第20部分：钨和钼量测定 碱熔—催化波极谱法；
- 第21部分：氟量测定 离子选择电极法；
- 第22部分：氯和溴量测定 离子色谱法；
- 第23部分：碘量测定 离子色谱法；
- 第24部分：碘量测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第25部分：碳量测定 燃烧—红外吸收光谱法；
- 第26部分：碳量测定 燃烧—非水滴定法；
- 第27部分：有机碳量测定 重铬酸钾容量法；
- 第28部分：硫量测定 燃烧—碘量法；
- 第29部分：氮量测定 凯氏蒸馏—容量法；
- 第30部分：钨量测定 碱熔—电感耦合等离子体质谱法；
- 第31部分：铂和钯量测定 火试金富集—电感耦合等离子体质谱法；
- 第32部分：镧、铈等15个稀土元素量测定 封闭酸溶—电感耦合等离子体质谱法；
- 第33部分：镧、铈等15个稀土元素量测定 碱熔—离子交换—电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第34部分：pH值测定 离子选择电极法。

本部分为DZ/T ****—****（区域地球化学样品分析方法）第1部分。

本部分由中华人民共和国国土资源部提出。

本部分由全国国土资源标准化技术委员会（SAC/TC 93）归口。

本部分起草单位：湖北省地质实验研究所。

本部分主要起草人：熊采华、熊玉祥、张赤斌、严志远。

区域地球化学样品分析方法

第 1 部分：三氧化二铝等 24 个成分量测定

粉末压片—X 射线荧光光谱法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

DZ/T ****的本部分规定了粉末压片—X射线荧光光谱法测定区域地球化学样品中的三氧化二铝、氧化钙、三氧化二铁、氧化钾、氧化镁、氧化钠、二氧化硅、铈、铬、镓、镧、锰、铌、磷、铅、铷、铈、锶、钍、钛、钒、钇、锌和锆等24个成分量。

方法检出限及测定范围见表1。

本部分适用于区域地球化学样品水系沉积物和土壤中三氧化二铝、氧化钙、三氧化二铁、氧化钾、氧化镁、氧化钠、二氧化硅、铈、铬、镓、镧、锰、铌、磷、铅、铷、铈、锶、钍、钛、钒、钇、锌和锆等24个成分量的测定。

表1 方法检出限及测定范围

成 分	检出限	测定范围	成 分	检出限	测定范围
Al ₂ O ₃	0.03%	0.10%~29%	Nb	2 μg/g	6 μg/g~95 μg/g
CaO	0.02%	0.06%~36%	P	10 μg/g	30 μg/g~4200 μg/g
Fe ₂ O ₃	0.02%	0.06%~19%	Pb	2 μg/g	6 μg/g~640 μg/g
K ₂ O	0.03%	0.10%~5.2%	Rb	10 μg/g	30 μg/g~460 μg/g
MgO	0.02%	0.06%~7.7%	Sc	1 μg/g	3 μg/g~30 μg/g
Na ₂ O	0.02%	0.06%~5.3%	Sr	5 μg/g	15 μg/g~1000 μg/g
SiO ₂	0.05%	0.15%~90%	Th	2 μg/g	6 μg/g~72 μg/g
Ce	1 μg/g	3 μg/g~400 μg/g	Ti	10 μg/g	30 μg/g~20000 μg/g
Cr	5 μg/g	15 μg/g~400 μg/g	V	5 μg/g	15 μg/g~250 μg/g
Ga	2 μg/g	6 μg/g~740 μg/g	Y	1 μg/g	3 μg/g~70 μg/g
La	5 μg/g	15 μg/g~160 μg/g	Zn	4 μg/g	12 μg/g~680 μg/g
Mn	10 μg/g	30 μg/g~2500 μg/g	Zr	1 μg/g	3 μg/g~600 μg/g
注：方法检出限D.L按公式 $D.L=\frac{3\sqrt{2}}{m}\sqrt{\frac{I_b}{T}}$ 计算；式中：I _B —背景的计数率；m—1μg/g元素含量的计数率；T—计数时间					

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6379.2-2004 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法。

DZ/T 0130.4 地质矿产实验室测试质量管理规范第4部分：区域地球化学调查(1：50000和1：200000)样品化学成分分析。

3 原理

采用粉末压片法制样，用波长色散X射线荧光光谱仪直接进行测量，根据元素的荧光强度计算待测成分量。除Na、Mg、Al、Si、Fe、K、Ca、V、Cr、Ti采用经验系数法校正元素的谱线重叠干扰，其余各分析元素均用铈钍康普顿散射做内标校正元素间的基体效应。

