



中华人民共和国国家环境保护标准

HJ 830-2017

环境空气 颗粒物中无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法

Ambient air -Determination of inorganic elements in ambient
particle matter- Wavelength dispersive X-ray fluorescence
spectroscopy (WD-XRF) method

(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。

2017-05-02发布

2017-07-01实施

环 境 保 护 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.....	1
6 仪器和设备.....	2
7 样品.....	2
8 分析步骤.....	3
9 结果计算与表示.....	3
10 精密度和准确度.....	4
11 质量保证和质量控制.....	4
12 注意事项.....	5
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） 干扰元素校正系数计算示例.....	8
附录 C（资料性附录） WD-XRF 测量条件示例.....	9
附录 D（资料性附录） 方法精密度和方法准确度.....	16

前 言

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国大气污染防治法》，保护环境，保障人体健康，规范环境空气和无组织排放颗粒物中无机元素的测定方法，制定本标准。

本标准规定了测定环境空气和无组织排放颗粒物中无机元素的波长色散 X 射线荧光光谱（WD-XRF）分析方法。

本标准为首次发布。

本标准附录 A 为规范性附录，附录 B、附录 C 和附录 D 均为资料性附录。

本标准由环境保护部环境监测司和科技标准司组织制订。

本标准主要起草单位：中日友好环境保护中心（国家环境分析测试中心）。

参加本标准验证的单位有：湖南省环境监测中心站、北京市环境保护监测中心、天津市环境监测中心、环境保护部标准样品研究所、布鲁克（北京）科技有限公司、岛津企业管理（中国）有限公司、中国科学院地球环境研究所、上海市环境科学研究院、江苏天瑞仪器股份有限公司、上海思百吉仪器系统有限公司（帕纳科业务部）。

本标准环境保护部 2017 年 5 月 2 日批准。

本标准自 2017 年 7 月 1 日起实施。

本标准由环境保护部解释。

环境空气 颗粒物中无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法

1 适用范围

本标准规定了测定环境空气和无组织排放颗粒物中无机元素的波长色散 X 射线荧光光谱法 (WD-XRF)。

本标准适用于利用滤膜采集的环境空气和无组织排放颗粒物中钠 (Na)、镁 (Mg)、铝 (Al)、硅 (Si)、磷 (P)、硫 (S)、氯 (Cl)、钾 (K)、钙 (Ca)、钪 (Sc)、钛 (Ti)、钒 (V)、铬 (Cr)、锰 (Mn)、铁 (Fe)、钴 (Co)、镍 (Ni)、铜 (Cu)、锌 (Zn)、砷 (As)、硒 (Se)、锶 (Sr)、溴 (Br)、镉 (Cd)、钡 (Ba)、铅 (Pb)、锡 (Sn)、锑 (Sb) 等元素的测定。本标准也适用于经方法验证能够达到准确度和精密度要求的其他无机元素。

在本标准推荐的各元素特征谱线条件下, 方法检出限及测定下限见附录 A。

2 规范性引用文件

本标准引用了下列文件中的条款。凡是不注明日期的引用文件, 其有效版本适用于本标准。

HJ 93	环境空气颗粒物 (PM ₁₀ 和PM _{2.5}) 采样器技术要求及检测方法
HJ 664	环境空气质量监测点位布设技术规范 (试行)
HJ/T 55	大气污染物无组织排放监测技术导则
HJ/T 194	环境空气质量手工监测技术规范
HJ/T 374	总悬浮颗粒物采样器技术要求及检测方法
JJG 810	波长色散X射线荧光光谱仪

3 方法原理

X 射线管产生的初级 X 射线照射到平整、均匀的颗粒物样品表面时, 被测元素释放出特征 X 射线经晶体分光后, 探测器在选择特征波长相对应 2θ 角处测量 X 射线荧光强度。颗粒物负载量在一定范围内, 采用薄样品分析技术, X 射线荧光强度与被测元素含量成正比。

4 干扰和消除

铅 L α 线对砷 K α 线有明显干扰。可采用干扰元素的校正系数予以消除。校正系数由实验确定, 计算示例见附录 B。

5 试剂和材料

5.1 市售氩气-甲烷混合气体 (P₁₀), 简称氩甲烷气, 90%氩气+10%甲烷。

5.2 负载在聚酯膜 (Mylar film) 或聚碳酸酯核孔膜 (Nuclepore polycarbonate membranes) 上的单元素或化合物标准样品, (0.5~50) $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, 以单元素含量计。

注：负载有元素的薄膜面在支撑环下面的为 A 模式，在支撑环上面的为 B 模式。建议采用 B 模式（参见 12.2）。

5.3 负载在聚碳酸酯核孔膜上的混合元素标准样品或模拟 PM_{2.5} 标准样品，有证标准物质。

5.4 石英滤膜，特氟龙、聚丙烯等有机滤膜。

注：用 XRF 测量环境空气颗粒物中无机元素时，特氟龙滤膜比石英滤膜更合适。

6 仪器和设备

6.1 颗粒物采样器。其性能和技术指标应符合 HJ/T 374 和 HJ 93 的规定。

6.2 波长色散 X 射线荧光光谱仪。配备有合适的样品杯。仪器主要检定项目及计量性能应符合国家计量检定规程 JJG 810 中规定的 A 级或 B 级要求。

注：样品杯上应有气体通道设计，以避免抽真空时，滤膜测量面上下压力不平衡导致滤膜破损。滤膜在样品杯中应有合适的方式固定。

6.3 颗粒物滤膜裁剪圆刀，直径 47mm。或陶瓷剪刀。

6.4 镊子（镊子头为非金属材质）。

6.5 带盖样品盒，聚氯乙烯材质，直径 47mm、90mm。

6.6 包装用锡纸。

6.7 XRF 专用聚丙烯膜（Prolene thin film 4.0 μm）。

7 样品

7.1 样品采集

7.1.1 样品负载量

采集在滤膜上的颗粒物负载量原则上不宜超过 100 μg/cm²。负载的颗粒物要均匀分布在直径至少为 30mm 的范围。可以通过控制采样时间调控滤膜上颗粒物负载量。

注：颗粒物负载量过多会导致样品基体效应，偏离薄样品假设，影响分析结果的准确性。

7.1.2 环境空气颗粒物样品

环境空气采样点的设置应符合 HJ 664 相关要求。采样过程按照 HJ/T 194 中颗粒物采样的要求执行。当目标元素含量较低或采集 PM₁₀（或 PM_{2.5}）样品时，可适当增加采样体积。采样时应详细记录采样环境条件。

