



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 974-2018

土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法

Soil and sediment — Determination of 11 elements — Alkaline fusion
and inductively coupled plasma optical emission spectrometry

(发布稿)

本电子版为发布稿。请以中国环境出版社出版的正式标准文本为准。

2018-11-13 发布

2019-03-01 实施

生态环境部 发布

目 次

前 言.....	ii
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.....	4
7 样品.....	4
8 分析步骤.....	5
9 结果计算与表示.....	6
10 精密度和准确度.....	8
11 质量保证和质量控制.....	8
12 废物处理.....	9
13 注意事项.....	9
附录 A（规范性附录） 方法检出限和测定下限.....	10
附录 B（资料性附录） 分析线与共存元素的干扰.....	11
附录 C（资料性附录） 方法的精密度和准确度.....	12

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》，保护生态环境，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锰、钡、钒、锶、钛、钙、镁、铁、铝、钾和硅等11种元素的碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B~附录C为资料性附录。

本标准为首次发布。

本标准由生态环境部生态环境监测司、法规与标准司组织制订。

本标准起草单位：吉林省环境监测中心站。

本标准验证单位：国土资源部长春矿业资源监督检验中心、吉林大学化学学院、吉林出入境检验检疫局检验检疫技术中心、哈尔滨市环境监测中心站、天津市生态环境监测中心和广东省环境监测中心。

本标准生态环境部2018年11月13日批准。

本标准自2019年3月1日起实施。

本标准由生态环境部解释。

土壤和沉积物 11 种元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体 发射光谱法

警告：实验中所用的硝酸和盐酸具有强氧化性、强刺激性和腐蚀性，溶液配制及样品前处理过程应在通风橱中进行，操作时应注意佩戴防护器具，避免吸入呼吸道或直接接触皮肤和衣物。

1 适用范围

本标准规定了测定土壤和沉积物中 11 种元素的碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法。

本标准适用于土壤和沉积物中锰 (Mn)、钡 (Ba)、钒 (V)、锶 (Sr)、钛 (Ti)、钙 (Ca)、镁 (Mg)、铁 (Fe)、铝 (Al)、钾 (K) 和硅 (Si) 等 11 种元素的测定。

当取样量为 0.2 g，定容体积为 500 ml 时，锰 (Mn)、钡 (Ba)、钒 (V)、锶 (Sr) 和钛 (Ti) 5 种金属元素的方法检出限为 0.01 g/kg~0.02 g/kg，测定下限为 0.04 g/kg~0.08 g/kg；钙 (以 CaO 计)、镁 (以 MgO 计)、铁 (以 Fe₂O₃ 计)、铝 (以 Al₂O₃ 计)、钾 (以 K₂O 计) 和硅 (以 SiO₂ 计) 6 种元素氧化物的方法检出限为 0.01%~0.07%，测定下限为 0.04%~0.28%。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。凡是不注日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

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 494 水质 采样技术指导

HJ 613 土壤 干物质和水分的测定 重量法

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

样品与碱性熔剂熔融，熔融物经酸溶解后注入电感耦合等离子体发射光谱仪，目标元素在等离子炬中被气化、电离、激发并辐射出特征谱线。在一定浓度范围内，其特征谱线的强度与元素的浓度呈正比。

4 干扰和消除

4.1 光谱干扰

光谱干扰主要包括连续背景干扰和谱线重叠干扰。校正光谱干扰常用的方法是背景扣除

法(根据单元素试验确定扣除背景的位置及方式)及干扰系数扣除法。当存在单元素干扰时,可通过配制一系列已知干扰元素含量的溶液,在分析元素测定波长下测定其 ρ' ,根据公式(1)求出干扰系数 K_t 。

$$K_t = \frac{(\rho' - \rho)}{\rho_t} \quad (1)$$

式中: K_t ——干扰系数;

ρ' ——干扰元素加分析元素在分析元素测定波长下测定的浓度, mg/L;

ρ ——分析元素的浓度, mg/L;

ρ_t ——干扰元素的浓度, mg/L。

不同仪器测定的干扰系数会有区别,分析元素测定波长下共存元素的干扰见附录 B。

4.2 非光谱干扰

非光谱干扰主要包括化学干扰、物理干扰以及去溶剂干扰等,在实际分析过程中各类干扰可能共同存在,是否予以补偿和校正,与样品中干扰元素的浓度有关。当样品中含有大量可溶盐或样品酸度过高时,会对测定产生干扰。可采用稀释样品(但应保证待测元素的含量高于测定下限)、内标法、优化仪器条件和基体匹配法(配制与待测样品基体成份相似的标准溶液)等措施消除和降低上述干扰。