4 试剂和材料

- 4.1 微晶纤维素：在 105℃烘 2 h~4 h。
- 4.2 低压聚乙烯塑料环：壁厚 5 mm，环高 5 mm，内径 $\phi 30$ mm，外径 $\phi 40$ mm。

5 仪器和设备

- 5.1 压力机：压力大于 25 MPa，可选择设置制片压力。
- 5.2 X 射线荧光光谱仪：端窗铈靶 X 射线管，功率不低于 3kW。
- 5.3 分析天平，感量 0.01 g。

6 试样

- 6.1 试样粒径应小于 74 μm 。
- 6.2 试样在 105℃干燥 6 h~8 h，置于干燥器中保存。

7 分析步骤

7.1 试料

称取4.0 g试样（6.2），精确至0.01 g。

7.2 试料片制备

将试料（7.1）均匀放入低压聚乙烯塑料环中（4.2），置于压力机（5.1）上，升压至制片压力10 MPa，停留5 s，减压取出。

压制完成的试料片在非测量面贴上标签或用记号笔编写样号，放入干燥器内保存，防止吸潮和污染。

注1：若试料不易成型，用微晶纤维素（4.1）衬底，按上述步骤压制试料片。

注2：试料片表面光滑，无裂纹。

7.3 标准试样片的制备

选择多个分析元素含量适中、并含有所有待测元素量的国家标准物质，称取4.0 g，按（7.2）步骤压制成标准试样片。

7.4 校准系列样片制备

选用与区域地球化学样品含量大致相同的国家标准物质GBW07301~GBW07312（水系沉积物）、GBW07401~GBW07408（土壤）、湖积物及其它部分岩石标准物质作为校准系列样片，使每个组分都应有足够的含量范围和适当的质量浓度，见表1和表2。按（7.2）的步骤制备校准系列样片。

7.5 测定

7.5.1 设置测量条件

X射线管电压为50kV（或60kV），电流为40mA（或50mA、或60mA）。光栏直径为30mm，粗准直器，真空光路。试料面罩直径为30mm。各分析元素的测量参考条件见附录A.1。

7.5.2 背景校正

采用一点法模式扣背景，计算公式为：

$$I_N = I_P - I_B \dots\dots\dots(1)$$

式中：

I_N ——扣除背景后的分析线强度；

I_P ——分析线峰值强度；

I_B ——分析线背景强度。

注3：也可采用两点法扣背景模式进行背景校正。

7.5.3 标准试样的测定

通过测量标准试样片(7.3)校正仪器漂移。

7.5.4 校准与校正

通过测量校准系列样片(7.4)，校准谱线重叠干扰系数，采用数学方法回归绘制校准曲线，求出含量 X_i ，计算公式为：

$$X_i = (aI_i^2 + bI_i + c) + \sum D_j I_j \dots\dots\dots(2)$$

式中：

X_i ——标准物质中分析元素 i 的标准值或未知样品中分析元素i的含量（未作基体校正）；

a 、 b 、 c ——校准曲线常数；

I_i 、 I_j ——校准样片（或未知样品）中元素i、j 的X 荧光强度；

D_j ——干扰元素j对分析元素i的谱线重叠干扰系数。

为消除共存元素的影响，采用仪器的数学校正模式进行基体校正，计算公式为：

$$w_i = X_i (1 + KC + \sum A_j Q_j + \sum B_{ijk} Q_j Q_k) + \sum D_{ij} Q_j + \sum E_{ijk} Q_j Q_k + C \dots\dots\dots(3)$$

式中：

w_i ——基体效应校正后的含量；

X_i ——未校正基体效应的含量；

A_j ——共存元素j对分析元素i的影响系数；

Q_j ——共存元素j的含量或强度；

Q_k ——共存元素k的含量或强度；

B_{ijk} ——共存元素j.k对分析元素i的交叉影响系数；

D_{ij} ——共存元素j对分析元素i的重叠干扰系数；

E_{ijk} ——共存元素j.k对分析元素i 的交叉重叠干扰系数；

K 、 C ——校正常数。

对 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 CaO 、 V 、 Cr 、 Ti 等组分，采用公式（3）作基体校正。其余元素则用散射内标法校正元素间效应。

