

区域地球化学勘查样品分析方法

主编:叶家瑜 江宝林

地质出版社

· 北 京 ·

ISBN 7-116-04200-8



内 容 提 要

作者对我国近二十多年来区域地球化学勘查样品的分析方法进行了总结,筛选出 57 种元素、29 种分析方法,对这些主、次、痕量元素组织全国有关实验室进行质量评估协作实验,给出了 8 个质量特征参数。本书分为两卷,卷一为区域地球化学勘查样品分析方法;卷二为分析方法编制说明,包含了分析方法制定的理论、主要实验条件,是质量特征参数的实验结果,是分析方法的说明和依据。

图书在版编目(CIP)数据

区域地球化学勘查样品分析方法/ 叶家瑜,江宝林主
编 .—北京:地质出版社,2004.8
ISBN 7-116-04200-8

. 区 叶 ... 江 区域地质—地球
化学勘探—样品—分析 . P632

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 090327 号

责任编辑:陈军中 周庆来
责任校对:任 丽
出版发行:地质出版社
社址邮编:北京海淀区学院路 31 号,100083
电 话:(010)82324508(邮购部)
网 址:[http:// www .gph .com .cn](http://www.gph.com.cn)
电子邮箱:[zbs@gph .com .cn](mailto:zbs@gph.com.cn)
传 真:(010)82310759
印 刷:北京中科印刷有限公司
开 本:889mm×1194mm¹/₁₆
印 张:26.5
字 数:810 千字
印 数:1—1500 册
版 次:2004 年 8 月北京第一版·第一次印刷
定 价:70.00 元

ISBN 7 116 04200 8 P·2508

(凡购买地质出版社的图书,如有缺页、倒页、脱页者,本社出版处负责调换)

区域地球化学勘查样品分析方法

编 委 会

主 编:叶家瑜 江宝林

副主编:熊采华 张 勤 熊及晃 刘 棕 李锡坤

顾 问:孙焕振 郑康乐

编 委:(按姓氏笔画排列)

方金东	孙中华	叶家瑜	孙焕振	李国会
江宝林	李展强	刘 棕	李锡坤	刘耀华
严志远	余小林	张赤斌	陈金保	杨波涌
郑康乐	张 勤	查立新	姚 岚	黄秀英
董 静	储 湊	熊及晃	熊采华	

序 言

在完成中国各类化探项目研究的过程中,地球化学样品多元素分析方法得到了极大的发展。本专题汇总和回顾了这一研究现状,通过 16 家实验室的合作优化了不同元素的“最佳”分析方法。

618 种水系沉积物和土壤标准物质 59 个元素已经定值,采用了 ICP-AES, ICP-MS, XRF, INNA, AAS, AFS 和 SIE 等分析方法。

通过实验室间的协作,共同对一级标准样进行分析,所得结果与相应的标准值比较;用各种参数评价各个分析方法的精密度与准确度。

根据这种优化处理结果,被推荐一种最佳分析方法的有 11 种元素;被推荐为 2 种最佳方法的有 42 种元素;被推荐为 3~6 种分析方法的有 33 种元素。

推荐以下四套基于各元素“最佳”分析配套方法的多元素分析流程(体系)包括:以 ICP-AES 和 XRF 为主体的分析方案;以 ICP-AES 为主体的分析方案;以 INAA 和 ICP-MS 为主体的分析方案;以 ICP-MS 为主体的分析方案。所有方案中个别“难测”元素补充 AAS、AFS 和其他分析方法相配套。

这种全新优化的分析方法也能用于熟练程度测试来选择最好的实验室来承担未来地球化学填图计划中分析测试任务,同时也用于日常大规模多元素分析数据质量监控。

所有这些在地质分析中所取得的成就已在近年来大型地球化学填图计划中得以运用,诸如浙江省多目标地球化学调查项目,四川省生态地球化学调查项目和中国西南四省 76 种元素地球化学填图计划。由不同实验室使用不同的分析方法所测试的数据而绘制的元素地球化学图极为相似,这令人大为惊讶。为了使地球化学图作为地球科学发展中与地质图达到同样的基础意义,高度复杂的分析技术是地球化学填图中关键因素。

中国地质科学院地球物理地球化学勘查技术研究所名誉所长

中国科学院院士

谢学锦

前 言

区域地球化学勘查样品标准分析方法是中国地质调查局于 2001 年 1 月立项(项目编号为 200120130094),由湖北省地质调查院负责,武汉综合岩矿测试中心实施,中国地质科学院地球物理地球化学研究所、成都综合岩矿测试中心、安徽省地质实验研究所、广东省物料实验检测中心等单位参加,共同研究编制,历经两年时间于 2003 年 1 月完成。

