

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	2
3 原理	2
4 试剂	2
5 仪器及材料	4
6 试样	4
7 分析步骤	4
7.1 试料	4
7.2 空白试验	4
7.3 验证试验	4
7.4 试料分解	4
7.5 测定	4
7.5.1 设置工作条件	4
7.5.2 校准曲线绘制	4
7.5.3 试料测定	4
8 结果计算	5
9 精密度和正确度	5
10 质量保证和控制	10
10.1 控制方法	10
10.2 控制样品的数量	10
10.3 控制指标	10
10.4 对验证试验不合格的处理	10
附录 A (资料性附录) 标准储备溶液配制	11
附录 B (资料性附录) 仪器参考工作条件	15
附录 C (资料性附录) 干扰校正	16

前 言

本部分按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分:标准的结构和编写》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分:试验方法标准》给出的规则起草。

DZ/T 0279—2016《区域地球化学样品分析方法》分为34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:钨量测定 电感耦合等离子体质谱法;
- 第8部分:铈量测定 电感耦合等离子体质谱法;
- 第9部分:铈量测定 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 0279—2016 的第 2 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:方金东、唐兴敏、王锬、李策、张勤。

区域地球化学样品分析方法

第2部分：氧化钙等27个分量测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

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 0279—2016 的本部分规定了四酸分解、电感耦合等离子体原子发射光谱法测定区域地球化学样品中的氧化钙(CaO)、三氧化二铁(Fe_2O_3)、氧化钾(K_2O)、氧化镁(MgO)、氧化钠(Na_2O)、钡(Ba)、铍(Be)、铈(Ce)、钴(Co)、铬(Cr)、铜(Cu)、镓(Ga)、镧(La)、锂(Li)、锰(Mn)、钼(Mo)、铌(Nb)、镍(Ni)、磷(P)、铅(Pb)、铷(Rb)、钪(Sc)、锶(Sr)、钍(Th)、钛(Ti)、钒(V)和锌(Zn)27个分量。

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氧化钙、三氧化二铁、氧化钾、氧化镁、氧化钠、钡、铍、铈、钴、铬、铜、镓、镧、锂、锰、钼、铌、镍、磷、铅、铷、钪、锶、钍、钛、钒和锌27个分量的测定。

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
CaO	0.003%	0.01%~35%	Mn	0.02 $\mu\text{g/g}$	0.07 $\mu\text{g/g}$ ~3 000 $\mu\text{g/g}$
TFe_2O_3	0.0009%	0.003%~20%	Mo	0.1 $\mu\text{g/g}$	0.3 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$
K_2O	0.001%	0.003%~10%	Nb	0.3 $\mu\text{g/g}$	1 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$
MgO	0.004%	0.01%~10%	Ni	0.2 $\mu\text{g/g}$	0.7 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$
Na_2O	0.0003%	0.001%~10%	P	3 $\mu\text{g/g}$	10 $\mu\text{g/g}$ ~4 500 $\mu\text{g/g}$
Ba	0.6 $\mu\text{g/g}$	2 $\mu\text{g/g}$ ~5 000 $\mu\text{g/g}$	Pb	0.7 $\mu\text{g/g}$	2 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$
Be	0.007 $\mu\text{g/g}$	0.02 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$	Rb	9 $\mu\text{g/g}$	30 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$
Ce	0.6 $\mu\text{g/g}$	2 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$	Sc	0.1 $\mu\text{g/g}$	0.3 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$
Co	0.2 $\mu\text{g/g}$	0.7 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$	Sr	0.7 $\mu\text{g/g}$	2 $\mu\text{g/g}$ ~2 000 $\mu\text{g/g}$
Cr	0.2 $\mu\text{g/g}$	0.7 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$	Th	2 $\mu\text{g/g}$	7 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$
Cu	0.5 $\mu\text{g/g}$	2 $\mu\text{g/g}$ ~5 000 $\mu\text{g/g}$	Ti	2 $\mu\text{g/g}$	7 $\mu\text{g/g}$ ~50 000 $\mu\text{g/g}$
Ga	2 $\mu\text{g/g}$	7 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$	V	0.3 $\mu\text{g/g}$	1 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$
La	0.2 $\mu\text{g/g}$	0.7 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$	Zn	0.03 $\mu\text{g/g}$	0.1 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$
Li	0.06 $\mu\text{g/g}$	0.2 $\mu\text{g/g}$ ~1 000 $\mu\text{g/g}$			

2 规范性引用文件

下列文件对于本部分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部分。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本部分。

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

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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(1:50 000和1:200 000)样品化学成分分析

3 原理

试料经硝酸、盐酸、氢氟酸、高氯酸分解,赶尽高氯酸,用盐酸(1+1)溶解后,移至10 mL塑料比色管中,定容。在规定的波长处,用电感耦合等离子体原子发射光谱仪测量试料溶液中待测成分的特征光谱强度,并校正基体的影响,计算试样中待测成分的量。