7.5.5 测量

7.5.5.1 设置工作参数

输入分析元素的测量条件(见表A.1)及校准系列样片（7.4）中待测组分的认定值。

7.5.5.2 标准试样片测量

设置标准试样片名称，仪器预热8h以上，以确保仪器稳定条件下测量标准试样片(7.3)中各组分的X荧光强度。

7.5.5.3 校准系列样片测量

输入校准系列样片名称，在一次开机时间内完成所有校准系列样片中各分析元素的测定。

注4：首次标准试样片与校准系列样片同时测量，以保证仪器漂移校正的有效性。

7.5.5.4 回归分析

用公式（2），对校准系列样片中各元素的X荧光强度与相应元素认定值进行回归曲线计算，求出校准曲线常数 a 、 b 、 c 和谱线重叠校正系数 D_j ；用公式（3），求出共存元素的影响系数（ A_j 、 B_{ijk} 、 D_{ij} 、 E_{ijk} 、 K 、 C 等）。

7.5.5.5 测量试料样片

仪器预热后，启动定量分析程序，输入试料样片名称。测量标准试样片(7.3)进行仪器漂移校正，然后测量试料样片元素分析线的强度，计算出试料样片中组分含量。

7.6 验证试验

每批试料测定时，同时测定同批制备的标准物质样片。

8 结果计算

根据试料中各元素X射线测量强度，按公式（3）、（4）计算试料中各组分量，计算结果表示为： $0.XX$ 、 $X.XX$ 、 $XX.X$ 、 XXX 。

9 精密度和正确度

按照GB/T 6379.2-2004，选择不同含量范围的标准物质4个~6个，由7家~10家实验室按照本方法进行方法精密度试验。各实验室对每个水平样品测定3次，将原始数据进行统计分析，分析方法精密度见表2，分析方法正确度见表3。

表2 方法精密度

单位为 $\mu\text{g/g}$

成分	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
*Al ₂ O ₃	2.85~16.8	$r = 0.0185m + 0.18$	$R = 0.0526 m + 0.42$
*CaO	0.23~7.64	$r = 0.0664 m + 0.003$	$R = 0.0792 m + 0.068$
*Fe ₂ O ₃	1.95~6.89	$r = 0.0141 m + 0.083$	$R = 0.0422 m + 0.15$
*K ₂ O	0.12~5.20	$r = 0.0112 m + 0.022$	$R = 0.0295 m + 0.054$
*MgO	0.12~4.05	$r = 0.0280 m + 0.013$	$R = 0.0926 m + 0.012$
*Na ₂ O	0.30~3.53	$r = 0.0280 m + 0.029$	$R = 0.0879 m + 0.048$
*SiO ₂	55.4~90.0	$r = 0.0026 m + 0.68$	$R = 0.0391 m - 0.12$
Ce	38.2~386	$r = 0.0471 m + 1.1$	$R = 0.101 m + 2.0$
Cr	7.6~175.6	$r = 0.0662 m + 1.1$	$R = 0.105 m + 2.1$
Ga	12.4~37.8	$r = 0.0276 m + 0.65$	$R = 0.135 m - 0.34$
La	14.5~87.8	$r = 0.102 m - 0.062$	$R = 0.119 m + 0.66$
Mn	277~2397	$r = 0.0356 m + 9.1$	$R = 0.0491 m + 27.6$
Nb	6.58~92.3	$r = 0.0036 m + 1.3$	$R = 0.0662 m + 1.5$
P	473~1519	$r = 0.0205 m + 5.8$	$R = 0.0365 m + 28.8$
Pb	20.5~284	$r = 0.0548 m - 0.67$	$R = 0.0607 m + 3.0$
Rb	10.5~458	$r = 0.0060 m + 2.3$	$R = 0.0254 m + 2.8$
Sc	10.7~30.2	$r = 0.0822 m + 0.29$	$R = 0.166 m + 0.37$
Sr	26.6~503	$r = 0.0049 m + 3.9$	$R = 0.101 m - 3.0$
Th	5.39~72.5	$r = 0.0560 m + 1.1$	$R = 0.118 m + 0.67$
Ti	1347~6292	$r = 0.000016m + 71.5$	$R = -0.0227 m + 244$
V	13.9~66.6	$r = 0.0350 m + 1.9$	$R = 0.0400 m + 3.4$
Y	13.9~66.6	$r = 0.0158 m + 1.0$	$R = 0.0563 m + 1.2$
Zn	43.8~487	$r = 0.0641 m - 1.3$	$R = 0.0699 m + 2.2$
Zr	79.2~478	$r = 0.0098 m + 2.5$	$R = 0.0631 m - 0.34$
注：带“*”成分的单位为%，其它成分的单位为 $\mu\text{g/g}$ 。			