中国地质调查局于 2003 年 9 月 10 日组成了由我国著名的地球化学专家谢学锦院士为首,资深分析测试专家、地球化学专家参加的评审委员会,对本分析方法进行评审验收,一致认为本分析方法在系统收集、整理和研究的基础上,从我国勘查地球化学实际需要出发,拟定的 57 种元素、29 种分析方法、6 个配套分析方案,各种分析方法的质量参数可完全满足地球化学勘查需要,达到国际先进水平,具有实用性、合理性和独创性,被评为优秀成果。

本分析方法首次对我国近二十年来,区域地球化学勘查所涉及的各种分析方法,进行了系统收集、整理和研究。筛选出 57 种元素、29 种分析方法,并对这些主、次、痕量元素的 29 种分析方法组织了武汉、物化探研究所、安徽、成都、广东、南京、西安、青海、新疆、福建、吉林、河南、黑龙江、江西、国家地质测试中心、中国地质大学(武汉)等 16 个省、市地质实验室、大专院校、科研院所参加质量评估协作试验,给出了每种元素、每个分析方法性能评价的 8 个质量特征参数(包括重复性标准差、再现性标准差、重复性变异系数、再现性变异系数、相对误差、相对准确度、重复性限及再现性限)。分析方法的评估更具有科学性和可比性,可满足不同分析实验室和不同用户,根据不同的需要进行选择。

本分析方法首次引用“相对准确度”概念,来考查各分析方法的计量溯源性。ISO GUIDE-35 指出:溯源性就是通过连续的比较链,使测量结果与计量标准联系起来的特征。由于标准物质的特性量值具有公认的准确度,它在量值传递系统中,可由基本测量单位逐级向下传递,也可向上追溯到国家及国际标准。为此在研究编制本分析方法时,选用了 41 个水系沉积物、土壤国家一级标准物质,分别试验了各种分析方法,不同浓度水平(包括检出限附近、中等含量、高含量共计 618 个浓度值)的相对准确度,相对准确度在 90%至 110%范围内的占 97.6%,足以证明所提供建立的 57 种主量、次量、痕量元素的各种分析方法的准确度是好的。

本分析方法在总结研究质量控制的基础上,建立了一套科学的适用于区域地球化学调查样品分析质量控制方法,以实验室内部质量控制和实验室外部质量控制相结合,并以实验室外部质量控制作为评价样品分析质量的主要依据,科学、客观真实地反映了区化样品分析质量,并可及时发现和纠正图幅间元素量值的偏倚,进而提高区域地球化学勘查成图质量。

本分析方法还研究配备了异常检查阶段中 20 种元素的野外现场驻地分析方法,无论从分析方法的检出限、准确度和精密度完全可满足异常检查验证现场分析的需要。

本分析方法卷一为区域地球化学勘查样品分析方法,卷二为区域地球化学勘查样品分析方法的编制说明,编制说明包含了分析方法制定的理论和主要实验条件,是分析方法主要质量特征参数的实验结果,是分析方法的说明和依据。故一并汇编入册,便于查找。

我们期望,本分析方法对于规范我国区域地球化学勘查样品分析工作和有效的质量监控,以及推进区域地球化学勘查样品分析方法标准化,将起到积极的推进作用。

由于时间、水平所限,文中难免有疏漏或不当之处,谨请广大读者批评指正。在研究和编写本方法的过程中,得到了中国地质调查局领导张洪涛、奚小环、肖桂义和有关专家孙焕振、郑康乐、颜茂弘的大力支持,特别是得到了德高望重的区域地球化学开拓者谢学锦院士的指导和帮助,谨致以衷心的感谢。

