

# SPECTROSCAN MAKC G (GF2E) 型 波长色散扫描型 X 射线荧光光谱仪



## 配套有土壤/固废中 18 种无机元素测定标准曲线

- ✓ 在传统的 WDXRF 波长色散 X 射线荧光光谱技术基础上采用高效率 X 射线光学系统专利技术以及低功率 X 光管、降低了 WDXRF 分析成本;
- ✓ 参考标准分析方法:
  - 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
  - 固体废物 无机元素的测定波长色散 X 射线荧光光谱法

### 主要技术指标

| 型号    | SPECTROSCAN MAKC G (GF2E) 型  |
|-------|--|
| 外观    |  |
| 分析元素  | 从 Ca 至 U 所有元素, 其中对 18 个元素定量测定范围满足土壤以及固废的分析   |
| 样品类   | 固体、粉末、水溶液、滤纸 (滤纸上富集水溶液待测物)、薄膜  |
| 分辨率   | 60eV (Fe K $\alpha$ )  |
| X-射线管 | Ua max =40kV Pmax=4W<br>阳极靶: Ag (or Mo, Cu)  |
| 晶体    | LiF(200) 或者 C(002) 晶体  |
| 送样方式  | 自动进样器 10 个座  |
| 供电要求  | 220V, 50Hz; <100W, 空气冷却  |

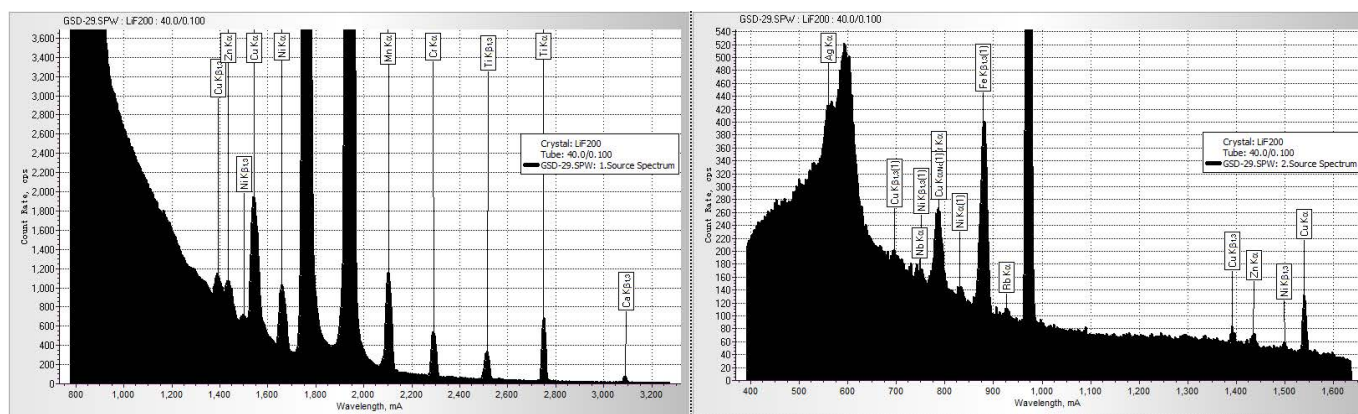
### 土壤常规检测项目 所采用的标准方法

|    |             |
|----|-------------|
| As | HJ 780-2015 |
| Pb | HJ 780-2015 |
| Cr | HJ 780-2015 |
| Cu | HJ 780-2015 |
| Ni | HJ 780-2015 |
| Zn | HJ 780-2015 |

### 土壤选测项目

|                                |             |
|--------------------------------|-------------|
| V                              | HJ 780-2015 |
| Mn                             | HJ 780-2015 |
| Co                             | HJ 780-2015 |
| Sr                             | HJ 780-2015 |
| Ba                             | HJ 780-2015 |
| Rb                             | HJ 780-2015 |
| Zr                             | HJ 780-2015 |
| Nb                             | HJ 780-2015 |
| Y                              | HJ 780-2015 |
| Ti                             | HJ 780-2015 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | HJ 780-2015 |
| CaO                            | HJ 780-2015 |

## SPECTROSCAN MAKC GF2E 型 GSD-29 土壤标准物质 X 荧光扫描图 (一级和二级)



GSD-29 土壤标准物质扫描同时获得两个谱图: 一级衍射图 (左) 以及二级衍射 (右) 图, 高含量铁 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (12.9%), Mn (1410 mg/kg), Ni (349 ppm) 相应的 K $\alpha$  谱峰能完全分开