表3 方法正确度

单位为 $\mu\text{g/g}$

成分	标准物质 编号	\bar{y}	μ	γ	A	δ	$\delta - A_{SR}$	$\delta + A_{SR}$
*Al ₂ O ₃	GBW07302	16.04	15.72	3.01	0.67	-0.32	-0.64	-0.00
	GBW07303	12.11	12.04	5.18	0.68	-0.07	-0.36	0.22
	GBW07307	13.50	13.41	2.07	0.64	-0.09	-0.29	0.12
	GBW07308	7.85	7.70	1.40	0.56	-0.15	-0.30	-0.01
	GBW07310	2.90	2.84	6.29	0.69	-0.06	-0.21	0.09
	GBW07312	9.58	9.30	2.06	0.64	-0.28	-0.50	-0.06
*CaO	GBW07303	0.23	0.22	1.88	0.62	-0.01	-0.02	0.01
	GBW07304	7.51	7.54	1.00	0.40	0.03	-0.06	0.12
	GBW07305	5.33	5.34	2.81	0.66	0.01	-0.12	0.14
	GBW07307	1.62	1.67	2.64	0.66	0.05	0.00	0.10
	GBW07311	0.47	0.47	1.05	0.44	-0.00	-0.02	0.01
*TFe ₂ O ₃	GBW07301	7.21	7.35	3.02	0.67	0.14	0.03	0.25
	GBW07302	1.89	1.90	2.39	0.65	0.01	-0.04	0.07
	GBW07303	6.55	6.54	1.44	0.57	-0.01	-0.07	0.06
	GBW07305	5.99	5.84	3.53	0.72	-0.15	-0.29	-0.02
	GBW07309	4.81	4.86	2.52	0.66	0.05	-0.03	0.13
	GBW07310	3.92	3.86	1.73	0.61	-0.06	-0.12	0.00
*K ₂ O	GBW07302	5.18	5.20	2.51	0.66	0.02	-0.02	0.06
	GBW07306	2.45	2.44	3.98	0.68	-0.01	-0.05	0.03
	GBW07307	3.54	3.54	2.03	0.63	-0.00	-0.04	0.03
	GBW07309	2.03	1.99	2.10	0.64	-0.04	-0.06	-0.01
	GBW07310	0.13	0.13	1.18	0.50	0.00	-0.00	0.01
	GBW07312	2.85	2.91	3.18	0.67	0.06	0.01	0.10
*MgO	GBW07301	4.03	4.14	3.58	0.67	0.11	0.02	0.20
	GBW07305	0.99	0.98	1.63	0.60	-0.01	-0.03	0.01
	GBW07306	3.04	3.00	3.53	0.72	-0.04	-0.11	0.03
	GBW07309	2.37	2.39	2.03	0.63	0.02	-0.04	0.08
	GBW07310	0.12	0.12	1.37	0.56	0.00	-0.00	0.01
	GBW07312	0.43	0.47	1.49	0.58	0.04	0.01	0.06
*Na ₂ O	GBW07301	3.50	3.48	3.45	0.67	-0.02	-0.11	0.08
	GBW07302	3.02	3.03	2.91	0.67	0.01	-0.06	0.07
	GBW07304	0.30	0.30	2.05	0.64	0.00	-0.02	0.02
	GBW07306	2.26	2.30	1.52	0.58	0.04	-0.00	0.08
	GBW07307	1.21	1.21	2.80	0.66	0.00	-0.03	0.03
	GBW07308	0.49	0.47	3.15	0.67	-0.02	-0.05	0.01

表 3 (续)

