

关于 X 射线荧光光谱技术在土壤中重金属测定大常见的理解误区总结

- ① “X 射线荧光光谱仪是快速准确度不高的分析检测技术”
- ② “不能测定土壤环境质量标准所有重金属元素”
- ③ “土壤中 Cd 镉测定检测下限是多少？”
- ④ “X 射线荧光光谱法不是标准方法”
- ⑤ 在什么情况下实验室负责人人员会怀疑以及不喜欢 XRF ？

① “X 射线荧光光谱仪是快速准确度不高的分析检测技术”

手持式 X 射线荧光光谱仪采用分辨率不太高的能量色散技术，而台式波长色散 X 射线荧光光谱仪采用分辨率高的波长色散技术，所采集的信息量不一样，见图 1。

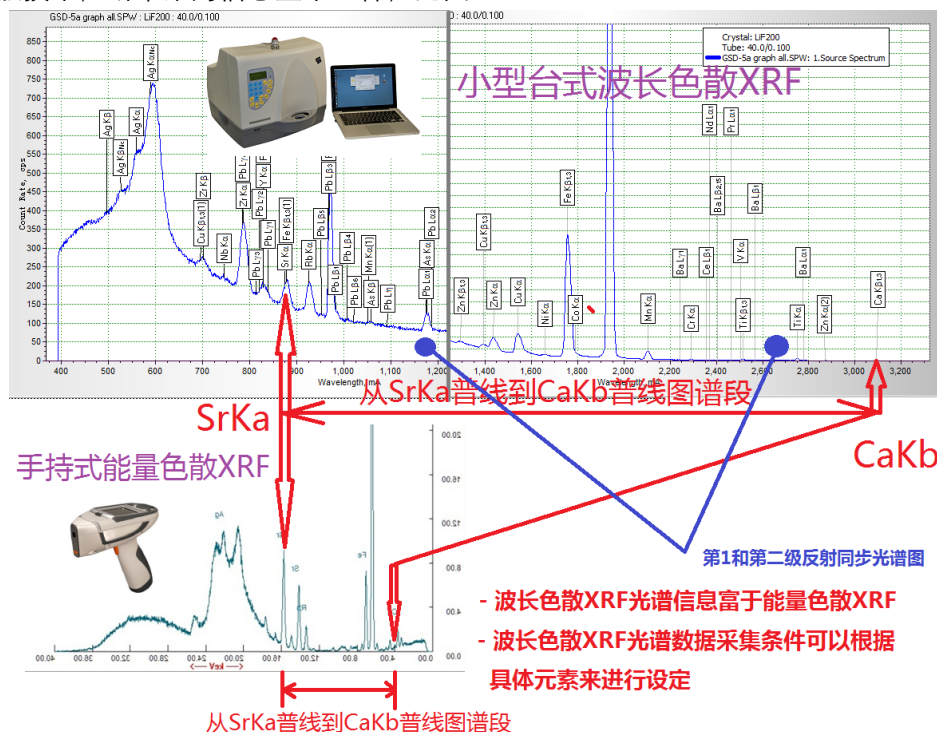


图 1 手持式或者能量色散的 XRF 与波长色散台式波长色散 XRF 对比：波长色散采集的信息量大，有助于精确的定量测定

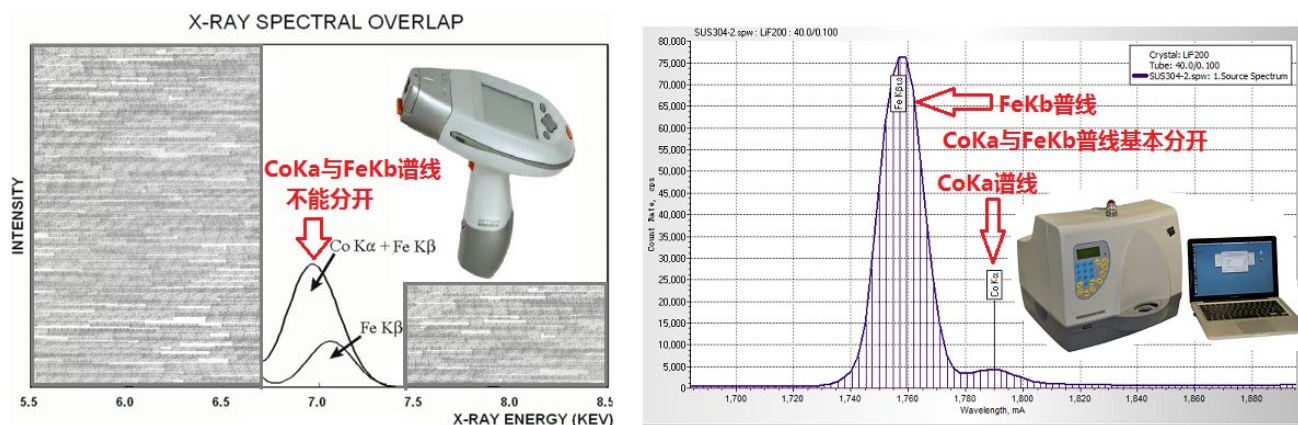


图 2 手持式或者能量色散的 XRF 与波长色散台式波长色散 XRF 对比：台式的波长色散的可以分开 CoKa 与 FeKb 分析谱线

② “不能测定土壤环境质量标准所有重金属元素”