# SPECTROSCAN MAKC 系列波长色散扫描型 X 射线荧光光谱仪 设计专利以及技术创新

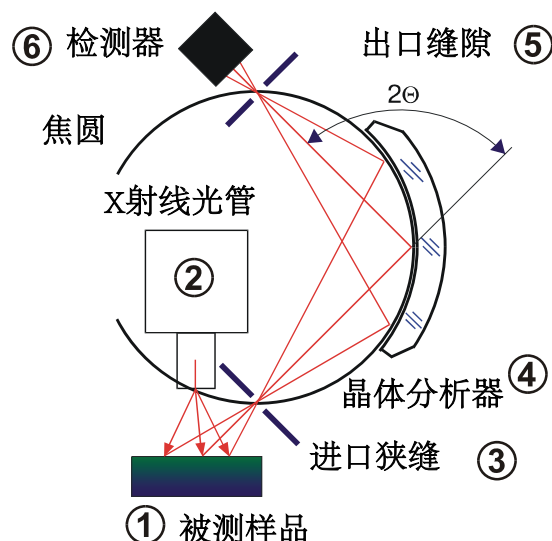


图1 X射线光学系统原理图  
(美国专利US 4,091,282)

- ✓ 俄罗斯SPECTRON公司是由苏联著名物理科学家克利门特·阿尼索维奇 ( Kliment Anisovich ) 于1989年成立的。
- ✓ 克利门特·阿尼索维奇多年工作于苏联仪器制造集团Bourevestnik公司。

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| United States Patent [19]  | [11] 4,091,282                |
| Anisovich et al.   | [45] May 23, 1978             |
| [54] X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETER   |                               |
| [76] Inventors: Kliment Vladislavovich Anisovich, prospekt Maxima Gorkogo 67, kv. 16; Nikolai Ivanovich Komysak, Kostromskoi prospekt, 22, kv. 71, both of, Leningrad, U.S.S.R.  |                               |
| [57] ABSTRACT  |                               |
| Disclosure is made of an X-ray fluorescence spectrometer comprising an X-ray source, a holder of a sample being investigated, an analyzing crystal which focuses the fluorescent radiation of the sample installed in the holder, and a detector which records the radiation reflected from the analyzing crystal. The distance between the X-ray source and the sample holder is such as to ensure an illumination of the central portion of the sample's surface not less than 152 erg/cm <sup>2</sup> ·W, wherein Z defines the atomic weight of the X-ray anode, at a voltage of 50 kV across the X-ray source. The sample holder is so arranged with respect to the focal circle that the distance between the latter and the sample's surface exposed to radiation is not in excess of the product of the distance between the source's focus and the sample's surface exposed to radiation by the ratio between the diameter of the focal circle and the length of the analyzing crystal. |                               |
| [21] Appl. No.: 724,231  |                               |
| [22] Filed: Sep. 17, 1976  |                               |
| [30] Foreign Application Priority Data   |                               |
| Sep. 26, 1975 U.S.S.R. .... 2174672  |                               |
| [51] Int. Cl. <sup>2</sup> ..... G21K 1/06   |                               |
| [52] U.S. Cl. .... 250/280; 250/272; 250/277 CH  |                               |
| [58] Field of Search .... 250/272, 273, 277 CH, 250/280  |                               |
| [56] References Cited  |                               |
| U.S. PATENT DOCUMENTS  |                               |
| 2,805,341  | 9/1957 Lang ..... 250/280     |
| 2,805,343  | 9/1957 Lang ..... 250/280     |
| 3,514,599  | 5/1970 Campbell ..... 250/272 |

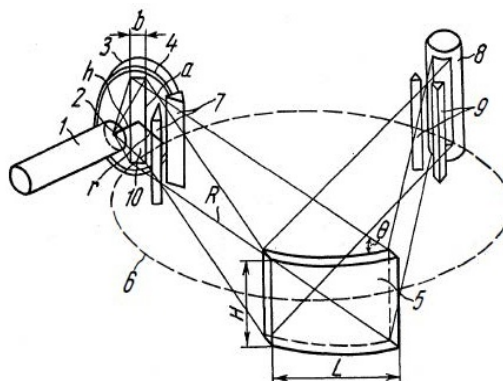
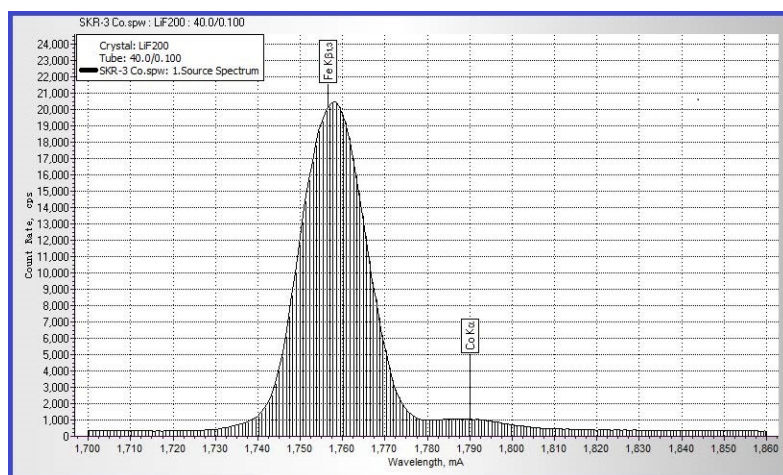


