

地球化学标准物质的研制 ——植物光谱金

鄢明才 王春书等 编著

地质出版社



地球化学标准物质的研制 ——植物光谱金

鄢明才 王春书 等编著

地质出版社

(京)新登字085号

地球化学标准物质的研制

——植物光谱金

鄢明才 王春书 等 编著

*

责任编辑：王永奉

地质出版社 出版发行
(北京和平里)

地质出版社印刷厂印刷
(北京海淀区学院路29号)

新华书店总店科技发行所经销

*

开本：787×1092¹/₁₆ 印张：12.375 字数：284000

1991年12月北京第一版·1991年12月北京第一次印刷

印数：1—1200册 定价：7.30元

ISBN 7-116-00937-X/P·800

序

本专著包括了各种不同类型标准物质的研制成果。从植物、人发，到为分析金用的矿石、岩石、土壤、水系沉积物，还有为光谱分析及其它仪器分析用的人工标准。

传统上，生物标准物质一向由农业及医学机构研制。1989年出版的《Geostandards Newsletter》的Special Volume中收集了272种地质标准物质，其中未包括任何一种生物物质。这与今后地球科学的发展方向（不仅单纯研究地球，还要研究地球与人的互作用）并不协调。这次研制的4个植物标准物质（GSV1—4）及1个人发样品（GSH-1）是首批由地学界研制的生物标准物质。这不仅在中国，而且在全世界都有着先导作用。

过去曾研制过7个分析金用的水系沉积物标准物质（GAu1—7）。这些样品在区域化探及金矿普查中发挥了重要作用。现在研制的GAu8—GAu18涉及矿石、岩石、土壤及水系沉积物一系列金含量及物质组分极不相同的物质。这对在找金的各个阶段，从区域普查、详查到勘探评价，都将起很大作用。

发射光谱分析一直是我国化探分析的重要手段之一，每年用这种方法分析成百万件样品。但是，诸实验室之间乃至同一实验室不同时期内制作的光谱分析标准很难保持一致。研制出可供全国长期使用的光谱分析人工标准将会减少实验室之间或实验室内由这一因素引起的系统误差。不仅如此，它们还可以推广使用于各种仪器分析。这对于提高我国痕量分析的质量无疑将产生很大的作用。

总之，这一专著的出版表明，我国标准物质的研究正向纵深发展，也表明我国勘查地球化学工作为扩大其应用领域已取得有成效的进展。

谢学锦

1991年4月1日

前 言

随着国家现代化建设和科学技术的发展，量值的统一成为关系全局的大事。中华人民共和国计量法的实施，对促进技术进步、改善产品质量和提高社会经济技术效益具有重大意义，同时亦促进了标准物质的发展。

地球化学标准物质，作为化学成分计量物，是测试各种地质物料中元素含量的对比标准，同时也是地质、地球化学测试数据的量值统一和国内、国际间数据的科学对比的重要条件。近年来，在地质找矿、地球科学和生态环境研究的推动下，国内外地球化学标准物质发展很快。1980年，S. Abbey统计的各国标准物质只有102个，K. Govindaraju在他所主编的地球化学标准物质的国际刊物《Geostandards Newsletter》上1984年公布的统计数字为140个，而1987年达280个。我国地球化学标准物质的研制起步较晚，但发展较快。1984年前，国家一级地球化学标准物质仅有十余个，1990年已有122个。

超基性岩和铬铁矿是我国最早研制的地球化学标准物质，但从品种和数量上大规模研制则主要是在地质部门区域化探全国扫面工作的推动下发展起来的。GSD1—8的研制曾是地矿部区域化探全国扫面工作准备阶段（1979—1982）的主要任务之一。在“六五”期间，由物化探研究所与岩矿测试技术研究所等国内外50个单位合作研制的水系沉积物、土壤和岩石等三个系列26个标准样品，作为国家一级标准物质，为建立我国地球化学标准物质体系奠定了基础，在用于分析质量监控、测试方法的评价、分析仪器的鉴定及多元素仪器分析校正标准等方面发挥了重要作用，得到了国内外地球化学和标准物质研究、使用以及质量管理部门的承认和赞誉，在国际地球化学标准物质中也居重要地位。

