

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

试验目的：演示俄罗斯SPECTROSCAN GF2E型轻便式波长色散X射线荧光光谱仪的主要特点

- 采用俄罗斯土壤中重金属标准曲线去分析中国试样，结果满意，证明波长色散XRF标准曲线的通用性和稳定性
- 采用两种土壤样品处理方式：1) 粉碎过筛之后压片2) 不压片直接平覆，取消压片要求适合大量样品快速分析

土壤样品分析方法1：粉碎→过筛→填充样品池→铺薄膜→自动分析（不用压片，速度快）



土壤样品分析方法2：粉碎→过筛→压片→自动分析



- ☞ 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方法1：取少许样品分成两份，分别装于两个样品杯以双样方式进行测定，方法2：压片法，以硼酸镶边、垫底，以压力为7吨进行压片；③把两个样品杯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⑥列）以及中国 HJ 780-2015 标准方法（表1第⑩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。

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	依俄方法判定检测结果的			依 HJ 780 判定检测结果的重复		
		测定值	测定值	平均值	重复性: 实测重复性<r 值			性: 相对偏差 RE<最大允许值		
		C ₁	C ₂	C _平	r 值(俄)	重复性	结论	RE	最大值	结论
①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪
V	ppm	86.26	94.83	90.5	13	8.57	符合	9.5%	10%	合格
Mn	ppm	720.70	708.79	714.7	43	11.92	符合	1.7%	5%	合格
Fe ₂ O ₃	%	4.45	4.42	4.4	0.15	0.04	符合	0.9%	5%	合格
Co	ppm	14.36	15.40	14.9	5	1.04	符合	7.0%	10%	合格
Ni	ppm	35.08	36.41	35.7	10	1.32	符合	3.7%	10%	合格
Cu	ppm	27.16	25.75	26.5	19	1.42	符合	5.4%	10%	合格
Zn	ppm	106.12	108.77	107.4	6	2.64	符合	2.5%	5%	合格
Sr	ppm	252.00	251.58	251.8	17	0.42	符合	0.2%	5%	合格
Pb	ppm	87.10	80.49	83.8	21	6.61	符合	7.9%	10%	合格
CaO	%	6.31	6.05	6.2	0.14	0.26	符合	4.2%	5%	合格
Rb	ppm	82.31	80.76	81.5		1.55	符合	1.9%	10%	合格
Ba	ppm	492.19	473.36	482.8		18.84	符合	3.9%	5%	合格
Zr	ppm	212.46	202.46	207.5		9.99	符合	4.8%	5%	合格
Y	ppm	15.43	14.46	14.9	13	0.97	符合	6.5%	10%	合格

表2 用土壤标准物质GBW07449验证SPECTROSCAN GF2E光谱仪的工作性能

成分	单位	GBW07449	测量值	依俄方法判定检测准确度:			依据 HJ-780 判定检测准确度:		
		标准物质	平均值	实测数据 $ C_{cert} - C_{平均} < \Delta$			$\Delta IgC_{(GBW)} < \text{最大值}$		
		标准 C _{cert}	C _{平均}	$ 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	3300	3339.4	39.39	409	合格	0.005	0.1	合格
V	ppm	82	88.5	6.48	19	合格	0.033	0.1	合格
Cr	ppm	43	40.1	2.91	11	合格	0.030	0.1	合格
Mn	ppm	667	707.8	40.83	63	合格	0.026	0.1	合格
Fe ₂ O ₃	%	4.12	4.2	0.11	0.42	合格	0.012	0.07	合格
Co	ppm	11.3	10.0	1.30	7	合格	0.053	0.1	合格
Ni	ppm	20	26.4	1.57	15	合格	0.025	0.1	合格
Cu	ppm	28	62.1	1.07	11	合格	0.008	0.1	合格
Zn	ppm	61	455.5	20.49	132	合格	0.020	0.1	合格
Sr	ppm	435	19.9	6.52	18	合格	0.172	0.1	合格
Pb	ppm	13.4	6.4	0.13	-	合格	0.008	0.07	合格
CaO	%	6.48	56.2	6.83	-	可控	0.050	0.1	合格
Rb	ppm	63	319.0	36.97	-	可控	0.048	0.1	合格
Ba	ppm	356	151.4	1.55	-	可控	0.004	0.1	合格
Zr	ppm	153	12.0	3.64	-	可控	0.156	0.1	合格
Nb	ppm	8.4	22.7	0.67	409	可控	0.013	0.1	合格
Y	ppm	22	3339.4	39.39	19	可控	0.005	0.1	合格