图2 美国专利US 4,091,282 索引内容

- ✓ 1960年 苏联Bourevestnik国营公司产出第一台ΦPK-1型固定通道波长色散X射线荧光光谱仪
- ✓ 在1970-和1980-年代阿尼索维奇发明了多项X射线荧光技术，并申请了多种专利。其中最重要的专利为：WO/1995/034807, No.: PCT/RU1995/000127/WO1995034807A1, US 4091282 发表日期：23.05.1978



SKR-3 (GSO 2503-83)俄罗斯红壤标准物质 (Co含量为150mg/kg) 在SPECTROSCAN GF2E 波长色散X射线荧光光谱仪上测得的FeKb附近光谱段扫描图：  
FeKb谱峰与CoKa谱峰基本上分开。

相比波长色散X射线荧光技术，能量色散X射线荧光光谱仪是不能分开FeKb与CoKa谱峰。



SPECTROSCAN GF2E 波长色散扫描型 X 射线荧光光谱仪土壤中 19 种金属元素测定校准曲线的验证

验证依据：(1)《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》  
(2)《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)  
(3)《DZ/T 0258-2014 多目标区域地球化学调查规范 (1:250000)》  
(4)《国家环境监测网作业指导书 土壤环境监测实验室质量控制技术规范》

1. GBW07305a(GSD-5a)安徽铜陵砂卡岩型铜矿区水系沉积物标准物质平行双样测试结果

| GBW07305a(GSD-5a) | Ti     | V      | Cr     | Mn     | Fe2O3 | Co     | Ni    | Cu     | Zn    | Sr    | Pb    | CaO   | Rb    | Ba     | Zr    | As    | Y     | Ga    | Th     |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|
| 浓度mg/kg 氧化物%      |        |        |        |        |       |        |       |        |       |       |       |       |       |        |       |       |       |       |        |
|                   | 4474.0 | 98.9   | 63.4   | 915.6  | 5.2   | 14.7   | 30.8  | 111.4  | 257.2 | 82.0  | 100.6 | 0.94  | 127.5 | 595.3  | 305.3 | 68.0  | 31.8  | 20.5  | 12.2   |
|                   | 4450.9 | 110.5  | 63.9   | 918.7  | 5.2   | 15.5   | 29.0  | 119.2  | 249.0 | 81.0  | 97.4  | 0.76  | 123.7 | 581.4  | 305.2 | 69.9  | 28.0  | 14.4  | 9.3    |
| 重现性               |        |        |        |        |       |        |       |        |       |       |       |       |       |        |       |       |       |       |        |
| 平均值 $\bar{x}$     | 4462.4 | 104.7  | 63.7   | 917.1  | 5.2   | 15.1   | 29.9  | 115.3  | 253.1 | 81.5  | 99.0  | 0.9   | 125.6 | 588.4  | 305.3 | 68.9  | 29.9  | 17.4  | 10.8   |
| 平行双样相对偏差          | 0.26%  | -5.58% | -0.37% | -0.17% | 0.31% | -2.69% | 3.01% | -3.38% | 1.63% | 0.61% | 1.58% | 10.0% | 1.49% | 1.18%  | 0.02% | -1.4% | 6.4%  | 17.3% | 13.6%  |
| 按HJ 780-2015 要求   | ±5%    | ±5%    | ±10%   | ±5%    | ±5%   | ±10%   | ±10%  | ±5%    | ±5%   | ±5%   | ±5%   | ±5%   | ±5%   | ±5%    | ±5%   | ±10%  | ±10%  | ±10%  | ±10%   |
| 环境监测网要求           | ±20%   | ±20%   | ±20%   | ±20%   | ±20%  | ±20%   | ±10%  | ±10%   | ±10%  | ±20%  | ±15%  | ±20%  | ±20%  | ±20%   | ±20%  | ±5%   | ±20%  | ±30%  | ±30%   |
| 准确度               |        |        |        |        |       |        |       |        |       |       |       |       |       |        |       |       |       |       |        |
| 有证标准物质浓度Cs        | 4600   | 99     | 68     | 917    | 5.27  | 15.3   | 31    | 118    | 263   | 78    | 102   | 0.77  | 129   | 681    | 275   | 74    | 29    | 18.7  | 14.8   |
| 95%不确定度           | ±200   | ±3     | ±2     | ±25    | ±0.07 | ±0.5   | ±1    | ±4     | ±5    | ±2    | ±4    | ±0.02 | ±4    | ±16    | ±17   | ±4    | ±2    | ±0.6  | ±0.7   |
| 相对误差REI           | -3.0%  | 5.8%   | -6.4%  | 0.0%   | -1.0% | -1.0%  | -3.6% | -2.3%  | -3.8% | 4.4%  | -2.9% | 10.4% | -2.6% | -13.6% | 11.0% | -6.8% | 3.1%  | -6.7% | -27.2% |
| 土壤环境监测网要求         | ±20%   | ±20%   | ±20%   | ±20%   | ±20%  | ±20%   | ±20%  | ±15%   | ±20%  | ±20%  | ±20%  | ±20%  | ±20%  | ±20%   | ±20%  | ±15%  | ±20%  | ±30%  | ±30%   |
| $\Delta IgC(GBW)$ | 0.013  | 0.024  | 0.029  | 0.0001 | 0.004 | 0.005  | 0.016 | 0.010  | 0.017 | 0.019 | 0.013 | 0.043 | 0.012 | 0.064  | 0.045 | 0.031 | 0.013 | 0.030 | 0.138  |
| 按HJ 780-2015要求    | 0.1    | 0.1    | 0.1    | 0.1    | 0.07  | 0.1    | 0.1   | 0.1    | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1    | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1    |