5 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的优级纯试剂,实验用水为新制备的去离子水。

5.1 盐酸: $\rho(\text{HCl}) = 1.19 \text{ g/ml}$ 。

5.2 硝酸: $\rho(\text{HNO}_3) = 1.42 \text{ g/ml}$ 。

5.3 碳酸钠 (Na_2CO_3)。

5.4 四硼酸锂 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)。

5.5 偏硼酸锂 (LiBO_2)。

5.6 硝酸溶液: 1+1。

5.7 硝酸溶液: 1+4。

5.8 硝酸溶液: 1+99。

5.9 盐酸溶液: 1+1。

5.10 硝酸-盐酸混合溶液: 1+4。

5.11 基体匹配液。

称取 2.0 g 碳酸钠 (5.3)、0.2 g 四硼酸锂 (5.4) 和 0.8 g 偏硼酸锂 (5.5) 至烧杯中,用水润湿后加入 64 ml 盐酸 (5.1) 和 16 ml 硝酸 (5.2) 溶解,待溶液冷却后用水定容至 1 L。

5.12 单元素标准贮备液。

5.12.1 锰标准贮备液: $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.00 g (精确到 0.1 mg) 金属锰 (光谱纯),用 30 ml 盐酸溶液 (5.9) 加热溶解,

冷却后用水定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.12.2 钡标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.52 g（精确到 0.1 mg）无水氯化钡（ BaCl_2 ，250℃干燥 2 h），用 20 ml 硝酸溶液（5.6）溶解，用水定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.12.3 钒标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 2.30 g（精确到 0.1 mg）钒酸铵（ NH_4VO_3 ），用 10 ml 硝酸（5.2）加热至完全溶解，用水定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.12.4 锶标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.68 g（精确到 0.1 mg）碳酸锶（ SrCO_3 ，105℃干燥 1 h），用 60 ml 盐酸溶液（5.9）溶解并煮沸，冷却后用水定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.12.5 钛标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.00 g（精确到 0.1 mg）金属钛（光谱纯），用 100 ml 盐酸溶液（5.9）加热溶解，冷却后用盐酸溶液（5.9）定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.12.6 钙标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 2.50 g（精确到 0.1 mg）碳酸钙（ CaCO_3 ，110℃干燥 1 h），溶解于 20 ml 水中，加入 10 ml 盐酸（5.1）至完全溶解，煮沸除去 CO_2 ，冷却后用水定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.12.7 镁标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.00 g（精确到 0.1 mg）金属镁（光谱纯），加入 30 ml 水，缓慢加入 30 ml 盐酸（5.1）至完全溶解，煮沸，冷却后用水定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.12.8 铁标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.00 g（精确到 0.1 mg）金属铁（光谱纯），用 150 ml 盐酸溶液（5.9）溶解，冷却后用水定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.12.9 铝标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.00 g（精确到 0.1 mg）金属铝（光谱纯），用 150 ml 盐酸溶液（5.9）加热溶解，煮沸，冷却后用水定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.12.10 钾标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 1.91 g（精确到 0.1 mg）氯化钾（ KCl ，在 400℃~450℃灼烧至无爆裂声），用水溶解并定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.12.11 硅标准贮备液： $\rho \approx 1000 \text{ mg/L}$ 。

称取 6.34 g（精确到 0.1 mg）六氟硅酸铵 $[(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6]$ ，用 200 ml 盐酸溶液（5.9）低温加热至完全溶解，冷却后用水定容至 1 L。也可直接购买市售有证标准溶液。

5.13 单元素标准使用液。

分别移取单元素标准贮备液（5.12）用硝酸溶液（5.8）稀释配制。其中 Mn、Ba、V、Sr 元素浓度为 10 mg/L；Ti、Ca、Mg、K 元素浓度为 100 mg/L；Al、Fe 元素浓度为 200 mg/L。

5.14 多元素混合标准使用液。

根据标准溶液的性质和元素间干扰情况，用单元素标准贮备液（5.12）分组制备或直接购买市售有证标准溶液。多元素混合标准使用液分组及浓度见表 1。

表 1 多元素混合标准使用液分组及参考浓度表

分组	元素
1	Mn(10 mg/L)、Ba(10 mg/L)、V(10 mg/L)、Sr(10 mg/L)
2	Ti(100 mg/L)、Ca(100 mg/L)、Mg(100 mg/L)、 Fe(200 mg/L)、Al(200 mg/L)、K(100 mg/L)
3	Si(1000 mg/L)

