

应用案例 北京某公园土壤重金属用和其他无机元素 WDXRF 方法定量测定

- ❑ 常规经典的列入国家标准的波长色散X射线荧光光谱法，严谨的定量测定，自动计算误差
- ❑ 样品预处理简单，土壤搅碎成粉末即可直接分析检测，无需耗材，无需试剂
- ❑ 不需要专业化学员知识，光谱仪按预设程序自动完成多达20个元素的定量分析
- ❑ 光谱仪光管功率只有4W，超低辐射对妇女安全，因功率低，仪器和光管寿命在10年以上



表1 北京某公园土壤重金属定量测定结果（下表第③④⑤列）以及对其重复性的验证(下表从⑥到⑩列)

成分	单位	1号双样	2号双样	双样 平均值	根据俄方法判定检测结果			根据 HJ 780 判定检测结果重复性		
		测定值	测定值		重复性	r 值(俄)	结论	RE	最大值	结论
①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
Ti	ppm	3426.20	3232.57	3329.4	96.82	327	符合	2.9%	5%	合格
V	ppm	79.20	84.14	81.7	2.47	12	符合	3.0%	10%	合格
Cr	ppm	61.79	52.53	57.2	4.63	9	符合	8.1%	10%	合格
Mn	ppm	690.00	711.33	700.7	10.67	42	符合	1.5%	5%	合格
Fe ₂ O ₃	%	4.37	4.53	4.4	0.08	0.15	符合	1.8%	5%	合格
Co	ppm	11.80	9.35	10.6	1.22	4	符合	11.6%	10%	准合格
Ni	ppm	37.27	39.44	38.4	1.08	10	符合	2.8%	10%	合格
Cu	ppm	46.93	50.45	48.7	1.76	21	符合	3.6%	10%	合格
Zn	ppm	108.09	114.16	111.1	3.04	6	符合	2.7%	5%	合格
Sr	ppm	272.74	264.92	268.8	3.91	18	符合	1.5%	5%	合格
Pb	ppm	95.10	99.15	97.1	2.03	21	符合	2.1%	10%	合格
CaO	%	5.21	5.28	5.2	0.04	0.13	符合	0.7%	5%	合格
Rb	ppm	94.03	92.54	93.3	0.74	6.4*	符合	0.8%	10%	合格
Ba	ppm	521.87	466.86	494.4	27.50	155*	符合	5.6%	5%	合格
Zr	ppm	222.13	233.43	227.8	5.65	10.6*	符合	2.5%	5%	合格
Nb	ppm	14.61	18.32	16.5	1.86	11*	符合	11.3%	20%	合格
As	ppm	12.37	14.49	13.4	1.06	10	符合	7.9%	10%	合格
SiO ₂	%	35.08	33.89	34.5	0.59	1.3	符合	1.7%	10%	合格
Y	ppm	32.23	33.35	32.8	0.56	4.6*	符合	1.7%	10%	合格

- ☞ 土壤重金属检测过程：①、采取表层土壤，风干，玛瑙研钵磨碎，过250目尼龙筛；②取少许样品分成两份，分别装于两个样品池供进行双样测定；③把两个样品池置于光谱仪自动进样器里面，启动自动定量测定软件；④获得两个双样分析结果，见表1第③、④列。
- ☞ 未知土壤样品分析结果重复性的验证：未知样的测定结果是否可靠可以通过测定的重现性来判断。为此把同一个样品分两份分别进行测定，获得两组数据（表1第③、④列），再计算两组数据之间的相差即重复性并确认其值是否在允许范围之内。表1分别列出了俄罗斯标准方法（表1第⑤列）以及中国 HJ 780-2015 标准方法（表1第⑥列）对重现性的要求（最大值）。所测定的结果均符合中国和俄罗斯标准方法的要求。
- ☞ 为验证俄罗斯方法和仪器性能，取了中国土壤标准物质GBW07455并进行了测定，对实测值和有证标准物质之差根据俄罗斯标准方法以及中国HJ 780-2015标准相差结果列于表2。应该指出，这次俄罗斯标准曲线没有来得及采用中国标准物质，只采用了俄罗斯标准物质，但是结果仍然能满足俄罗斯标准方法和中国HJ 780-2015标准方法对准确度的要求。
- ☞ 本方法最初期的版本早在1995年已列入俄罗斯、波兰国家行业标准，做过国际环比试验，多种国际土壤重金属研究工作都参考本方法获得原始数据。本案例采用代号为M-049-П/16俄罗斯最新的方法版本。