结论：按 HJ 780-2015 标准判定：19 种元素测量结果准确度均符合质控要求，精密度除了 CaO, Ga,Th 均符合质控要求（备注：该准物质 CaO 含量比较低，可以通过增加平行测量次数让特定元素测量精密度符合标准要求，或者采用对轻元素 Ca 检测灵敏度更高的 SPECTROSCAN GVM 型 WDXRF 光谱仪，Ga,Th 不属于本校准曲线的重点元素）；

按国家土壤环境监测网质控技术规范判定：19 种元素测量结果准确度和准确度均符合质控要求。

2. GBW07358(GSD-15) 内蒙古霍克乞多金属矿区水系沉积物标准物质平行双样测试结果

| GBW07358(GSD-15) | Ti     | V     | Cr     | Mn     | Fe2O3 | Co     | Ni     | Cu    | Zn    | Sr    | Pb    | CaO    | Rb    | Ba     | Zr     | As     | Y     | Ga     | Th     |
|------------------|--------|-------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|
| 浓度mg/kg 氧化物%     |        |       |        |        |       |        |        |       |       |       |       |        |       |        |        |        |       |        |        |
|                  | 3226   | 81.4  | 58.0   | 1383   | 6.9   | 11.1   | 17.7   | 144.8 | 210.6 | 174.1 | 198.9 | 2.9    | 96.0  | 519.9  | 114.8  | 8.2    | 25.3  | 15.6   | 9.6    |
|                  | 3192   | 74.7  | 59.6   | 1401   | 6.9   | 9.0    | 20.3   | 139.3 | 206.3 | 166.0 | 192.1 | 3.0    | 93.7  | 407.1  | 129.6  | 15.2   | 25.3  | 15.9   | 9.8    |
| 精密度              |        |       |        |        |       |        |        |       |       |       |       |        |       |        |        |        |       |        |        |
| 平均值 $\bar{x}$    | 3209.2 | 78.1  | 58.8   | 1392   | 6.9   | 10.0   | 19.0   | 142.0 | 208.5 | 170.1 | 195.5 | 2.9    | 94.8  | 463.5  | 122.2  | 11.7   | 25.3  | 15.8   | 9.7    |
| 平行双样相对偏差         | 0.54%  | 4.29% | -1.37% | -0.65% | 0.32% | 10.03% | -6.88% | 1.94% | 1.03% | 2.38% | 1.73% | -1.80% | 1.20% | 12.17% | -6.03% | -29.7% | 0.03% | -0.86% | -1.40% |
| 按HJ 780-2015 要求  | 5%     | 10%   | 10%    | 5%     | 5%    | 10%    | 10%    | 5%    | 5%    | 5%    | 10%   | 5%     | 5%    | 5%     | 5%     | 10%    | 10%   | 10%    | 10%    |
| 土壤环境监测网要求        | ±20%   | ±20%  | ±15%   | ±20%   | ±20%  | ±20%   | ±15%   | ±10%  | ±10%  | ±20%  | ±15%  | ±20%   | ±20%  | ±20%   | ±20%   | ±10%   | ±20%  | ±20%   | ±20%   |
| 准确度              |        |       |        |        |       |        |        |       |       |       |       |        |       |        |        |        |       |        |        |
| 有证标准物质浓度Cs       | 3200   | 77    | 61     | 1420   | 7     | 10.2   | 18.9   | 132   | 209   | 171   | 210   | 2.96   | 96    | 455    | 132    | 14.3   | 23    | 14.6   | 8.3    |
| 95%不确定度          | ±100   | ±3    | ±4     | ±40    | ±0.1  | ±0.4   | ±0.7   | ±5    | ±6    | ±5    | ±6    | ±0.04  | ±4    | ±9     | ±4     | ±0.9   | ±2    | ±0.6   | ±0.9   |
| 相对误差REI          | 0.3%   | 1.4%  | -3.6%  | -2.0%  | -1.3% | -1.5%  | 0.6%   | 7.6%  | -0.2% | -0.5% | -6.9% | -0.8%  | -1.2% | 1.9%   | -7.4%  | -18.0% | 10.1% | 8.0%   | 16.9%  |
| 土壤环境监测网要求        | ±20%   | ±20%  | ±20%   | ±20%   | ±20%  | ±20%   | ±25%   | ±15%  | ±15%  | ±20%  | ±20%  | ±20%   | ±20%  | ±20%   | ±20%   | ±20%   | ±20%  | ±30%   | ±30%   |
| $\Delta Ig(GWB)$ | 0.001  | 0.006 | 0.016  | 0.009  | 0.006 | 0.006  | 0.002  | 0.032 | 0.001 | 0.002 | 0.031 | 0.003  | 0.005 | 0.008  | 0.034  | 0.086  | 0.042 | 0.033  | 0.068  |
| 按HJ 780-2015 要求  | 0.1    | 0.1   | 0.1    | 0.1    | 0.1   | 0.1    | 0.1    | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1    | 0.1   | 0.1    | 0.1    | 0.1    | 0.1   | 0.1    | 0.1    |