编 者
2004 年 3 月

目 录

卷一 地球化学勘查样品分析方法

一、24 种主、次元素量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	(3)
二、17 种主、次、痕元素量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法	(16)
三、27 种主、次、痕元素量的测定 全谱直读光谱法	(29)
四、21 种痕、超痕元素量的测定 等离子体质谱法	(46)
五、22 种主、次、痕元素量的测定 微堆仪器中子活化分析法	(57)
六、铊量的测定 聚氨酯型泡沫塑料分离富集 电感耦合等离子体发射光谱法	(69)
七、氯量、溴量及硫量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法	(73)
八、银量、硼量、锡量、铅量及镓量的测定 交流水平电极发射光谱法	(78)
九、金量的测定 化学光谱法	(86)
十、铂量、钯量及金量的测定 火(铅)试金富集 发射光谱法	(94)
十一、砷量、锑量及铋量的测定 氢化物发生 非色散原子荧光光谱法	(101)
十二、硒量的测定 氢化物发生 非色散原子荧光光谱法	(106)
十三、锗量的测定 氢化物发生 非色散原子荧光光谱法	(110)
十四、汞量的测定 冷蒸气汞非色散原子荧光光谱法	(114)
十五、镉量的测定 石墨炉原子吸收光谱法	(119)
十六、银量的测定 石墨炉原子吸收光谱法	(123)
十七、金量的测定 聚氨酯型泡沫塑料分离富集 石墨炉原子吸收光谱法	(127)
十八、锂量的测定 火焰原子吸收光谱法	(131)
十九、氧化钾量、氧化钠量及锰量的测定 火焰原子吸收光谱法	(135)
二十、钨量及钼量的测定 催化波极谱法	(140)
二十一、氟量的测定 离子选择电极法	(144)
二十二、氯量的测定 扩散分离 分光光度法	(148)
二十三、碘量的测定 催化动力学分光光度法	(152)
二十四、氯量及溴量的测定 高效离子色谱法	(155)
二十五、碘量的测定 高效离子色谱法	(160)
二十六、硫量的测定 燃烧碘量法	(164)
二十七、铀量的测定 激光荧光法	(168)
二十八、氮量的测定 凯氏法	(172)
二十九、20 种元素量的现场驻地分析 波长色散 X 射线荧光光谱法	(176)
三十、水系沉积物、土壤试样分析质量控制	(181)

卷二 地球化学勘查样品分析方法编制说明

一、24 种主、次元素量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法编制说明 (193)

二、17 种主、次、痕元素量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法编制说明 (211)

三、27 种主、次、痕元素量的测定 全谱直读光谱法编制说明 (225)

四、21 种痕、超痕元素量的测定 等离子体质谱法编制说明 (246)

五、22 种主、次、痕元素量的测定 微堆仪器中子活化分析法编制说明 (271)

六、铊量的测定 聚氨酯型泡沫塑料分离富集 电感耦合等离子体发射光谱法编制说明 (289)

七、氯量、溴量及硫量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法编制说明 (292)

八、银量、硼量、锡量、铅量及镓量的测定 交流水平电极发射光谱法编制说明 (298)

九、金量的测定 化学光谱法编制说明 (308)

十、铂量、钯量及金量的测定 火(铅)试金富集-发射光谱法编制说明..... (317)

十一、砷量、锑量及铋量的测定 氢化物发生-非色散原子荧光光谱法编制说明..... (324)

十二、硒量的测定 氢化物发生-非色散原子荧光光谱法编制说明 (333)

十三、锆量的测定 氢化物发生-非色散原子荧光光谱法编制说明 (337)

十四、汞量的测定 冷蒸气汞非色散原子荧光光谱法编制说明 (341)

十五、镉量的测定 石墨炉原子吸收光谱法编制说明 (347)

十六、银量的测定 石墨炉原子吸收光谱法编制说明 (352)

十七、金量的测定 聚氨酯型泡沫塑料分离富集 石墨炉原子吸收光谱法编制说明 (358)

十八、锂量的测定 火焰原子吸收光谱法编制说明 (362)

十九、氧化钾量 氧化钠量及锰量的测定 火焰原子吸收光谱法编制说明 (365)

二十、钨量及钼量的测定 催化波极谱法编制说明 (372)

二十一、氟量的测定 离子选择电极法编制说明 (377)

二十二、氯量的测定 扩散分离-分光光度法编制说明 (383)

二十三、碘量的测定 催化动力学分光光度法编制说明 (387)

二十四、氯量及溴量的测定 高效离子色谱法编制说明 (391)

二十五、碘量的测定 高效离子色谱法编制说明 (399)

二十六、硫量的测定 燃烧碘量法编制说明 (404)

二十七、铀量的测定 激光荧光法编制说明 (407)

二十八、氮量的测定 凯氏法编制说明 (412)

二十九、20 种元素量的现场驻地分析 波长色散 X 射线荧光光谱法编制说明 (414)

卷 一

地球化学勘查样品
分析方法

一、24 种主、次元素量的测定

波长色散 X 射线荧光光谱法

1 范围

本方法规定了地球化学勘查试样中 Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、K₂O、MgO、Na₂O、SiO₂、Ce、Cr、Ga、La、Mn、Nb、P、Pb、Rb、Sc、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zr 24 种元素及氧化物的测定方法。

本方法适用于水系沉积物及土壤试样中以上各元素及氧化物量的测定。

本方法检出限:见表 1。

表 1 元素检出限 [w _B , μg·g ⁻¹]							
元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限	元素	检出限
Al ₂ O ₃	100	SiO ₂	100	Nb	1	Th	4
CaO	100	Ce	4	P	20	Ti	30
Fe ₂ O ₃	100	Cr	3	Pb	2	V	5
K ₂ O	100	Ga	2	Rb	1	Y	1
MgO	400	La	8	Sc	2.5	Zn	1
Na ₂ O	400	Mn	12	Sr	1.5	Zr	1