4 试剂

- 4.1 盐酸: $\rho_{\text{HCl}}=1.19\text{ g/mL}$,优级纯。
- 4.2 硝酸: $\rho_{\text{HNO}_3}=1.42\text{ g/mL}$,优级纯。
- 4.3 硫酸: $\rho_{\text{H}_2\text{SO}_4}=1.84\text{ g/mL}$,优级纯。危险——稀释时操作不当易引起烧伤!
- 4.4 高氯酸: $\rho_{\text{HClO}_4}=1.67\text{ g/mL}$,优级纯。危险——高氯酸是强氧化性物质!
- 4.5 氢氟酸: $\rho_{\text{HF}}=1.13\text{ g/mL}$,优级纯。危险——氢氟酸有毒且有腐蚀性,防止皮肤接触!
- 4.6 过氧化氢: $w_{\text{H}_2\text{O}_2}=30\%$,优级纯。危险——过氧化氢有腐蚀性,防止皮肤接触!
- 4.7 焦硫酸钾,优级纯。
- 4.8 氟化钠,优级纯。
- 4.9 碳酸钠,优级纯。
- 4.10 硼酸,优级纯。
- 4.11 氢氧化钠溶液: $\rho_{\text{NaOH}}=0.4\text{ g/L}$ 。
- 4.12 盐酸(1+1)。
- 4.13 盐酸(1+9)。
- 4.14 硝酸(1+1)。
- 4.15 硫酸(1+1)。
- 4.16 酒石酸溶液: $\rho_{\text{HOOC}(\text{CHOH})_2\text{COOH}}=40\text{ g/L}$ 。
- 4.17 单元素标准储备溶液:具体配制方法参见附录A,或直接购买市售有证的单元素标准溶液。
- 4.18 混合标准工作溶液:直接分取单元素标准储备溶液(参见附录A.1~A.27)配制6个混合标准工作溶液系列,介质为10%盐酸溶液,见表2。

表2 标准工作溶液

序号	成分	浓度/($\mu\text{g/mL}$)
4.20.1	$\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{MgO}$	500
4.20.2	$\text{Cu}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Be}, \text{Ni}, \text{Cr}$	10.0
	Mn	20.0
	Co, Rb	5.0
	Li	2.5
4.20.3	Ti	100
	V	5.0
	P	20.0
4.20.4	Nb	2.5
	Ga	10.0
	Mo, Th	5.0
4.20.5	La, Sc	2.0
	Ce	4.0
4.20.6	Sr, Ba	10.0

4.19 校准溶液系列

直接分取混合标准工作溶液(4.18)配制5个校准溶液系列,介质为10%盐酸溶液,见表3。

表3 校准溶液系列

单位为微克每毫升

成分	校准溶液0	校准溶液1	校准溶液2	校准溶液3	校准溶液4
$\text{K}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{O}, \text{Fe}_2\text{O}_3, \text{CaO}, \text{MgO}$	0.0	10.0	50.0	250	500
$\text{Cu}, \text{Pb}, \text{Zn}, \text{Be}, \text{Ni}, \text{Cr}$	0.0	0.20	1.00	5.00	10.0
Mn	0.0	0.40	2.00	10.0	20.0
Co, Rb	0.0	0.10	0.50	2.50	5.0
Li	0.0	0.05	0.25	1.25	2.5
Ti	0.0	2.00	10.0	50.0	100
V	0.0	0.10	0.50	2.50	5.0
P	0.0	0.40	2.00	10.0	20.0
Nb	0.0	0.05	0.25	1.25	2.5
Ga	0.0	0.20	1.00	5.00	10.0
Mo, Th	0.0	0.10	0.50	2.50	5.0
La, Sc	0.0	0.04	0.20	1.00	2.0
Ce	0.0	0.08	0.40	2.00	4.0
Sr, Ba	0.0	0.20	1.00	5.00	10.0

注:校准溶液应在测定前配制,保存期限为一周。

5 仪器及材料

- 5.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪。
- 5.2 氩气:高纯级,纯度大于或等于 99.99%。
- 5.3 分析天平:感量 0.1 mg。

6 试样

- 6.1 试样粒径应小于 74 μm 。
- 6.2 试样在 105 $^{\circ}\text{C}$ 条件下干燥 2 h,装入磨口玻璃瓶中备用。

7 分析步骤

7.1 试料

称取 0.1 g 试样(6.2),精确至 0.1 mg。

7.2 空白试验

随同试料进行双份空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。

7.3 验证试验

随同试料同时分析相同类型、含量相近的国家标准物质。

7.4 试料分解

将试料(7.1)置于聚四氟乙烯坩埚中,用少量水润湿,加入 2 mL 盐酸(4.1)、2 mL 硝酸(4.2),盖上坩埚盖后,置于控温电热板上 110 $^{\circ}\text{C}$ 加热 1 h,取下坩埚盖,加入 1 mL 氢氟酸(4.5)及 1 mL 高氯酸(4.4),盖上坩埚盖,110 $^{\circ}\text{C}$ 加热 2 h 后升温至 130 $^{\circ}\text{C}$,加热 2 h,取下坩埚盖,升温至 250 $^{\circ}\text{C}$,待高氯酸烟冒尽。取下,冷却,加入 2 mL 盐酸(4.12)溶解盐类,移至 10 mL 塑料比色管中,用水稀释至刻度,摇匀,待测。

