

附件 4



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ □□□-20□□

固体废物 无机元素的测定
波长色散 X 射线荧光光谱法

Solid waste- Determination of inorganic elements - Wavelength
dispersive X-ray fluorescence spectrometry

(征求意见稿)

202□-□□-□□发布

202□-□□-□□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	2
7 样品	3
8 分析步骤	3
9 结果计算与表示	4
10 精密度和准确度	4
11 质量保证和质量控制.....	5
12 注意事项	6
附录 A（规范性附录）方法检出限和测定下限	7
附录 B（资料性附录）基体效应校正、谱线重叠干扰情况	8
附录 C（资料性附录）分析仪器参考条件	9
附录 D（资料性附录）校准曲线范围.....	14
附录 E（资料性附录）方法精密度和准确度	15

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国固体废物污染环境防治法》，保护生态环境，保障人体健康，规范固体废物中无机元素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定固体废物中16种无机元素和7种氧化物的波长色散X射线荧光光谱法。

本标准的附录A为规范性附录，附录B~附录E为资料性附录。

本标准首次发布。

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：湖南省生态环境监测中心、湖南大学。

本标准验证单位：中国环境监测总站、甘肃省环境监测中心站、湖南省地质测试研究院、常德市环境监测站、中国科学院南京地理与湖泊研究所、岛津企业管理(中国)有限公司。

本标准生态环境部20□□年□□月□□日批准。

本标准自20□□年□□月□□日起实施。

本标准由生态环境部解释。

固体废物 无机元素的测定 波长色散X射线荧光光谱法

1 适用范围

本标准规定了测定污泥、污染土壤、粉煤灰、尾矿废石和冶炼炉渣等固体废物中 16 种无机元素和 7 种氧化物的波长色散 X 射线荧光光谱法。

本标准适用于污泥、污染土壤、粉煤灰、尾矿废石和冶炼炉渣等固体废物中 16 种无机元素和 7 种氧化物的测定，包括砷 (As)、钡 (Ba)、氯 (Cl)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、锰 (Mn)、镍 (Ni)、磷 (P)、铅 (Pb)、硫 (S)、锶 (Sr)、钛 (Ti)、钒 (V)、锌 (Zn)、锆 (Zr)、二氧化硅 (SiO₂)、三氧化二铝 (Al₂O₃)、三氧化二铁 (Fe₂O₃)、氧化钾 (K₂O)、氧化钠 (Na₂O)、氧化钙 (CaO)、氧化镁 (MgO)。

本标准可采用熔融玻璃片法或粉末压片法进行固体废物试样制备，其中熔融玻璃片法适用于污泥、污染土壤、粉煤灰、尾矿废石和冶炼炉渣等固体废物试样制备，而粉末压片法仅适用于污泥、污染土壤及粉煤灰固体废物试样制备。

本标准采用熔融玻璃片法测定固体废物中 16 种无机元素的检出限为 5 mg/kg~70 mg/kg，测定下限为 20 mg/kg~280 mg/kg；7 种氧化物的检出限为 0.01%~0.03%，测定下限为 0.04%~0.012%；采用粉末压片法测定固体废物中 16 种无机元素的检出限为 2 mg/kg~30 mg/kg，测定下限为 8 mg/kg~120 mg/kg；7 种氧化物的检出限为 0.01%~0.03%，测定下限为 0.04%~0.012%。参见附录 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。凡是未注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 20 工业固体废物采样制样技术规范

HJ/T 298 危险废物鉴别技术规范

3 方法原理

固体废物样品经过熔融玻璃片或者粉末压片制样后，放入波长色散 X 射线荧光光谱仪中，试样中各元素原子受到适当的高能辐射激发，放射出该元素的特征 X 射线，其强度大小与试样中该元素的质量分数成正比，通过测量特征 X 射线的强度来定量分析试样中各元素的质量分数。

4 干扰和消除

4.1 基体干扰

在处理基体影响时，特别是在计算基体对分析线辐射的吸收增强效应影响时，必须考虑

包括分析元素在内的整个样品的吸收,通过经验系数法或基本参数法等数学解析方法进行准确的计算处理后可减小这种基体效应的影响。

4.2 谱线重叠干扰

在对样品的分析过程中,目标元素分析谱线可能会受到基体中其它元素分析谱线的干扰,如铅的 La 线对砷的 Ka 线有明显的干扰。在可能的情况下,所选谱线应避免基体中其他元素的谱线干扰。也可通过分析多个标准样品,计算获得谱线重叠干扰校正系数,用来校正谱线重叠干扰。常见谱线干扰及谱线校正方式参见附录 B。

4.3 颗粒效应

粉末压片样品的粒度、不均匀性和表面结构等都会对分析线测量强度造成影响,应尽量控制这些因素,与标准样品保持一致,亦可采取熔融玻璃片法将这些影响减小甚至消除。

5 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂,实验用水为新制备的去离子水、蒸馏水或超纯水。

5.1 无水四硼酸锂 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$): 优级纯。

5.2 无水偏硼酸锂 (LiBO_2): 优级纯。

5.3 硝酸锂 (LiNO_3)。

5.4 溴化锂 (LiBr)。

5.5 硝酸锂溶液: $\rho=220 \text{ g/L}$ 。

准确称取 22.0 g 硝酸锂 (5.3), 用实验用水溶解并定容至 100 ml。

5.6 溴化锂溶液: $\rho=60 \text{ g/L}$ 。

准确称取 6.0 g 溴化锂 (5.4), 用实验用水溶解并定容至 100 ml。

5.7 硼酸 (H_3BO_3)。

5.8 高密度低压聚乙烯粉。

5.9 塑料环。

5.10 标准样品: 市售相应的国家及行业标准样品。

5.11 氩气-甲烷气: 90%氩气+10%甲烷。

6 仪器和设备

6.1 X 射线荧光光谱仪: 波长色散型, 带有计算机控制系统。

6.2 粉末压样机: 压力 $\geq 40 \text{ MPa}$ 。

6.3 马弗炉: 可加热至 $800^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 。

6.4 熔融制样机: 自动火焰熔样机、马弗炉型熔样机或者高频电感熔样机, 可加热至 1200°C 。

6.5 铂-金合金坩埚。

6.6 铂-金合金铸模 (95%Pt + 5%Au)。

6.7 天平: 感量为 0.1 mg。

6.8 非金属筛: 0.075 mm (200 目)。

6.9 一般实验室常用仪器和设备。

7 样品

7.1 样品的采集和保存

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 的相关规定进行固体废物样品的采集和保存。

7.2 样品制备

按照 HJ/T 20 和 HJ/T 298 要求进行风干、粗磨、细磨，全部过 200 目筛（6.8）备用。

7.3 试样的制备

7.3.1 熔融玻璃片法

熔融玻璃片法的基本操作过程为破碎取样，研磨，按比例称取样品及溶剂，添加氧化剂预氧化，高温熔融，铸片冷却固化等步骤。下面列举采用 34 mm 样品杯进行熔融玻璃片制样参考情况：

称取 1.000 g (± 0.005 g) 样品（7.2）与熔剂 3.300 g (± 0.005 g) 无水四硼酸锂（5.1）、6.700 g (± 0.005 g) 无水偏硼酸锂（5.2）混合，置于铂-金合金坩埚（6.5）中，加入 1 ml 硝酸锂溶液（5.5）和 1 ml 溴化锂溶液（5.6），在马弗炉（6.3）600℃加热预氧化 10 min，然后转入熔融制样机（6.4）1050℃熔融。熔融过程中需摇动坩埚将气泡赶尽，并使熔融物混匀。将熔融体在铂-金合金铸模（6.6）中浇注成型，制成均匀透明、表面光洁、无气泡的玻璃状熔融样片。

注：样品与溶剂稀释比、熔剂比例、熔融时间可根据样品的实际情况调整。

7.3.2 粉末压片法

用硼酸（5.7）或者高密度低压聚乙烯粉（5.8）垫底、镶边或塑料环（5.9）镶边，将约 5 g 样品（7.2）于粉末压片机上以一定压力制成 ≥ 7 mm 厚度的表面平整、无裂痕的薄片。