7.1.3 无组织排放颗粒物样品

无组织排放颗粒物样品采集按照 HJ/T 55 中相关要求设置监测点位，其它同环境空气样品采集要求。

7.2 样品保存

采样结束后，用镊子将滤膜取出，放入干燥洁净、已编号的样品盒（6.5）中。大流量采样器采集的石英滤膜样品可对折后用包装用锡纸（6.6）包好，并按采样要求做好记录。样品在干燥、洁净、室温环境下于硅胶干燥器中保存。

7.3 样品处理

小流量采样器采集的颗粒物样品可直接放入样品杯。大、中流量采样器采集的石英滤膜颗粒物样品需用直径为47mm圆刀或陶瓷剪刀（6.3）裁剪成直径为47 mm 的滤膜圆片，待测。上述操作应避免样品测量面被沾污。

8 分析步骤

8.1 仪器测量条件

参照仪器操作手册建立测量方法。从数据库中选择目标元素测量谱线并校正。参照仪器厂商提供的数据库选择最佳工作条件，主要包括 X 射线管电压和电流、元素的分析谱线及背景点、分光晶体、准直器、探测器、脉冲高度分布（PHA 或 PHD）和滤光片。分析谱线和背景测量时间可根据实际需要调整。仪器参考测量条件示例见附录 C。

8.2 校准样品测量

根据仪器操作手册，在仪器软件相关界面上建立标准样品数据表。输入空白薄膜和薄膜标准样品（5.2）中各元素的标准值。按照优化后的测量条件（8.1）测量上述系列标准样品。薄膜标准样品的个数根据实验室条件，可在 2~4 个之间选取（不包括空白滤膜），标样含量大致范围如下：0.5~2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、3~8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、15~25 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、40~60 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 。

根据所用仪器提供的线性回归校正模型和程序对系列薄膜标样含量和强度进行回归分析，建立校准曲线，求出回归方程斜率并存储于计算机中。

必要时，每次更换氩甲烷气体（5.1）后应重新进行 PHA 调整，核查测量条件。采用流气正比计数器作为检测器的相关元素（如 Al、Si 等）标准样品应重新测量其强度进行核查。必要时应更新校准曲线，也可以使用漂移校正样品进行校准（11.1）。

8.3 样品测量

按照与标准样品相同的测量条件（8.1）测量空白滤膜和样品滤膜。根据样品滤膜和空白滤膜中目标元素特征峰强度测量值，校准曲线斜率计算样品滤膜元素含量。

9 结果计算与表示

9.1 结果计算

颗粒物样品中元素含量按式（1）计算：

$$\rho = \frac{(I - I_0) \times A}{b \times V} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- A —滤膜上负载有颗粒物的面积（ cm^2 ）；
- I —样品滤膜中目标元素 X 射线荧光强度（kcps）；
- I_0 —空白滤膜中目标元素 X 射线荧光强度（kcps）；
- b —校准曲线斜率 [kcps/（ $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ ）]；
- V —标准状态下（273 K，101.325 Pa）采样体积（ m^3 ）；
- ρ —颗粒物样品中目标元素含量（ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ）。

元素砷的计算结果应按附录 B 的方法扣除元素铅的干扰。

9.2 结果表示

各元素测量结果小数点后的数字保留位数与方法检出限保持一致，测试结果最多保留 3 位有效数字。颗粒物样品检测结果也可以直接用 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 表示。

10 精密度和准确度

10家实验室对统一提供的大气颗粒物标样、滤膜质控样品、具有不同颗粒物负载量的3个TSP样品（石英滤膜）、3个PM_{2.5}样品（聚丙烯滤膜）、2个无组织排放颗粒物样品（石英滤膜），用X-射线荧光光谱法测量。对测定结果进行数理统计，得到方法精密度（包括各元素测定值的实验室内相对标准偏差范围、实验室间相对标准偏差、重复性限和再现性限）和方法准确度（各元素测定值的相对误差范围和相对误差最终值），详见附录D。

11 质量保证和质量控制

11.1 漂移校正

仪器状态的变化会导致测量结果的偏离。为了对仪器漂移进行监控及校正，必要时在分析测量实际样品前，可使用仪器厂商提供的标准样品选择主要目标元素对仪器进行漂移校正。校正的间隔时间可根据仪器的稳定性确定。漂移校正样品的测量，应在同一批次样品测量周期内完成。漂移校正样品的第一次测量，应与利用校准样品（8.2）建立校准曲线时同一测量周期内完成。漂移校正样品元素强度测量值（计数率，cps）应大于 1000。

11.2 滤膜空白

每批样品应至少分析两个与采样用滤膜同批次空白滤膜试样。用于采集无组织排放颗粒物的滤膜空白试样中目标元素测定值不得大于目标重金属排放标准限值的十分之一。否则，可考虑适当增加采样量，使颗粒物中目标元素测定值明显高于滤膜空白值。用于采集环境空气颗粒物的空白滤膜中目标元素测定值应小于方法测定下限。

11.3 校准曲线

每批样品测定前应核对校准曲线。以接近校准曲线中间含量的实验室质控样（或不同来源滤膜标样）进行分析确认时，其相对误差应满足表 1 要求。否则，应查明原因，重新建立校准曲线。

表 1 质控样品中各元素实验室内测试准确度要求

元素	相对误差范围 (%)
Al、Si、K、Ca、Cr、Mn、Cu、Se、Sr、Ti、Fe、Ni、Zn、Co、Ba、Pb、Cl	-10~10
Na、Mg、As、Cd、Sn、Sb、S、P、V、Sc、Br	-20~20

11.4 精密度

如果颗粒物滤膜样品可重复测定（如石英滤膜样品、聚丙烯滤膜样品），每批样品应抽取 10% 的样品进行重复测定。样品数量少于 10 个时，应至少测定 1 个样品。当元素含量高

于测定下限时，平行样测试结果相对偏差应满足表 2 要求。

表 2 各元素平行测定精密度要求

元素	相对偏差 (%)
Al、P、S、K、Ca、Zn	≤ 5
Mg、Si、Cl、Ti、Ni、Cr、Mn、Fe、Cu、Pb、As	≤ 10
Na、Co、Se、Sr、Cd、Sn、Sb、Sc、V、Br、Ba	≤ 20

11.5 准确度

使用本方法标准时应通过分析薄膜标准样品进行方法验证。如果测量值误差超过允许范围，则停止分析样品，查找原因。有条件时，也可采用有证颗粒物标准样品进行验证。验证结果满足要求以后，才能继续进行分析。以后分析测定每批实际样品时可同时分析实验室质控样品（或不同来源滤膜标样），当元素含量高于测定下限时，实验室质控样品室内测试准确度应达到表 1 要求。

对混合元素薄膜标准样品（含 Al、Si、Fe、Pb、Cu、Zn、Ni、Mn、Cr 等元素）的测定可在样品测量前或全部样品完成测量后进行。其测定值与标准示值的相对误差绝对值应小于 10%。此标样和实验室质控样系列测定值均可用于绘制质控图并计算期间精密度。期间精密度数值乘以 2 可用于评估测量结果不确定度。