7.5 测定

7.5.1 设置工作条件

按照仪器操作说明书规定条件启动仪器,仪器点火后至少稳定 30 min,进行工作条件的最佳化调整。本方法所采用的分析仪器操作条件参见附录 B,待测元素波长参见附录 C.2。

7.5.2 校准曲线绘制

采用多点校准溶液进行校准曲线的绘制。校准溶液 0 为不含待测成分的盐酸溶液;校准溶液的元素组合及其浓度见表 4。按 7.5.1 步骤测定校准溶液 0 至校准溶液 4(4.19),由计算机软件自动绘制校准曲线并储存。

7.5.3 试料测定

按测定条件进行空白试验溶液(7.2)、标准物质溶液(7.3)和试料溶液(7.4)的测定,由各待测成分的

光谱强度经仪器计算机按附录 C.1 进行基体校正后,计算试样中各成分的质量分数。

8 结果计算

试样中待测成分的质量分数以 w_i 计,按公式(1)计算:

$$w_i = (\rho_i - \rho_0) V_2 \times \frac{V}{V_1} \times \frac{1}{m} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

w_i ——试样中待测成分 i 的质量分数,单位为微克每克($\mu\text{g/g}$);

ρ_i ——从校准曲线上查得试样溶液中经基体干扰校正后待测成分 i 的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

ρ_0 ——从校准曲线上查得空白试验溶液中待测成分 i 的质量浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V_2 ——测定溶液的总体积,单位为毫升(mL);

V ——试样制备溶液的总体积,单位为毫升(mL);

V_1 ——分取试样制备溶液的体积,单位为毫升(mL);

m ——试样量,单位为克(g)。

计算结果表示为:计算结果表示为:0. $\times\times$ 、 $\times$. $\times\times$ 、 $\times\times$. $\times$ 、 $\times\times\times$ 。

9 精密度和正确度

按照 GB/T 6379.2—2004,选择不同质量分数范围的标准物质 4 个~5 个,由 8 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 4,分析方法正确度见表 5。

表 4 分析方法精密度

成分	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
CaO ^a	0.22~7.54	$r=0.0419m+0.06$	$R=0.0514m+0.07$
TFe ₂ O ₃ ^a	1.90~7.34	$r=0.0220m+0.081$	$R=0.0353m+0.080$
K ₂ O ^a	0.12~5.17	$r=0.0287m+0.031$	$R=0.0552m+0.031$
MgO ^a	0.12~4.15	$r=0.0220m+0.081$	$R=0.0353m+0.080$
Na ₂ O ^a	0.30~3.48	$r=0.0419m+0.058$	$R=0.0514m+0.073$
Ba	3.00~948	$r=0.0277m+5.4$	$R=0.0432m+5.8$
Be	0.86~25.0	$r=0.0554m+0.15$	$R=0.2849m-0.58$
Ce	39.0~392	$r=0.0899m-1.6$	$R=0.172m-1.0$
Co	2.50~24.5	$r=0.0519m+0.33$	$R=0.0754m+0.33$
Cr	32.0~374	$r=0.0478m+1.79$	$R=0.112m+3.57$
Cu	4.00~1222	$r=0.0259m+3.03$	$R=0.0954m-1.42$
Ga	11.9~40.7	$r=0.0651m+0.22$	$R=0.157m-0.58$
La	13.2~89.0	$r=0.0551m+0.35$	$R=0.0803m+1.3$

表4 分析方法精密度(续)

成分	水平范围 m	重复性限 r	再现性限 R
Li	13.0~100.5	$r=0.045\ 9m+0.94$	$R=0.049\ 9m+1.6$
Mn	244~2463	$r=0.030\ 3m+3.6$	$R=0.035\ 8m+22.5$
Mo	0.54~92.50	$r=0.052\ 5m+0.18$	$R=0.062\ 2m+0.17$
Nb	6.65~95.40	$r=0.022\ 8m+1.4$	$R=0.024\ 7m+1.93$
Ni	2.66~78.20	$r=0.052\ 2m+0.48$	$R=0.057\ 9m+0.60$
P	200~1495	$r=0.040\ 6m-4.0$	$R=0.031\ 2m+18.0$
Pb	21.7~630.0	$r=0.070\ 0m-0.15$	$R=0.064\ 9m+2.5$
Rb	9.30~465	$r=0.034\ 3m+5.0$	$R=0.058\ 2m+8.6$
Sc	4.90~27.5	$r=0.091\ 1m+0.36$	$R=0.104m+0.51$
Sr	25.3~521	$r=0.034\ 3m+2.0$	$R=0.111m-0.04$
Th	5.10~70.3	$r=0.064\ 5m+0.74$	$R=0.061\ 7m+0.91$
Ti	1262~6337	$r=0.027\ 5m+61.6$	$R=0.032\ 4m+82.7$
V	16.3~143	$r=0.063\ 8m+0.93$	$R=0.081\ 4m+1.1$
Zn	43.5~497	$r=0.083\ 6m-2.2$	$R=0.077\ 7m+0.68$
* 成分的数值以%表示,其他成分的单位为 $\mu\text{g/g}$ 。			