为适应勘查地球化学和区域环境地球化学发展的需要，在“七五”期间，物化探研究所与二十余个单位合作，研制了植物和人发标准物质系列、合成硅酸盐和合成灰岩光谱分析标准及新系列的化探与矿石金标准物质。这些标准物质具有较广泛的适用性和针对性，它们与用户见面的时间不长，但已得到了广泛的好评。它们与水系沉积物（GSD1—12）、土壤（GSS1—8）和岩石（GSR1—6）系列的标准物质一样，对全国有关物料的分析及对地质行业主要测试手段光谱分析量值的统一将起重要作用。这些标准物质的研制成功进一步完善和发展了我国的地球化学标准物质体系。它们均已由国家技术监督局批准为国家一级标准物质。

本书是上述三个系列标准物质研制成果的总结，共分四个部分。第一部分植物和人发标准物质的研制、第三部分合成光谱分析标准的研制和第四部分化探及矿石金标准物质的研制，由鄢明才、王春书编写。第二部分植物和人发标准物质分析方法选编由各单位分析者编写，全书由鄢明才统校定稿。

在标准物质的研制过程中得到所有参加测试的单位和分析者的通力合作和支持，同时得到国家标准物质研究中心的热忱帮助，承蒙谢学锦学部委员为本书作序、金秉慧研究员对本节进行了认真的审阅，谨此一并表示衷心的感谢！

由于我们水平所限，缺点和错误在所难免，敬请批评指正。

作者

1991年4月

目 录

第一部分 植物和人发标准物质的研制	1
一、样品的采集与制备	2
(一) 采集	2
(二) 制备	2
二、均匀性与稳定性检验	4
(一) 均匀性检验	4
(二) 最小取样量	5
(三) 稳定性检验	6
三、样品的测试	9
(一) 样品的灰分率	9
(二) 样品灰化温度影响试验	9
(三) 定值分析	11
四、数据的统计处理	17
(一) 原始数据	17
(二) 最佳估计值的计算	45
五、标准值	52
(一) 标准值的确定	52
(二) 与国外分析数据的对比	52
(三) 与国内外同类标准物质定值情况的比较	59
附录 研制人员、各单位测试情况及分析者	59
参考文献	66
第二部分 植物和人发标准物质分析方法选编	67
一、电感耦合等离子体光谱法同时测定植物和人发中的十九种元素	67
二、ICP法测定植物和人发中多种微量元素	71
三、等离子焰发射光谱法测定植物和人发中的十二种元素	76
四、感耦等离子质谱法 (ICP/MS) 测定植物和人发中的多种痕量元素	81
五、X-射线荧光光谱法直接测定植物和人发中的多种元素	87
六、仪器中子活化分析法直接测定植物和人发中的二十五种元素	90
七、石墨炉原子吸收分光光度法测定植物和人发中的银、镉、镍、铅和 铍	92
八、石墨炉原子吸收分光光度法测定植物和人发中的多种微量元素	97
九、冷原子吸收分光光度法测定植物和人发中的汞	99
十、原子荧光法测定生物样品中的痕量汞	101
十一、分光光度法测定植物和人发中的硅、铝、磷、硼和氟	103
十二、阴离子交换分离分光光度法同时测定植物中的钼和钨	108

十三、激光荧光法测定植物和人发中的痕量铀	112
十四、比色法测定植物和人发中氯	114
十五、催化极谱法测定植物和人发标准物质中的钼、钨和铅	115
十六、离子选择性电极法测定植物和人发中的氟	119
十七、植物和人发中的全氮测定	121
十八、“基尔特克”1030自动分析仪测定植物和人发中的氮	123
第三部分 合成光谱分析标准的研制	125
一、方案设计	125
二、基体与试剂	126
三、标准的制备	128
四、均匀性检验	131
五、标准的校验分析	132
六、数据的处理与标准值的确定	138
附录 研制人员及各单位测试情况与分析者	154
参考文献	156
第四部分 化探及矿石金标准物质的研制	157
一、样品的采集与制备	157
二、均匀性检验	160
(一) 方差检验	160
(二) 不同粒度样品中金含量的对比	161
三、样品的测试	169
(一) 焙烧温度影响的试验	170
(二) 试样的前处理	170
(三) 测定方法	170
四、数据处理与标准值的确定	173
(一) 数据的统计处理	173
(二) 标准值的确定	178
附录 1 用于样品均匀性检验的 MIBK 负载泡塑吸附-原子吸收光谱测 定法	180
附录 2 研制者、测试单位和分析人员	182
参考文献	183
英文摘要	184