5.15 内标贮备液： $\rho=1000$ mg/L。

选用铑（Rh）为内标元素，经验证也可选用其它内标元素。购买市售有证标准溶液。

5.16 氩气：纯度 $\geq 99.999\%$ 。

6 仪器和设备

6.1 电感耦合等离子体发射光谱仪：耐高盐的雾化器，具有双向观测功能。

6.2 烘箱：温度可控。

6.3 分析天平：感量为 0.0001 g。

6.4 马弗炉：最高温度可达到 1200℃。

6.5 铂金坩埚：30 ml。

6.6 尼龙筛：0.15 mm（100 目），0.096 mm（160 目）。

6.7 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品采集和保存

按照 HJ/T 166 的相关规定进行土壤样品的采集和保存；按照 GB 17378.3 的相关规定进行海洋沉积物样品的采集和保存；按照 HJ 494 的相关规定进行水体沉积物样品的采集。

7.2 样品的制备

除去样品中的异物（枝棒、叶片、石子等），按照 HJ/T 166 和 GB17378.5 的要求，将采集的样品进行风干、粗磨、细磨，过尼龙筛（6.6），备用。

7.3 水分的测定

在制备试样的同时，进行水分的测定。土壤样品干物质含量的测定按照 HJ 613 执行，沉积物样品含水率的测定按照 GB 17378.5 执行。

7.4 试样的制备

先在铂金坩埚（6.5）底部加入少量的碳酸钠（5.3）垫底，称取 1.0 g 碳酸钠（5.3）、0.1 g 四硼酸锂（5.4）和 0.4 g 偏硼酸锂（5.5），适当混匀制成熔剂，再依次加入约 2/3 的熔剂和 0.2 g（精确至 0.1 mg）样品（7.2），最后放入剩余的熔剂，使其铺在混合物表面。将铂金坩

坩置于马弗炉（6.4）中，升温至 1000℃，保持 30 min，停止加热。约 5 min 后用坩坩钳夹住铂金坩坩直立于已盛有 100 ml 水的 500 ml 烧杯中，待熔融物出现裂纹后，取出坩坩并向坩坩内加水直至没过熔融物，当熔融物与坩坩脱离后，将脱落的熔融物转移至 250 ml 烧杯中。取 40 ml 硝酸-盐酸混合溶液（5.10），先用少许硝酸-盐酸混合溶液多次淋洗坩坩壁上的沉淀，淋洗液移入烧杯中，再用水冲洗坩坩，最后将剩余的硝酸-盐酸混合溶液加入烧杯，使熔融物全部溶解，将烧杯中的溶液转移至 500 ml 容量瓶中，用水定容至标线，待测。

7.5 空白试样的制备

不加样品，按照与试样的制备（7.4）相同的步骤进行空白试样的制备。

8 分析步骤

8.1 仪器参考条件

不同型号的仪器最佳测试条件不同，根据仪器说明书要求优化测试条件。仪器参考测试条件见表 2。

表 2 仪器参考测试条件

序号	元素	波长 (nm)	功率 (W)	冷却气	载气	辅助气	积分时间 (s)	内标铯
				(L/min)				波长 343.489 nm
1	Mn	257.610	1200	15	0.8	0.2	1~5	必用
2	Ba	455.403	1200	15	0.8	0.2	1~5	必用
3	V	292.402	1200	15	0.8	0.2	1~5	必用
4	Sr	460.733	1200	15	0.8	0.2	1~5	必用
5	Ti	334.940	1200	15	0.8	0.2	1~5	必用
6	Ca	315.887	1200	15	0.8	0.2	1~5	选用
7	Mg	285.213	1200	15	0.8	0.2	1~5	选用
8	Fe	238.204	1200	15	0.8	0.2	1~5	选用
9	Al	396.153	1200	15	0.8	0.2	1~5	选用
10	K	766.490	1200	15	0.8	0.2	1~5	选用
11	Si	251.611	1500	15	0.5	1.0	1~10	必用

8.2 标准曲线的建立

分别移取一定体积的标准使用液到 100 ml 容量瓶中，用基体匹配液（5.11）稀释定容至标线，配制能够覆盖样品浓度范围的至少 5 个浓度点的标准系列溶液。各目标元素标准系列溶液的参考浓度范围见表 3。