如果实验室条件所限，可以考虑采用仪器厂家提供的标准样品进行验证。

12 注意事项

12.1 实验条件

各元素对应于最大计数的色散角和脉冲高度分布是重点监控的测试参数。应定期通过对标样的定性扫描，检查这两个参数有无变化。日常分析中，应经常测量实验室质控样中主要目标元素 X-射线特征峰强度值，如有明显变化，则需检查元素的色散角和脉冲高度分布。

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 Na、Mg、Al、Si、Cl、S 等元素 PHA 高低限，并调整到合适位置。

12.2 实验操作

特氟龙滤膜在 WD-XRF 测定过程中，受 X 射线照射时容易产生裂纹，甚至破损。建议在满足测定要求前提下，降低 X 光管功率并尽量减少照射时间，控制测量时间在 20min 以内。对于下照式仪器，为了保证特氟龙样品膜的完整，可以考虑在其滤膜样品表面覆盖一层 XRF 专用聚丙烯膜（6.7）。这样，即使特氟龙膜破裂也不会掉入样品室，影响下面的铍窗。如果在测定样品时有上述措施，建立校准曲线测定标准样品强度时需采取上述同样措施，两者测量条件应保持一致。

薄膜标样根据支撑环的位置有两种模式可以选择。建议选择与实际样品测量面保持一致的模式，即 B 模式（5.2 注）。如果薄膜标样是 A 模式，应在实际滤膜样品表面上放一个与

薄膜标样支撑环厚度一致的圆环。如果仪器为下照式，在样品杯上放入圆环后再放入滤膜样品，测量面向下；如果仪器为上照式，则在样品杯上先放入滤膜样品，测量面朝上，再放入圆环后固定，使实际样品与薄膜标样受 X 射线照射的距离保持一致。

附录 A
(规范性附录)
方法检出限和测定下限

A.1 各元素谱线及方法检出限和测定下限

元素	分析线	石英滤膜				聚丙烯滤膜			
		检出限		测定下限		检出限		测定下限	
		$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{cm}^2$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
Na	K α	0.072	0.052	0.29	0.21	0.013	0.009	0.052	0.038
Mg	K α	0.007	0.005	0.028	0.020	0.005	0.004	0.020	0.014
Al	K α	0.009	0.007	0.036	0.026	0.011	0.008	0.044	0.032
Si	K α	—	—	—	—	0.036	0.026	0.14	0.10
P	K α	0.007	0.005	0.028	0.021	0.008	0.006	0.032	0.023
S	K α	0.039	0.028	0.16	0.11	0.072	0.052	0.29	0.21
Cl	K α	0.060	0.043	0.24	0.17	0.024	0.017	0.096	0.069
K	K α	0.008	0.006	0.032	0.023	0.034	0.025	0.14	0.098
Ca	K α	0.021	0.015	0.085	0.062	0.054	0.039	0.22	0.16
Sc	K α	0.017	0.012	0.067	0.048	0.039	0.028	0.16	0.11
Ti	K α	0.033	0.024	0.13	0.095	0.036	0.026	0.14	0.10
V	K α	0.049	0.035	0.20	0.14	0.041	0.030	0.16	0.12
Cr	K α	0.019	0.014	0.076	0.055	0.026	0.019	0.10	0.075
Mn	K α	0.038	0.027	0.15	0.11	0.031	0.022	0.12	0.090
Fe	K α	0.031	0.023	0.13	0.091	0.090	0.065	0.36	0.26
Co	K α	0.012	0.009	0.048	0.034	0.010	0.007	0.040	0.029
Ni	K α	0.052	0.038	0.21	0.15	0.012	0.009	0.048	0.035
Cu	K α	0.031	0.022	0.12	0.089	0.019	0.014	0.076	0.055
Zn	K α	0.030	0.022	0.12	0.088	0.015	0.011	0.060	0.043
As	K α	0.027	0.020	0.11	0.078	0.014	0.010	0.056	0.040
Se	K α	0.038	0.027	0.15	0.11	0.016	0.012	0.064	0.046
Br	K α	0.045	0.032	0.18	0.13	0.042	0.030	0.17	0.12
Sr	K α	0.036	0.026	0.14	0.10	0.057	0.041	0.23	0.16
Cd	L α	0.090	0.065	0.36	0.26	0.044	0.032	0.18	0.13
Ba	L α	0.14	0.10	0.56	0.40	0.087	0.063	0.35	0.25
Pb	L β 1	0.093	0.067	0.37	0.27	0.084	0.061	0.34	0.24
Sn	L α	0.052	0.038	0.21	0.15	0.064	0.046	0.26	0.19
Sb	L α	0.081	0.059	0.33	0.24	0.052	0.038	0.21	0.15

注：以 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示的数据按滤膜上负载有颗粒物的圆直径为47mm、采样体积为 24m^3 计算。

附录 B

(资料性附录)

干扰元素校正系数计算示例

干扰元素的校正系数由实验确定。Pb (L_{α}) 对 As (K_{α}) 的干扰校正实验方案及校正系数计算公式如下:

用铅标样分别在测定 As (K_{α}) 条件下测量 Pb L_{α} 谱线强度, 在测定 Pb 的条件下测定 Pb L_{β} 谱线强度。假设其测量值分别为 17.930 kcps 和 18.323 kcps, 则 Pb (L_{α}) 对 As (K_{α}) 的干扰校正系数 b 计算公式及数值如下:

$$b = \frac{I_{L_{\alpha}-Pb}}{I_{L_{\beta}-Pb}} = \frac{17.930}{18.323} = 0.9786 \quad (\text{B.1})$$

设 As 标准曲线斜率为 1.543, 实际颗粒物样品中 As 的 K_{α} 线强度测量值为 I_1 , Pb 的 L_{β} 线强度测量值为 I_2 , 则 As 元素含量计算公式如下:

$$\rho_{As}(\mu\text{g}/\text{cm}^2) = \frac{I_1 - b \times I_2}{a} = \frac{I_1 - 0.9786 \times I_2}{1.543} \quad (\text{B.2})$$