注：对于一些不易成形的样品，可提高压力强度和压片时间，或者加入 10%~20% 的黏结剂（如：微晶纤维素、硼酸、聚乙烯、石墨等），混合后加压成形。

8 分析步骤

8.1 建立测量方法

按照仪器使用说明建立测量方法。根据确定的测量元素，从数据库中选择测量谱线并优化。不同型号的仪器，其测定条件不尽相同，从仪器厂商提供的数据库中选择最佳工作条件，主要包括元素的分析线、X 光管的高压和电流、分光晶体、准直器、探测器、脉冲高度分布（PHA）、背景校正等，仪器参考条件参见附录 C。

8.2 校准曲线的建立

按照与试样制备相同的操作步骤，将标准样品（5.10）熔融制成玻璃片或者压制成薄片。按照 8.1 仪器条件，依次上机测定分析，记录 X 射线荧光强度。以元素（或者氧化物）的质量分数（mg/kg 或%）为横坐标，以其对应的 X 射线荧光强度（kcps 或强度比）为纵坐标，建立校准曲线。附录 D 给出了本方法测定 16 种无机元素和 7 种氧化物的校准曲线范围。

8.3 测定

按照与校准曲线建立（8.2）相同的条件测定试样（7.3）。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

对样品中无机元素或氧化物的质量分数（mg/kg 或百分数），按照公式（1）进行计算。

$$\omega_i = k \times (I_i + \beta_{ij} \times I_k) \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times \omega_j) + b \quad (1)$$

式中： ω_i ——待测无机元素（或氧化物）的质量分数，mg/kg 或%；

ω_j ——干扰元素的质量分数，mg/kg 或%；

k ——校准曲线的斜率；

b ——校准曲线的截距；

I_i ——测量元素（或氧化物）的 X 射线荧光强度，kcps 或强度比；

β_{ij} ——谱线重叠校正系数；

I_k ——谱线重叠的理论计算强度；

α_{ij} ——干扰元素对测量元素（或氧化物）的 α 影响系数。

9.2 结果表示

测定结果小数点后位数的保留与方法检出限一致，最多保留三位有效数字。

10 精密度和准确度

10.1 精密度

六家实验室采用熔融玻璃片法对固体废物 GSB 07-3272-2015（污染土壤）、GSB 07-3273-2015（烟尘）、GSD-16（沉积物）、ZBK403（炉渣）、GFe-8（铁矿石）、煤灰实际样品 1、煤灰实际样品 2、污泥实际样品、污染土壤实际样品等 10 种有证标准物质样品或实际样品进行了 6 次重复测定，15 种无机元素的实验室内相对标准偏差为 0%~23%，实验室间相对标准偏差为 1.0%~30%，重复性限为 5 mg/kg~1457 mg/kg，再现性限为 7 mg/kg~4656 mg/kg；7 种氧化物的实验室内相对偏差为 0%~14%，实验室间相对偏差为 1.5%~18%，重复性限为 0.02%~21.4%，再现性限为 0.04%~20.3%。

六家实验室采用粉末压片法对固体废物 GSB 07-3272-2015（污染土壤）、GSB

07-3273-2015 (烟尘)、GSD-16 (沉积物)、ZBK403 (炉渣)、GFe-8 (铁矿石)、煤灰实际样品 1、煤灰实际样品 2、污泥实际样品、污染土壤实际样品等 10 种有证标准物质样品或实际样品进行了 6 次重复测定, 16 种无机元素的实验室内相对标准偏差为 0%~20%, 实验室间相对标准偏差为 2.7%~28%, 重复性限为 2.2 mg/kg~3697 mg/kg, 再现性限为 2.5 mg/kg~5381 mg/kg; 7 种氧化物的实验室内相对偏差为 0%~7.4%, 实验室间相对偏差为 1.6%~18%, 重复性限为 0.01%~2.80%, 再现性限为 0.06%~14.6%。

各无机元素与氧化物的精密度数据参见附录 E。

10.2 准确度

六家实验室采用熔融玻璃片法对固体废物有证标准物质样品进行了 6 次重复测定, 16 种无机元素的相对误差均值为-10%~13%, 相对误差最终值为-40%~36%; 7 种氧化物的相对误差均值为-6.7%~14%, 相对误差最终值为-29%~39%。

六家实验室采用粉末压片法对固体废物有证标准物质样品进行了 6 次重复测定, 16 种无机元素的相对误差均值为-11%~11%, 相对误差最终值为-28.1%~36%; 7 种氧化物的相对误差均值为-5.1%~10%, 相对误差最终值为-27%~27%。

各无机元素与氧化物的准确度数据参见附录 E。

11 质量保证和质量控制

11.1 每批样品分析时应至少测定一个有证标准样品, 其测定值与有证标准样品的允许相对误差见表 1。

表 1 有证标准样品准确度要求

质量分数范围	准确度
	$\Delta \lg C(\text{GBW}) = \lg C_i - \lg C_s $
检出限4倍以上~1%	≤ 0.10
1%~5%	≤ 0.07
>5%	≤ 0.05

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

11.2 每批样品应进行 5%的平行样测定, 当样品数小于 20 个时, 应至少测定 1 个平行样。测定结果的允许相对偏差见表 2。

表 2 平行双样最大允许相对偏差

质量分数范围 (mg/kg)	最大允许相对偏差%
>100	± 5
10~100	± 10
≤ 10	± 20

12 注意事项

12.1 固体废物类型多样，可能含有毒性、燃烧性、爆炸性、放射性、腐蚀性、传染性与致病性的有害废弃物。分析人员对固废来源须有所了解，做好防护措施。

12.2 制备粉末样品时，混合研磨过程非常重要。通常采用手工或机械方式，用湿法进行研磨。所谓湿法研磨，就是在样品中加入适量的酒精、乙醚或乙胺醇等有机试剂的研磨方法。

12.3 每次更换氩甲烷气体瓶后，建议复查与流气正比计数器有关的元素测量条件 PHA 高低限，复查校准曲线。如有明显变化，应进行漂移校正或重新测量标准样品并建立校准曲线。

12.4 硫和氯元素具有不稳定、极易受污染等特性，分析含硫或氯元素的样品时，建议使用粉末压片法并立即测定，如使用熔融玻璃片法则应注意硫和氯的损失。仪器测试过程中，样品受 X 射线照射后，氯元素的质量分数会有明显升高，因此如需测量氯元素，需将氯元素置于测量顺序首位。

12.5 更换 X 光管后，调节电压、电流时，应从低电压和低电流逐步调节至工作电压和工作电流。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

附表 A.1 给出了本标准测定 16 种无机元素和 7 种氧化物的方法检出限和测定下限。

附表 A.1 测定元素和氧化物分析方法检出限和测定下限

元素或氧化物	熔融玻璃片法		粉末压片法	
	方法检出限 (元素 mg/kg, 氧化物%)	测定下限 (元素 mg/kg, 氧化物%)	方法检出限 (元素mg/kg, 氧化物%)	测定下限 (元素mg/kg, 氧化物%)
As	6	24	2	8
Ba	50	200	30	120
Cl	/	/	10	40
Co	10	40	2	8
Cr	30	120	5	20
Cu	30	120	3	12
Mn	30	120	8	32
Ni	10	40	2	8
P	20	80	9	36
Pb	30	120	3	12
S	70	280	10	40
Sr	6	24	2	8
Ti	60	240	20	80
V	20	80	6	24
Zn	7	28	3	12
Zr	5	20	3	12
SiO ₂	0.03	0.12	0.03	0.12
Al ₂ O ₃	0.02	0.08	0.01	0.04
Fe ₂ O ₃	0.02	0.08	0.01	0.04
K ₂ O	0.02	0.08	0.02	0.08
Na ₂ O	0.03	0.12	0.02	0.08
CaO	0.01	0.04	0.01	0.04
MgO	0.02	0.08	0.01	0.04