内标贮备液（5.15）可直接加入到标准系列中，也可通过蠕动泵自动加入。内标元素在

标准系列中的浓度为 2.50 mg/L~5.00 mg/L。由低浓度到高浓度依次进样，按照仪器参考测试条件（8.1）测量发射强度，以标准系列溶液中目标元素质量浓度为横坐标，以目标元素与内标物发射强度的比值为纵坐标，建立目标元素的标准曲线。

表 3 11 种元素标准溶液系列参考浓度

元素	标准溶液	标准溶液的浓度 (mg/L)						内标浓度 (mg/L)
		0.00	0.10	0.20	0.50	0.80	1.00	
Mn、Ba、V、Sr	5.13 或 5.14	0.00	0.10	0.20	0.50	0.80	1.00	2.50 ~5.00
Ti	5.13 或 5.14	0.00	1.00	2.00	5.00	8.00	10.0	2.50 ~5.00
Ca、Mg、K	5.13 或 5.14	0.00	5.00	10.0	15.0	20.0	30.0	2.50 ~5.00
Fe、Al	5.13 或 5.14	0.00	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0	2.50 ~5.00
Si	5.12.11 或 5.14	0.00	10.0	20.0	50.0	80.0	100	2.50 ~5.00

8.3 试样测定

按照与标准曲线建立（8.2）相同的仪器分析条件进行试样（7.4）的测定。

8.4 空白试验

按照与试样测定（8.3）相同的仪器分析条件进行空白试样（7.5）的测定。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

9.1.1 土壤样品

土壤样品中元素锰（Mn）、钡（Ba）、钒（V）、锶（Sr）和钛（Ti）的含量 w_1 （g/kg），按照公式（2）进行计算；钙（以CaO计）、镁（以MgO计）、铁（以Fe₂O₃计）、铝（以Al₂O₃计）、钾（以K₂O计）和硅（以SiO₂计）的含量 w_2 （%），按照公式（3）进行计算。

$$w_1 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_1}{m_1 \times w_{dm}} \times 10^{-3} \quad (2)$$

式中： w_1 ——样品中待测元素的含量，g/kg；

ρ_1 ——试样中待测元素的质量浓度，mg/L；

ρ_0 ——空白试样中待测元素的质量浓度，mg/L；

V_1 ——试样的定容体积，ml；

m_1 ——称取样品的质量，g；

w_{dm} ——土壤样品中干物质含量，%。

$$w_2 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_2 \times M_2}{m_2 \times w_{dm} \times M_1} \times 10^{-4} \quad (3)$$

式中： w_2 ——样品中待测元素的含量，%；
 ρ_1 ——试样中待测元素的质量浓度，mg/L；
 ρ_0 ——空白试样中待测元素的质量浓度，mg/L；
 V_2 ——试样的定容体积，ml；
 M_2 ——待测元素氧化物摩尔质量；
 m_2 ——称取样品的质量，g；
 w_{dm} ——土壤样品中干物质含量，%；
 M_1 ——待测元素摩尔质量。

9.1.2 沉积物样品

沉积物样品中元素锰（Mn）、钡（Ba）、钒（V）、锶（Sr）和钛（Ti）的含量 w_3 （g/kg），按照公式（4）进行计算；钙（以CaO计）、镁（以MgO计）、铁（以Fe₂O₃计）、铝（以Al₂O₃计）、钾（以K₂O计）和硅（以SiO₂计）的含量 w_4 （%），按照公式（5）进行计算。

$$w_3 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_3}{m_3 \times (1 - w_{H_2O})} \times 10^{-3} \quad (4)$$

式中： w_3 ——样品中待测元素的含量，g/kg；
 ρ_1 ——试样中待测元素的质量浓度，mg/L；
 ρ_0 ——空白试样中待测元素的质量浓度，mg/L；
 V_3 ——试样的定容体积，ml；
 m_3 ——称取样品的质量，g；
 w_{H_2O} ——沉积物样品的含水率，%。

$$w_4 = \frac{(\rho_1 - \rho_0) \times V_4 \times M_2}{m_4 \times (1 - w_{H_2O}) \times M_1} \times 10^{-4} \quad (5)$$

式中： w_4 ——样品中待测元素的含量，%；
 ρ_1 ——试样中待测元素的质量浓度，mg/L；
 ρ_0 ——空白试样中待测元素的质量浓度，mg/L；
 V_4 ——试样的定容体积，ml；
 M_2 ——待测元素氧化物摩尔质量；
 m_4 ——称取样品的质量，g；
 w_{H_2O} ——沉积物样品的含水率，%；
 M_1 ——待测元素摩尔质量。