结论：按 HJ 780-2015 标准判定：19 种元素测量结果准确度均符合质控要求，精密度除了 Ba、Zr、As 以外，其他元素均符合质控要求（备注：该标准物质 Zr, As 含量比较低，可以通过增加平行测量次数让特定元素测量精密度符合标准要求，对 Ba 元素本曲线灵敏度比较低，为获得更好的精密度，需要增加平行测量次数）；

按国家土壤环境监测网质控技术规范判定：19 种元素测量结果准确度均符合质控要求，精密度除了 As 均符合质控要求（备注：该准物质 As 含量比较低，可以通过增加平行测量次数）。



3. GBW07312(GSD-12)广东阳春多金属矿区水系沉积物平行双样测试结果（铜含量 0.1%以上）

| GBW07312(GSD-12) | Ti     | V      | Cr    | Mn     | Fe2O3 | Co    | Ni    | Cu     | Zn    | Sr    | Pb    | CaO    | Rb    | Ba     | Zr    | As    | Y     | Ga     | Th     |
|------------------|--------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|--------|
| 浓度mg/kg 氧化物%     |        |        |       |        |       |       |       |        |       |       |       |        |       |        |       |       |       |        |        |
|                  | 1511   | 43.8   | 34.8  | 1381   | 4.7   | 10.9  | 12.7  | 1248   | 481.0 | 26.5  | 289.0 | 0.7    | 274.1 | 575.5  | 242.1 | 108.4 | 31.2  | 17.6   | 18.0   |
|                  | 1603.1 | 40.6   | 38.8  | 1439.9 | 4.8   | 7.7   | 14.9  | 1260.2 | 509.0 | 28.6  | 286.8 | 0.7    | 270.9 | 535.2  | 243.3 | 103.7 | 31.8  | 14.4   | 22.1   |
| 重现性              |        |        |       |        |       |       |       |        |       |       |       |        |       |        |       |       |       |        |        |
| 平均值x             | 1557.3 | 42.2   | 36.8  | 1410   | 4.8   | 9.3   | 13.8  | 1254.0 | 495.0 | 27.5  | 287.9 | 0.7    | 272.5 | 555.3  | 242.7 | 106.0 | 31.5  | 16.0   | 20.1   |
| 平行双样相对偏差         | -2.9%  | 3.9%   | -5.5% | -2.1%  | -1.1% | 17.2% | -8.0% | -0.5%  | -2.8% | -3.8% | 0.4%  | 2.0%   | 0.6%  | 3.6%   | -0.3% | 2.2%  | -1.0% | 9.9%   | -10.2% |
| 按HJ 780-2015 要求  | 5%     | 10%    | 10%   | 5%     | 5%    | 10%   | 10%   | 5%     | 5%    | 10%   | 5%    | 5%     | 5%    | 5%     | 5%    | 5%    | 10%   | 10%    | 10%    |
| 土壤环境监测网要求        | ±20%   | ±20%   | ±20%  | ±20%   | ±20%  | ±20%  | ±15%  | ±10%   | ±10%  | ±20%  | ±15%  | ±20%   | ±20%  | ±20%   | ±20%  | ±5%   | ±20%  | ±20%   | ±20%   |
| 准确度              |        |        |       |        |       |       |       |        |       |       |       |        |       |        |       |       |       |        |        |
| 有证标准物质浓度Cs       | 1510   | 47     | 35    | 1400   | 4.88  | 8.8   | 12.8  | 1230   | 498   | 24    | 285   | 1.16   | 270   | 206    | 234   | 115   | 29    | 23.6   | 21.4   |
| 95%不确定度          | ±50    | ±4     | ±3    | ±47    | ±0.09 | ±0.7  | ±1.3  | ±33    | ±18   | ±3    | ±11   | ±0.05  | ±10   | ±15    | ±16   | ±6    | ±3    | ±1.3   | ±1.1   |
| 相对误差REI          | 3.1%   | -10.2% | 5.2%  | 0.7%   | -1.8% | 5.5%  | 7.9%  | 1.9%   | -0.6% | 14.7% | 1.0%  | -38.1% | 0.9%  | 169.6% | 3.7%  | -7.8% | 8.6%  | -32.1% | -6.3%  |
| 土壤环境监测网要求        | ±20%   | ±20%   | ±20%  | ±20%   | ±20%  | ±20%  | ±25%  | ±15%   | ±15%  | ±20%  | ±20%  | ±20%   | ±20%  | ±20%   | ±20%  | ±15%  | ±20%  | ±30%   | ±30%   |
| Δlg(GWB)         | 0.000  | 0.030  | 0.002 | 0.006  | 0.013 | 0.092 | 0.003 | 0.006  | 0.015 | 0.043 | 0.006 | 0.200  | 0.006 | 0.446  | 0.015 | 0.026 | 0.032 | 0.127  | 0.075  |
| 按HJ 780-2015 要求  | 0.1    | 0.1    | 0.1   | 0.1    | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1    | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1    | 0.1   | 0.1    | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1    | 0.1    |