单位为 $\mu\text{g/g}$

成分	标准物质 编号	\bar{x}	μ	γ	A	δ	$\delta - A_{SR}$	$\delta + A_{SR}$
*SiO ₂	GBW07301	58.9	58.4	2.75	0.66	-0.46	-1.03	0.12
	GBW07307	65.4	64.7	3.04	0.67	-0.67	-1.24	-0.11
	GBW07310	89.6	88.9	3.99	0.68	-0.75	-1.65	0.15
	GBW07312	77.0	77.3	0.88	0.66	0.24	-0.30	0.78
Ce	GBW07401	70.8	70.0	1.50	0.58	-0.83	-2.05	0.39
	GBW07402	398	402	2.02	0.63	3.78	-5.42	12.98
	GBW07403	40.2	39.0	1.24	0.52	-1.21	-2.08	-0.33
	GBW07404	137	136	4.30	0.68	-1.00	-6.48	4.48
	GBW07407	98.3	98.0	1.56	0.59	-0.33	-2.70	2.05
Cr	GBW07301	192	194.	1.34	0.55	2.30	-1.83	6.44
	GBW07302	12.0	12.0	1.33	0.55	0.04	-0.60	0.67
	GBW07305	70.4	70.0	1.42	0.57	-0.40	-1.77	0.97
	GBW07308	7.61	7.6	1.00	0.40	-0.01	-0.22	0.20
	GBW07310	140	136.	2.41	0.65	-4.43	-8.69	-0.17
	GBW07311	39.7	40.0	1.98	0.63	0.31	-1.81	2.44
Ga	GBW07401	19.0	19.3	1.36	0.55	0.27	0.01	0.54
	GBW07402	12.3	12.0	2.49	0.65	-0.32	-0.85	0.22
	GBW07406	30.0	30.0	1.32	0.54	0.00	-0.53	0.54
	GBW07407	38.9	39.0	4.23	0.68	0.13	-1.26	1.52
La	GBW07302	90.2	90.0	1.23	0.55	-0.17	-2.43	2.09
	GBW07307	45.1	45.0	1.12	0.51	-0.11	-0.99	0.76
	GBW07310	13.0	13.0	1.03	0.45	-0.04	-0.30	0.23
	GBW07311	30.1	30.0	2.09	0.68	-0.10	-1.50	1.30
Mn	GBW07302	249	240	2.66	0.66	-8.73	-19.11	1.64
	GBW07304	829	825	1.24	0.52	-4.29	-12.57	3.99
	GBW07309	618	620	1.74	0.61	2.08	-7.23	11.39
	GBW07311	2481	2490.	1.45	0.57	9.25	-17.12	35.62
	GBW07312	1419	1400	1.95	0.63	-19.29	-52.83	14.24
Nb	GBW07301	35.0	35.0	1.39	0.56	0.01	-0.74	0.77
	GBW07302	93.4	95.0	6.43	0.69	1.57	-0.26	3.40
	GBW07303	15.9	16.0	1.76	0.61	0.13	-0.23	0.49
	GBW07306	11.6	12.0	1.20	0.51	0.38	0.15	0.60
	GBW07310	6.50	6.80	3.29	0.67	0.30	-0.32	0.91
	GBW07311	26.2	25.0	2.81	0.66	-1.21	-2.27	-0.16