CONTENTS

PART 1 PREPARATION OF VEGETABLE AND HUMAN HAIR CERTIFIED REFERENCE MATERIALS	1
1. Collection and preparation of materials	2
(1) Collection of materials.....	2
(2) Procedure of preparation.....	2
2. Homogeneity and stability assessment	4
(1) Homogeneity test	4
(2) Minimum sampling weight	5
(3) Stability test	6
3. Analysis of samples.....	9
(1) Ash content.....	9
(2) Influence of ashing temperature on analytical results.....	9
(3) The analysis	11
4. Statistical treatment of data	17
(1) Compilation of original data	17
(2) Computation for best estimate values	45
5. certified values	52
(1) Assignment of certified values	52
(2) Comparison of the certified values with the data of submitted by USGS.....	52
(3) Comparison of the performance with that of similar CRMs of Chinese and foreign origin.....	59
Appendix collaborators and analytical techniques Literature.....	56
Literature.....	66
PART 2 SELECTED ARTICLES OF ANALYTICAL METHODS USED FOR VEGETABLE AND HUMAN HAIR	67
1. Simultaneous determination of 19 elements by ICP spectro- metry in vegetable and human hair.....	67
2. Multi-element simultaneous determination by ICP-spectrome- try in vegetable and human hair	71
3. Simultaneous determination of 12 elements by ICP spectro- metry in vegetable and human hair	76
4. Multi-element simultaneous determination by ICP/MS in vege- table and human hair	81
5. Direct determination of multi-element by XRFA in vegetable	

and human hair	87
6. Direct determination of 25 elements by instrument neutron activation analysis in vegetable and human hair	90
7. Determination of Ag, Cd, Ni, Pb and Be by graphite furnace atomic absorption spectrometry in vegetable and human hair	92
8. Multi-element determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry in vegetable and human hair	97
9. Determination of mercury by cold atomic absorption spectro- metry in vegetable and human hair.....	99
10. Determination of mercury by atomic fluorescence spectrome- try in vegetable and human hair	101
11. Determination of Si, Al, P, B and F by spectrophotometry in vegetable and human hair	103
12. Determination of W and Mo by spectrophotometry in vege- table.....	108
13. Determination of trace uranium by laser fluorescence spe- ctrophotometry in vegetable and human hair	112
14. Determination of chlorine by colorimetry in vegetable and human hair	114
15. Determination of W, Mo and Pb by catalytic polarography in vegetable and human hair	115
16. Determination of fluorine by ion selective electrode in vege- table and human hair	119
17. Determination of total nitrogen in vegetable and human hair	121
18. Determination of nitrogen by automatic analyzer in vegetable and human hair	123
PART 3 PREPARATION OF SYNTHETIC REFERENCE MATE- RIALS	125
1. The project	125
2. Matrix materials and reagents	126
3. Processing of ingredients	128
4. Test of homogeneity	131
5. Verification analysis for the ingredients	132
6. Statistical treatment of data and derivation of certified values.....	138
Appendix Collaborators and analytical techniques Literature	154
Literature.....	156
PART 4 PREPARATION OF GOLD CERTIFIED REFERENCE	

MATERIALS FOR USE IN GEOCHEMICAL EXPLORA-	
TION AND ORE ANALYSIS.....	
	157
1. Collection and preparation of the reference materials.....	157
2. Test of homogeneity	160
(1) Variance analysis	160
(2) Distribution of gold in different grain sizes.....	161
3. Analysis of samples	169
(1) Selection of roast temperature	170
(2) Pre-treatment methods.....	170
(3) Determination methods.....	170
4. Statistical treatment of data and certified values assignment.....	173
(1) Statistical treatment of data	173
(2) Assignment of certified values	178
Appendix 1 Test of homogeneity by preconcentration with MIBK-foamed plastic and AAS determination.....	180
Appendix 2 Participating laboratories and individuals	182
Literature	183
ENGLISH ABSTRACT	184

第一部分 植物和人发标准物质的研制

人们利用地植物作为找矿标志有着悠久的历史。以植物或其灰分中微量元素的异常及其组合特征来寻找矿床的生物地球化学方法，由著名地球化学家 V. M. Goldschmidt 和 В. И. Вернадский 提出亦已过半个世纪。生物（主要指植物）地球化学方法目前在美国、加拿大和北欧应用较广泛，并受到重视。在加拿大、美国和苏联都曾用以寻找矿床。在常规勘查地球化学方法难于奏效的运积物和森林覆盖区，植物地球化学方法有着特殊的作用。但由于影响植物中微量元素分布的因素比较复杂，样品加工和测试比较繁琐，与其它地球化学方法相比一直处于次要地位。我国植物化探目前仍处于试验研究或半生产半试验阶段。近年来在干旱地区的面积性生产试验和黄土覆盖地区的研究已取得可喜成果，植物地球化学勘查已逐步引起人们的重视。