方法检出限按下式计算:

$$L_D = \frac{3 \sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_B}{T}}$$

式中: L_D——检出限; m——1μg/ g 元素含量的计数率, 1/ [s·(μg·g⁻¹)]; I_B——背景的计数率, 1/ s; T——峰值和背景的总计数时间, s。

本方法测定范围:见表 2。

表 2 测定范围 [w _B , %]					
组 分	测定范围	组 分	测定范围	组 分	测定范围
Al ₂ O ₃	0.10 ~ 29	Cr	0.001 ~ 0.040	Sc	0.0008 ~ 0.003
CaO	0.10 ~ 36	Ga	0.0007 ~ 0.0040	Sr	0.0005 ~ 0.10
Fe ₂ O ₃	0.10 ~ 19	La	0.0027 ~ 0.016	Th	0.0013 ~ 0.0072
K ₂ O	0.10 ~ 5.2	Mn	0.0040 ~ 0.25	Ti	0.010 ~ 2.0
MgO	0.1 ~ 7.7	Nb	0.0003 ~ 0.0095	V	0.0017 ~ 0.025
Na ₂ O	0.1 ~ 5.3	P	0.0070 ~ 0.42	Y	0.0004 ~ 0.0070
SiO ₂	0.10 ~ 90	Pb	0.0007 ~ 0.064	Zn	0.0004 ~ 0.068
Ce	0.0013 ~ 0.040	Rb	0.0003 ~ 0.046	Zr	0.0004 ~ 0.060

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本方法的本部分的引用而成为本部分的条款。

下列不注日期的引用文件,其最新版本适用于本方法。

GB/ T 20001.4 标准编写规则 第 4 部分:化学分析方法。

GB/ T 14505 岩石和矿石化学分析方法总则及一般规定。

GB6379 测试方法的精密度通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性。

3 方法提要

样品经粉碎后,采用粉末压片法制样。用 X 射线荧光光谱仪直接进行测量。各分析元素采用经验系数法与散射线内标法校正元素间的基体效应。

4 试剂

4.1 微晶纤维素

在 105 烘 2~4h。

5 仪器及材料

5.1 压力机

压力不低于 12.5MPa。

5.2 波长色散 X 射线荧光光谱仪

端窗铍靶 X 射线管(功率不低于 3kW),仪器必须采用《波长色散 X 射线荧光光谱仪检定规程》(JJG810—93)检定合格。

5.3 氩甲烷(Ar/ CH₄)混合气体

混合比为 9 1。

5.4 低压聚乙烯塑料环

壁厚 5mm,环高 5mm,内径 30mm,外径 40mm。

6 分析步骤

6.1 试料

6.1.1 试料粒径应小于 0.074mm。

6.1.2 试料应在 105 烘 6~8h,冷却后放入干燥器中备用。

6.2 试料片制备

称取试料(6.1)4g,均匀放入低压聚乙烯塑料环中(5.4),置于压力机(5.1)上,缓缓升压至 10MPa,停留 5s,减压取出。试料片表面应光滑,无裂纹。若试料不易成型,应用微晶纤维素(4.1)衬底,按上述步骤重新压制,直至达到要求为止,也可以使用微晶纤维素衬底和镶边的方法制备成试料片。

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。测量时,只能拿试料片的边缘,避免测量面被玷污。

6.3 标准化样片的制备

选择某些分析元素含量适中的,还应含有所有要求待测元素量的国家 I 级标准物质,按(6.1)~(6.2)的步骤制备成标准化样片。

6.4 测定

6.4.1 测量条件 X 射线管电压为 50kV、电流为 40mA(或 50mA)。光栏直径为 30mm,粗准直器,真空光路(<16Pa)。试料面罩直径为 30mm。各分析元素的测量条件见表 3,若仪器配置的分析晶体不同时,可选用其他晶体,但必须对最佳条件进行选定。若分析元素含量过高,计数强度超过仪器计数率线性范围,产生漏计数时,应使用衰减器。

表 3 分析元素测量条件

元素	分析线	分析晶体	2θ 角/ (°)		计数时间/ 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		
Ca	K _α	LiF200	113.11	115.50	20	10	PC	10—35		