附录 B

(资料性附录)

基体效应校正、谱线重叠干扰情况

附表 B.1 给出了本标准测定 16 种无机元素和 7 种氧化物的基体效应校正的参考。附表 B.2 给出了本方法中一些无机元素和氧化物的重叠谱线与校正方式。

附表 B.1 基体效应校准方式

元素	基体校正方式	元素	基体校正方式
砷 (As)	变化 α 系数	钛 (Ti)	变化 α 系数
钡 (Ba)	变化 α 系数	钒 (V)	变化 α 系数
氯 (Cl)	固定 α 系数	锌 (Zn)	变化 α 系数
钴 (Co)	变化 α 系数	锆 (Zr)	固定 α 系数
铬 (Cr)	变化 α 系数	二氧化硅 (SiO ₂)	固定 α 系数
铜 (Cu)	变化 α 系数	三氧化二铝 (Al ₂ O ₃)	变化 α 系数
锰 (Mn)	变化 α 系数	三氧化二铁 (Fe ₂ O ₃)	固定 α 系数
镍 (Ni)	变化 α 系数	氧化钾 (K ₂ O)	变化 α 系数
磷 (P)	变化 α 系数	氧化钠 (Na ₂ O)	变化 α 系数
铅 (Pb)	变化 α 系数	氧化钙 (CaO)	变化 α 系数
硫 (S)	固定 α 系数	氧化镁 (MgO)	变化 α 系数
锶 (Sr)	变化 α 系数		

附表 B.2 重叠谱线与校正方式

测量元素	分析谱线	重叠谱线	用于重叠校正的谱线
As	K α	Pb L α	Pb L β
Ba	L α	Ti K α	Ti K α
Co	K α	Fe K β	Fe K α
Cr	K α	V K β	V K α
Cu	K α	Ni K β	Ni K α
Mn	K α	Fe K α 、Cr K β	Fe K α 、Cr K α
Ni	K α	Co K β	Co K α
P	K α	Ca K β	Ca K α
V	K α	Ti K β	Ti K α
Zr	K α	Sr K β	Sr K α
Al	K α	Br L α	Br L α
Fe	K α	Mn K β	Mn K α
Na	K α	Zn L α	Zn K α
Mg	K α	Al K α	Al K α

附录 C
(资料性附录)
分析仪器参考条件

附表 C.1~C.5 给出了本标准的仪器分析参考条件。不同仪器参考条件有所不同，所列仪器参考条件仅为部分厂家仪器。

附表 C.1 仪器分析参考条件 1

元素	谱线	电压 kV	电流 mA	滤光 片	准直器 Degr.	分光 晶体	峰位 (2θ)	背景(2θ)	探测 器	峰位测 量时间 s	背景测 量时间 s	PHA%	
As	Kα	60	50	无	0.23	LiF200	33.957	32.499; 35.144	SC	40	20	50	150
Ba	Lα	50	60	无	0.23	LiF200	87.169	89.171	FC	30	10	50	150
Cl	Kα	30	100	无	0.46	PET	65.442	67.012	FC	30	10	50	150
Co	Kα	60	50	无	0.23	LiF200	52.805	54.001	SC	30	10	50	150
Cr	Kα	60	50	无	0.46	LiF200	69.364	67.207; 72.263	SC	20	10	50	150
Cu	Kα	60	50	无	0.46	LiF200	45.022	44.205; 46.628	SC	30	10	50	150
Mn	Kα	60	50	无	0.46	LiF200	62.984	/	SC	20	/	50	150
Ni	Kα	60	50	无	0.46	LiF200	48.687	50.193	SC	20	6	50	150
P	Kα	30	100	无	0.46	PET	89.402	91.516	FC	20	6	50	150
Pb	Lβ1	60	50	无	0.23	LiF200	28.261	28.81	SC	40	20	50	150
S	Kα	30	100	无	0.46	PET	75.73	79.532	FC	20	6	50	150
Sr	Kα	60	50	无	0.23	LiF200	25.153	24.5	SC	10	4	50	150
Ti	Kα	50	60	无	0.23	LiF200	86.154	89.171	FC	14	6	50	150
V	Kα	50	60	无	0.23	LiF200	76.953	74.271	FC	30	10	50	150
Zn	Kα	60	50	无	0.46	LiF200	41.815	42.532	SC	20	6	50	150
Zr	Kα	60	50	无	0.23	LiF200	22.533	24.5	SC	20	6	50	150
SiO ₂	Kα	30	100	无	0.46	PET	109.001	112.762	FC	30	10	40	250
Al ₂ O ₃	Kα	30	100	无	0.46	PET	144.615	147.812	FC	20	6	50	150
Fe ₂ O ₃	Kα	50	5	无	0.23	LiF200	57.523	59.619	FC	30	10	40	250
K ₂ O	Kα	50	60	无	0.46	LiF200	136.673	139.511	FC	10	4	50	150
Na ₂ O	Kα	30	100	无	0.46	XS-55	25.091	23.264	FC	30	10	50	150
CaO	Kα	50	60	无	0.23	LiF200	113.09	115.236	FC	20	6	50	150
MgO	Kα	30	100	无	0.46	XS-55	20.845	23.172	FC	30	10	50	160

附表 C.2 仪器分析参考条件 2

元素	谱线	电压 kV	电流 mA	滤光片	准直器 Degr.	分光 晶体	峰位(2 θ)	背景(2 θ)	探测器	峰位测 量时间 s	背景测 量时间 s	PHA%	
As	K α	60	60	Al[200 μ M]	150 μ M	LiF200	33.997	0.7188, -0.5854	SC	34	20	15	78
Ba	L α	40	90	无	300 μ M	LiF200	87.1824	0.7544	FPC	34	12	30	65
Cl	K α	30	120	无	300 μ M	Ge 111	92.7496	3.736, -1.5202	FPC	40	20	33	67
Co	K α	60	60	无	150 μ M	LiF200	52.8028	0.5696, -0.3816	SC	50	32	15	78
Cr	K α	50	72	无	300 μ M	LiF200	69.3552	0.6644	FPC	40	16	11	69
Cu	K α	60	60	Al[200 μ M]	150 μ M	LiF200	44.9918	0.735	SC	40	20	15	78
Mn	K α	60	60	无	300 μ M	LiF200	62.9692	0.9986	FPC	30	10	15	68
Ni	K α	60	60	Al[200 μ M]	150 μ M	LiF200	48.6674	0.8698	SC	40	20	24	75
P	K α	30	120	无	300 μ M	Ge 111	140.9938	1.5084	FPC	36	16	35	67
Pb	L β 1	60	60	Al[200 μ M]	150 μ M	LiF200	28.2628	0.5474	SC	40	32	15	78
S	K α	30	120	无	300 μ M	Ge 111	110.7328	1.0818	FPC	40	16	35	65
Sr	K α	60	60	Al[200 μ M]	150 μ M	LiF200	25.144	0.6488, -0.4850	SC	40	32	16	78
Ti	K α	50	72	无	300 μ M	LiF200	86.1554	-1.6446	FPC	30	10	26	71
V	K α	50	72	无	300 μ M	LiF200	76.9592	-0.7892	FPC	40	16	20	70
Zn	K α	60	60	Al[200 μ M]	150 μ M	LiF200	41.7846	0.7988	SC	24	10	15	78
Zr	K α	60	60	Al[200 μ M]	150 μ M	LiF200	22.5288	0.5542, -0.60	SC	24	20	20	78
SiO ₂	K α	30	120	无	300 μ M	PE 002	109.1528	2.2684	FPC	20	10	25	75
Al ₂ O ₃	K α	30	120	无	300 μ M	PE 002	144.8852	2.4712	FPC	20	10	22	78
Fe ₂ O ₃	K α	60	60	Al[200 μ M]	150 μ M	LiF200	57.4848	0.7148	SC	20	10	15	78
K ₂ O	K α	30	120	无	300 μ M	LiF200	136.6612	2.1694	FPC	24	10	26	74
Na ₂ O	K α	30	120	无	700 μ M	PX1	27.5782	1.7150, -1.1278	FPC	50	32	35	67
CaO	K α	30	120	无	150 μ M	LiF200	113.0806	1.7004	FPC	20	10	25	75
MgO	K α	30	120	无	700 μ M	PX1	22.8514	0.925	FPC	40	20	33	67