表5 分析方法正确度

成分	标准物质编号	$\bar{y}$	μ	γ	A	δ	$\delta - A_{SR}$	$\delta + A_{SR}$
CaO ^a	GBW 07303	0.22	0.22	1.35	0.55	0.001	-0.006	0.008
	GBW 07304	7.54	7.54	1.00	0.40	0.001	-0.056	0.059
	GBW 07306	3.82	3.87	1.05	0.44	0.051	0.020	0.082
	GBW 07307	1.66	1.67	1.55	0.59	0.005	-0.040	0.050
Fe ₂ O ₃ ^a	GBW 07301	7.34	7.35	1.01	0.41	0.006	-0.015	0.026
	GBW 07302	1.90	1.90	1.46	0.57	0.001	-0.027	0.030
	GBW 07305	5.83	5.84	1.00	0.40	0.007	-0.031	0.045
	GBW 07310	3.86	3.86	1.00	0.43	0.002	-0.043	0.046
K ₂ O ^a	GBW 07302	5.17	5.20	1.85	0.62	0.031	-0.034	0.096
	GBW 07306	2.44	2.43	1.25	0.52	-0.007	-0.039	0.025
	GBW 07307	3.55	3.54	1.84	0.62	-0.008	-0.064	0.048
	GBW 07310	0.12	0.13	1.93	0.63	0.002	-0.004	0.007
MgO ^a	GBW 07301	4.15	4.14	1.33	0.55	-0.011	-0.055	0.033
	GBW 07305	0.98	0.98	1.13	0.48	0.003	-0.019	0.026
	GBW 07309	2.35	2.39	1.19	0.50	0.036	0.009	0.064
	GBW 07310	0.12	0.12	1.00	0.40	-0.002	-0.012	0.009

表5 分析方法正确度(续)

成分	标准物质编号	$\bar{y}$	μ	γ	A	δ	$\delta - A_{SR}$	$\delta + A_{SR}$
Na ₂ O ^a	GBW 07301	3.48	3.48	1.03	0.42	0.001	-0.029	0.031
	GBW 07304	0.30	0.30	1.05	0.44	0.001	-0.010	0.011
	GBW 07306	2.30	2.30	1.75	0.61	-0.000	-0.060	0.060
	GBW 07309	1.43	1.44	1.02	0.42	0.008	-0.011	0.027
Ba	GBW 07301	948	950	1.49	0.58	1.63	-7.31	10.56
	GBW 07302	184	185	1.37	0.60	1.21	-1.47	3.90
	GBW 07304	466	470	1.39	0.56	3.62	-2.97	10.21
	GBW 07310	42	42	1.00	0.40	-0.39	-1.04	0.26
Be	GBW 07301	3.0	3.0	1.00	0.40	-0.03	-0.08	0.01
	GBW 07302	17.1	17.1	1.93	0.63	-0.04	-0.58	0.50
	GBW 07310	0.86	0.90	1.59	0.59	0.04	-0.02	0.09
	GBW 07311	25	26	5.46	0.69	1.04	-0.85	2.93
Ce	GBW 07402	392	402	1.91	0.67	9.84	-5.86	25.54
	GBW 07403	38.9	39	1.62	0.64	0.06	-1.18	1.30
	GBW 07404	141	136	4.41	0.73	-5.23	-11.95	1.50
	GBW 07407	99.6	98	1.41	0.60	-1.58	-4.60	1.44
Co	GBW 07302	2.5	2.6	1.05	0.47	0.06	-0.03	0.16
	GBW 07303	11.7	11.7	1.00	0.40	0.01	-0.15	0.18
	GBW 07306	24.5	24.4	1.39	0.56	-0.13	-0.57	0.31
	GBW 07311	8.5	8.5	2.03	0.63	0.05	-0.16	0.27
Cr	GBW 07401	62	62	1.58	0.59	0.25	-1.31	1.80
	GBW 07402	48	47	2.86	0.66	-1.16	-3.96	1.65
	GBW 07403	32	32	2.15	0.64	-0.29	-1.93	1.35
	GBW 07404	374	370	2.32	0.65	-3.53	-14.03	6.96
Cu	GBW 07301	23	22	3.14	0.72	-0.59	-2.23	1.05
	GBW 07306	384	383	1.34	0.59	-1.24	-6.01	3.53
	GBW 07308	4.1	4.0	1.01	0.44	0.03	-0.09	0.14
	GBW 07311	79	79	1.16	0.53	0.09	-1.27	1.44
	GBW 07312	1222	1230	3.56	0.72	8.24	-22.14	38.63
Ga	GBW 07401	19.3	19.3	1.55	0.63	-0.04	-0.42	0.33
	GBW 07402	11.9	12	1.78	0.66	0.10	-0.49	0.68
	GBW 07406	30.6	30	1.30	0.58	-0.56	-1.05	-0.07
	GBW 07407	40.7	39	2.24	0.69	-1.71	-3.47	0.05

表5 分析方法正确度(续)