表2 用土壤标准物质GBW07455验证SPECTROSCAN GF2E光谱仪的工作性能

成分	单位	GBW07455 标准物质	测量值 平均值	依俄方法判定检测准确度: 实测数据 $ C_{cert} - C_{平均} < \Delta$			依据 HJ-780 判定检测准确度: $\Delta IgC_{(GBW)} < \text{最大值}$		
				$ C_{cert} - C_{平均} $	Δ	结论	$\Delta IgC_{(GBW)}$	最大值	结论
①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩
Ti	ppm	4100	4023.3	76.7	470.1	合格	0.008	0.1	合格
V	ppm	72	83.1	11.1	18.2	合格	0.062	0.1	合格
Cr	ppm	61	64.3	3.3	16.3	合格	0.023	0.1	合格
Mn	ppm	561	584.3	23.3	54.5	合格	0.018	0.1	合格
Fe ₂ O ₃	%	4	4.2	0.2	0.4	合格	0.019	0.07	合格
Co	ppm	11.2	8.6	2.6	6.8	合格	0.117	0.1	准合格
Ni	ppm	26	33.7	7.7	10.8	合格	0.113	0.1	合格
Zn	ppm	62	59.8	2.2	11.1	合格	0.015	0.1	合格
Sr	ppm	184	187.0	3.0	59.8	合格	0.007	0.1	合格
Pb	ppm	21	18.6	2.4	17.5	合格	0.053	0.1	合格
CaO	%	4.59	4.5	0.1	-	可控	0.011	0.07	合格
Rb	ppm	91	81.4	9.6	-	可控	0.048	0.1	合格
Ba	ppm	504	414.5	89.5	-	可控	0.085	0.1	合格
Zr	ppm	277	270.3	6.7	-	可控	0.011	0.1	合格
Nb	ppm	14.9	5.3	9.6	-	可控	0.451	0.1	合格
As	ppm	8.9	13.9	5.0	13.6	合格	0.193	0.1	合格
SiO ₂	%	66.15	68.1	1.9	2.2	合格	0.012	0.07	合格
Y	ppm	27	29.3	2.3	-	可控	0.036	0.1	合格



SPECTROSCAN G, SPECTROSCAN GF2E, SPECTROSCAN GVM 波长色散 X 射线荧光光谱仪的应用：

- ✓ 可以作为新版土壤环境质量的指定的 HJ 780-2015 土壤和沉积物无机元素测定分析方法仪器；
- ✓ 可以用于土壤中大部分金属以及无机未知物的定性和定量测定（不限于 HJ 780-2015 列出的元素）；
- ✓ 分析测定简便，成本低，可以代替不符合 HJ 780-2015 的手持式以及其他能量色散 X 射线荧光分析仪

SPECTROSCAN 系列波长色散 X 射线荧光光谱仪操作步骤：

1. 采取表层土壤，风干，玛瑙研钵磨碎，过250目尼龙筛；
2. 取少许样品分成两份，分别装于两个样品池（双样是为了控制误差）；
3. 把两个样品池置于光谱仪自动进样器里面，启动自动定量测定软件；
4. 获得双样测量结果，即测定值和预测误差。
- 5.（可选）扫描整个图谱，鉴别所有未知无机污染物。

SPECTROSCAN 系列波长色散 X 射线荧光光谱仪的优势：

- ✓ 在所有的允许采纳的标准分析方法里面，波长色散 X 荧光方法不需要土壤样品先后通过强酸处理、微波消解、配溶液等繁琐的预处理，是效率最高成本最低的无二次污染的优良分析方法；
- ✓ 光谱仪操作简便，跟原子吸收、原子荧光、ICP 等光谱仪比，不需要对仪器进行繁琐的设置和调试，要开电源预热并可开始分析；
- ✓ 光谱仪采用超低功率 4W 光管，是市场上类似的光谱仪最低的功率，辐射非常低对妇女安全(离光谱仪 10cm 的距离处 X 射线辐射剂量小于 0.1 微西弗/小时，远低于安全水平)；
- ✓ 光谱仪寿命在 10 年以上，光谱仪运行无耗材，土壤样品分析只需要薄膜作为耗材。

SPECTROSCAN 系列波长色散 X 射线荧光光谱仪可以定量测定的元素：

表 3 SPECTROSCAN 系列波长色散 X 射线荧光光谱仪测定的元素范围

编号	元素	净土壤 平均值	农用土壤 最低筛选值	建设用土壤 最低筛选值	G 型 检出限 (土壤)	G 型方法 定量测定下限 (土壤)
1	2	3	4	5	6	7
		ppm 或%	ppm 或%	ppm 或%	ppm/%	ppm/%
1	Cd	0.097	0.3	20	*	*
2	Hg	0.065	0.5	8	4	10
3	As	11.2	20	20	2	6
4	Pb	26.0	70	400	5	25
5	Cr	61.0	150	-	10	30
6	Cu	53.2	50	2000	4	20
7	Ni	26.9	60	150	2	10
8	Zn	74.2	200	-	2	10
9	Ti	0.381%	-	-	0.001%	0.150%
10	V	82.4	-	165	3	10
12	Mn	583	-	-	6	77
13	TFe ₂ O ₃	2.94%	-	-	0.0003%	0.7%
14	Co	12.7	-	20	3	10
17	Sr	167	-	-	3	50
19	CaO	1.54%	-	-	0.05%	0.14%
20	Ba	469	-	-	65	100
22	Rb	111	-	-	3	10
23	Zr	256	-	-	5	70
24	Nb	-	-	-	3	8
25	Y	22.9	-	-	3	10

表 1 注释

Hg	农用地/建设用地土壤污染风险筛选值基本项目，不太适合用 X 荧光测定
As	农用地/建设用地土壤污染风险筛选值基本项目，有 HJ 780-2015 X 荧光标准
Ba	建设用地土壤污染风险筛选值可选项目，有 HJ 780-2015 X 荧光标准
Y	属于土壤污染物，没有具体标准，适合用波长色散 X 荧光方法检测
SiO ₂	不属于土壤污染物，没有具体标准，适合用波长色散 X 荧光方法检测
(*) 备注 2：Cd 测定需要 GVM 型光谱仪	

<http://www.spectroscan.cn> 010-65564916 , 13910399989 e-mail: beijing@jinkou17.cn