如果实验室有不同含量的 Pb 标样, 可按上述方式分别测定其干扰校正系数, 取其平均值代入上述公式计算。

附录 C
(资料性附录)
WD-XRF 测量条件示例

表 C.1 WD-XRF 测量条件示例 1

元素	分析线	滤光片	分析晶体	2θ/ (°)			计数时间/s			探测器	PHA	衰减器
				峰位	背景 1	背景 2	峰位	背景 1	背景 2			
Na	Kα		TAP	55.150			40			PC	120~340	1/1
Mg	Kα		TAP	45.150			40			PC	120~340	1/1
Al	Kα		PET	144.850			40			PC	100~300	1/1
Si	Kα		PET	109.105		111.680	40		10	PC	100~300	1/1
S	Kα		Ge	110.870			40			PC	100~300	1/1
P	Kα		Ge	141.280		143.280	30		10	PC	100~300	1/1
Cl	Kα		Ge	92.915	91.365	94.860	40	20	20	PC	100~300	1/1
K	Kα		Ge	70.000	68.550	71.660	30	10	10	PC	100~300	1/1
Ca	Kα		Ge	62.030	60.600	63.600	30	10	10	PC	100,300	1/1
Sc	Kα		Ge	55.420	54.000		30	10		PC	100~300	1/1
Ti	Kα		LiF200	86.120	85.540	86.860	40	10	10	SC	90~380	1/1
V	Kα		LiF200	76.925	76.230	77.670	30	10	10	SC	80~380	1/1
Cr	Kα		LiF200	69.325	68.670	70.050	30	10	10	SC	80~360	1/1
Mn	Kα		LiF200	62.965		63.655	20		10	SC	85~368	1/1
Fe	Kα		LiF200	57.520	56.800	58.200	20	10	10	SC	80~350	1/1
Co	Kα		LiF200	52.790		53.350	30		10	SC	100~340	1/1
Ni	Kα		LiF200	48.660	48.000	49.300	20	10	10	SC	80~350	1/1
Cu	Kα		LiF200	45.025	44.080	46.180	20	10	10	SC	80~350	1/1
Zn	Kα		LiF200	41.800	41.080	42.580	20	10	10	SC	90~330	1/1
As	Kα		LiF200	33.980	33.350	35.540	20	10	10	SC	100~300	1/1
Se	Kα		LiF200	31.885	31.300	32.500	20	10	10	SC	100~300	1/1
Br	Kα		LiF200	29.965	29.450	30.500	20	10	10	SC	100~300	1/1
Sr	Kα		LiF200	25.160	24.500	26.000	20	10	10	SC	100~300	1/1
Cd	Lα	F-Al	Ge	74.700	73.000	76.300	40	20	20	PC	100~300	1/1
Sn	Lα		Ge	67.015		68.600	20		10	PC	100~300	1/1
Sb	Lα		Ge	63.690		65.300	20		10	PC	100~300	1/1
Ba	Lα		LiF200	87.155	86.150	88.100	20	10	10	SC	80~380	1/1
Pb	Lβ		LiF200	28.250	27.625	28.725	40	20	20	SC	100~300	1/1

注: X 射线管电压为 50kV, 电流为 50mA, 粗狭缝, 视野光阑直径为 30mm, 采用 Rh 靶; F-Al 为铝滤光片; PC 为正比计数管; SC 为闪烁计数管。

表 C.2 WD-XRF 测量条件示例 2

元素	X 射线管 电压/电流 (kV/mA)	滤光片 (Al, μm)	分析线	分光 晶体	2 θ / (°)			测量时间 (秒)		探测器
					峰位	背景 1	背景 2	峰值	背景	
Na	27/111		K α	OVO-55	25.204	23.162		20	10	PC
Mg	27/111		K α	OVO-55	20.808	23.390		20	10	PC
Al	27/111		K α	PET	144.554	147.882		16		PC
Si	27/111		K α	PET	108.984	111.951		12	6	PC
P	27/111		K α	PET	89.410	92.539		12	6	PC
S	27/111		K α	PET	75.728	79.598		12	6	PC
K	27/111		K α	LiF200	136.635	141.200		12	6	PC
Ca	50/60		K α	LiF200	113.098	108.001		12	6	PC
Sc	50/60		K α	LiF200	97.713	94.493		20	10	PC
Ti	50/60	12.5	K α	LiF200	86.142	82.500		16	8	PC
V	50/60	12.5	K α	LiF200	76.938	74.500		20	10	PC
Cr	50/60	100	K α	LiF200	69.336	66.500		20	10	SC
Mn	60/50	100	K α	LiF200	62.974	66.500		16	8	SC
Fe	60/50	200	K α	LiF200	57.511	54.500	59.750	12	6	SC
Co	60/50	200	K α	LiF200	52.784	54.500		20	10	SC
Ni	60/50	200	K α	LiF200	48.633	46.950	54.500	20	10	SC
Cu	60/50	200	K α	LiF200	45.014	46.950		20	10	SC
Zn	60/50	200	K α	LiF200	41.780	39.800	46.950	16	8	SC
As	60/50	500	K α	LiF200	33.991	31.200	39.800	20	10	SC
Se	60/50	500	K α	LiF200	31.883	31.200	32.750	20	10	SC
Cd	60/50	12.5	L α	PET	53.780	54.920		20	16	FPC
Sn	27/111		L α	LiF200	126.738	125.014		20	10	FPC
Ba	50/60	12.5	L α	LiF200	87.185	82.500		16	8	FPC
Pb	50/60	500	L β	LiF200	28.228	26.100	30.900	20	10	SC

表 C.3 WD-XRF 测量条件示例 3

元素及谱线	X 射线管电压/电流 (kV/mA)	滤光片 (Al, μm)	准直器 (μm)	分光晶体	2 θ / (°)		测量时间 (秒)		探测器	D.T.	PHA
					峰位	背景	峰位	背景			
Na K α	30/100		0.23	XS-55	25.123	23.391	30	10	PC	300	50~150
Mg K α	30/100		0.23	XS-55	20.835	23.390	30	10	PC	300	40~160
Al K α	30/100		0.46	PET	144.602	147.882	30	10	PC	300	50~150
Si K α	30/100		0.46	PET	108.998	111.951	30	10	PC	300	50~150
P K α	30/100		0.46	PET	89.431	92.539	30	10	PC	300	50~150
S K α	30/100		0.46	PET	75.735	79.598	30	10	PC	300	50~150
Cl K α	30/100		0.23	PET	65.429	66.620	30	10	PC	300	50~150
K K α	50/60		0.46	LiF200	136.647	141.20	30	10	PC	300	50~150
Ca K α	50/60		0.46	LiF200	113.138	108.001	30	10	PC	300	50~150
Sc K α	50/60		0.23	LiF200	97.713	94.490	30	10	PC	300	50~150
Ti K α	50/60		0.23	LiF200	86.152	82.500	30	10	PC	300	50~150
V K α	50/60		0.23	LiF200	76.938	74.500	30	10	PC	300	50~150
Cr K α	60/50	100	0.23	LiF200	69.343	66.500	30	10	SC	520	50~150
Mn K α	60/50	100	0.23	LiF200	62.972	66.500	30	10	SC	520	50~150
Fe K α	60/50	200	0.23	LiF200	57.525	54.500	30	10	SC	520	50~150
Co K α	60/50	200	0.23	LiF200	52.791	54.500	30	10	SC	520	50~150
Ni K α	60/50	200	0.23	LiF200	48.670	50.145	30	10	SC	520	50~150
Cu K α	60/50	200	0.46	LiF200	45.048	46.950	30	10	SC	520	50~150
Zn K α	60/50	200	0.46	LiF200	41.817	39.800; 46.950	30	10	SC	520	50~150
As K α	60/50	500	0.23	LiF200	34.003	31.100; 39.800	30	10	SC	520	50~150
Se K α	60/50	500	0.23	LiF200	31.889	31.200	30	10	SC	520	50~150
Br K α	60/50	500	0.23	LiF200	29.969	31.000	30	10	SC	520	50~150
Sr K α	60/50	500	0.23	LiF200	25.149	26.000	30	10	SC	520	50~150
Ag L α	50/60	12	0.23	PET	56.719	54.920	30	10	PC	300	50~150
Cd L α	50/60	12	0.23	PET	53.779	54.920	30	10	PC	300	50~150
Sn L α	50/60		0.23	LiF200	126.758	124.670	30	10	PC	300	50~150
Sb L α	50/60		0.23	LiF200	117.327	124.670	30	10	PC	300	50~150
Ba L α	50/60		0.23	LiF200	87.162	82.500	30	10	PC	300	50~150
Pb L β	60/50	500	0.23	LiF200	28.250	26.100; 30.900	30	10	SC	520	50~150