附表 C.3 仪器分析参考条件 3

元素	谱线	电压 kV	电流 mA	滤光 片	准直器 Degr.	分光 晶体	峰位(2 θ)	背景(2 θ)	探测 器	峰位测量 时间 s	背景测量 时间 s	PHA%	
As	K α	50	70	无	细	LiF200	33.962	33.405	SC	40	20	353	1991
Ba	L α	50	70	无	细	LiF200	87.172	88.322	SC	40	20	382	1854
Cl	K α	30	120	无	粗	Ge 111	92.753	91.903	FPC	40	20	250	1783
Co	K α	50	70	无	细	LiF200	52.761	54.001	SC	40	20	386	1859
Cr	K α	50	70	无	细	LiF200	69.323	68.780	SC	40	20	287	1764
Cu	K α	50	70	无	细	LiF200	44.987	44.405	SC	40	20	335	1854
Mn	K α	50	70	无	细	LiF200	62.933	61.892	SC	40	20	287	1642
Ni	K α	50	70	无	细	LiF200	48.636	47.904	SC	40	20	320	1958
P	K α	30	120	无	粗	Ge 111	141.191	139.798	FPC	40	20	316	1783
Pb	L β 1	50	70	无	细	LiF200	28.263	28.796	SC	40	20	335	1774
S	K α	30	120	无	粗	Ge 111	110.607	109.408	FPC	40	20	268	1637
Sr	K α	50	70	无	细	LiF200	25.114	24.609	SC	40	20	311	1552
Ti	K α	50	70	无	细	LiF200	86.106	84.507	FPC	20	10	250	1774
V	K α	50	70	无	细	LiF200	76.893	76.012	FPC	40	20	302	1840
Zn	K α	50	70	无	细	LiF200	41.764	41.309	SC	40	20	339	2000
Zr	K α	50	70	无	细	LiF200	22.510	22.052, 23.104	SC	40	20	448	1679
SiO ₂	K α	30	120	无	粗	PET 002	109.207	111.313	FPC	20	10	250	2000
Al ₂ O ₃	K α	30	120	无	粗	PET 002	145.106	143.588	FPC	20	10	250	2000
Fe ₂ O ₃	K α	50	70	无	细	LiF200	57.479	56.497	FPC	20	10	250	2000
K ₂ O	K α	50	70	无	细	LiF200	136.605	135.213	FPC	20	10	400	1689
Na ₂ O	K α	30	120	无	粗	XS_55	24.397	22.708	FPC	20	10	363	2000
CaO	K α	50	70	无	细	LiF200	113.082	111.325	FPC	20	10	550	1736
MgO	K α	30	120	无	粗	XS_55	20.208	21.915	FPC	20	10	300	2000

附表 C.4 仪器分析参考条件 4

元素	谱线	电压 kV	电流 mA	滤光 片	准直器 Degr.	分光 晶体	峰位 (2 θ)	背景 (2 θ)	探测 器	峰位测量 时间 s	背景测 量时间 s	PHD	
As	Ka	60	60	无	0.15	LiF200	33.998	34.987	SC	40	20	30	120
Ba	La	40	90	无	0.15	LiF200	87.163	88.645	FPC	40	20	55	100
Cl	Ka	40	90	无	0.15	Ge 111	92.761	94.202	FPC	40	20	65	80
Co	Ka	60	60	无	0.15	LiF200	52.795	53.788	FPC	40	20	30	120
Cr	Ka	60	60	无	0.15	LiF200	69.354	70.35	FPC	40	20	30	120
Cu	Ka	60	60	无	0.15	LiF200	45.027	46.011	SC	40	20	30	120
Mn	Ka	60	60	无	0.15	LiF200	62.973	63.966	FPC	40	20	30	120
Ni	Ka	60	60	无	0.15	LiF200	48.667	49.659	SC	40	20	30	120
P	Ka	40	90	无	0.15	Ge 111	140.937	139.447	FPC	40	20	65	80
Pb	Lb	60	60	无	0.15	LiF200	28.257	29.252	SC	40	20	30	120
S	Ka	40	90	无	0.15	Ge 111	110.614	112.084	FPC	40	20	65	80
Sr	Ka	60	60	无	0.15	LiF200	25.149	26.144	SC	40	20	30	120
Ti	Ka	40	90	无	0.15	LiF200	86.137	85.152	FPC	40	20	55	100
V	Ka	40	90	无	0.15	LiF200	76.933	75.930	FPC	40	20	30	120
Zn	Ka	60	60	无	0.15	LiF200	41.799	42.791	SC	40	20	30	120
Zr	Ka	60	60	无	0.15	LiF200	22.551	23.54	SC	40	20	30	120
SiO ₂	Ka	40	90	无	0.15	PET	109.028	110.517	FPC	40	20	30	120
Al ₂ O ₃	Ka	40	90	无	0.4	PET	144.668	143.234	FPC	40	20	30	120
Fe ₂ O ₃	Ka	60	60	无	0.15	LiF200	57.518	58.512	FPC	40	20	30	120
K ₂ O	Ka	40	90	无	0.15	LiF200	136.65	135.692	FPC	40	20	55	100
Na ₂ O	Ka	40	90	无	0.4	AX03	45.451	43.502	FPC	40	20	30	120
CaO	Ka	40	90	无	0.15	LiF200	113.086	112.096	FPC	40	20	55	100
MgO	Ka	40	90	无	0.4	AX03	37.422	39.336	FPC	40	20	30	120

附表 C.5 仪器分析参考条件 5

元素	谱线	电压 kV	电流 mA	滤光 片	准直器 Degr.	分光 晶体	峰位 (2 θ)	背景 (2 θ)	探测 器	峰位测量 时间 s	背景测 量时间 s	PHA%	
As	K α	40	90	无	STD	LiF	33.900	35.000	SC	28	16	20	82
Ba	L α	40	90	无	STD	LiF	87.100	88.200	SC	28	16	20	80
Cl	K α	30	90	无	STD	Ge	92.760	95.000	FPC	40	20	16	78
Co	K α	40	90	无	STD	LiF	52.800	53.300	SC	28	16	24	86
Cr	K α	40	90	无	STD	LiF	69.350	70.500	SC	28	16	22	84
Cu	K α	40	90	无	STD	LiF	45.000	45.700	SC	28	16	16	88
Mn	K α	40	90	无	STD	LiF	62.950	63.700	SC	24	12	20	90
Ni	K α	40	90	无	STD	LiF	48.600	50.000	SC	28	16	20	86
P	K α	30	90	无	STD	Ge	141.030	143.000	FPC	30	16	20	86
Pb	L β 1	40	90	无	STD	LiF	28.200	28.700	SC	28	20	30	82
S	K α	30	90	无	STD	Ge	110.600	113.000	FPC	30	16	18	70
Sr	K α	40	90	无	STD	LiF	25.100	25.700	SC	28	12	20	80
Ti	K α	40	90	无	STD	LiF	86.100	84.500	FPC	20	12	26	68
V	K α	40	90	无	STD	LiF	76.900	78.100	SC	28	16	18	98
Zn	K α	40	90	无	STD	LiF	41.700	42.500	SC	28	16	20	86
Zr	K α	60	60	无	STD	LiF	22.500	23.150	SC	28	12	34	74
SiO ₂	K α	30	20	无	STD	PET	108.900	111.750	FPC	20	10	12	76
Al ₂ O ₃	K α	30	90	无	STD	PET	144.500	147.500	FPC	20	16	12	80
Fe ₂ O ₃	K β	40	50	无	STD	LiF	51.700	52.400	SC	20	12	16	94
K ₂ O	K α	30	120	无	STD	LiF	136.700	140.000	FPC	20	20	18	70
Na ₂ O	K α	30	120	无	STD	TAP	55.050	52.400	FPC	40	16	20	86
CaO	K α	30	30	无	STD	LiF	113.100	115.000	FPC	20	12	20	74
MgO	K α	30	120	无	STD	TAP	45.100	47.400	FPC	40	16	20	82