成分	标准物质编号	$\bar{y}$	μ	γ	A	δ	$\delta - A_{SR}$	$\delta + A_{SR}$
La	GBW 07302	89.0	90	1.54	0.63	0.99	-0.75	2.73
	GBW 07307	43.7	45	1.99	0.68	1.29	-0.24	2.83
	GBW 07310	13.2	13	1.87	0.67	-0.17	-0.54	0.21
	GBW 07311	29.4	30	1.75	0.66	0.59	-0.19	1.37
Li	GBW 07301	29.8	29.6	1.12	0.48	-0.22	-0.79	0.35
	GBW 07302	101	101	1.17	0.50	0.48	-0.68	-1.63
	GBW 07304	51.2	51	1.42	0.57	-0.23	-1.05	0.60
	GBW 07308	13.13	13.2	1.66	0.60	0.07	-0.36	0.49
Mn	GBW 07302	244	240	1.36	0.56	-4.32	-8.13	-0.52
	GBW 07305	1178	1160	2.15	0.64	-18.45	-35.98	-0.93
	GBW 07309	615	620	2.41	0.65	4.97	-6.64	16.58
	GBW 07311	2463	2490	1.31	0.54	26.54	6.44	46.63
Mo	GBW 07302	2.1	2	1.23	0.60	-0.06	-0.14	0.02
	GBW 07303	92.5	92	1.18	0.58	-0.50	-1.71	0.71
	GBW 07308	0.54	0.54	1.00	0.46	-0.00	-0.02	0.01
	GBW 07312	8.38	8.4	1.02	0.48	0.02	-0.10	0.15
Nb	GBW 07301	35.2	35	1.50	0.67	-0.19	-0.91	0.52
	GBW 07302	95.4	95	1.19	0.58	-0.40	-1.27	0.47
	GBW 07303	15.9	16	1.07	0.51	0.08	-0.33	0.49
	GBW 07310	6.65	6.8	1.54	0.68	0.15	-0.34	0.64
Ni	GBW 07303	25.8	26	1.22	0.51	0.19	-0.24	0.61
	GBW 07306	78.2	78	1.12	0.47	-0.22	-1.04	0.60
	GBW 07307	53.4	53	1.12	0.47	-0.44	-1.11	0.23
	GBW 07308	2.66	2.7	1.07	0.45	0.04	-0.04	0.12
P	GBW 07301	1495	1490	1.14	0.48	-4.92	-15.57	5.74
	GBW 07302	200	200	2.08	0.64	0.54	-3.22	4.30
	GBW 07305	632	630	4.81	0.68	-2.23	-14.46	10.00
	GBW 07306	1020	1020	1.00	0.46	-0.17	-7.87	7.54
Pb	GBW 07303	40.9	40	1.65	0.60	-0.90	-2.04	0.23
	GBW 07308	21.7	21	2.99	0.67	-0.71	-1.99	0.57
	GBW 07311	630	636	1.00	0.40	6.16	-0.17	12.49
	GBW 07312	283	285	1.00	0.40	2.12	-0.43	4.67

表5 分析方法正确度(续)

成分	标准物质编号	$\bar{y}$	μ	γ	A	δ	$\delta - A_{SR}$	$\delta + A_{SR}$
Rb	GBW 07302	465	470	1.71	0.70	5.37	-2.67	13.41
	GBW 07307	144	147	1.60	0.69	2.89	-4.44	10.23
	GBW 07309	78.6	80	2.41	0.75	1.45	-1.26	4.16
	GBW 07310	9.31	9.2	1.23	0.60	-0.11	-0.64	0.43
Sc	GBW 07402	10.53	10.7	1.35	0.59	0.17	-0.18	0.51
	GBW 07403	4.9	5	1.31	0.58	0.14	0.02	0.27
	GBW 07404	20.2	20	1.07	0.48	-0.24	-0.87	0.40
	GBW 07407	27.5	28	1.27	0.57	0.45	-0.07	0.98
Sr	GBW 07301	521	525	3.32	0.67	4.32	-10.21	18.86
	GBW 07303	91.3	90	2.76	0.66	-1.26	-4.66	2.14
	GBW 07306	265	266	1.48	0.58	0.88	-3.43	5.19
	GBW 07310	25.3	25	2.61	0.66	-0.33	-1.08	0.42
Th	GBW 07301	28.5	28	1.00	0.46	-0.53	-1.02	-0.04
	GBW 07302	70.3	70	1.00	0.46	-0.29	-1.14	0.55
	GBW 07306	9.1	9	1.18	0.58	-0.09	-0.34	0.16
	GBW 07310	5.1	5	1.15	0.57	-0.08	-0.33	0.17
Ti	GBW 07303	6337	6360	1.25	0.52	22.67	-24.74	70.08
	GBW 07306	4620	4640	1.19	0.50	19.71	-31.06	70.48
	GBW 07310	1262	1270	1.28	0.53	7.46	-13.81	28.72
	GBW 07311	2102	2100	1.31	0.54	-1.83	-29.38	25.71
V	GBW 07302	16.3	16.5	1.00	0.40	0.17	-0.16	0.50
	GBW 07306	143	142	1.07	0.45	-1.40	-3.18	0.39
	GBW 07308	26.6	26.0	1.13	0.48	-0.57	-1.03	-0.10
	GBW 07310	108	107	1.67	0.60	-1.06	-3.65	1.53
Zn	GBW 07304	100.7	101	2.20	0.64	0.29	-1.72	2.30
	GBW 07305	244	243	1.00	0.40	-0.62	-3.10	1.87
	GBW 07308	43.5	43	1.35	0.55	-0.52	-1.49	0.45
	GBW 07312	497	498	1.01	0.41	1.34	-4.44	7.12