续表

元素	分析线	分析晶体	2θ 角/ (°)		计数时间/ s		探测器	PHA	衰减器	干扰谱线
			谱峰	背景	谱峰	背景				
Fe	K _{α'}	LiF200	57.53	55.00	20	10	SC	10—35		
K	K _{α'}	PET	50.52	53.00	20	10	PC	10—35		
Mg	K α '	TAP	45.17	44.90	40	20	PC	7—35		CaK _{β1}
Na	K _{α'}	TAP	55.06	58.50	40	20	PC	7—35		ZnL _{β1}
Si	K _{α'}	RX - 4	144.52	140.00	20	10	PC	10—35	1/ 3	
Ce	L _{α'1}	LiF220	111.74	110.00	100	40	PC	10—35		
Cr	K _{α'}	LiF200	69.38	68.10	40	20	SC	7—35		VK _{β1}
Ga	K _{α'}	LiF200	38.93	39.40	100	40	SC	7—35		
La	L _{α'1}	LiF220	138.90	142.00	100	40	SC	10—35		
Mn	K _{α'}	LiF220	63.01	64.50	40	20	SC	7—35		Cr K _{β1}
Nb	K _{α'}	LiF200	21.32	20.82	40	20	SC	7—35		YK _{β1}
P	K _{α'}	GE	141.00	144.00	40	20	PC	10—35		
Pb	L _{β1}	LiF200	28.25	28.70	40	20	SC	7—35		SnK _{α'2}
Rb	K _{α'}	LiF200	26.56	28.70	20	10	SC	7—35		VL _{α'2}
Sc	K _{α'}	LiF200	97.75	97.00	100	40	SC	10—35		CaK _{β1}
Sr	K _{α'}	LiF200	25.14	28.82	20	10	SC	7—35		
Th	K _{α'1}	LiF200	27.48	29.70	100	40	SC	10—35		BiL _{β1}
Ti	K _{α'}	LiF200	86.19	88.50	40	20	PC	10—35		
V	K _{α'}	LiF200	76.95	78.00	40	20	SC	10—35		TiK _{β1}
Y	K _{α'}	LiF200	23.76	23.16	40	20	SC	7—35		RbK _{β1}
Zn	K _{α'}	LiF200	41.76	40.76	20	10	SC	7—35		
Zr	K _{α'}	LiF200	22.50	23.20	20	10	SC	7—35		SrK _{β1}
Rh	K _{α's}	LiF200	17.56		10		SC	7—35		
Rh	K _{α'c}	LiF200	18.45		10		SC	7—35		

注:表中所列分析元素测量条件为日本理学 3080E 型 X 射线荧光光谱仪的最佳条件,可供其他仪器选择条件时参考。

6.4.2 背景校正 采用一点法或两点法扣背景。

6.4.2.1 采用一点法扣背景

$$I_N = I_p - I_B$$

(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。

6.4.2.2 采用两点法扣背景

$$I_N = I_p - [I_{B1} + (P - B_1) \times (I_{B2} - I_{B1}) / (B_2 - B_1)]$$

(2)

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_{B1} ——在背景 1 处测得的背景强度; P ——峰位的 2θ 角; B_1 ——背景 1 的 2θ 角; I_{B2} ——在背景 2 处测得的背景强度; B_2 ——背景 2 的 2θ 角。

6.4.3 仪器漂移校正 通过测量标准化样片(6.4.5.2)校正仪器漂移。

6.4.4 工作曲线的绘制

6.4.4.1 标准物质样片的制备 选用组分与区域地球化学样品的组分大致相同的国家一级标准物质 GBW07301~ GBW07312(水系沉积物)、GBW07401~ GBW07408(土壤)、GBW07103~ GBW07114(岩石)及其他部分岩石,湖积物标准物质作为标准物质样片。按(6.2)的步骤制备样片,按(6.4)分析步骤测定并绘制标准曲线。标准物质样片的测量要在一次开机时间内完成。测量前,仪器要充分预热 8~12h,以保证仪器稳定运行。标准系列中,每个元素都应有足够的含量范围和适当的含量浓度。

6.4.4.2 校准与校正 校准、谱线重叠干扰系数采用数学方法回归,求出含量 x_i ,计算公式为

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

(3)

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 ——校准物质(或未知样品)中元素 i、j 的 X 射线强度; 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,采用综合数学校正模式作基体校正。

$$W_i = x_i(1 + KC + \sum A_j Q_j + \sum B_{ijk} Q_j Q_k) + \sum D_{ij} Q_j + \sum E_{ijk} Q_j Q_k + C$$

(4)

式中： W_i ——基体效应校正后的浓度； x_i ——未校正基体效应的浓度； 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 的浓度或强度； Q_k ——共存元素 k 的浓度或强度； 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。

本方法对 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 V 、 Cr 、 K_2O 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 Ti 等组分,采用公式(4)作基体校正。其余元素则用散射内标法校正元素间效应。

6.4.5 操作步骤

6.4.5.1 输入分析元素的有关参数 输入分析元素的测量条件(表 3)及 I 级标准物质中要求待测元素的标准值。

6.4.5.2 测量标准化样片 设置标准化样片名,测量标准化样片(6.3)中各分析元素的 X 射线强度。标准化样片(6.3)中各分析元素的参考强度必须与标准物质在一次开机中同时测量,以保证仪器漂移校正的有效性。