植物对人类的生活有着重大的意义，它与环境关系密切，人、植物与环境为相互作用和依存的统一体。目前，微量元素对生命物质的巨大影响已逐步为人们所认识。植物和人体中微量元素的研究成为众所关注的课题。随着人类物质和文化科学水平的提高，这方面的研究必将日益为人们所重视。

当前地质和勘查地球化学的研究领域已逐渐扩大，将具有大量信息的区域地球化学全国扫面的资料开发应用于农业、环境和卫生等各领域将是今后长时期内地质和地球化学工作者的一项极其重要的任务。研究岩石、疏松覆盖物、水、植物中元素的分布、分配与循环及其与环境卫生的依存关系则是其中的一项重大课题。

为了适应上述各方面的需要，我们于1986年着手植物和人发标准物质的调研，1987年由部科技司报请国家主管部门立项。参加测试的有：岩矿测试技术研究所、南京、武汉、沈阳和成都综合岩矿测试中心、中国原子能科学研究院、西南核物理化学研究所、上海硅酸盐研究所、自然资源综合考察委员会、中国林业科学研究院、北京市环境监测中心、湖北省农业科学研究院、辽宁省林业科学研究院、武警黄金地质研究所、南开大学、中国农业科学院土肥所、北京农林科学研究院、冶金部天津地质研究院。

植物标准物质是提高植物样品测试质量和进行科学对比的基础，对推动植物地球化学勘查和生态环境的研究有重要实际意义。目前，与其它地球化学标准物质相比，植物标准物质属薄弱环节，在国内外均为数不多。美国对生物标准物质的研制相当重视，美国国家标准局发行了多种果叶和菜叶标准物质，在国际上有较大影响。我国生态环境中心等单位先后研制了桃叶、茶叶和甘蓝等标准物质，为我国植物成分标准物质的研究积累了经验。但总的说来品种较局限。用于地质勘查的植物地球化学标准物质在我国尚属空白。

本书所列的标准物质为之服务的勘查地球化学和环境地球化学是内容丰富的广阔领域，人们从不同的角度对各种元素进行研究，因此从长远考虑，需尽可能多地定值一些元素以力求满足植物地球化学的广泛需要。我们深信本项研制成果将进一步促进植物勘查地球化学和环境地球化学的发展，并能为众所关心的生态环境、农业和卫生等领域服务。

植物地球化学标准物质以 GSV (Geochemical Standard Reference Material of

Vegetable) 表示, 人发粉标准物质以 GSH (Geochemical Standard Reference Material of Human Hair) 表示。参考样品以 RMs (Reference Materials) 表示。

一、样品的采集与制备

(一) 采集

采集的植物样品主要包括以下几种:

1. 植物地球化学勘查常用的种属和在植物化探能发挥重要作用的景观区内有代表性样品。我国西部和北部干旱、半干旱地区是目前开展植物化探的主要区域, 其面积广大, 总计近达 $3.0 \times 10^5 \text{km}^2$, 其中许多地区为风成砂覆盖, 灌木广泛分布, 其根部深入地下数米乃至 10m 以上, 是良好的天然深部“取样器”。经实验证明, 深根灌木微量元素的含量具有良好的找矿指示作用。在青海省采集的两个样品, 为这类灌木的组合样。

2. 分布面积较广的植物种属, 对生态环境研究或人类生活有较大的价值。杨树广布于我国北方的城镇和乡村, 不同区域可进行对比; 茶叶是人们饮料必需品, 广布于我国南方。两者可为勘查地球化学和区域环境地球化学及卫生研究服务。

3. 不同的植物种属, 各类元素有较大的变化范围, 构成系列, 能基本满足植物地球化学和环境研究的需要。

各样品的情况分述如下:

GSV-1 灌木枝叶组合样。样品采自青海省大柴旦地区, 该区气候干燥, 年降雨量不超过 140mm, 年均温度 0.8°C , 属于干旱寒冷地区。采集的主要植物有麻黄、枇杷柴、黑柴和中亚紫苑木。剪取其一、两年生的枝、叶作样品。制备重量 40kg。

GSV-2 铅锌矿区灌木枝叶组合样。采自青海省锡铁山铅锌矿区。矿区的主要成矿元素为 Pb、Zn、Ag、Au。采集的主要植物依次为黑柴、枇杷柴、麻黄和中亚紫苑木。采取一两年生的枝、叶。制备重量 60kg。