农用土壤环境质量标准指定的重金属和无机物共 8 种必测元素（俗称“八大重金属”）有两个元素监控范围下限低于 1mg/kg：Hg 汞和 Cd 镉。其他 6 种元素监控范围在 10mg/kg 以上。波长色散 X 射线荧光光谱分析技术对化学元素检测下限一般都在 1~5 mg/kg 以上，对没有合适的高灵敏度分析谱线的 Hg、Cd 元素检测下限更高。

因此，波长色散 X 射线荧光分析技术只是不适合测定“2 大重金属”Hg 和 Cd，其他“6 大重金属”，即 As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 非常适合用 X 射线荧光光谱仪进行定量测定。建设用地土壤质量标准选测项目中 Co、V 适合用波长色散 X 射线荧光分析技术定量测定。波长色散 X 射线荧光光谱技术适合测定土壤中的 25 种重金属和无机物见表 S-1。

③ “土壤中 Cd 镉测定检测下限是多少？”

X 射线荧光光谱法定量测定一般选用 $K\alpha$ 、 $K\beta$ 分析谱线，但是 Cd 镉 $K\alpha$ 、 $K\beta$ 谱线位于 400~500nm 短波长波段，与 X 光管阴极材料非相干散射宽峰重叠，所以不能应用。Cd L-系谱峰同样位于因重叠峰比较多而不适合高精度定量测定的 3500~3700nm 波段，而且 L 系谱峰本身强度低。因此，XRF 分析技术不适合测定低浓度 Cd。