注: $\bar{y}$ 为测定平均值; μ 为标准物质推荐值; $\gamma = s_R / s_r$, s_R 为再现性标准差, s_r 为重复性标准差;

$$A = 1.96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 p n}}, n \text{ 为单位测定次数, } p \text{ 为可接受结果的实验室数};$$

δ 为测量方法的偏倚; $\delta - A_{SR}$, $\delta + A_{SR}$ 为置信区间。

^a 成分的数值以%表示, 其他成分的单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

10 质量保证和控制

10.1 控制方法

10.1.1 要求分析者能熟练操作电感耦合等离子体原子发射光谱仪,了解基体干扰并能进行干扰校正。

10.1.2 每批试料分析时,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。

10.1.3 元素标准储备溶液应进行检查以避免杂质影响标准的准确度。制备多元素混合标准溶液时要注意元素间的相容性和稳定性。

10.1.4 如果被分析物浓度足够高应进行逐级稀释(稀释后的最小浓度至少应为 10 倍方法检出限)。

10.2 控制样品的数量

每批试料分析时,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

控制指标按 DZ/T 0130.4 执行。

10.4 对验证试验不合格的处理

当过程失控时,应查找原因;纠正错误后,应重新进行校核。

附录 A
(资料性附录)
标准储备溶液配制

A.1 氧化钙标准储备溶液($\rho_{\text{CaO}} = 10.0 \text{ mg/L}$)

称取已于 800 °C 条件下灼烧 1 h 后的光谱纯氧化钙 2.500 0 g 于 250 mL 烧杯中,少量水润湿,加入 50 mL 盐酸(4.12),盖上表皿,加热溶解,冷却后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.2 三氧化二铁标准储备溶液($\rho_{\text{Fe}_2\text{O}_3} = 10.0 \text{ mg/L}$)

称取已于 500 °C 条件下灼烧 1 h 后的优级纯三氧化二铁 2.500 0 g 于 250 mL 烧杯中,少量水润湿,加入 100 mL 盐酸(4.12),加热溶解,冷却后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.3 氧化钾标准储备溶液($\rho_{\text{K}_2\text{O}} = 10.0 \text{ mg/L}$)

称取已于 550 °C 条件下灼烧 1 h 后的基准氯化钾 3.957 2 g 于 250 mL 烧杯中,加水溶解后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.4 氧化镁标准储备溶液($\rho_{\text{MgO}} = 10.0 \text{ mg/L}$)

称取已于 800 °C 条件下灼烧 1 h 后的光谱纯氧化镁 2.500 g 于 250 mL 烧杯中,少量水润湿,加入 50 mL 盐酸(4.12),盖上表皿,加热溶解,冷却后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.5 氧化钠标准储备溶液($\rho_{\text{Na}_2\text{O}} = 10.0 \text{ mg/mL}$)

称取已于 500 °C 条件下灼烧 1 h 后的基准氯化钠 4.714 7 g 于 250 mL 烧杯中,加水溶解后移入 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.6 钡标准储备溶液($\rho_{\text{Ba}} = 1\,000 \text{ }\mu\text{g/mL}$)

称取已于 105 °C 条件下干燥 2 h 后的优级纯碳酸钡 1.436 9 g 于 250 mL 烧杯中,少量水润湿,加入 100 mL 盐酸(4.13),盖上表皿,溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.7 铍标准溶液($\rho_{\text{Be}} = 1\,000 \text{ }\mu\text{g/mL}$)

称取已于 120 °C 条件下干燥 2 h 后的光谱纯氧化铍 1.387 7 g 于 40 mL 聚四氟乙烯坩埚中,加入 10 mL 氢氟酸(4.5)和 5 mL 硫酸(4.3),加热溶解后,蒸至白烟冒尽,冷却,加入 100 mL 盐酸(4.12)溶解清亮后,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.8 铈标准溶液($\rho_{\text{Ce}} = 100 \mu\text{g/mL}$)

称取已于800℃条件下灼烧1h后的光谱纯二氧化铈0.0307g于250mL烧杯中,加入10mL硫酸(4.3)及5mL过氧化氢(4.6),加热溶解蒸至近干,加入12.5mL盐酸(4.12)溶解,移入250mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.9 钴标准储备溶液($\rho_{\text{Co}} = 100 \mu\text{g/mL}$)

称取已于干燥器干燥2h后的光谱纯三氧化二钴0.1407g于250mL烧杯中,加入40mL盐酸(4.12),加热溶解后,移入1000mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.10 铬标准储备溶液($\rho_{\text{Cr}} = 1000 \mu\text{g/mL}$)

称取已于150℃条件下干燥2h后的基准重铬酸钾2.8289g于250mL烧杯中,加水溶解后,移入1000mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.11 铜标准储备溶液($\rho_{\text{Cu}} = 1000 \mu\text{g/mL}$)

称取已于干燥器干燥2h后的优级纯金属铜1.000g于250mL烧杯中,加入20mL硝酸(4.14),加热溶解后,移入1000mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

注:金属铜处理:浸泡在盐酸(5+95)中,煮沸5min,取出用蒸馏水冲洗干净,干燥后称样。

A.12 镓标准储备溶液($\rho_{\text{Ga}} = 100 \mu\text{g/mL}$)