附录 D
(资料性附录)
校准曲线范围

附表 D.1 给出了本方法测定 16 种无机元素和 7 种氧化物的校准曲线范围，校准曲线的范围随有证标准样品的变化而变化。

附表 D.1 本方法测定元素校准曲线范围

元素/化合物	质量分数范围	元素/化合物	质量分数范围
As (mg/kg)	412~4.4	Ti (mg/kg)	57800~1900
Ba (mg/kg)	1210~118	Zn (mg/kg)	780~30
Cl (mg/kg)	40000~38	Zr (mg/kg)	500~134
Co (mg/kg)	97~5.0	V (mg/kg)	247~36
Cr (mg/kg)	410~25	SiO ₂ (%)	78.3~32.7
Cu (mg/kg)	390~11.4	Al ₂ O ₃ (%)	29.3~9.65
Mn (mg/kg)	2490~304	Fe ₂ O ₃ (%)	18.8~2
Ni (mg/kg)	276~9.6	K ₂ O (%)	3.28~0.2
P (mg/kg)	1150~228	Na ₂ O (%)	8.96~0.08
Pb (mg/kg)	636~13.4	CaO (%)	8.27~0.1
S (mg/kg)	27000~108	MgO (%)	2.96~0.26
Sr (mg/kg)	2570~20		

附录 E
(资料性附录)

方法精密度和准确度

附表 E.1 和附表 E.2 给出了六家实验室对固体废物有证标准样品和实际样品进行 6 次重复测定获得的精密度结果。

附表 E.3 和附表 E.4 给出了六家实验室对固体废物有证标准样品和实际样品进行 6 次重复测定获得的准确度结果。

附表 E.1 本方法精密度 (熔融玻璃片法)

元素或氧化物	样品	六家实验室平均值 \bar{X}_i (元素 mg/kg, 氧化物%)	实验室内相对标准偏差 RSD(%)	实验室间相对标准偏差 RSD(%)	重复性限 r(元素 mg/kg, 氧化物%)	再现性限 R(元素 mg/kg, 氧化物%)
As	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	296	0.4~2.9	6.0	14	51
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	18	3.8~17	24	6	13
	煤灰实际样品 1	36	1.9~7.5	8.3	5	10
	煤灰实际样品 2	22	4.6~11	11	7	9
Ba	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	316	2.3~8.1	5.7	51	66
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	955	1.2~8.8	9.2	155	279
	GSD-16 (沉积物)	577	1.4~8.3	4.1	70	88
	ZBK403 (炉渣)	1077	0.9~3	16	65	487
	煤灰实际样品 1	4734	1.9~5	23	368	3116
	煤灰实际样品 2	2134	0.7~6	20	128	1184
Co	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	14	5.9~20	28	5	12
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	23	5.6~10	21	5	14
	煤灰实际样品 1	34	3~13	6.8	7	9
	煤灰实际样品 2	26	3.9~9.9	8.3	6	8
Cr	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	63	3.1~8.7	2.4	11	10
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	64	2.5~17	11	22	28
	GSD-16 (沉积物)	23	11~18	11	11	12
	ZBK403 (炉渣)	69	2.5~14	17	12	34
	GFe-8 (铁矿石)	63	2.4~12	14	15	26
	煤灰实际样品 1	271	1.3~5.2	6.3	21	51
	煤灰实际样品 2	236	0.9~10	5.4	30	45
Cu	GSB 07-3272-2016 (污染土壤)	71	1.3~7.8	3.5	8	10
	GSB 07-3273-2016 (烟尘)	67	1.7~11	5.8	14	17
	煤灰实际样品 1	110	4.4~6.4	6.6	16	25
	煤灰实际样品 2	78	4.0~5.0	4.3	8	11
Mn	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	2439	0.5~1.0	4.2	53	289

元素或氧化物	样品	六家实验室平均值 Xi(元素 mg/kg, 氧化物%)	实验室内相对标准偏差 RSD(%)	实验室间相对标准偏差 RSD(%)	重复性限 r(元素 mg/kg, 氧化物%)	再现性限 R(元素 mg/kg, 氧化物%)
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	563	0.7~6.4	3.3	64	78
	GSD-16 (沉积物)	281	1.2~3.5	11	18	87
	ZBK403 (炉渣)	3653	0.1~2.4	13	113	1295
	GFe-8 (铁矿石)	752	0.9~8.9	7.2	117	181
	煤灰实际样品 1	547	1.2~2.1	9.7	28	151
	煤灰实际样品 2	439	0.6~3.4	11	22	133
Ni	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	28	4.2~12	8.9	7	9
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	46	2.8~12	6.4	10	12
	煤灰实际样品 1	110	1.2~5.4	4.0	11	16
	煤灰实际样品 2	84	1.3~12	4.7	14	17
P	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	963	0.7~2.8	2.0	40	65
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	1320	0.3~11	6.5	280	350
	GSD-16 (沉积物)	312	1.7~3.2	3.4	23	37
	ZBK403 (炉渣)	150	2.1~4.7	9.6	15	43
	GFe-8 (铁矿石)	108	1.5~7.9	4.4	17	20
	煤灰实际样品 1	2742	1.4~4	2.8	214	292
	煤灰实际样品 2	1841	0.5~1.2	1.5	53	90
Pb	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	954	0.6~2.7	4.5	42	127
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	130	1.4~5.8	10	14	40
	GSD-16 (沉积物)	32	6.5~16	8.8	22	20
	煤灰实际样品 1	79	0.1~15	11	21	31
	煤灰实际样品 2	42	0~12	9.5	10	14
S	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	349	10~23	13	164	196
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	1886	0.6~11	8.6	382	571
	GSD-16 (沉积物)	105	8.1~12	12	29	41
	ZBK403 (炉渣)	7099	0.2~2.1	5.6	171	1128
	煤灰实际样品 1	22551	2~2.8	7.1	1457	4648
	煤灰实际样品 2	15074	2.1~3.1	11	1049	4656
Sr	GSB 07-3272-2016 (污染土壤)	30	0.9~13	30	6	26
	GSB 07-3273-2016 (烟尘)	1304	0.1~3.8	7.3	100	281
	GSD-17 (沉积物)	259	0.8~2.1	6.8	10	50
	炉渣 ZBK404	776	0.1~3.6	6.2	34	138
	铁矿石 GFe-9	40	0.9~6.8	16	5	19
	煤灰实际样品 1	2819	1.2~2.3	4.8	144	398
	煤灰实际样品 2	1231	0.5~0.9	4.0	25	141
Ti	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	4050	0.8~1.2	3.8	113	444