6.4.5.3 测量 I 级标准物质 输入 I 级标准物质名称,测量该样品中各分析元素的 X 射线强度。

6.4.5.4 回归分析 用公式(3),对 I 级标准物质中各元素的 X 射线强度与标准值的对应关系进行回归曲线计算,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(4),求出共存元素的影响系数 (A_j 、 B_{ijk} 、 D_{ij} 、 E_{ijk} 、 K 、 C 等),全部保存在计算机的定量分析软件中。

6.4.5.5 测量未知样品

6.4.5.5.1 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。

6.4.5.5.2 启动定量分析程序,测量标准化样片(6.4.5.2),进行仪器漂移校正。

6.4.5.5.3 测量与未知样品同批制备的已知含量的监控样品(或其他的 I 级标准物质),观察这些监控样品中各元素的分析结果是否满足误差(准确度)要求。

6.4.5.5.4 输入试料(6.1)样号后并进行测量。

7 分析结果的计算

7.1 分析结果计算和保存

根据试料(6.1)样号的 X 射线测量强度,由计算机软件按公式(3)、(4)计算含量并自动打印出测定结果,并将原始数据存盘保存。(注:该计算机软件由国家地质实验测试中心 XRFIAS 提供)。

7.2 分析结果报告

在主机终端,由打印机打印出 X 射线荧光分析结果报告,报出各元素的分析值及置信范围。置信度选用 95%。

8 精密度

24 个元素的精密度见表 4 至表 27。

表 4 精密度 [$w(\text{CaO})$, %]

氧化钙含量范围	重复性 r	再现性 R
0.23 ~ 7.64	$r = 0.0500 + 0.0119 m$	$R = 0.2078 m^{0.4737}$

表 5 精密度 [$w(\text{MgO})$, %]

氧化镁含量范围	重复性 r	再现性 R
0.12 ~ 4.05	$r = 0.0595 m^{0.5583}$	$R = 0.0035 + 0.1580 m$

表 6 精密度 [w(K ₂ O) , %]		
氧化钾含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
0.12 ~ 5.20	<i>r</i> = 0.0196 <i>m</i> ^{0.2682}	<i>R</i> = 0.0933 <i>m</i> ^{0.3927}
表 7 精密度 [w(Na ₂ O) , %]		
氧化钠含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
0.30 ~ 3.53	<i>r</i> = 0.0998 <i>m</i> ^{0.4435}	<i>R</i> = 0.0304 + 0.1107 <i>m</i>
表 8 精密度 [w(Fe ₂ O ₃) , %]		
三氧化二铁含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
1.95 ~ 6.89	<i>R</i> = 0.0749 + 0.0065 <i>m</i>	<i>R</i> = 0.3762 + 0.0229 <i>m</i>
表 9 精密度 [w(Al ₂ O ₃) , %]		
三氧化二铝含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
2.85 ~ 16.79	<i>r</i> = 0.0202 + 0.0353 <i>m</i>	<i>R</i> = 1.1132 - 0.0214 <i>m</i>
表 10 精密度 [w(SiO ₂) , %]		
二氧化硅含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
55.42 ~ 90.04	<i>r</i> = 1.7036 - 0.00927 <i>m</i>	<i>R</i> = 6.8483 - 0.04097 <i>m</i>
表 11 精密度 [w(Ce) , 10 ⁻⁶]		
铈含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
38.2 ~ 386	<i>r</i> = 5.6186 + 0.0196 <i>m</i>	<i>R</i> = 3.7045 + 0.1256 <i>m</i>
表 12 精密度 [w(Cr) , 10 ⁻⁶]		
铬含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
7.6 ~ 175.6	<i>r</i> = 0.9458 <i>m</i> ^{0.4485}	<i>R</i> = 0.0050 + 0.2477 <i>m</i>
表 13 精密度 [w(Ga) , 10 ⁻⁶]		
镓含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
12.4 ~ 37.8	<i>r</i> = 0.0031 + 0.0643 <i>m</i>	<i>R</i> = 1.2630 + 0.0965 <i>m</i>
表 14 精密度 [w(La) , 10 ⁻⁶]		
镧含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
14.5 ~ 87.8	<i>r</i> = 0.6232 <i>m</i> ^{0.5122}	<i>R</i> = 4.3521 <i>m</i> ^{0.3945}
表 15 精密度 [w(Mn) , 10 ⁻⁶]		
锰含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
277 ~ 2397	<i>r</i> = 0.0831 <i>m</i> ^{0.8074}	<i>R</i> = 61.566 + 0.0606 <i>m</i>
表 16 精密度 [w(Nb) , 10 ⁻⁶]		
铌含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
6.58 ~ 92.3	<i>r</i> = 1.1414 + 0.0017 <i>m</i>	<i>R</i> = 1.6854 + 0.0684 <i>m</i>
表 17 精密度 [w(P) , 10 ⁻⁶]		
磷含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
473.1 ~ 1519	<i>r</i> = 0.0035 <i>m</i> ^{1.3666}	<i>R</i> = 0.0319 <i>m</i> ^{1.2046}
表 18 精密度 [w(Pb) , 10 ⁻⁶]		
铅含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
20.5 ~ 283.7	<i>r</i> = 2.3828 + 0.0277 <i>m</i>	<i>R</i> = 6.4955 + 0.0523 <i>m</i>