GSV-3 杨树叶。样品采自廊坊至北京地区。区内为厚层冲、洪积褐黄色土壤。制备重量 40kg。

GSV-4 茶叶。样品采自江西省与浙江交界的婺源。为 3 月份采集的春茶, 经茶厂粗加工。制备重量 60kg。

GSH-1 人发。采自河北廊坊地区。目前国内外人发标准物质极少, 但它是区域环境地球化学和人体卫生研究所需的重要标准物质。

(二) 制备

植物中元素以干植物或植物灰分的含量表示均可。考虑到易挥发元素在样品灰化时有不同程度的损失, 且一些重要测试手段可以直接取干植物粉进行分析, 因此样品以干植物制备。

样品采用高铝瓷球磨机加工。植物样品制备流程见图 1—1。人发粉制备流程见图 1—2。

五个样品制备的粒度分别为: GSV-1, 2 全部过 80 目, GSV-3 过 80 目占 99.6%, GSV

注: GSV-1、2 样品采集的资料, 由青海省地球化学勘查队韩兴家同志提供。

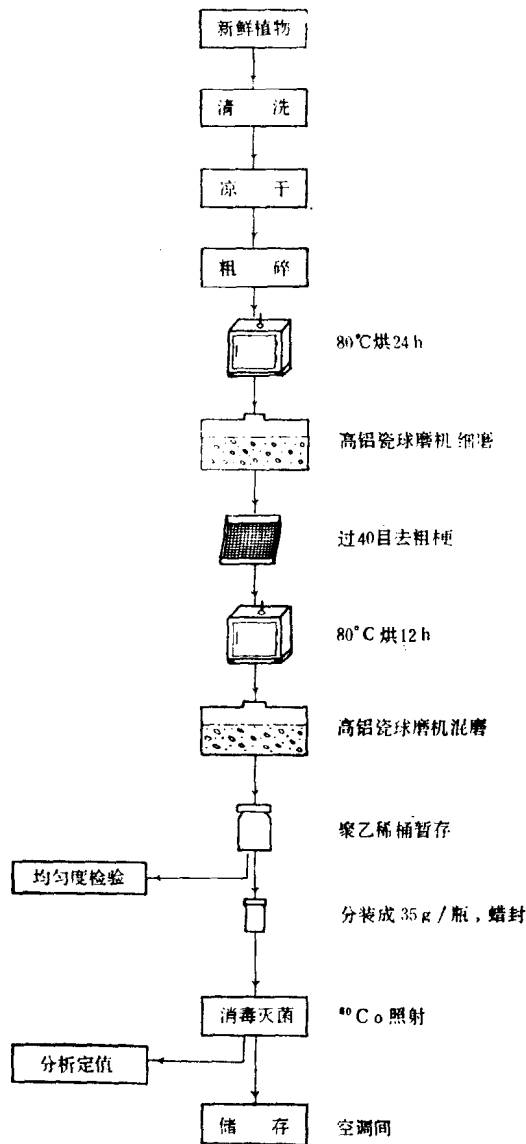


图 1—1 植物标准样品加工流程

Figure 1—1 Flow diagram of vegetable RMs processing

-4过80目占99.9%，GSH-1过80目占99%。

生物样品受潮后容易变质，在制备和分装过程中均充分注意到保持环境的干燥和洁净，避免吸潮。样品从球磨机出料时选择晴朗干燥的天气进行。暂存于密封良好的聚乙烯塑料桶中。在尽短的时间内完成均匀性检验，检验合格后即分装在120mL直口瓶中。分装工作在有去湿机的空调间内进行。植物样品按35g/瓶分装，人发粉样品按10g/瓶和20g/瓶分装。分装好的样品以白蜡密封后，用剂量为100rad放射性同位素⁶⁰Co照射灭菌。