称取已于干燥器干燥2h后的优级纯金属镓0.1000g于250mL烧杯中,加入20mL盐酸(4.1)及5mL过氧化氢(4.6),低温加热并蒸至近干,加入50mL盐酸(4.12)溶解后,用盐酸(4.13)将溶液移入1000mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.13 镧标准储备溶液($\rho_{\text{La}} = 1000 \mu\text{g/mL}$)

称取已于800℃条件下灼烧1h后的光谱纯三氧化二镧1.1728g于250mL烧杯中,加入50mL盐酸(4.12),加4滴过氧化氢,加热溶解,冷却,移入1000mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.14 锂标准储备溶液($\rho_{\text{Li}} = 50 \mu\text{g/mL}$)

称取已于150℃条件下干燥2h后的光谱纯碳酸锂0.1331g于250mL烧杯中,加入30mL水,盖上表皿,缓缓加入20mL盐酸(4.12),低温加热溶解并煮沸5min赶二氧化碳,冷却后移入500mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.15 锰标准储备溶液($\rho_{\text{Mn}} = 1\,000\ \mu\text{g/mL}$)

称取已于干燥器干燥 2 h 后的高纯级电解锰 0.500 0 g 于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 硫酸(4.15)溶解后,移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.16 钼标准储备溶液($\rho_{\text{Mo}} = 100\ \mu\text{g/mL}$)

称取已于 500 °C 条件下灼烧 1 h 后的光谱纯三氧化钼 0.075 0 g 于 250 mL 塑料烧杯中,加入 20 mL 氢氧化钠溶液(4.11),低温加热溶解后,用水移入 500 mL 容量瓶中,用硫酸(5+95)稀释至刻度,摇匀。

A.17 铌标准储备溶液($\rho_{\text{Nb}} = 100\ \mu\text{g/mL}$)

称取已于 800 °C 条件下灼烧 1 h 后的光谱纯五氧化二铌 0.143 1 g 于光滑的瓷坩埚中,加 4 g 焦硫酸钾(4.7)及几滴硫酸(4.3),盖上瓷坩埚盖,放在围有耐火圈电炉上,盖上耐火板熔融 15 min,用坩埚钳将瓷坩埚取出摇匀熔融体,加 4 滴硫酸(4.3),加盖后再放入围有耐火圈的电炉上熔融 15 min,取出冷却,将瓷坩埚放入 250 mL 烧杯中,加入 200 mL 酒石酸溶液(4.16),在加热情况下不断搅拌溶液直到溶解清亮,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用酒石酸溶液(4.16)稀释至刻度,摇匀。

A.18 镍标准储备溶液($\rho_{\text{Ni}} = 1\,000\ \mu\text{g/mL}$)

称取已于干燥器干燥 2 h 后的光谱纯镍粉 1.000 0 g 于 250 mL 烧杯中,加入 10 mL 硝酸(4.2)及少许水,微热溶解,冷却后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.19 磷标准储备溶液($\rho_{\text{P}} = 1\,000\ \mu\text{g/mL}$)

称取已于 150 °C 条件下干燥 2 h 后的优级纯磷酸二氢钾 4.393 6 g,加水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.20 铅标准储备溶液($\rho_{\text{Pb}} = 1\,000\ \mu\text{g/mL}$)

称取已于干燥器干燥 2 h 后的优级纯铅粒 1.000 0 g 于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(4.12),加热溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.21 铷标准储备溶液($\rho_{\text{Rb}} = 100\ \mu\text{g/mL}$)

称取已于干燥器干燥 2 h 后的优级纯氯化铷 0.129 4 g 于 250 mL 烧杯中,加水溶解后移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.22 钪标准储备溶液($\rho_{\text{Sc}} = 1\,000\ \mu\text{g/mL}$)

称取已于 800 °C 条件下灼烧 1 h 后的光谱纯三氧化二钪 1.533 8 g 于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐

酸(4.12),加热溶解后移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.23 锶标准储备溶液($\rho_{\text{Sr}} = 1000 \mu\text{g/mL}$)

称取已于120 ℃条件下干燥2 h后的光谱纯氧化锶1.182 6 g于250 mL烧杯中,加入50 mL盐酸(4.12),加热溶解后移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.24 钍标准储备溶液($\rho_{\text{Th}} = 100 \mu\text{g/mL}$)

称取已于800 ℃条件下灼烧1 h后的光谱纯二氧化钍0.113 8 g于40 mL聚四氟乙烯坩埚中,加入10 mL盐酸(4.1)及少量氟化钠(4.8),加热溶解后,加入2 mL高氯酸(4.4),蒸发至干,加入2 mL盐酸(4.1),在水浴上蒸干。加10 mL盐酸(4.12),微热溶解后,用盐酸(4.13)将溶液移入1 000 mL容量瓶中,并稀释至刻度,摇匀。

危险——危险来自高纯二氧化钍试剂,它具有放射性,注意防护!