表 19 精密度		[w(Rb) ,10 ⁻⁶]
铷含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
10.5 ~ 457.7	$r = 0.4211\ m^{0.4297}$	$R = 7.4117\ m^{0.5404}$

表 20 精密度		[w(Sc) ,10 ⁻⁶]
钪含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
10.7 ~ 30.2	$r = 0.0631\ m^{1.1004}$	$R = 0.1599\ m^{1.1009}$

表 21 精密度		[w(Sr) ,10 ⁻⁶]
锶含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
26.6 ~ 502.7	$r = 1.6130 + 0.0182\ m$	$R = 0.0806\ m^{0.9825}$

表 22 精密度		[w(Th) ,10 ⁻⁶]
钍含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
5.39 ~ 72.5	$r = 1.4466 + 0.0526\ m$	$R = 1.3628 + 0.1018\ m$

表 23 精密度		[w(Ti) ,10 ⁻⁶]
钛含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
1347 ~ 6292	$r = 3.2346 + 0.0186\ m$	$R = 112.98 + 0.0489\ m$

表 24 精密度		[w(V) ,10 ⁻⁶]
钒含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
17.2 ~ 137.0	$r = 2.6463 + 0.0512\ m$	$R = 0.4066\ m^{0.7522}$

表 25 精密度		[w(Y) ,10 ⁻⁶]
钇含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
13.9 ~ 66.6	$r = 0.2702 + 0.0436\ m$	$R = - 0.5708 + 0.1464\ m$

表 26 精密度		[w(Zn) ,10 ⁻⁶]
锌含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
43.8 ~ 487	$r = 0.3849\ m^{0.5022}$	$R = 0.1312 + 0.0884\ m$

表 27 精密度		[w(Zr) ,10 ⁻⁶]
锆含量范围	重复性 <i>r</i>	再现性 <i>R</i>
79.2 ~ 478	$r = 0.8189 + 0.0183\ m$	$R = - 1.4844 + 0.0999\ m$

附 录 A

(资料性附录)

A.1 从实验室间试验结果得到的统计数据和其他数据

- 如表 A.1 至表 A.24。
 本方法精密度协作试验数据是由多个实验室进行方法合作研究所提供的结果进行统计分析得到的。
 表 A.1 至表 A.24 中不需要将各浓度的数据全部列出,但至少列出 3 个或 3 个以上浓度所统计的参数。
 A.1.1 列出了试验结果可接受的实验室个数(即除了经平均值及方差检验后,属界外值而被舍弃的实验室数据)。
 A.1.2 列出了方法的相对误差参数,计算公式为 $RE = (\overline{x_i} - x_0)/x_0 \times 100\%$,公式中 $\overline{x_i}$ 为多个实验室

测量平均值； x_0 为 I 级标准物质的标准值。

A.1.3 列出了方法的精密度参数,计算公式为 $RSD = S_r / \bar{x}_i \times 100\%$, 公式中 S_r 为重复性标准差； S_R 为再现性标准差。为了与 GB/ T20001.4 所列参数的命名一致,本方法精密度表列称谓为:“ 重复性变异系数 ”及“ 再现性变异系数 ”。

A.1.4 列出了方法的相对准确度参数。相对准确度是指测定值(平均值)占真值的百分比。

表 A.1 CaO 统计结果表

样 品 名 称	GSD-3	GSD-7	GSD-4
参加试验室数目	7	7	7
可接受结果的数目	7	7	7
平均值/ %	0.23	1.55	7.64
标准值/ %	0.22	1.67	7.54
相对误差 RE/ %	4.5	- 7.2	1.3
重复性标准差 (S_r)	0.023	0.012	0.048
重复性变异系数/ %	10.0	0.8	0.6
重复性限 $r(2.8 \times S_r)$	0.07	0.03	0.14
再现性标准差 (S_R)	0.028	0.087	0.18
再现性变异系数/ %	12.2	5.6	2.4
再现性限 $R(2.8 \times S_R)$	0.08	0.24	0.50
相对准确度/ %	104	93	101