包装瓶按五位数编号，前两位为桶（分装前的过渡包装）号，后三位为瓶号，分别按出料和分装顺序编排。

样品在避光和有去湿机的空调间保存。

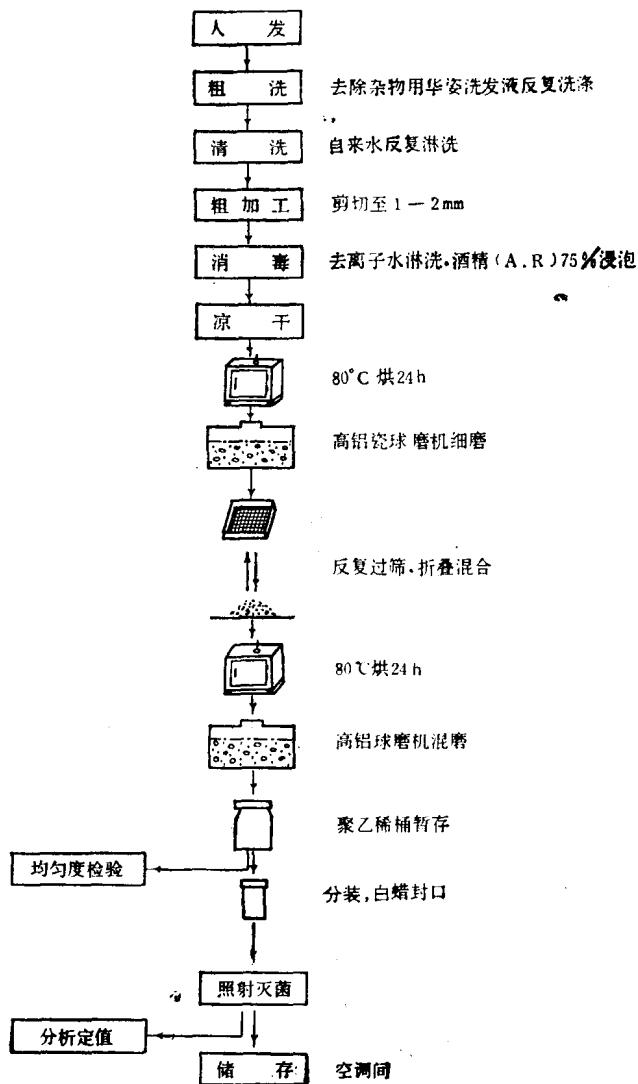


图 1—2 人发标准样加工流程

Figure 1—2 Flow diagram of human hair RMs processing

二、均匀性与稳定性检验

(一) 均匀性检验

均匀性检验样品从过渡包装单元25L具内盖的塑料桶中抽取。抽样数按 $3.3\sqrt{n}$ 公式计算，从每桶的不同部位随机抽取 6 小瓶，每样抽取 30—40 瓶，进行双份测定。用X-射线荧光（日本3080 II型）压饼法测试，取样量为1g，分析 8—10 个不同含量级次的元素。测试结果用方差分析进行检验，以瓶间的方差为分子，分析间（瓶内）方差为分母计算F值。五个样品方差检验的结果列于表1—1至1—5中。绝大多数元素测试结果的变异系数在 5% 以内。绝大多数项目的实测F值小于列表值，在总计 46 个项目中，有两个稍大于临界值，但变异系数均小于一般分析的测试误差，可以认为样品是均匀的。分析定值中，包括

表 1-1 GSV-1均匀性检验结果
Table 1-1 Homogeneity test of GSV-1

元 素	<i>n</i>	\bar{X}	min	max	<i>s</i>	<i>CV</i>	$F_{0.05(32,33)} = 1.84$
Cu $\mu\text{g/g}$	33	5.65	5.1	6.2	0.26	0.047	0.69
Zn $\mu\text{g/g}$	33	21.9	20.9	23	0.46	0.021	0.99
Mn $\mu\text{g/g}$	33	68	66.3	70.3	0.094	0.014	1.33
Ti $\mu\text{g/g}$	33	119	113	124	2.02	0.017	1.24
Sr $\mu\text{g/g}$	33	391	383	401	4.4	0.011	0.37
P $\mu\text{g/g}$	33	957	934	979	9.3	0.010	2.85
Fe $\mu\text{g/g}$	33	954	930	977	7.7	0.012	1.59
K %	33	0.795	0.783	0.806	5	0.006	0.77
Ca %	33	2.27	2.23	2.31	0.022	0.0097	1.78