9.2 结果表示

测定结果小数位数与方法检出限保持一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室对含 11 种元素的两种土壤和两种沉积物有证标准物质进行了 6 次重复测定，实验室内相对标准偏差范围分别为 0.18%~22%、0.32%~17%、0.48%~9.5%和 0.50%~7.6%；实验室间相对标准偏差范围分别为 1.5%~14%、1.2%~5.5%、1.9%~5.8%和 1.2%~4.9%；锰（Mn）、钡（Ba）、钒（V）、锶（Sr）和钛（Ti）重复性限分别为 0.02~0.69 g/kg、0.02~0.32 g/kg、0.03~0.63 g/kg 和 0.02g~0.54 g/kg；再现性限分别为 0.03~0.88 g/kg、0.02~0.35 g/kg、0.03~0.66 g/kg 和 0.02~0.62 g/kg；钙（以 CaO 计）、镁（以 MgO 计）、铁（以 Fe₂O₃ 计）、铝（以 Al₂O₃ 计）、钾（以 K₂O 计）和硅（以 SiO₂ 计）重复性限分别为 0.12%~5.6%、0.15%~9.0%、0.22%~7.4%和 0.16%~6.7%；再现性限分别为 0.13%~6.7%、0.16%~10%、0.34%~8.4%和 0.23%~7.8%。

方法精密度结果参见附录 C 中的表 C.1 和表 C.2。

10.2 准确度

六家实验室对含 11 种元素的两种土壤和两种沉积物有证标准物质进行了 6 次重复测定，相对误差分别为 -0.43%~8.3%、-2.4%~2.1%、-0.29%~4.1%和 -2.3%~4.2%，相对误差最终值分别为 $(-0.43\pm 3.0)\%$ 、 $(8.3\pm 3.0)\%$ 、 $(-2.4\pm 6.4)\%$ 、 $(2.1\pm 3.6)\%$ 、 $(-0.29\pm 4.0)\%$ 、 $(4.1\pm 4.0)\%$ 和 $(-2.3\pm 5.4)\%$ 、 $(4.2\pm 5.2)\%$ 。

六家实验室分别对含 10 种元素的土壤和沉积物实际样品进行了加标分析测定，土壤实际样品加标回收率范围为 70.0%~119%，加标回收率最终值为 $(79.7\pm 2.0)\%$ ~ $(96.7\pm 17.8)\%$ ；沉积物实际样品加标回收率范围为 70.2%~116%，加标回收率最终值为 $(82.1\pm 1.0)\%$ ~ $(95.9\pm 14.5)\%$ 。

方法准确度结果参见附录 C 中的表 C.3~表 C.6。

11 质量保证和质量控制

11.1 空白试验

每 10 个样品或每批次（少于 10 个样品/批）须做一个空白试验，所测元素的空白值应低于方法测定下限。

11.2 校准

每次分析应建立标准曲线，标准曲线的相关系数应 ≥ 0.995 。

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）应分析一个标准曲线中间浓度点标准溶液，其测定结果与该点浓度值的相对误差应在 $\pm 10\%$ 以内，否则应重新绘制标准曲线。

11.3 平行样

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析一个平行双样，平行样测定结果

的相对偏差应 $\leq 35\%$ 。

11.4 准确度

11.4.1 使用有证标准物质

每20个样品或每批次（少于20个样品/批）至少分析一个土壤或沉积物的有证标准物质，有证标准物质测定值的准确度要求见表4。

表4 有证标准物质准确度要求

含量范围	准确度
	$\Delta \lg C (GBW) = \lg C_i - \lg C_s $
检出限三倍以内	≤ 0.15
检出限三倍以上	≤ 0.10
1%~5%	≤ 0.10
>5%	≤ 0.07