表 A.2 MgO 统计结果表

样 品 名 称	GSD-10	GSD-9	GSD-6
参加试验室数目	7	7	5
可接受结果的数目	7	7	5
平均值/ %	0.12	2.38	3.08
标准值/ %	0.12	2.39	3.00
相对误差 RE/ %	0.0	- 0.4	2.7
重复性标准差 (S_r)	0.008	0.045	0.036
重复性变异系数/ %	6.7	1.9	1.2
重复性限 $r(2.8 \times S_r)$	0.02	0.13	0.10
再现性标准差 (S_R)	0.009	0.16	0.22
再现性变异系数/ %	7.5	6.7	7.1
再现性限 $R(2.8 \times S_R)$	0.02	0.45	0.61
相对准确度/ %	100	97	103

表 A.3 K₂O 统计结果表

样 品 名 称	GSD-10	GSD-6	GSD-7	GSD-2
参加试验室数目	5	5	5	4
可接受结果的数目	5	4	4	4
平均值/ %	0.12	2.50	3.58	5.20
标准值/ %	0.13	2.44	3.54	5.20
相对误差 RE/ %	- 7.7	2.4	1.1	0.0
重复性标准差 (S_r)	0.004	0.011	0.009	0.009
重复性变异系数/ %	3.3	0.4	0.2	0.2
重复性限 $r(2.8 \times S_r)$	0.01	0.03	0.02	0.03
再现性标准差 (S_R)	0.015	0.035	0.050	0.066
再现性变异系数/ %	12.5	1.4	1.4	1.3
再现性限 $R(2.8 \times S_R)$	0.04	0.10	0.14	0.18
相对准确度/ %	92	102	101	100

表 A.4 Na ₂ O 统计结果表			
样 品 名 称	GSD-4	GSD-6	GSD-1
参加试验室数目	6	6	6
可接受结果的数目	6	6	6
平均值/ %	0.30	2.32	3.53
标准值/ %	0.30	2.30	3.48
相对误差 RE/ %	0.0	0.9	1.4
重复性标准差 (S _r)	0.016	0.053	0.051
重复性变异系数/ %	5.3	2.3	1.4
重复性限 $r(2.8 \times S_r)$	0.05	0.15	0.15
再现性标准差 (S _R)	0.022	0.19	0.094
再现性变异系数/ %	7.3	8.2	2.7
再现性限 $R(2.8 \times S_R)$	0.06	0.54	0.27
相对准确度/ %	100	101	101

表 A.5 TFe ₂ O ₃ 统计结果表			
样 品 名 称	GSD-2	GSD-10	GSD-3
参加试验室数目	7	7	7
可接受结果的数目	7	7	7
平均值/ %	1.95	3.91	6.49
标准值/ %	1.90	3.86	6.54
相对误差 RE/ %	2.6	1.3	- 0.8
重复性标准差 (S _r)	0.03	0.03	0.11
重复性变异系数/ %	1.5	0.8	1.7
重复性限 $r(2.8 \times S_r)$	0.10	0.08	0.30
再现性标准差 (S _R)	0.22	0.10	0.13
再现性变异系数/ %	11.3	2.6	2.0
再现性限 $R(2.8 \times S_R)$	0.61	0.28	0.38
相对准确度/ %	103	101	99

表 A.6 Al ₂ O ₃ 统计结果表			
样 品 名 称	GSD-10	GSD-12	GSD-7
参加试验室数目	6	6	6
可接受结果的数目	6	5	6
平均值/ %	2.85	9.49	13.60
标准值/ %	2.84	9.30	13.41
相对误差 RE/ %	0.3	2.0	1.4
重复性标准差 (S _r)	0.05	0.11	0.28
重复性变异系数/ %	1.8	1.2	2.0
重复性限 $r(2.8 \times S_r)$	0.13	0.32	0.80
再现性标准差 (S _R)	0.24	0.44	0.43
再现性变异系数/ %	8.4	4.6	3.2
再现性限 $R(2.8 \times S_R)$	0.68	1.24	1.21
相对准确度/ %	101	102	102

表 A.7 SiO ₂ 统计结果表			
样 品 名 称	GSD-4	GSD-12	GSD-10
参加试验室数目	5	5	5
可接受结果的数目	5	5	5
平均值/ %	55.42	77.41	90.04
标准值/ %	52.59	77.29	88.89
相对误差 RE/ %	5.4	0.2	1.3
重复性标准差 (S _r)	0.44	0.39	0.32
重复性变异系数/ %	0.8	0.5	0.4
重复性限 $r(2.8 \times S_r)$	1.26	1.10	0.91
再现性标准差 (S _R)	2.22	1.45	1.15
再现性变异系数/ %	4.0	1.9	1.3
再现性限 $R(2.8 \times S_R)$	6.28	4.09	3.24
相对准确度/ %	105	100	101