注：*n*为随机抽样瓶数； \bar{X} 为平均值；min为最小值；max为最大值；*s*为标准偏差；*CV*为变异系数。以下同。

表 1-2 GSV-2均匀性检验结果
Table 1-2 Homogeneity test of GSV-2

元 素	<i>n</i>	\bar{X}	min	max	<i>s</i>	<i>CV</i>	$F_{0.05(35,36)} = 1.76$
Cu $\mu\text{g/g}$	36	6.2	5.8	6.6	0.20	0.033	0.50
Pb $\mu\text{g/g}$	36	58.3	54	63	1.87	0.032	1.0
Zn $\mu\text{g/g}$	36	57.8	56.3	59.5	0.67	0.012	0.73
Mn $\mu\text{g/g}$	36	72.5	69.7	76.3	1.42	0.02	0.50
Sr $\mu\text{g/g}$	36	278	273	285	2.63	0.009	0.67
P $\mu\text{g/g}$	36	952	926	967	7.6	0.008	0.8
Fe $\mu\text{g/g}$	36	1040	1008	1075	17	0.012	1.08
K %	36	0.99	0.981	0.997	0.004	0.004	0.94
Ca %	36	1.72	1.68	1.75	0.015	0.009	0.57

表 1-3 GSV-3均匀性检验结果
Table 1-3 Homogeneity test of GSV-3

元 素	<i>n</i>	\bar{X}	min	max	<i>s</i>	<i>CV</i>	$F_{\text{实测值}} \textcircled{1}$
Cu $\mu\text{g/g}$	30	8.4	7.4	9.8	0.57	0.068	1.94
Zn $\mu\text{g/g}$	40	35.4	33.5	36.8	0.79	0.022	1.29
Sr $\mu\text{g/g}$	40	148	143.5	150.7	1.82	0.012	1.23
Fe $\mu\text{g/g}$	30	248	237	271	7.8	0.031	0.83
P $\mu\text{g/g}$	40	1780	1760	1800	8.8	0.005	0.86
Al $\mu\text{g/g}$	30	1032	1000	1068	12	0.012	1.42
Si %	40						
K %	40	1.425	1.41	1.45	0.0085	0.006	0.7
Ca %	40	1.88	1.84	1.91	0.012	0.006	1.07

① $F_{0.05(39,40)}$ 的临界值为1.70； $F_{0.05(29,30)}$ 的临界值为1.85。

取样量比较少的仪器中子活化和ICP光量计等方法的测试结果，并未发现样品不均匀的问题。这也证实样品的均匀性是符合要求的。

(二) 最小取样量

根据Beer-Lambert定律，推导出在3080E II型仪器上X-射线荧光分析达到饱和厚度

表 1—4 GSV-4均匀性检验结果
Table 1—4 Homogeneity test of GSV-4

元 素	n	\bar{X}	min	max	s	CV	$F_{0.05(39,49)} = 1.70$
Cu $\mu\text{g/g}$	40	18.2	16.7	20.3	0.85	0.047	1.63
Zn $\mu\text{g/g}$	40	27.5	25.8	29.3	0.81	0.029	1.53
Sr $\mu\text{g/g}$	40	14.0	13.2	14.7	0.34	0.024	0.69
Ti $\mu\text{g/g}$	40	20.4	17.2	23	1.26	0.062	0.90
Fe $\mu\text{g/g}$	40	245	232	268	7.1	0.029	1.19
Mn $\mu\text{g/g}$	40	1220	1190	1240	8	0.007	0.82
P $\mu\text{g/g}$	40	2870	2840	2900	13	0.005	0.92
Ca %	40	0.414	0.404	0.425	0.004	0.009	0.72
K %	40	1.78	1.75	1.80	0.011	0.006	0.70
Si %	40	0.280	0.269	0.296	0.005	0.019	1.53

表 1—5 GSH-1均匀性检验结果
Table 1—5 Homogeneity test of GSH-1

元 素	n	\bar{X}	min	max	s	CV	$F_{0.05(29,30)} = 1.85$
Cu $\mu\text{g/g}$	30	10.8	9.8	12.2	0.6	0.056	1.20
Pb $\mu\text{g/g}$	30	7.85	6.8	8.8	0.51	0.065	1.07
Zn $\mu\text{g/g}$	30	181	173	188	3.3	0.018	1.50
Sr $\mu\text{g/g}$	30	23.1	22	24	0.70	0.030	1.34
P $\mu\text{g/g}$	30	184	180	186	1	0.005	1.03
Mg $\mu\text{g/g}$	30	458	440	479	8.2	0.018	0.70
Si $\mu\text{g/g}$	30	1030	930	1190	70	0.070	1.43
Ca %	30	0.233	0.225	0.239	0.0023	0.010	1.34
S %	30	4.83	4.68	4.92	0.49	0.010	1.59

所需样品量的公式如下:

$$\omega = 23.8076/\mu$$

式中 ω 为被测元素分析线达到临界饱和厚度所需的样品重量; μ 为样品对入射辐射和分析线的总的质量衰减系数。

利用上式计算出在均匀性检验取1g样品时,对分析元素的分析线达到临界饱和和所需的样品量,即实际取样量如下:

Cu 0.58g	Zn 1.0g
Mn 0.68g	Ti 0.14g
P 0.02g	Fe 0.39g
Ca 0.11g	K 0.081g

根据上述资料(由李国会同志提供)和分析定值中大部分分析方法的取样量为0.5g,而未发现样品的不均匀问题,因此,可以认为取0.5g样代表性是足够的。

(三) 稳定性检验

采用原子荧光和X-射线荧光光谱法对As等14个不同含量级次及易挥发元素进行了稳定性检验分析^①。稳定性检验的对比结果列于表1—6。

① 数据由李国会、樊守忠、张锦茂、范凡提供。

表 1-6 稳定性检验结果
Table 1-6 Stability test

样品号	$\bar{X}_{\text{检}}$	$\bar{X}_{\text{真}}$	CV
As $\mu\text{g/g}$ (AF)			
GSV-1	0.91 \pm 0.06	0.96 \pm 0.04	0.95 \pm 0.04
2	1.24 \pm 0.10	1.29 \pm 0.07	1.25 \pm 0.10
3	0.40 \pm 0.06	0.40 \pm 0.05	0.37 \pm 0.06
4	0.27 \pm 0.05	0.34 \pm 0.04	0.28 \pm 0.03
GSH-1	0.19 \pm 0.03	0.35 \pm 0.04	0.28 \pm 0.034
Bi $\mu\text{g/g}$ (AF)			
GSV-1	0.016 \pm 0.002	0.020 \pm 0.004	(0.022 \pm 0.006)
2	0.027 \pm 0.004	0.019 \pm 0.004	0.023 \pm 0.004
3	0.030 \pm 0.003	0.026 \pm 0.05	0.027 \pm 0.002
4	0.054 \pm 0.005	0.062 \pm 0.006	0.063 \pm 0.007
GSH-1	0.33 \pm 0.016	0.36 \pm 0.003	0.34 \pm 0.013
Hg $\mu\text{g/g}$ (AF)			
GSV-3	0.023 \pm 0.002	0.026 \pm 0.003	0.026 \pm 0.003
4	0.011 \pm 0.001	0.016 \pm 0.003	0.013 \pm 0.003
GSH-1	0.365 \pm 0.021		0.36 \pm 0.05
Sb $\mu\text{g/g}$ (AF)			
GSV-1	0.054 \pm 0.007	0.057 \pm 0.008	0.078 \pm 0.015
2	0.058 \pm 0.010	0.084 \pm 0.008	0.095 \pm 0.011
3	0.039 \pm 0.006	0.040 \pm 0.008	0.045 \pm 0.005
4	0.058 \pm 0.012	0.045 \pm 0.010	0.056 \pm 0.005
GSH-1	0.096 \pm 0.011	0.082 \pm 0.013	0.095 \pm 0.012
Cu $\mu\text{g/g}$ (XRF)			
GSV-1	5.9 \pm 0.4	4.9 \pm 0.3	5.2 \pm 0.3
2	6.1 \pm 0.4	4.9 \pm 0.4	6.6 \pm 0.4
3	9.6 \pm 0.2	8.1 \pm 0.5	9.3 \pm 0.5
4	16.8 \pm 0.3	18.7 \pm 0.6	17.3 \pm 1
GSH-1	10.5 \pm 0.6	9.5 \pm 0.9	10.6 \pm 0.7
Pb $\mu\text{g/g}$ (XRF)			
GSV-1	7.0 \pm 0.26	7.0 \pm 0.6	7.1 \pm 0.7
2	46.2 \pm 1.0	48.3 \pm 0.8	47 \pm 2
3	1.5 \pm 0.6	1.7 \pm 0.6	1.5 \pm 0.2
4	4.4 \pm 0.1	4.1 \pm 0.3	4.4 \pm 0.2
GSH-1	8.4 \pm 1.0	7.9 \pm 0.7	8.8 \pm 0.9
Zn $\mu\text{g/g}$ (XRF)			
GSV-1	21.3 \pm 0.8	18.9 \pm 0.4	20.6 \pm 1.0
2	54 \pm 1.4	48.5 \pm 1.5	55 \pm 2
3	37 \pm 0.3	34.9 \pm 0.7	37 \pm 1
4	25.9 \pm 0.4	27.8 \pm 0.6	26.3 \pm 0.9
GSH-1	196 \pm 4	180 \pm 0.9	190 \pm 5