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。

11.4.2 基体加标

每 20 个样品或每批次（少于 20 个样品/批）至少分析一个加标样品，样品的加标回收率范围应在 65%~125%之间。

12 废物处理

实验中产生的废物应分类收集，统一保管，送具有资质的单位处置。

13 注意事项

13.1 实验所用的玻璃器皿使用前应用硝酸溶液（5.6）或（5.7）浸泡 24 h 以上，用自来水和实验用水依次冲洗干净，置于干净的环境中晾干。

13.2 使用过的坩埚可用盐酸溶液（5.9）煮沸清洗。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

当样品量为 0.2 g，定容体积为 500 ml 时，本标准的方法检出限和测定下限见表 A.1。

表 A.1 方法检出限和测定下限

序号	元素名称 (计量单位)	测定波长 (nm)	观测方式	检出限	测定下限
1	Mn (g/kg)	257.610	水平	0.02	0.08
2	Ba (g/kg)	455.403	水平	0.02	0.08
3	V (g/kg)	292.402	水平	0.02	0.08
4	Sr (g/kg)	460.733	水平	0.01	0.04
5	Ti (g/kg)	334.940	垂直	0.01	0.04
6	Ca (以 CaO 计) (%)	315.887	垂直	0.01	0.04
7	Mg (以 MgO 计) (%)	285.213	垂直	0.01	0.04
8	Fe (以 Fe ₂ O ₃ 计) (%)	238.204	垂直	0.02	0.08
9	Al (以 Al ₂ O ₃ 计) (%)	396.153	垂直	0.03	0.12
10	K (以 K ₂ O 计) (%)	766.490	垂直	0.02	0.08
11	Si (以 SiO ₂ 计) (%)	251.611	垂直	0.07	0.28

附录 B
(资料性附录)
分析线与共存元素干扰

根据说明书及样品基体情况选择待测元素的波长。表 B.1 列出电感耦合等离子体发射光谱法测定目标元素常选择的测定波长及该波长下的谱线干扰元素。

表 B.1 分析线与共存元素干扰

测定元素	测定波长 (nm)	干扰元素
锰 (Mn)	257.610	铁、铝、镁、铈
钡 (Ba)	455.403	铁
钒 (V)	292.402	钼、钛、铬、铁、铈
钛 (Ti)	334.940	铬
钙 (Ca)	315.887	钴、钼、铈
铝 (Al)	396.153	钼、钛
硅 (Si)	251.611	钼、钒、铝

附录 C
(资料性附录)
方法的精密度和准确度

表 C.1 方法精密度汇总表

序号	元素名称	标准样品	标准值 (mg/kg)	测定平均值 (g/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 (g/kg)	再现性限 R (g/kg)
1	Mn	GSS-4	1420±75	1.43	0.44~5.8	3.9	0.11	0.19
		GSS-10	681±13	0.68	0.32~1.9	1.2	0.03	0.03
		GSD-1a	910±28	0.92	0.48~5.2	2.0	0.08	0.09
		GSD-9	620±20	0.63	0.77~3.4	2.0	0.05	0.06
2	Ba	GSS-4	213±20	0.23	2.2~7.1	3.9	0.03	0.04
		GSS-10	613±12	0.62	0.42~3.1	1.5	0.04	0.04
		GSD-1a	920±77	0.94	0.78~8.7	5.5	0.11	0.18
		GSD-9	430±18	0.44	1.7~6.5	3.0	0.05	0.06
3	V	GSS-4	247±14	0.25	2.2~7.0	4.3	0.03	0.04
		GSS-10	74±3	0.08	3.5~17	5.5	0.02	0.02
		GSD-1a	115±11	0.12	4.7~8.6	5.8	0.03	0.03
		GSD-9	97±6	0.10	1.3~7.6	2.5	0.02	0.02
4	Sr	GSS-4	77±6	0.08	6.2~11	8.1	0.02	0.03
		GSS-10	226±5	0.23	1.1~3.7	1.7	0.02	0.02
		GSD-1a	486±32	0.51	1.3~6.0	1.9	0.06	0.06
		GSD-9	166±9	0.17	2.2~5.9	4.9	0.02	0.03
5	Ti	GSS-4	10800±310	10.8	1.5~3.0	2.0	0.69	0.88
		GSS-10	4270±60	4.28	1.2~5.0	1.6	0.32	0.35
		GSD-1a	5370±210	5.48	0.72~9.5	2.1	0.63	0.66
		GSD-9	5500±160	5.50	1.0~6.8	2.5	0.54	0.62