结论：按 HJ 780-2015 标准判定：19 种元素测量结果准确度除了 CaO、Ba、Ga 元素均符合质控要求，精密度除了 Co 元素均符合质控要求（备注：该标准物质 Ba 含量标称值需要验证，CaO、Co 含量比较低，可以增加平行测量次数或者采用对轻元素 Ca 检测灵敏度更高的 SPECTROSCAN GVM 型 WDXRF 光谱仪）；

按国家土壤环境监测网质控技术规定判定：19 种元素测量结果准确度均符合质控要求，精密度除了 As 均符合质控要求（备注：该标准物质 As 含量比较低，可以通过增加平行测量次数）。

4. GBW07311(GSD-11)湖南柿竹园多金属矿区水系沉积物平行双样测试结果（高铅高锰）

| GBW07311(GSD-11) | Ti     | V     | Cr    | Mn     | Fe2O3 | Co    | Ni    | Cu     | Zn    | Sr    | Pb    | CaO    | Rb    | Ba    | Zr    | As    | Y     | Ga    | Th    |
|------------------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 浓度mg/kg 氧化物%     |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |       |        |       |       |       |       |       |       |       |
|                  | 2129.1 | 49.0  | 42.6  | 2293.8 | 4.4   | 8.8   | 16.6  | 47.3   | 352.6 | 30.0  | 623.1 | 0.6    | 398.0 | 472.4 | 132.4 | 175.1 | 46.5  | 21.7  | 33.2  |
|                  | 2101.2 | 52.3  | 41.3  | 2386.9 | 4.4   | 9.2   | 15.7  | 54.5   | 342.8 | 32.2  | 646.9 | 0.4    | 396.4 | 361.8 | 148.8 | 170.1 | 46.1  | 22.1  | 33.0  |
| 重现性              |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |       |        |       |       |       |       |       |       |       |
| 平均值x             | 2115.2 | 50.6  | 41.9  | 2340.3 | 4.4   | 9.0   | 16.2  | 50.9   | 347.7 | 31.1  | 635.0 | 0.5    | 397.2 | 417.1 | 140.6 | 172.6 | 46.3  | 21.9  | 33.1  |
| 平行双样相对偏差         | 0.7%   | -3.3% | 1.5%  | -2.0%  | -0.5% | -2.2% | 2.8%  | -7.0%  | 1.4%  | -3.5% | -1.9% | 25.0%  | 0.2%  | 13.3% | -5.8% | 1.4%  | 0.5%  | -1.0% | 0.3%  |
| 按HJ 780-2015 要求  | ±5%    | ±10%  | ±10%  | ±5%    | ±5%   | ±10%  | ±10%  | ±10%   | ±5%   | ±10%  | ±5%   | ±5%    | ±5%   | ±5%   | ±5%   | ±5%   | ±10%  | ±10%  | ±10%  |
| 土壤环境监测网要求        | ±20%   | ±20%  | ±20%  | ±20%   | ±20%  | ±20%  | ±15%  | ±10%   | ±10%  | ±20%  | ±15%  | ±20%   | ±20%  | ±20%  | ±20%  | ±5%   | ±20%  | ±20%  | ±20%  |
| 准确度              |        |       |       |        |       |       |       |        |       |       |       |        |       |       |       |       |       |       |       |
| 有证标准物质浓度Cs       | 2100   | 47    | 40    | 2490   | 4.39  | 8.5   | 14.3  | 79     | 373   | 29    | 636   | 0.47   | 408   | 260   | 153   | 188   | 43    | 14.1  | 23.3  |
| 95%不确定度          | ±100   | ±3    | ±3    | ±84    | ±0.07 | ±0.8  | ±1.0  | ±3     | ±14   | ±4    | ±22   | ±0.03  | ±11   | ±17   | ±13   | ±13   | ±5    | ±0.5  | ±1.2  |
| 相对误差REI          | 0.7%   | 7.7%  | 4.8%  | -6.0%  | -0.4% | 6.1%  | 13.1% | -35.5% | -6.8% | 7.4%  | -0.2% | 0.4%   | -2.6% | 60.4% | -8.1% | -8.2% | 7.6%  | 55.4% | 41.9% |
| 土壤环境监测网要求        | ±20%   | ±20%  | ±20%  | ±20%   | ±20%  | ±20%  | ±25%  | ±15%   | ±15%  | ±20%  | ±20%  | ±20%   | ±20%  | ±20%  | ±20%  | ±15%  | ±20%  | ±30%  | ±30%  |
| lg(Cs)           | 3.322  | 1.672 | 1.602 | 3.396  | 0.642 | 0.929 | 1.155 | 1.898  | 2.572 | 1.462 | 2.803 | -0.328 | 2.611 | 2.415 | 2.185 | 2.274 | 1.633 | 1.149 | 1.367 |
| lg(x)            | 3.325  | 1.704 | 1.622 | 3.369  | 0.641 | 0.955 | 1.209 | 1.707  | 2.541 | 1.493 | 2.803 | -0.326 | 2.599 | 2.620 | 2.148 | 2.237 | 1.665 | 1.341 | 1.519 |
| Δlg(GWB)         | 0.003  | 0.032 | 0.020 | 0.027  | 0.002 | 0.026 | 0.053 | 0.191  | 0.031 | 0.031 | 0.001 | 0.002  | 0.012 | 0.205 | 0.037 | 0.037 | 0.032 | 0.192 | 0.152 |
| 按HJ 780-2015 要求  | 0.1    | 0.1   | 0.1   | 0.1    | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1    | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1    | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   | 0.1   |