A.25 钛标准储备溶液($\rho_{\text{Ti}} = 1000 \mu\text{g/mL}$)

称取已于1 000 ℃条件下灼烧1 h后的优级纯二氧化钛1.668 0 g于铂坩埚中,加入5 g碳酸钠(4.9)及1 g硼酸(4.10),盖上铂坩埚盖,放入马弗炉中,在700 ℃条件下熔融20 min取出,冷却,加入30 mL硫酸(4.15)溶解后,并用硫酸(2+98)将铂坩埚中溶液洗入1 000 mL容量瓶中并稀释至刻度,摇匀。

A.26 钒标准储备溶液($\rho_{\text{V}} = 1000 \mu\text{g/mL}$)

称取已于干燥器中干燥2 h后的光谱纯金属钒1.000 0 g于250 mL烧杯中,加入50 mL盐酸(4.12)加热溶解后,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

A.27 锌标准储备溶液($\rho_{\text{Zn}} = 1000 \mu\text{g/mL}$)

称取已于800 ℃条件下灼烧1 h后的光谱纯氧化锌1.244 7 g于250 mL烧杯中,加入30 mL水及10 mL盐酸(4.1),加热溶解,煮沸,待溶解完全,冷却后,移入1 000 mL容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀。

附录 B
(资料性附录)
仪器参考工作条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪在最佳工作条件下达到下列指标均可使用。焦距 0.38 m, 中阶梯光栅 52.6 条/mm, 石英棱镜, 电荷注入式 (CID) 检测器, 512 像素 × 512 像素, 波长范围 175 nm ~ 1 050 nm。

电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考工作条件见表 B.1。

表 B.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪参考工作条件

名称	技术参数
高频功率	1.15 kW
等离子气流量	15 L/min
辅助气流量	0.5 L/min
雾化气压力	0.22 MPa
蠕动泵转速	100 r/min
观测高度	15 mm
积分时间	15 s(长波 >275 nm) 25 s(短波 <275 nm)

附录 C

(资料性附录)

干扰校正

C.1 共存元素的干扰校正

为扣除共存元素对各分析元素的干扰,采用干扰元素校正系数法,即求出共存元素对各分析元素的干扰校正系数 k_{ij} ,将 k_{ij} 填入分析程序,计算机根据系统软件按下式自动校正分析结果。

$$w_i = w_{i0} - \sum k_{ij} w_j \quad \dots\dots\dots (C.1)$$

式中:

w_i ——校正后分析元素的分析结果;

w_{i0} ——未校正的分析元素的分析结果;

k_{ij} ——干扰元素 j 对待测元素 i 的干扰校正系数;

w_j ——干扰元素的分析结果。

其中 w_i 、 w_{i0} 、 w_j 为氧化物时,数值用%表示,为元素态时,计量单位为微克每克($\mu\text{g/g}$)。

由于使用了干扰校正系数,基本上消除了共存元素的谱线干扰。另外对于背景干扰采用离峰扣背景的办法消除。

C.2 元素分析线、背景校正及干扰校正系数

系统软件由电感耦合等离子体原子发射光谱仪提供,测量的元素分析线、背景校正及主要干扰元素校正系数见表 C.1。

表 C.1 元素分析线、背景校正及主要干扰元素校正系数

元素	波长/nm	级次	截取宽度	截取高度	读出宽度	背景校正	主要干扰元素校正系数
Ba	413.066	81	15	3	3	左 1	
Be	234.861	143	15	3	3	左 4	
Ca	445.589	75	19	3	3	右 15	
Ce	418.660	80	15	3	3	左 5,右 12	
Co	228.616	147	15	3	3	左 1	Ti :0.0011
Cr	267.716	126	15	2	2	左 1	
Cu	324.754	103	21	4	2	左 7	
Fe	271.441	123	15	3	3	右 1	
Ga	294.364	114	15	3	1	左 5,右 12	Mg 0.00025 Fe:0.00005
K	766.490	44	25	4	3	左 1	
La	408.672	82	21	3	3	左 5,右 12	

表 C.1 元素分析线、背景校正及主要干扰元素校正系数(续)

元素	波长/nm	级次	截取宽度	截取高度	读出宽度	背景校正	主要干扰元素校正系数
Li	670.784	50	27	4	2	左 1	
Mg	277.669	121	15	3	3	左 1,右 14	
Mn	257.610	131	15	3	3	左 1	
Mo	202.030	166	15	2	3	左 1,右 11	
Na	589.592	57	25	4	3	左 1	
Nb	319.498	105	15	3	3	左 1	Fe 0.00004
Ni	231.604	145	15	3	3	左 4	
P	214.914	156	15	3	3	左 14	
Pb	220.353	152	23	2	2	左 8,右 18	
Rb	780.023	43	19	2	2	左 4	
Sc	361.384	93	21	2	2	左 2	
Sr	346.446	97	15	3	3	左 1,右 14	
Th	332.512	101	15	2	2	左 5,右 11	
Ti	283.216	118	25	4	2	左 1	
V	292.402	115	15	3	3	左 1,右 14	
Zn	213.856	157	15	3	3	左 1,右 14	
注 1:表中截取宽度、截取高度为待测元素谱图窗口尺寸大小,以像素计。读出宽度为待测元素中心波长处测量区域,宽度大小仍以像素计。 注 2:每台仪器的干扰和背景都不尽相同,此表仅供参考。							