表 C.2 方法精密度汇总表

序号	元素名称	标准样品	标准值 (%)	测定平均值 (%)	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 (%)	再现性限 R (%)
1	Ca (以 CaO 计)	GSS-4	0.26±0.04	0.28	6.2~22	14	0.14	0.17
		GSS-10	2.62±0.06	2.64	1.4~4.3	1.7	0.24	0.25
		GSD-1a	4.0±0.1	4.04	2.1~5.2	2.4	0.44	0.48
		GSD-9	5.35±0.09	5.35	0.61~2.9	1.2	0.27	0.31
2	Mg (以 MgO 计)	GSS-4	0.49±0.05	0.52	4.5~11	2.2	0.12	0.13
		GSS-10	1.30±0.03	1.31	1.9~5.7	2.3	0.15	0.16
		GSD-1a	3.30±0.17	3.35	1.4~5.1	3.6	0.30	0.44
		GSD-9	2.39±0.06	2.43	0.50~4.9	2.7	0.17	0.24
3	Fe (以 Fe ₂ O ₃ 计)	GSS-4	10.30±0.11	10.3	0.18~6.5	1.5	0.96	0.97
		GSS-10	4.17±0.03	4.19	0.66~3.1	1.7	0.28	0.33
		GSD-1a	6.50±0.15	6.48	0.58~4.3	1.9	0.52	0.60
		GSD-9	4.86±0.07	4.85	0.56~3.5	1.3	0.32	0.34
4	Al (以 Al ₂ O ₃ 计)	GSS-4	23.45±0.19	23.6	1.1~3.4	2.0	1.7	2.0
		GSS-10	13.8±0.11	13.9	1.6~5.4	2.9	1.6	1.8
		GSD-1a	15.36±0.06	15.7	2.3~5.2	3.6	1.7	2.2
		GSD-9	10.58±0.10	10.9	1.0~4.8	2.9	1.2	1.4
5	K (以 K ₂ O 计)	GSS-4	1.03±0.06	1.04	3.2~9.9	4.2	0.22	0.24
		GSS-10	2.65±0.05	2.64	0.84~3.8	1.6	0.20	0.22
		GSD-1a	2.8±0.1	2.80	0.73~4.4	3.4	0.22	0.34
		GSD-9	1.99±0.06	2.01	1.7~4.2	3.1	0.16	0.23
6	Si (以 SiO ₂ 计)	GSS-4	50.95±0.14	51.0	1.2~6.0	3.0	5.6	6.7
		GSS-10	65.5±0.12	63.9	2.1~7.5	3.3	9.0	10
		GSD-1a	59.07±0.21	59.0	0.68~8.9	3.1	7.4	8.4
		GSD-9	64.89±0.11	63.4	0.70~6.1	2.8	6.7	7.8

表 C.3 方法准确度汇总表（标准样品测试）

序号	元素名称	标准样品	标准值 (mg/kg)	测定平均值 (g/kg)	相对误差均值 (%)	相对误差的标准偏差 (%)	相对误差最终值 (%)
1	Mn	GSS-4	1420±75	1.43	1.0	3.9	1.0±7.8
		GSS-10	681±13	0.68	0.10	1.3	0.10±2.6
		GSD-1a	910±28	0.92	1.0	2.0	1.0±4.0
		GSD-9	620±20	0.63	1.7	2.0	1.7±4.0
2	Ba	GSS-4	213±20	0.23	6.7	4.2	6.7±8.4
		GSS-10	613±12	0.62	0.89	1.5	0.89±3.0
		GSD-1a	920±77	0.94	1.6	5.5	1.6±11
		GSD-9	430±18	0.44	1.8	3.0	1.8±6.0
3	V	GSS-4	247±14	0.25	0.90	4.4	0.90±8.8
		GSS-10	74±3	0.075	1.6	5.6	1.6±11
		GSD-1a	115±11	0.12	1.1	6.0	1.1±12
		GSD-9	97±6	0.10	4.2	2.6	4.2±5.2
4	Sr	GSS-4	77±6	0.080	3.5	8.5	3.5±17
		GSS-10	226±5	0.23	2.1	1.8	2.1±3.6
		GSD-1a	486±32	0.51	4.1	2.0	4.1±4.0
		GSD-9	166±9	0.17	1.8	4.9	1.8±9.8
5	Ti	GSS-4	10800±310	10.8	0.04	2.0	0.04±4.0
		GSS-10	4270±60	4.28	0.32	1.6	0.32±3.2
		GSD-1a	5370±210	5.48	2.1	2.2	2.1±4.4
		GSD-9	5500±160	5.50	-0.07	2.5	-0.07±5.0