元素或氧化物	样品	六家实验室平均值 Xi(元素 mg/kg, 氧化物%)	实验室内相对标准偏差 RSD(%)	实验室间相对标准偏差 RSD(%)	重复性限 r(元素 mg/kg, 氧化物%)	再现性限 R(元素 mg/kg, 氧化物%)
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	6827	0.1~9	5.2	1198	1472
	GSD-16 (沉积物)	1531	0.8~1.6	10	48	433
	ZBK403 (炉渣)	4315	0.1~3.2	12	178	1465
	GFe-8 (铁矿石)	594	0.6~6.4	1.5	69	63
	煤灰实际样品 1	5777	1~2.9	3.7	272	649
	煤灰实际样品 2	6334	0.6~2.7	2.4	140	451
V	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	97	1.7~9.7	14	17	41
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	134	3.7~11	6.5	25	34
	GSD-16 (沉积物)	35	3.7~17	5.5	11	11
	ZBK403 (炉渣)	50	2.2~13	1.0	13	11
	GFe-8 (铁矿石)	52	3.5~16	20	15	31
	煤灰实际样品 1	198	1.3~4.7	11	17	62
煤灰实际样品 2	172	2.1~3.6	4.6	14	26	
Zn	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	523	0.7~2.8	3.2	25	53
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	145	1.2~12	6.2	27	35
	GSD-16 (沉积物)	25	7.3~17	7.7	9	9
	ZBK403 (炉渣)	37	2.9~12	4.0	7	7
	GFe-8 (铁矿石)	32	12~14	8.1	15	14
	煤灰实际样品 1	125	1.1~4.9	5.6	10	21
煤灰实际样品 2	73	2.3~8.7	7.1	9	17	
Zr	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	239	1.2~3.1	5.9	14	42
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	579	0.2~3.9	11	52	186
	GSD-16 (沉积物)	77	2.3~3.7	3.9	7	10
	ZBK403 (炉渣)	288	0.4~3.2	7.5	11	61
	煤灰实际样品 1	335	0.6~2.4	23	14	212
	煤灰实际样品 2	292	0.4~2.8	11	13	94
SiO ₂	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	63.8	1.3~5.3	5.6	4.58	10.8
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	43.5	0.2~14	8.1	10.81	13.9
	GSD-16 (沉积物)	72.5	1~1.5	5.5	2.54	11.45
	ZBK403 (炉渣)	29.2	0.1~3.9	2.9	1.31	2.65
	GFe-8 (铁矿石)	8.0	0.3~2.3	6.0	0.27	1.36
	煤灰实际样品 1	46.8	1.1~3.7	2.5	2.67	4.04
煤灰实际样品 2	50.0	0.6~3.7	5.4	1.45	7.70	
Al ₂ O ₃	GSB 07-3272-2016 (污染土壤)	13.6	1.2~5.9	2.1	1.02	1.22

元素或氧化物	样品	六家实验室平均值 Xi(元素 mg/kg, 氧化物%)	实验室内相对标准偏差 RSD(%)	实验室间相对标准偏差 RSD(%)	重复性限 r(元素 mg/kg, 氧化物%)	再现性限 R(元素 mg/kg, 氧化物%)
	GSB 07-3273-2016 (烟尘)	29.4	0.3~14	5.6	7.12	7.98
	GSD-17 (沉积物)	11.6	0.9~1.7	1.9	0.45	0.73
	炉渣 ZBK404	17.9	0.1~2.7	3.0	0.57	1.60
	铁矿石 GFe-9	1.1	1.1~9	7.9	0.11	0.25
	煤灰实际样品 1	21.1	1.4~3.5	1.8	1.13	1.50
	煤灰实际样品 2	22.7	0.4~3.5	3.0	0.69	1.99
Fe ₂ O ₃ (%)	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	6.7	0.5~0.9	2.3	0.17	0.46
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	4.4	0.1~6.7	3.6	0.54	0.67
	GSD-16 (沉积物)	1.8	0~1.0	2.9	0.04	0.15
	ZBK403 (炉渣)	0.7	0~2.1	8.4	0.02	0.16
	GFe-8 (铁矿石)	95.1	0.3~13	3.6	21.43	20.28
	煤灰实际样品 1	9.8	0.9~2.0	18	0.39	4.82
	煤灰实际样品 2	6.5	0.7~2.0	2.3	0.13	0.44
K ₂ O	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	1.9	0.4~1.6	1.5	0.07	0.10
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	1.0	0.2~5.5	2.3	0.10	0.11
	GSD-16 (沉积物)	3.0	0.9~1.4	1.6	0.09	0.16
	ZBK403 (炉渣)	0.4	0~3.9	12	0.03	0.14
	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	1.6	0.4~1.6	4.5	0.04	0.20
Na ₂ O (%)	煤灰实际样品 1	3.2	1.6~8	12	0.55	1.19
	污染土壤实际样品	1.4	0.9~11	17	1.07	1.10
CaO	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	0.4	0~6.7	14	0.03	0.14
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	6.0	0.2~7.1	6.2	0.76	1.25
	GSS-7 (土壤)	2.7	0.8~2	5.4	0.10	0.42
	煤灰实际样品 1	35.0	0~2.9	10	1.22	10.25
	煤灰实际样品 2	0.3	0~4.7	10	0.02	0.08
	污泥实际样品	6.1	1.1~2.2	14	0.23	2.32
	污染土壤实际样品	4.8	0.6~2.2	4.6	0.11	0.63
MgO	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	2.5	1.1~8.6	2.3	0.26	0.28
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	0.9	0.4~9.1	4.7	0.17	0.20
	GSS-7 (土壤)	0.8	2.3~7.5	14	0.10	0.33
	煤灰实际样品 1	11.2	0~3.2	7.6	0.42	2.41
	煤灰实际样品 2	0.3	1.6~4.2	4.6	0.02	0.04
	污泥实际样品	1.4	1~5	14	0.09	0.57
	污染土壤实际样品	1.7	0.6~1.6	7.0	0.06	0.33

附表 E.2 本方法精密度 (粉末压片法)

元素或氧化物	样品	六家实验室平均值 X_i (元素 mg/kg, 氧化物%)	实验室内相对标准偏差 RSD(%)	实验室间相对标准偏差 RSD(%)	重复性限 r(元素 mg/kg, 氧化物%)	再现性限 R(元素 mg/kg, 氧化物%)
As	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	293	0.2~5.2	5.6	21	50
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	19	2.4~8.1	14	2	8
	煤灰实际样品 1	24	1.6~5.2	16	2	11
	煤灰实际样品 2	32	9.9~17	19	14	22
	污泥实际样品	43	0.3~4.3	22	2	27
	污染土壤实际样品	11	2.2~9.6	5.2	3	3
Ba	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	337	0.8~8.2	8.7	34	88
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	995	0.4~3.3	12	45	340
	GSS-7 (土壤)	168	2.6~6.7	18	22	88
	煤灰实际样品 1	1146	1.1~3.0	11	67	352
	污泥实际样品	848	0.6~3.8	22	41	524
	污染土壤实际样品	442	0.7~1.7	3.3	16	42
Cl	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	55	2.2~13	3.9	12	11
	GSS-7 (土壤)	96	0.8~3.5	11	6	29
	煤灰实际样品 2	199	0~6.8	26	17	144
	污泥实际样品	396	0~6.0	9.6	45	113
	污染土壤实际样品	41	0~0.4	22	8	25
Co	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	13	2.8~14	15	3	6
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	29	1.7~8	14	5	12
	GSS-7 (土壤)	98	0.5~3.3	7.8	4	22
	煤灰实际样品 1	25	1.6~6.5	12	3	9
	煤灰实际样品 2	31	3.5~10	7.7	5	8
	污泥实际样品	43	0.4~4.4	8.6	3	11
	污染土壤实际样品	17	2.3~7.5	18	2	9
Cr	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	66	0.7~6.1	9.3	8	19
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	64	0.7~4.2	9.8	6	18
	GSS-7 (土壤)	408	0.3~4.0	3.8	21	48
	煤灰实际样品 1	294	1.2~4.1	18	22	150
	煤灰实际样品 2	243	3~5.7	13	31	94
	污泥实际样品	141	0.5~8.1	15	15	61
	污染土壤实际样品	102	0.8~10	8.8	20	31
Cu	GSB 07-3272-2016 (污染土壤)	68	1~5.2	9.2	6	18
	GSB 07-3273-2016 (烟尘)	63	1~3.1	8.5	3	15
	GSS-8 (土壤)	104	0.7~3.9	3.9	5	12
	煤灰实际样品 1	78	1.7~3.8	5.9	5	14
	煤灰实际样品 2	99	7.3~11	5.9	28	30
	污泥实际样品	272	0.2~2.3	26	9	195
	污染土壤实际样品	29	0.8~4.7	15	3	12