表 3（续）单位为 μg/g

成分	标准物质 编号	\bar{x}	μ	γ	A	δ	$\delta - A_{SR}$	$\delta + A_{SR}$
P	GBW07301	1465	1490	2.10	0.64	24.59	5.39	43.78
	GBW07302	191	200	2.93	0.67	8.93	1.47	16.39
	GBW07304	465	470	3.57	0.67	4.55	-10.54	19.64
	GBW07305	632	630	2.06	0.64	-2.21	-11.00	6.58
	GBW07306	996	1020	3.38	0.67	23.79	8.95	38.63
Pb	GBW07303	40.9	40.0	2.74	0.71	-0.93	-2.69	0.82
	GBW07305	114	112	1.12	0.47	-2.26	-4.03	-0.49
	GBW07307	351	350	1.71	0.61	-0.80	-5.04	3.43
	GBW07308	21.6	21	1.64	0.60	-0.55	-1.42	0.31
	GBW07311	638	636	1.10	0.47	-2.31	-9.53	4.91
	GBW07312	288	285	2.07	0.68	-3.12	-8.23	1.99
Rb	GBW07301	117	116	1.89	0.63	-1.33	-3.00	0.35
	GBW07302	470	470	3.93	0.68	0.25	-3.29	3.79
	GBW07307	148	147	2.45	0.65	-0.87	-2.07	0.33
	GBW07309	80	80	1.43	0.57	-0.41	-1.01	0.19
	GBW07310	10.2	9.2	2.33	0.65	-0.97	-1.89	-0.05
	GBW07312	269	270	1.55	0.59	1.40	-0.73	3.53
Sc	GBW07402	10.8	10.7	1.44	0.57	-0.07	-0.44	0.31
	GBW07403	5.2	5.0	1.62	0.60	-0.20	-0.47	0.08
	GBW07404	20.4	20.0	2.85	0.66	-0.43	-1.43	0.57
	GBW07407	29.3	28.0	1.69	0.61	-1.30	-2.37	-0.22
Sr	GBW07301	513	525	15.89	0.69	11.85	-1.50	25.19
	GBW07303	90	90	1.53	0.59	0.25	-1.16	1.66
	GBW07306	266	266	1.11	0.47	0.06	-2.16	2.28
	GBW07308	52.1	52.0	1.43	0.57	-0.13	-1.09	0.84
	GBW07309	163	166	2.97	0.67	2.68	0.22	5.15
	GBW07310	26.1	25.0	1.96	0.63	-1.14	-2.05	-0.24
Th	GBW07301	28.5	28.0	1.20	0.51	-0.45	-1.04	0.14
	GBW07302	71.2	70.0	1.83	0.62	-1.20	-3.24	0.85
	GBW07305	15.2	15.2	1.19	0.50	-0.03	-0.47	0.42
	GBW07306	9.2	9.0	1.42	0.57	-0.20	-0.61	0.21
	GBW07310	5.1	5.0	1.00	0.40	-0.13	-0.34	0.08
Ti	GBW07301	5860	5870	1.73	0.65	9.29	-20.62	39.19
	GBW07303	6336	6360	2.33	0.69	24.29	-5.26	53.83
	GBW07306	4641	4640	1.25	0.56	-1.19	-22.10	19.72
	GBW07308	3661	3640	1.14	0.56	-20.78	-41.71	0.15
	GBW07310	1290	1270	3.03	0.71	-20.52	-69.08	28.03
	GBW07311	2112	2100	4.38	0.73	-11.95	-81.69	57.78

表 3（续）单位为 μg/g

成分	标准物质 编号	\bar{y}	μ	γ	A	δ	$\delta - A s_R$	$\delta + A s_R$
V	GBW07302	16.9	16.5	2.16	0.64	-0.42	-1.26	0.43
	GBW07306	142	142	1.35	0.55	0.50	-1.26	2.26
	GBW07308	26.7	26.0	1.44	0.57	-0.65	-1.58	0.27
	GBW07311	46.0	47.0	1.43	0.57	1.01	-0.15	2.17
Y	GBW07302	67.2	67.0	2.74	0.66	-0.21	-1.26	0.83
	GBW07304	26.2	26.0	2.61	0.66	-0.24	-0.81	0.34
	GBW07310	14.1	14.0	1.42	0.61	-0.05	-0.41	0.31
	GBW07311	44.2	43.0	1.68	0.61	-1.15	-2.13	-0.16
Zn	GBW07304	101	101	1.61	0.60	0.18	-2.15	2.51
	GBW07305	246	243	1.44	0.57	-3.11	-7.93	1.70
	GBW07308	43.6	43.0	1.34	0.55	-0.63	-1.31	0.06
	GBW07311	367	373	2.10	0.64	6.27	1.82	10.72
	GBW07312	503	498	1.05	0.47	-4.59	-11.34	2.17
Zr	GBW07301	308	310	2.84	0.66	1.98	-2.40	6.36
	GBW07303	221	220	1.65	0.60	-0.61	-1.90	0.69
	GBW07308	487	490	12.52	0.69	3.25	-4.40	10.90
	GBW07309	367	370	2.13	0.64	2.64	-3.60	8.88
	GBW07310	75.2	70.0	4.36	0.68	-5.24	-8.37	-2.10
	GBW07311	154	153	1.69	0.65	-1.32	-2.11	-0.53
<p>注1：带“*”成分的单位为%，其它成分的单位为μg/g；</p> <p>注2：表中 \bar{y}—测定平均值，μ—标准物质推荐值，$\gamma = s_R / s_r$，s_R—再现性标准差，s_r—重复性标准差，</p> <p>$A = 1.96 \sqrt{\frac{n(r^2 - 1) + 1}{r^2 p n}}$，$\delta$—测量方法的偏倚，$\delta - A s_R$，$\delta + A s_R$，置信区间。</p>								