表 C.4 WD-XRF 测量条件示例 4

元素及谱线	X射线管电压/电流 (kV/mA)	滤光片 (Al, μm)	准直器	分光晶体	2 θ (°)		测量时间(秒)		探测器	D.T.	PHA
					峰位	背景	峰位	背景			
Na K α	30/100		0.23	XS-55	24.883	23.177	20	10	PC	300	50~150
Mg K α	30/100		0.23	XS-55	20.657	23.176	20	10	PC	300	40~160
Al K α	30/100		0.46	PET	144.602	147.882	16	8	PC	300	40~250
Si K α	30/100		0.46	PET	108.998	111.951	10	4	PC	300	40~250
P K α	30/100		0.46	PET	89.431	92.539	20	10	PC	300	50~150
S K α	30/100		0.46	PET	75.722	79.598	10	4	PC	300	40~250
Cl K α	30/100		0.23	PET	65.446	66.620	20	10	PC	300	50~150
K K α	50/60		0.46	LiF200	136.647	141.200	20	10	PC	300	50~150
Ca K α	50/60		0.46	LiF200	113.110	108.001	6	2	PC	300	40~250
Ti K α	50/60		0.23	LiF200	86.142	82.500	20	10	PC	300	50~150
V K α	50/60		0.23	LiF200	76.936	78.136	20	10	PC	300	50~150
Cr K α	60/50	100	0.23	LiF200	69.351	66.500	20	10	SC	520	50~150
Mn K α	60/50	100	0.23	LiF200	62.973	66.500	20	10	SC	520	50~150
Fe K α	60/50	200	0.23	LiF200	57.529	54.500	10	4	SC	520	50~150
Co K α	60/50	200	0.23	LiF200	52.799	54.500	20	10	SC	520	50~150
Ni K α	60/50	200	0.23	LiF200	48.668	50.145	20	10	SC	520	50~150
Cu K α	60/50	200	0.46	LiF200	45.048	46.950	20	10	SC	520	50~150
Zn K α	60/50	200	0.46	LiF200	41.817	39.800;46.950	20	10	SC	520	50~150
Ga K α	60/50	200	0.46	LiF200	38.915	39.936	20	10	SC	520	50~150
As K α	60/50	500	0.23	LiF200	34.003	31.100;39.800	20	10	SC	520	50~150
Se K α	60/50	500	0.23	LiF200	31.890	31.200	20	10	SC	520	50~150
Sr K α	60/50	500	0.23	LiF200	25.151	26.000	20	10	SC	520	50~150
Cd L α	50/60	12	0.23	PET	53.789	54.920	20	10	PC	300	50~150
Sn L α	50/60		0.23	LiF200	126.745	124.670	20	10	PC	300	50~150
Sb L α	50/60		0.23	LiF200	117.327	124.670	20	10	PC	300	50~150
Ba L α	50/60		0.23	LiF200	87.162	82.500	20	10	PC	300	50~150
Pb L β	60/60	500	0.23	LiF200	28.265	26.011;31.172	20	10	SC	520	50~150

表 C.5 WD-XRF 测量条件示例 5

元素及谱线	X 射线管电压/电流 (kV/mA)	滤光片 (Al, μm)	准直器 (μm)	分光晶体	2 θ / (°)		测量时间(秒)		探测器	PHD
					峰位	背景	峰位	背景		
Na K α	24/100		550	PX1	27.7720	-1.5270	20	10	Flow	25~75
Mg K α	24/100		550	PX1	22.9370	2.1948	20	10	Flow	25~75
Al K α	24/100		550	PE002	144.7928	-4.4500	20	10	Flow	25~74
Si K α	24/100		550	PE002	108.9810	2.2332	20	10	Flow	25~75
P K α	24/100		550	Ge111-C	140.9540	1.8658	20	10	Flow	25~75
S K α	24/100		550	Ge111-C	110.6218	1.8442	20	10	Flow	30~70
Cl K α	24/100		550	Ge111-C	92.7490	1.8406	20	10	Flow	30~70
K K α	24/60		150	PX10	136.7120	-2.9120	20	10	Flow	30~70
Ca K α	24/60		150	PX10	113.1170	2.9138	20	10	Flow	30~70
Ti K α	40/60		150	PX10	86.1456	-0.8894	20	10	Flow	35~66
V K α	50/48		150	PX10	76.9290	-0.7350	20	10	Duplex	30~70
Cr K α	50/48	200	150	PX10	69.3464	-1.4118	20	10	Duplex	30~70
Mn K α	60/40		150	PX10	62.9786	-0.8328	20	10	Duplex	13~70
Fe K α	60/40	200	150	PX10	57.5170	-0.9502	20	10	Duplex	13~66
Co K α	60/40	200	150	PX10	52.7958	-0.8772	20	10	Duplex	16~65
Ni K α	60/40	200	150	PX10	48.6516	-0.9210	20	10	Duplex	20~66
Cu K α	60/40	200	150	PX10	45.0198	-0.9158	20	10	Duplex	20~65
Zn K α	60/40	200	150	PX10	41.7934	-0.8792	20	10	Duplex	21~69
As K α	60/40	750	150	PX10	33.9764	-1.1676	20	10	Hiper Scir	25~75
Sr K α	60/40	750	150	PX10	25.1192	0.8512	20	10	Hiper Scir	25~75
Ba L α	40/60		150	PX10	87.5182	-1.0566	20	10	Flow	34~66
Pb L β	60/40	750	150	PX10	28.2278	1.9210	20	10	Hiper Scir	25~75