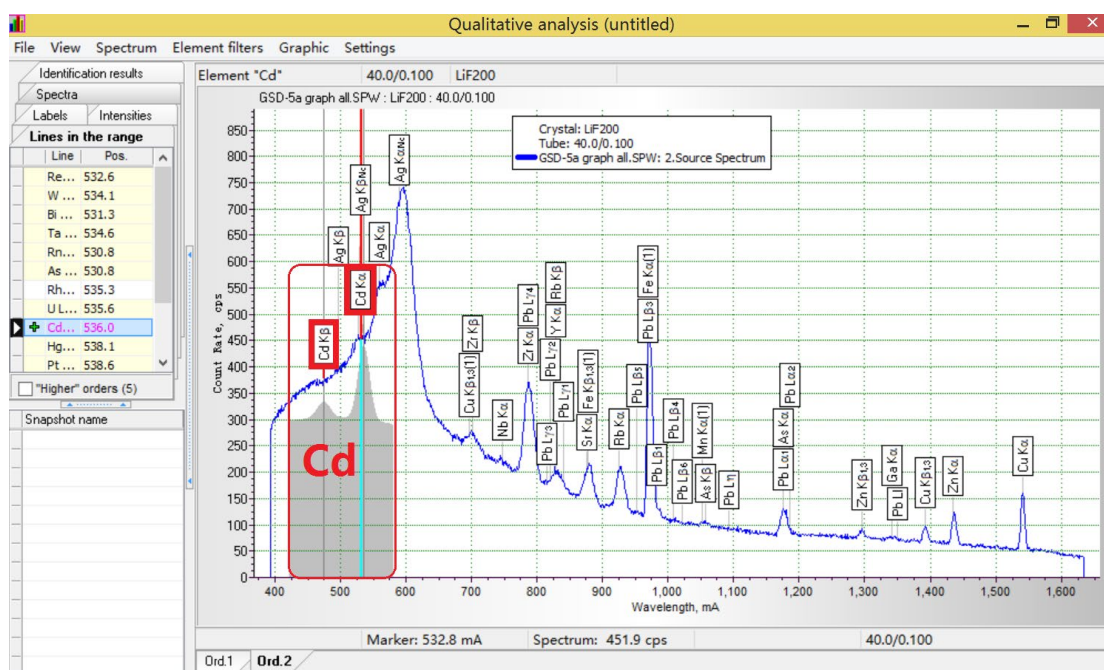


图 1 定量测定首选的 $K\alpha$ 谱线，在 Cd 镉光谱图正不巧落在非相干散射谱带上。


④ “X 射线荧光光谱法不是标准方法”

全国农用（GB 15618—2018）和建设用（GB 36600—2018）土壤环境质量标准，分别于表 4 和表 3 对必测和选测重金属和无机物指定标准分析方法，其中 Pb、Cr、Cu、Ni、Zn、Co、V 等 7 种重金属推荐的标准分析方法有《HJ 780-2015 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》。

指的是建设用地土壤环境质量标准（GB 36600—2018）征求意见稿本来包含对 As 砷分析选用波长色散 X 射线荧光光谱法作为标准方法，但是在发布稿里面已被删。这无疑是国产原子荧光光谱仪厂家的圈子对标准制定政策的影响。实际上原子荧光光谱法分析技术早就不是测定 Hg、As 的唯一的好技术。Hg 汞的测定最优越的技术原子吸收塞曼背景校正技术。土壤、岩矿等复杂样品中 Hg 汞的测定国际上最流行技术是固体样品直接热解-塞曼效应冷原子吸收汞分析仪技术（RA-915）。As 砷定量测定采用波长色散 X 射线荧光光谱法是测定完全没有问题的，虽然在低于 10mg/kg 重现性会差一些，但是净土背景值 As 含量都在 11mg/kg 以上，污染最低阈值设置在 20mg/kg。因此，根据《国家环境监测网作业指导书 土壤监测分册》土壤中 As 砷的测定可以采用波长色散 X 射线荧光光谱法。

- 根据《HJ 780-2015 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》可以测定土壤中 25 种无机元素和 7 种氧化物，其中包括砷 (As)、钡 (Ba)、氯 (Cl)、钴 (Co)、铬 (Cr)、铜 (Cu)、镓 (Ga)、锰 (Mn)、镍 (Ni)、磷 (P)、铅 (Pb)、铷 (Rb)、硫 (S)、锶 (Sr)、钍 (Th)、钛 (Ti)、钒 (V)、钇 (Y)、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)。
- 根据《固体废物 无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法》(2020/3/25 征求意见稿) 可以测定 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)。

⑤ 手持 XRF 价格实惠数据也很准确？

<p>手持 XRF 要想要好数据只能摆设小桌，制好样品，手动一个个的测定。数据准确度最高的手持 XRF 价格在 35 万以上。</p>		<p>SPECTROSCAN G 型波长色散 XRF 具备自动进样器，分析检测效率高，重现性也好，价格也是 35 万。</p>
	<p>价格 ¥</p> <p>=</p> <p>准确度 精密度</p> <p>≠</p>	