元素或氧化物	样品	六家实验室平均值 Xi(元素 mg/kg, 氧化物%)	实验室内相对标准偏差 RSD(%)	实验室间相对标准偏差 RSD(%)	重复性限 r(元素 mg/kg, 氧化物%)	再现性限 R(元素 mg/kg, 氧化物%)
Mn	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	2499	0.2~0.4	3.7	23	260
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	564	0.4~1.1	9.2	14	147
	GSS-7 (土壤)	1804	0.2~0.6	4.8	23	242
	煤灰实际样品 1	620	0.4~4.0	22	38	385
	煤灰实际样品 2	468	2.9~7.6	8.2	77	124
	污泥实际样品	2322	0.2~0.5	4.3	22	280
	污染土壤实际样品	675	0.5~4.4	4.7	39	95
Ni	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	27	1.1~8.6	13	4	10
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	43	1.9~4.3	10	4	12
	GSS-7 (土壤)	280	0.3~1.7	3.2	7	26
	煤灰实际样品 1	98	0.9~3	3.3	6	10
	煤灰实际样品 2	101	5.4~11	2.7	25	24
	污泥实际样品	25	0.8~6.5	6.0	3	5
	污染土壤实际样品	29	1~7.7	12	4	10
P	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	956	0.5~1.2	4.9	23	134
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	1365	0.8~3.9	16	70	630
	GSS-7 (土壤)	1130	0.3~0.9	5.8	18	183
	煤灰实际样品 1	1014	0.9~3.6	19	61	543
	煤灰实际样品 2	2398	7~15.7	12	836	1131
	污泥实际样品	21228	0.2~0.3	5.4	129	3201
	污染土壤实际样品	575	0.7~1.3	3.9	18	64
Pb	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	927	0.1~4	7.5	64	202
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	125	1.3~3.6	9.2	10	34
	GSS-7 (土壤)	14	2.7~13	19	4	9
	煤灰实际样品 1	60	1.1~5.5	6.3	6	12
	煤灰实际样品 2	82	5.7~11	8.4	19	26
	污泥实际样品	74	0.6~2.4	28	3	58
	污染土壤实际样品	90	0.6~3.9	7.8	6	20
S	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	330	0.9~5.1	12	23	116
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	1710	0.8~1.7	16	59	755
	GSS-7 (土壤)	275	0.7~19	8.3	68	89
	煤灰实际样品 1	6279	1~3.3	16	401	2791
	煤灰实际样品 2	14205	8~10	11	3697	5381
	污泥实际样品	4039	0.2~3.1	14	211	1609
	污染土壤实际样品	368	0.9~20	13	94	161
Sr	GSB 07-3272-2016 (污染土壤)	33	1~4	4.8	2	5
	GSB 07-3273-2016 (烟尘)	1236	0.3~2.8	9.7	54	338
	GSS-8 (土壤)	29	0.5~4.6	7.0	2	6
	煤灰实际样品 1	754	0.9~4.6	3.1	56	79
	污泥实际样品	98	0.5~2.8	23	5	63
	污染土壤实际样品	58	0.4~4.1	10.0	4	16
Ti	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	4194	0.2~1.2	3.2	80	382

元素或氧化物	样品	六家实验室平均值 Xi(元素 mg/kg, 氧化物%)	实验室内相对标准偏差 RSD(%)	实验室间相对标准偏差 RSD(%)	重复性限 r(元素 mg/kg, 氧化物%)	再现性限 R(元素 mg/kg, 氧化物%)
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	7146	0.5~0.9	9.0	149	1803
	GSS-7 (土壤)	20426	0.2~0.4	3.6	186	2052
	煤灰实际样品 1	5430	0.5~3.1	6.7	259	1049
	煤灰实际样品 2	6684	1.8~3.1	9.2	473	1775
	污泥实际样品	4613	0.1~0.8	5.0	62	649
	污染土壤实际样品	4612	0.6~1.5	5.8	125	751
V	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	91	0.7~7.6	6.5	9	19
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	131	1.2~5.2	7.1	10	27
	GSS-7 (土壤)	248	0.2~1.8	4.6	8	32
	煤灰实际样品 1	156	1~3.3	6.7	10	30
	煤灰实际样品 2	196	4.6~18	3.0	56	45
	污泥实际样品	104	0.7~6.6	5.7	10	19
Zn	污染土壤实际样品	109	0.8~5.7	7.4	8	24
	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	503	0.2~4.3	6.9	36	103
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	141	0.5~2.4	8.3	6	33
	GSS-7 (土壤)	152	0.4~2.2	2.7	6	12
	煤灰实际样品 1	115	1.9~3.4	4.2	9	16
	污泥实际样品	677	0.3~2.1	24	23	461
Zr	污染土壤实际样品	493	0.2~3.7	9.5	29	133
	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	235	1.1~5.2	9.0	22	63
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	565	0.3~2.6	12	20	197
	GSS-7 (土壤)	337	0.3~1.4	3.2	9	32
	煤灰实际样品 1	323	1.2~3.6	5.6	20	54
	煤灰实际样品 2	364	5.5~9.5	4.3	82	87
SiO ₂	污泥实际样品	148	0.5~2.2	24	5	99
	污染土壤实际样品	243	0.7~4.4	6.6	16	47
	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	65.1	0.1~0.4	3.7	0.46	6.80
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	50.3	0.7~4.4	8.2	2.80	11.76
	GSS-7 (土壤)	36.0	0~0.4	7.0	0.24	7.10
	煤灰实际样品 1	61.0	0.9~2.6	7.9	2.57	13.62
Al ₂ O ₃	煤灰实际样品 2	52.2	0.7~2.9	4.5	2.42	6.92
	污泥实际样品	45.6	0.1~0.5	11	0.35	14.60
	污染土壤实际样品	63.3	0.1~0.6	4.4	0.55	7.78
	GSB 07-3272-2016 (污染土壤)	13.9	0.2~0.8	4.8	0.25	1.88
	GSB 07-3273-2016 (烟尘)	31.3	0.5~1.5	4.9	0.87	4.38
	GSS-8 (土壤)	27.8	0.1~0.8	5.2	0.34	4.05
	煤灰实际样品 1	24.0	0.6~3.2	11	1.22	7.79
Fe ₂ O ₃	煤灰实际样品 2	24.9	0.8~4.7	7.4	1.99	5.43
	污泥实际样品	15.5	0.1~0.5	5.1	0.15	2.24
Fe ₂ O ₃	污染土壤实际样品	14.6	0.5~0.8	4.4	0.27	1.82
	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	6.8	0.1~0.4	1.6	0.05	0.30

元素或氧化物	样品	六家实验室平均值 X_i (元素 mg/kg, 氧化物%)	实验室内相对标准偏差 RSD(%)	实验室间相对标准偏差 RSD(%)	重复性限 r (元素 mg/kg, 氧化物%)	再现性限 R (元素 mg/kg, 氧化物%)
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	4.6	0.4~4.2	8.2	0.23	1.07
	GSS-7 (土壤)	18.9	0.1~0.3	4.5	0.12	2.39
	煤灰实际样品 1	5.2	0.3~2.8	6.1	0.21	0.91
	煤灰实际样品 2	7.4	5.7~12	7.1	2.04	2.38
	污泥实际样品	6.9	0.1~0.4	5.8	0.05	1.11
	污染土壤实际样品	5.0	0.2~0.4	2.4	0.03	0.33
K ₂ O	煤灰实际样品 1	2.0	0.2~0.5	2.4	0.02	0.13
	煤灰实际样品 2	1.0	0.6~1.2	7.7	0.03	0.22
	污染土壤实际样品	2.6	0.6~3.0	6.2	0.12	0.47
	GSD-16 (沉积物)	1.6	2.8~4.1	4.3	0.16	0.25
	煤灰实际样品 2	1.6	0~0.5	4.1	0.01	0.19
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	2.4	0.3~0.7	3.5	0.04	0.24
Na ₂ O	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	0.6	1.2~2.4	18	0.03	0.31
	ZBK403 (炉渣)	0.9	0.8~3	11	0.04	0.30
	GFe-8 (铁矿石)	1.3	0.8~3.5	5.1	0.39	0.40
	煤灰实际样品 2	0.7	0.4~2.4	11	0.03	0.23
CaO	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	0.4	0.5~1.6	5.2	0.01	0.06
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	5.9	0.3~1.2	4.7	0.11	0.78
	GSD-16 (沉积物)	0.2	0~3.3	14	0.01	0.08
	ZBK403 (炉渣)	4.0	0.6~3.9	5.8	0.21	0.67
	GFe-8 (铁矿石)	5.1	4.7~7.4	2.5	0.88	0.88
	煤灰实际样品 1	2.3	0.2~0.5	3.8	0.02	0.24
	煤灰实际样品 2	1.0	0.4~1.1	2.3	0.02	0.07
MgO	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	2.7	0.3~1.2	5.3	0.06	0.40
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	0.8	0.4~1.2	7.8	0.02	0.18
	GSS-7 (土壤)	0.2	0~2.5	18	0.01	0.12
	煤灰样品 1	1.1	0.7~2.4	13	0.04	0.40
	煤灰样品 2	1.5	0.1~6	6.4	0.26	0.36
	污泥实际样品	0.8	0.2~1.1	9.8	0.02	0.22
	土壤实际样品	2.3	0.6~1.9	7.9	0.07	0.51