表 C.6 WD-XRF 测量条件示例 6

元素及谱线	X 射线管电压/电流 (kV/mA)	滤光片 (Al, μm)	准直器	分光晶体	2 θ (°)		测量时间 (秒)		探测器		PHD
					峰位	背景	峰位	背景	类型	高压	
Na K α	30/60		粗	XS55	24.39	23.20	20	10	PC	1760	486~1764
Mg K α	30/60		粗	XS55	20.15	21.00	20	10	PC	1740	457~1764
Al K α	30/60		粗	PET002	145.05	143.60	20	10	PC	1740	372~1830
Si K α	30/60		粗	PET002	109.20	110.80	20	10	PC	1740	344~1727
P K α	30/60		粗	Ge111	141.03	139.90	20	10	PC	1740	448~1934
S K α	30/60		粗	Ge111	110.68	112.30	20	10	PC	1700	599~1698
Cl K α	30/60		粗	Ge111	92.75	93.50	20	10	PC	1700	929~1656
K K α	50/40		细	LiF200	136.72	135.80	20	10	PC	1670	514~1637
Ca K α	50/40		细	LiF200	113.13	112.40	20	10	PC	1670	698~1689
Ti K α	50/40		细	LiF200	86.20	86.80	20	10	PC	1640	613~1580
V K α	50/40		细	LiF200	76.94	76.22	20	10	PC	1620	693~1519
Cr K α	60/35		细	LiF200	69.32	70.00	20	10	SC	640	320~1538
Mn K α	60/35		细	LiF200	62.93	62.60	20	10	SC	640	325~1519
Fe K α	60/35		细	LiF200	62.93	58.10	20	10	SC	640	405~1679
Co K α	60/35		细	LiF200	62.93	53.30	20	10	SC	620	339~1505
Ni K α	60/35		细	LiF200	48.68	49.10	20	10	SC	620	306~1486
Cu K α	60/35		细	LiF200	45.04	45.60	20	10	SC	620	325~1613
Zn K α	60/35		细	LiF200	41.76	42.20	20	10	SC	620	372~1684
As K α	60/35	750	细	LiF200	33.91	33.40	20	10	SC	600	495~1580
Sr K α	60/35	750	细	LiF200	25.11	25.60	20	10	SC	580	481~1670
Ba L α	50/40		细	LiF200	87.17	88.10	20	10	SC	1670	953~1873
Pb L β	60/35	750	细	LiF200	28.21	28.80	20	10	SC	580	457~1462

表 C.7 WD-XRF 测量条件示例 7

元素及谱线	X 射线管电压/电流 (kV/mA)	滤光片 (μm)	分光晶体	2 θ / ($^\circ$)		测量时间(秒)		探测器
				峰位	背景	峰位	背景	
Na K α	20/70		TAP	55.35		40		F-PC
Mg K α	20/70		TAP	45.30		40		F-PC
Al K α	20/70		PET	144.80		40		F-PC
Si K α	20/70		PET	109.10		40		F-PC
S K α	20/70		Ge	110.60		40		F-PC
Cl K α	20/70		Ge	92.80		40		F-PC
K K α	20/70		Ge	69.90		40		F-PC
Ca K α	20/70		Ge	61.95		40		F-PC
Sc K α	30/70		Ge	55.35		40		F-PC
Ti K α	30/70		LiF	86.15	85.54	40	20	SC
V K α	30/70		LiF	76.92	76.43	40	20	SC
Cr K α	30/70	F-Ti	LiF	69.36	68.93	40	20	SC
Mn K α	30/70		LiF	62.97	63.65	20	10	SC
Fe K α	30/70		LiF	57.52	57.02	20	10	SC
Co K α	30/70		LiF	52.80		40		SC
Ni K α	30/70		LiF	48.66	48.18	20	10	SC
Cu K α	30/70		LiF	45.02	44.08	20	10	SC
Zn K α	30/70		LiF	41.80	41.08	20	10	SC
As K α	40/70		LiF	34.00	33.30	20	10	SC
Se K α	40/70		LiF	31.90	31.30	20	10	SC
Br K α	40/70		LiF	29.98	29.52	20	10	SC
Sr K α	40/70		LiF	25.16	24.50	20	10	SC
Cd L α	40/70	F-Zr	Ge	74.58	73.00	40	20	F-PC
Ba L α	40/70		LiF	79.24	78.16	20	10	SC
Pb L β	40/70	F-Ni	LiF	28.26	27.62	40	20	SC

注: X 光管采用端窗 Rh 靶, 标准狭缝, 视野光阑直径为 30mm

附录 D

(资料性附录)

方法精密度和方法准确度

表 D.1 方法精密度汇总表 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

元素	样品编号	平均值	测定下限	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r	再现性限 R
Na	TSP 1#	1.28	0.29	0.34~9.2	18	0.16	0.67
	TSP 5#	1.72		0.91~7.2	7.7	0.16	0.41
	TSP 13#	0.69		0.61~13	19	0.13	0.40
	TSP H6#	1.15		0.32~6.9	15	0.11	0.51
	TSP 154#	1.01		0.71~8.9	25	0.13	0.73
Mg	TSP 1#	4.08	0.028	0.22~5.4	10	0.29	1.2
	TSP 5#	4.42		0.53~7.3	15	0.26	1.8
	TSP 13#	2.26		0.41~6.2	3.9	0.22	0.34
	TSP H6#	2.66		0.36~10	26	0.29	2.0
	TSP 154#	1.37		0.40~3.7	19	0.07	0.72
Al	TSP 1#	11.7	0.036	0.16~4.6	9.5	0.6	3.1
	TSP 5#	12.6		0.39~5.5	14	0.3	4.9
	TSP 13#	7.83		0.13~1.1	12	0.11	2.7
	TSP H6#	12.8		0.14~3.5	11	0.6	3.9
	TSP 154#	6.13		0.11~1.0	26	0.12	4.5
Si	PM _{2.5} 2#	6.94	0.14	0.45~5.7	5.6	0.45	1.2
	PM _{2.5} 9#	1.70		0.23~2.1	12	0.07	0.57
	PM _{2.5} 14#	0.794		0.49~5.4	14	0.048	0.31
P	TSP 1#	0.423	0.028	0.60~9.4	42	0.019	0.51
	TSP 5#	0.399		0.65~1.5	31	0.015	0.55
	TSP 13#	0.198		0.51~1.4	27	0.006	0.15
	TSP H6#	0.839		0.55~1.3	31	0.020	0.74
	TSP 154#	0.270		0.55~1.6	22	0.008	0.21
S	TSP 1#	2.92	0.16	0.08~0.81	7.5	0.04	0.62
	TSP 5#	20.3		0.14~1.1	5.4	0.3	3.1
	TSP 13#	1.90		0.22~1.3	5.0	0.04	0.27
	TSP H6#	19.2		0.06~1.8	13	0.4	7.3
	TSP 154#	9.50		0.10~0.88	5.0	0.10	1.3
Cl	TSP 1#	4.49	0.24	0.32~2.4	12	0.14	1.6
	TSP 5#	11.6		0.18~0.94	10	0.2	3.4
	TSP 13#	0.527		0.21~8.3	9.6	0.050	0.15
	TSP H6#	5.99		0.22~0.82	6.5	0.09	1.1
	TSP 154#	5.69		0.24~2.1	7.6	0.16	1.2
K	TSP 1#	8.47	0.032	0.15~1.7	11	0.16	3.0
	TSP 5#	17.5		0.09~1.5	6.8	0.4	3.4
Ca	TSP 13#	4.32	0.085	0.22~1.2	8.4	0.07	1.0
	TSP H6#	27.9		0.10~0.49	4.7	0.2	3.7
	TSP 154#	26.6		0.12~1.2	4.1	0.4	3.1
Ca	TSP 1#	44.4	0.085	0.24~1.7	5.7	1.0	7.3