结论：按 HJ 780-2015 标准判定：19 种元素测量结果准确度除了 Ba、Ga、Th 均符合质控要求，精密度除了 Ba、CaO 元素和氧化物均符合质控要求（备注：该标准物质 CaO、含量比较低，可以增加平行测量次数或者采用对轻元素 Ca 检测灵敏度更高的 SPECTROSCAN GVM 型光谱仪）；按国家土壤环境监测网质控技术规定判定：19 种元素测量结果准确度除了 Ba、Ga、Th 均符合质控要求，精密度均符合质控要求。

4. 用四个标准物质综合对数标准偏差精密度控制（按 DZ/T 0258-2014 多目标区域地球化学调查规范（1:250000），第 2.6.1.2.2 节）

|             | Ti   | V    | Cr   | Mn   | Fe2O3 | Co   | Ni   | Cu   | Zn   | Sr   | Pb   | CaO  | Rb   | Ba   | Zr   | As   | Y    | Ga   | Th   |
|-------------|------|------|------|------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 对数标准偏差λ1    | 0.01 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.01  | 0.06 | 0.04 | 0.13 | 0.02 | 0.03 | 0.02 | 0.14 | 0.01 | 0.30 | 0.06 | 0.14 | 0.04 | 0.13 | 0.11 |
| 对数标准偏差λ2    | 0.02 | 0.05 | 0.03 | 0.01 | 0.01  | 0.05 | 0.05 | 0.09 | 0.03 | 0.05 | 0.03 | 0.14 | 0.01 | 0.26 | 0.03 | 0.04 | 0.04 | 0.18 | 0.15 |
| 对数标准偏差λ允许限值 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15  | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 | 0.15 |

结论：对每一种元素平行双样两个测试结果分别用于计算λ1 和λ2，19 种元素测量只有 Ba、Ga 对 4 个标准物质对数标准偏差超过允许限值。  
www.spectroscan.cn 俄罗斯对外电子公司北京代表处 010 65564916 13910399989

波长色散X 射线荧光光谱法土壤中金属定量测定原理 – 以土壤中的锰 Mn 含量测定为例

波长色散 X 射线荧光光谱法定量测定的基础原理是物质中每一个元素浓度跟该元素谱线的 X 荧光强度成正比分析比关系。对 Mn 元素一般采用 MnKa 分析谱线，其 X 荧光强度就是该谱线的峰高，如图 1 表示。

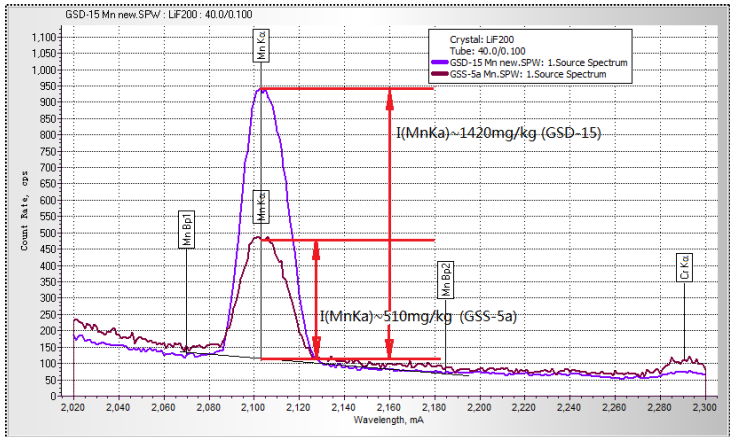


图 1 不同的土壤标准物质中不同的 Mn 锰浓度对应的 MnKa 分析谱线峰高的不同高度。

基于分析谱线峰高与浓度的比关系，根据 X 射线荧光光谱法定量分析原理可以对每个元素含量建立校正曲线。这种校正曲线是一个多个自变量非线性曲线。对土壤中[Mn]元素质量分数 C[Mn] ( mg/kg ) 的校正曲线公式以及相关图 2：