表 C.4 方法准确度汇总表（标准样品测试）

序号	元素名称	标准样品	标准值 (%)	测定平均值 (%)	相对误差均值 (%)	相对误差的标准偏差 (%)	相对误差最终值 (%)
1	Ca (以 CaO 计)	GSS-4	0.26±0.04	0.28	8.3	15	8.3±30
		GSS-10	2.62±0.06	2.64	0.85	1.7	0.85±3.4
		GSD-1a	4.0±0.1	4.04	1.0	2.4	1.0±4.8
		GSD-9	5.35±0.09	5.35	0.02	1.2	0.02±2.4
2	Mg (以 MgO 计)	GSS-4	0.49±0.05	0.52	5.3	4.8	5.3±9.6
		GSS-10	1.30±0.03	1.31	0.76	2.3	0.76±4.6
		GSD-1a	3.30±0.17	3.35	1.6	3.6	1.6±7.2
		GSD-9	2.39±0.06	2.43	1.7	2.9	1.7±5.8
3	Fe (以 Fe ₂ O ₃ 计)	GSS-4	10.30±0.11	10.3	-0.43	1.5	-0.43±3.0
		GSS-10	4.17±0.03	4.19	0.40	1.7	0.40±3.4
		GSD-1a	6.50±0.15	6.48	-0.29	2.0	-0.29±4.0
		GSD-9	4.86±0.07	4.85	-0.31	1.3	-0.31±2.6
4	Al (以 Al ₂ O ₃ 计)	GSS-4	23.45±0.19	23.6	0.53	2.0	0.53±4.0
		GSS-10	13.8±0.11	13.9	0.50	2.9	0.50±5.8
		GSD-1a	15.36±0.06	15.7	2.3	3.6	2.3±7.2
		GSD-9	10.58±0.10	10.9	3.4	3.0	3.4±6.0
5	K (以 K ₂ O 计)	GSS-4	1.03±0.06	1.04	0.92	4.1	0.92±8.2
		GSS-10	2.65±0.05	2.64	-0.45	1.6	-0.45±3.2
		GSD-1a	2.8±0.1	2.80	0.15	3.4	0.15±6.8
		GSD-9	1.99±0.06	2.01	1.0	3.1	1.0±6.2
6	Si (以 SiO ₂ 计)	GSS-4	50.95±0.14	51.0	0.08	3.0	0.08±6.0
		GSS-10	65.5±0.12	63.9	-2.4	3.2	-2.4±6.4
		GSD-1a	59.07±0.21	59.0	-0.13	3.1	-0.13±6.2
		GSD-9	64.89±0.11	63.4	-2.3	2.7	-2.3±5.4

表 C.5 方法准确度汇总表（土壤实际样品加标回收测试）

序号	元素（计量单位）	土壤实际样品浓度	加标水平	加标回收率范围（%）	加标回收率最终值（%）
1	Mn（g/kg）	1.48	1.25	83.0~110	95.3±7.2
2	Ba（g/kg）	0.49	0.50	78.0~115	91.9±17.0
3	V（g/kg）	0.16	0.50	70.2~101	90.5±14.1
4	Sr（g/kg）	0.42	0.50	76.6~117	88.9±17.4
5	Ti（g/kg）	10.3	5.00	70.0~91.4	79.7±2.0
6	Ca（以 CaO 计）%	3.40	1.96	70.4~118	87.5±9.2
7	Mg（以 MgO 计）%	3.84	1.95	72.3~116	94.2±13.5
8	Fe（以 Fe ₂ O ₃ 计）%	10.5	7.14	80.1~100	91.4±8.8
9	Al（以 Al ₂ O ₃ 计）%	15.5	9.45	78.0~101	89.1±8.4
10	K（以 K ₂ O 计）%	1.76	0.95	71.6~119	96.7±17.8

表 C.6 方法准确度汇总表（沉积物实际样品加标回收测试）

序号	元素（计量单位）	沉积物实际样品浓度	加标水平	加标回收率范围（%）	加标回收率最终值（%）
1	Mn（g/kg）	1.65	2.50	72.2~105	95.9±14.5
2	Ba（g/kg）	0.66	1.25	75.7~98.2	85.8±6.6
3	V（g/kg）	0.12	0.25	70.4~103	93.4±12.2
4	Sr（g/kg）	0.18	0.50	70.2~94.6	87.1±7.4
5	Ti（g/kg）	4.90	5.00	70.2~92.6	82.1±1.0
6	Ca（以 CaO 计）%	1.17	1.12	74.1~109	93.6±16.4
7	Mg（以 MgO 计）%	1.65	1.56	77.6~116	93.0±12.8
8	Fe（以 Fe ₂ O ₃ 计）%	6.78	7.14	81.1~98.9	91.0±9.9
9	Al（以 Al ₂ O ₃ 计）%	15.7	18.9	78.4~101	91.6±9.8
10	K（以 K ₂ O 计）%	2.23	2.21	83.2~100	93.6±5.4