元素	样品编号	平均值	测定下限	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r	再现性限 R
	TSP 5#	75.0		0.06~1.1	4.6	1.2	9.8
	TSP 13#	21.0		0.10~1.3	4.5	0.4	2.7
	TSP H6#	72.7		0.09~1.1	5.2	1.1	11
	TSP 154#	42.9		0.09~0.89	11	0.6	13
Sc	TSP 1#	0.021	0.067	10~245	—	0.061	0.14
	TSP 5#	0.028		6.6~171	—	0.016	0.14
	TSP 13#	0.010		27~80	—	0.052	0.082
	TSP H6#	0.034		4.6~37	—	0.059	0.16
	TSP 154#	0.019		20~59	—	0.055	0.10
Ti	TSP 1#	1.97	0.13	0.35~1.6	7.8	0.06	0.44
	TSP 5#	2.88		0.28~1.4	11	0.06	0.73
	TSP 13#	1.07		0.67~3.0	10	0.04	0.42
	TSP H6#	1.86		0.56~2.2	13	0.06	0.67
	TSP 154#	0.603		0.80~5.1	31	0.038	0.53
V	TSP 1#	0.058	0.20	7.2~23	11	0.023	0.030
	TSP 5#	0.153		2.5~11	11	0.027	0.057
	TSP 13#	0.026		9.7~64	—	0.021	0.038
	TSP H6#	0.066		3.9~34	21	0.027	0.048
	TSP 154#	0.034		12~47	—	0.028	0.044
Cr	TSP 1#	0.090	0.076	0.65~16	14	0.023	0.034
	TSP 5#	0.274		1.2~5.2	7.3	0.024	0.064
	TSP 13#	0.037		6.1~37	21	0.019	0.029
	TSP H6#	0.058		3.7~21	23	0.023	0.044
	TSP 154#	0.020		6.6~84	29	0.023	0.028
Mn	TSP 1#	0.747	0.15	0.43~2.8	6.6	0.040	0.15
	TSP 5#	1.55		0.67~2.5	4.0	0.06	0.17
	TSP 13#	0.332		1.0~3.1	5.6	0.021	0.053
	TSP H6#	0.800		0.36~1.6	7.0	0.027	0.16
	TSP 154#	0.311		1.2~5.8	15	0.025	0.13
Fe	TSP 1#	24.3	0.13	0.15~1.0	8.5	0.4	6.2
	TSP 5#	57.0		0.11~1.0	7.1	1.7	12
	TSP 13#	12.1		0.15~5.4	7.8	0.7	2.7
	TSP H6#	26.5		0.11~2.5	9.8	0.7	7.3
	TSP 154#	8.30		0.14~3.0	16	0.24	3.6
Co	TSP 1#	0.032	0.048	8.3~140	—	0.028	0.057
	TSP 5#	0.068		3.1~27	—	0.027	0.14
	TSP 13#	0.014		3.8~182	—	0.015	0.032
	TSP H6#	0.039		4.1~33	—	0.024	0.097
	TSP 154#	0.007		9.1~245	—	0.008	0.030
Ni	TSP 1#	0.053	0.21	3.2~15	11	0.013	0.020
	TSP 5#	0.180		1.4~4.4	8.6	0.015	0.047
	TSP 13#	0.036		4.4~25	16	0.015	0.022
	TSP H6#	0.040		6.0~34	23	0.015	0.030
	TSP 154#	0.018		5.2~52	—	0.013	0.026

元素	样品编号	平均值	测定下限	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 r	再现性限 R
Cu	TSP 1#	0.202	0.12	1.2~12	6.1	0.027	0.044
	TSP 5#	0.390		0.53~5.3	6.3	0.027	0.075
	TSP 13#	0.076		0~5.7	11	0.009	0.026
	TSP H6#	9.56		0.07~0.73	5.1	0.091	1.4
	TSP 154#	1.41		0.17~1.9	8.6	0.04	0.35
Zn	TSP 1#	0.891	0.12	0.32~2.6	7.3	0.038	0.19
	TSP 5#	6.06		0.23~1.3	2.6	0.12	0.46
	TSP 13#	0.110		2.2~24	9.5	0.030	0.042
	TSP H6#	7.27		0.11~1.2	5.2	0.14	1.05
	TSP 154#	3.74		0.27~1.3	5.2	0.071	0.55
As	TSP 1#	0.017	0.11	12~85	—	0.041	0.048
	TSP 5#	0.059		4.0~28	12	0.035	0.040
	TSP 13#	0.009		17~245	—	0.035	0.042
	TSP H6#	1.73		0.49~5.5	21	0.14	1.0
	TSP 154#	1.31		0.57~6.0	24	0.09	0.89
Se	TSP 1#	0.005	0.15	46~180	—	0.013	0.014
	TSP 5#	0.073		3.9~9.5	—	0.015	0.030
	TSP 13#	0.004		77~310	—	0.006	0.008
	TSP H6#	0.094		2.1~16	—	0.035	0.17
	TSP 154#	0.022		14~115	—	0.031	0.031
Br	TSP 1#	0.047	0.18	4.1~14	8.5	0.015	0.019
	TSP 5#	0.231		2.0~6.1	11	0.023	0.074
	TSP 13#	0.014		12~94	6.9	0.016	0.017
	TSP H6#	0.310		1.8~3.0	36	0.021	0.32
	TSP 154#	0.130		2.3~5.0	—	0.019	0.20
Sr	TSP 1#	0.265	0.14	1.6~14	14	0.048	0.11
	TSP 5#	0.419		1.1~11	9.1	0.063	0.13
	TSP 13#	0.111		4.9~17	15	0.031	0.055
	TSP H6#	0.294		1.5~15	16	0.069	0.15
	TSP 154#	0.091		5.1~35	15	0.049	0.06
Cd	TSP 1#	0.01	0.36	41~245	—	0.03	0.04
	TSP 5#	0.04		12~245	—	0.07	0.10
	TSP 13#	0.01		33~245	—	0.024	0.03
	TSP H6#	0.88		0.79~13	47	0.19	1.2
	TSP 154#	0.03		16~172	—	0.05	0.06
Ba	TSP 1#	0.38	0.56	3.2~12	10	0.06	0.13
	TSP 5#	0.53		2.0~9.3	12	0.08	0.20
	TSP 13#	0.13		8.1~24	23	0.06	0.10
	TSP H6#	0.24		0~20	14	0.08	0.12
	TSP 154#	0.07		16~47	17	0.05	0.06
Pb	TSP 1#	0.240	0.37	3.1~10	8.6	0.038	0.070
	TSP 5#	3.04		0.50~2.9	7.3	0.11	0.64
	TSP 13#	0.045		12~51	16	0.041	0.047
	TSP H6#	58.1		0.19~1.9	4.4	1.2	7.2