附表 E.3 本方法准确度 (熔融玻璃片法)

元素或氧化物	样品	六家实验室平均值 Xi (元素 mg/kg, 氧化物%)	相对误差均值 RE (%)	相对误差最终值 (%)
As	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	296	-0.48	-0.5±11.9
Ba	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	316	-3.2	-3.2±11.2
	GSD-16 (沉积物)	579	-3.5	-3.5±7.3
Co	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	12.3	9.8	9.8±18.1
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	24.0	-7.8	-7.8±15.5
Cr	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	63.2	-0.59	-0.6±5.7
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	66.8	-1.7	-1.7±12.2
	GSD-16 (沉积物)	22.1	5.2	5.2±11.5
Cu	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	71.0	-1.1	-1.1±6.9
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	67.1	3.1	3.1±12
Mn	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	2439	-0.86	-0.9±8.3
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	563	-3.5	-3.5±6.4
	GSD-16 (沉积物)	291	0.38	0.4±13.8
	GFe-8 (铁矿石)	752	4.5	4.5±15.1
Ni	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	28.4	-4.4	-4.4±16.8
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	44.1	4.0	4±20.7
P	GSD-16 (沉积物)	312	-6.8	-6.8±6.4
	GFe-8 (铁矿石)	108	-9.6	-9.6±8.1
Pb	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	954	-2.1	-2.1±8.8
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	130	3.0	3±21.3
	GSD-16 (沉积物)	32.4	4.6	4.6±14.3
S	GSD-16 (沉积物)	85.5	-1.7	-1.7±38.1
Sr	GSD-16 (沉积物)	259	2.4	2.4±13.5
Ti	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	4050	2.0	2±7.8
	GSD-16 (沉积物)	1480	1.4	1.4±13.5
	GFe-8 (铁矿石)	594	-1.1	-1.1±3
V	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	91.4	4.2	4.2±8.6
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	134	-5.3	-5.3±12.3
	GSD-16 (沉积物)	35.1	13	13.2±12.9
Zn	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	523	0.07	0.1±6.5
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	145	3.0	3±12.5
	GSD-16 (沉积物)	25.5	-5.7	-5.7±17.8
Zr	GSD-16 (沉积物)	76.7	8.1	8.1±8.3
SiO ₂	GSD-16 (沉积物)	72.5	-2.5	-2.5±10.7
	GFe-8 (铁矿石)	7.95	-1.5	-1.5±11.9
Al ₂ O ₃	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	13.6	0.15	0.1±4.2
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	29.4	-6.7	-6.7±10.5
	GSD-16 (沉积物)	11.6	-0.63	-0.6±3.6
	GFe-8 (铁矿石)	1.05	-2.7	-2.7±15.4
Fe ₂ O ₃	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	6.71	-0.67	-0.7±4.6
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	4.40	0.5	0.5±7.3
	GSD-16 (沉积物)	1.84	2.3	2.3±5.6
	GFe-8 (铁矿石)	94.5	2.4	2.4±6.5
K ₂ O	GSD-16 (沉积物)	2.96	0	0±3

元素或氧化物	样品	六家实验室平均值 Xi (元素 mg/kg, 氧化物%)	相对误差均值 RE (%)	相对误差最终值 (%)
	GFe-8 (铁矿石)	0.048	5.1	5.1±34.3
Na ₂ O	GSD-16 (沉积物)	3.24	14	13.6±27.2
	GSD-16 (沉积物)	2.74	-3.8	-3.8±9.2
	GFe-8 (铁矿石)	0.262	9.5	9.5±23.2
MgO	GSD-16 (沉积物)	0.730	2.7	2.7±7.8
	GFe-8 (铁矿石)	0.305	2.0	2±10.1

附表 E.4 本方法准确度 (粉末压片法)

元素和氧化物	样品	六家实验室平均值 Xi(mg/kg)	相对误差均值 RE (%)	相对误差最终值 (%)
As	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	293	-1.5	-1.5±11
	GSS-7 (土壤)	4.27	-11	-10.9±17.2
Ba	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	348	6.8	6.8±9.0
	GSS-7 (土壤)	169	-6.2	-6.2±4.8
Cl	GSS-7 (土壤)	101	1.3	1.3±4.1
Co	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	12.5	6.9	6.9±27.2
	GSS-7 (土壤)	97.7	0.77	0.8±15.7
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	29.1	5.3	5.3±30.7
Cr	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	65.9	3.6	3.6±19.2
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	66.0	-2.8	-2.8±9.4
	GSS-7 (土壤)	408	-0.40	-0.4±7.6
Cu	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	63.3	-2.8	-2.8±17.5
	GSS-7 (土壤)	104	6.9	6.9±8.3
	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	68.0	-5.3	-5.3±17.5
Mn	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	2499	1.6	1.6±7.5
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	582	-0.36	-0.4±13.8
	GSS-7 (土壤)	1804	1.2	1.2±9.7
Ni	GSS-7 (土壤)	280	1.4	1.4±6.5
	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	27.9	-6.1	-6.1±16
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	42.5	0.16	0.2±19.8
P	GSS-7 (土壤)	1130	-1.8	-1.8±11.3
Pb	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	927	-4.9	-4.9±14.2
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	125	-0.44	-0.4±18.6
	GSS-7 (土壤)	14.4	2.9	2.9±7.7
S	GSS-7 (土壤)	275	10	10±18.2
Sr	GSS-7 (土壤)	28.8	11	10.8±16
Ti	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	4194	5.6	5.6±6.8
	GSS-7 (土壤)	20426	1.1	1.1±7.2
V	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	91.0	3.8	3.8±13.6
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	131	-7.6	-7.6±13.6
	GSS-7 (土壤)	248	1.1	1.1±9.3

Zn	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	503	-3.8	-3.8±13.3
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	141	-0.01	0±17.5
	GSS-7 (土壤)	152	6.8	6.8±5.8
Zr	GSS-7 (土壤)	337	6.1	6.1±6.9
SiO ₂	GSS-7 (土壤)	36.0	10	10.2±15.5
Al ₂ O ₃	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	13.9	2.5	2.5±9.8
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	31.5	-0.23	-0.2±10.6
	GSS-7 (土壤)	27.8	-5.1	-5.1±9.8
Fe ₂ O ₃	GSB 07-3272-2015 (污染土壤)	6.84	1.1	1.1±3.2
	GSB 07-3273-2015 (烟尘)	4.54	3.5	3.5±16.2
	GSS-7 (土壤)	18.9	0.72	0.7±9.1
K ₂ O	GSS-7 (土壤)	0.200	-0.25	-0.2±27.1
MgO	GSS-7 (土壤)	0.260	0.18	0.2±12.3