10 质量保证和控制

10.1 控制方法

每批试料分析，应同时采用空白试验、重复样分析、标准物质验证等方法进行质量保证和控制。

10.2 控制样品的数量

每批试料分析，按试样总数随机抽取5%的试样进行重复性密码分析。

10.3 控制指标

10.3.1 试样重复分析结果与基本分析结果的相对偏差（RD）按下式计算，RD%应≤±50%。

RD% = (基本分析结果 - 重复分析结果) / [1/2 × (基本分析结果 + 重复分析结果)] × 100

10.3.2 准确度和精密度通过标准物质验证试验控制，标准物质中某组分的分析结果按 DZ/T 0130.4 控制限要求计算。

10.4 注意事项

10.4.1 测量时只能拿试料片边缘，以避免试料片的测量面受到污染。

10.4.2 若分析元素含量过高，超过仪器计数率线性范围，产生漏计数时，应优先选用次灵敏性，对于分析谱线少的元素（比如硅），应使用衰减器。

10.4.3 在测量未知样品前，应对 PHA 进行调节。PC 探测器可选用 Al 作为调节元素，SC 探测器可选 Cu 作为调节元素。

10.5 对验证试验不合格的处理

当过程失控，应查找原因，纠正错误后，重新进行校核。

附 录 A
(资料性附录)
仪器测量参考条件

X射线荧光光谱仪测量各分析元素的参考工作条件见表A.1。

表A.1 X 射线荧光光谱仪测量参考条件

元素	分析线	分析 晶体	2θ 角（度）		测量时间（S）		探测器	PHA	衰减器	干扰谱线
			谱峰	背景	谱峰	背景				
Al	K _α	PET	144.65	140.00	20	10	PC	7—35	1	
Ca	K _α	LiF200	113.11	115.50	20	10	PC	10—35	1	
Fe	K _α	LiF200	57.53	55.00	20	10	SC	10—35	1	
K	K _α	PET	50.52	53.00	20	10	PC	10—35	1	
Mg	K _α	TAP	45.17	44.90	40	20	PC	7—35	1	CaK _{β1}
Na	K _α	TAP	55.06	58.50	40	20	PC	7—35	1	ZnL _{β1}
Si	K _α	RX-4	144.52	140.00	20	10	PC	10—35	1/3	
Ce	L _{α1}	LiF220	111.74	110.00	100	40	PC	10—35	1	
Cr	K _α	LiF200	69.38	68.10	40	20	SC	7—35	1	VK _{β1}
Ga	K _α	LiF200	38.93	39.40	100	40	SC	7—35	1	
La	L _{α1}	LiF220	138.90	142.00	100	40	SC	10—35	1	
Mn	K _α	LiF220	63.01	64.50	40	20	SC	7—35	1	CrK _{β1}
Nb	K _α	LiF200	21.32	20.82	40	20	SC	7—35	1	YK _{β1}
P	K _α	GE	141.00	144.00	40	20	PC	10—35	1	
Pb	L _{β1}	LiF200	28.25	28.70	40	20	SC	7—35	1	SnK _{α2}
Rb	K _α	LiF200	26.56	28.70	20	10	SC	7—35	1	VL _{α2}
Sc	K _α	LiF200	97.75	97.00	100	40	SC	10—35	1	CaK _{β1}
Sr	K _α	LiF200	25.14	28.82	20	10	SC	7—35	1	
Ba	L _α	LiF200	87.20	88.50	20	10	PC	10-35	1	TiK _{β1}
Th	L _{α1}	LiF200	27.48	29.70	100	40	SC	10—35	1	BiL _{β1}
Ti	K _α	LiF200	86.19	88.50	40	20	PC	10—35	1	
V	K _α	LiF200	76.95	78.00	40	20	SC	10—35	1	TiK _{β1}
Y	K _α	LiF200	23.76	23.16	40	20	SC	7—35	1	RbK _{β1}
Zn	K _α	LiF200	41.76	40.76	20	10	SC	7—35	1	
Zr	K _α	LiF200	32.09	23.20	20	10	SC	7—35	1	SrK _{β1}
Rh	K _{αC}	LiF200	18.45	-	10	-	SC	7—35	1	
注：表中所列分析元素测量条件可供不同仪器选择条件时参考。										