元素	样品编号	平均值	测定下限	实验室内相对标准偏差范围 (%)	实验室间相对标准偏差 (%)	重复性限 <i>r</i>	再现性限 <i>R</i>
	TSP 154#	5.94		0.23~3.7	8.2	0.20	1.4
Sn	TSP 1#	0.016	0.21	18~321	—	0.039	0.046
	TSP 5#	0.032		6.1~161	—	0.090	0.097
	TSP 13#	0.006		34~245	—	0.028	0.029
	TSP H6#	0.12		5.5~77	—	0.17	0.25
	TSP 154#	0.013		13~181	—	0.029	0.035
Sb	TSP 1#	0.082	0.33	1.2~126	—	0.093	0.24
	TSP 5#	0.15		1.6~155	—	0.22	0.42
	TSP 13#	0.042		6.1~185	—	0.094	0.15
	TSP H6#	1.48		0.88~21	26	0.36	1.2
	TSP 154#	1.42		0.93~20	17	0.38	0.79

注：样品 1#、5#、13#、2#、9#、14#为环境空气颗粒物样品，H6#、154#为无组织排放颗粒物样品。元素 Si 测试数据基于采集在聚丙烯滤膜的环境空气 PM_{2.5} 样品，其他元素为石英滤膜上的 TSP 样品测试数据。

表 D.2 方法准确度汇总表 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)

元素	标样类型	标准值	测定下限	测定结果 平均值	相对误差平均值及范围(%)		
					\overline{RE}	$\pm 2S_{RE}$	范围
Na	SRM 2783	0.187±0.010	0.052	0.154	-15	80	-50~59
Mg	SRM 2783	0.865±0.052	0.020	0.698	-24	37	-50~0.2
	NIOH 滤膜标样	0.851±0.040		0.653	-23	28	-39~1.3
Al	SRM 2783	2.33±0.05	0.044	2.14	-9.2	37	-31~36
Si	SRM 2783	5.88±0.16	0.14	5.16	-11	21	-27~1.4
S	SRM 2783	0.105±0.026	0.29	0.116	15	61	-23~70
K	SRM 2783	0.530±0.052	0.14	0.504	-4.8	12	-18~6.2
Ca	SRM 2783	1.33±0.17	0.22	1.24	2.1	41	-31~53
Sc	SRM 2783	0.000±0.000	0.16	0.001	—	—	—
Ti	SRM 2783	0.150±0.024	0.14	0.159	5.9	41	-20~47
	NIOH 滤膜标样	4.13±0.02		3.70	-10	38	-39~25
V	SRM 2783	0.005±0.001	0.16	0.006	—	—	—
	NIOH 滤膜标样	3.82±0.01		2.10	-45	16	-55~-32
Cr	SRM 2783	0.014±0.003	0.10	0.017	19	123	-50~150
	NIOH 滤膜标样	5.33±0.03		5.22	-2.0	47	-31~58
Mn	SRM 2783	0.032±0.001	0.12	0.026	-15	76	—
	NIOH 滤膜标样	16.7±0.1		16.6	-0.5	28	-19~32
Fe	SRM 2783	2.66±0.16	0.36	2.64	-2.3	14	-10~14
	NIOH 滤膜标样	58.2±0.3		52.4	-9.9	29	-36~13
Co	SRM 2783	0.001±0.000	0.040	0.002	—	—	—
	NIOH 滤膜标样	4.16±0.02		3.85	-7.5	20	-21~7.0
Ni	SRM 2783	0.007±0.001	0.048	0.008	—	—	—
	NIOH 滤膜标样	6.73±0.03		6.35	-5.7	20	-15~12
Cu	SRM 2783	0.041±0.004	0.076	0.039	4.6	64	-34~61
	NIOH 滤膜标样	8.36±0.04		7.94	-5.0	28	-20~29
Zn	SRM 2783	0.180±0.013	0.060	0.188	7.3	32	-6.7~48
	NIOH 滤膜标样	25.2±0.1		24.9	-1.3	16	-11~12
As	SRM 2783	0.001±0.000	0.056	0.004	—	—	—
	NIOH 滤膜标样	0.851±0.000		0.674	-21	56	-55~32
Sr	NIOH 滤膜标样	3.93±0.02	0.23	4.06	3.3	11	-4.1~13
Cd	NIOH 滤膜标样	1.67±0.01	0.18	1.36	-18	56	-50~28
Ba	SRM 2783	0.034±0.005	0.35	0.028	-23	110	—
	NIOH 滤膜标样	4.18±0.00		3.88	-7.3	29	-28~14
Pb	SRM 2783	0.032±0.005	0.34	0.034	2.3	58	—
	NIOH 滤膜标样	4.12±0.02		4.44	7.8	30	-12~43
Sn	NIOH 滤膜标样	4.21±0.02	0.26	3.38	-20	39	-40~3.1
Sb	SRM 2783	0.007±0.000	0.21	0.010	—	—	—
	NIOH 滤膜标样	4.18±0.02		3.50	-16	58	-50~19

注：大气颗粒物标样（SRM 2783）、NIOH 滤膜标样分别由美国标准研究院（NIST）和美国职业健康研究所（NIOH）提供。