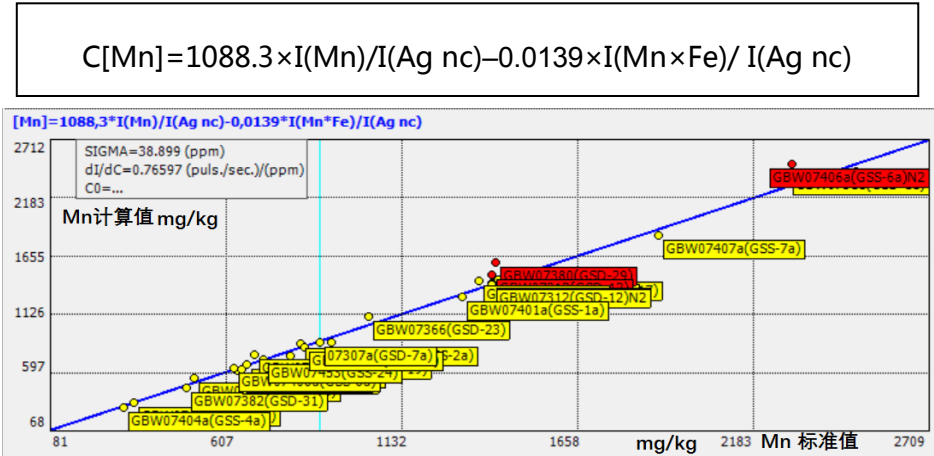


图 2 C[Mn]校正曲线的相关性（GSS、GSD 系列国家土壤标准物质）

- C[Mn]校正曲线公式主要包含以下自变量：
- I(Mn) – MnKa 谱线强度扣背景并进行基线漂移修正之后的值，单位为 count per second(脉冲/秒)；
  - I(Fe) – FeKb 谱线强度，同上修正之后的值，用于修正 Fe 元素对 Mn 元素测量的影响；
  - I(CrKa) – 用于修正基线漂移的参考信号，取自校正样品，而非待测的样品
  - I(AgNc) – 土壤表面非相干（康普顿）散射 X 荧光强度值（见图 3），用于修正所有分析谱线的强度，这种修正之后，校正曲线可以覆盖不同的土壤类型。

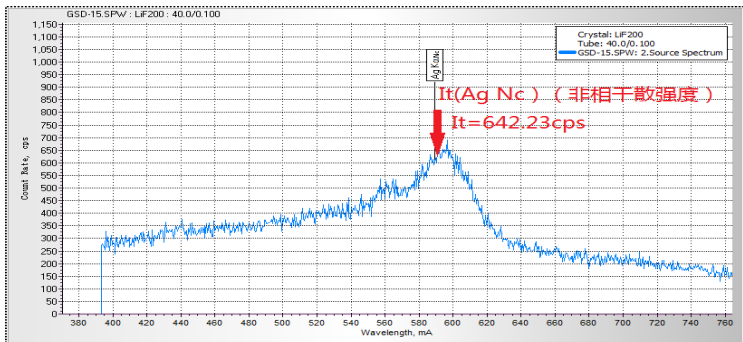


图 3 非相干（康普顿）散射 X 荧光强度值

## 俄罗斯SPECTROSCAN GF2E型波长色散X射线荧光光谱仪对土壤中无机元素测定应用

- ❑ 低成本分析方法，获得符合《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》（HJ 780-2015）对精密度和准确度要求的土壤中无机物含量的数据
- ❑ 光谱仪不需要真空：低消耗，粉末、片剂均可以直接分析；
- ❑ 上照射X光管：不用担心污染仪器，可以减少防护措施

### 土壤样品分析方法1：粉碎→过筛→压片→自动分析



### 土壤样品分析方法2：粉碎→过筛→填充样品池→铺薄膜→自动分析（不用压片，速度更快）



### 土壤中无机元素分析样品预处理方法：

1. 按《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》（HJ 780-2015）标准或者《固体废物无机元素的测定波长色散X射线荧光光谱法》把土壤样品制成圆片后直接进行分析：  
将样品风干，粗磨、细磨至过200目筛后，取2~3g左右的样品，倒入模具中，用硼酸垫底并镶边，在压样机上压制成一定厚度的具有光洁表面的圆片。圆片在干燥环境中可以长期保存。
2. 土壤样品以粉末形式分析  
如果需要筛选测试大量的土壤样品，可以免去压片步骤，对粉末样品进行直接分析。SPECTROSCAN GF2E型波长色散X射线荧光光谱仪是上照射的X光管，因此装粉末的样品塑料杯上面覆一层薄膜就可以分析。粉末样品因为表面散射带来一定的测量误差因素，所以测量精密度会略差于压片法。