

土壤 重金属元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法

Soil-Determination of heavy metal elements-Energy
dispersive X ray fluorescence spectrometry

2018 - 08 - 27 发布

2018 - 09 - 27 实施

陕西省质量技术监督局

发布

目 次

前 言	II
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 方法原理	1
4 设备与材料	1
5 测试方法	1
6 结果计算方法	2
7 影响测量结果的因素	3
8 测试报告	4
附录 A（规范性附录） 基本参数法算法流程	5
附录 B（资料性附录） 测试结果报告	6

前 言

本标准按照GB/T 1.1—2009给定的规则起草。

本标准由陕西省质量技术监督局提出并归口。

本标准起草单位：陕西迪泰克新材料有限公司、西北工业大学、陕西省西咸新区秦汉新城管理委员会都市农业局。

本标准主要起草人：查钢强、李阳、汤三奇、南妮娜、盛丽娜。

本标准首次发布。

联系信息如下：

单位：陕西迪泰克新材料有限公司

电话：029-38012168

地址：陕西省西咸新区秦汉新城周陵新兴产业园区天工一路东段8号-1

邮编：712034

土壤 重金属元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法

1 范围

本标准规定了采用能量色散X射线荧光光谱法测量土壤中重金属元素的方法原理，设备与材料，测试方法，结果计算方法等。

本标准适用于快速测定土壤中重金属元素（钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉、硒、汞、锑、砷、铅等）种类及含量。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB 17378.5 海洋监测规范 第5部分：沉积物分析

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

3 方法原理

当土壤样品中所含元素的原子受到高能X射线照射时，发射出具有一定能量的特征X射线谱。根据半导体探测器输出信号的脉冲高度正比于入射X射线光子能量的原理，半导体探测器探测土壤样品的特征X射线谱时，多道分析器各通道同时计数，可以实现多元素同时测量。通过探测不同特征X射线能量位置及强度进行定性和定量分析。

4 设备与材料

- 4.1 能量色散型便携式 X 射线荧光光谱分析仪。
- 4.2 土壤成分分析标准物质：GBW07401-GBW07408、GBW07423-GBW07430、GBW07446-GBW07457。
- 4.3 内径为 34mm 的塑料杯。
- 4.4 孔径为 0.075mm（200 目）的非金属筛。
- 4.5 硼酸（H₃B₃O₃）：分析纯。

5 测试方法

5.1 仪器的校核

5.1.1 依次测定浓度为满量程的 20%，50%和 80%的标准土壤样品。记录标准样品每种指标（Ti、V 等 15 种金属指标）通入仪器后的稳定显示值，每种浓度连续重复测量 5 次，计算相对误差，相对误差小于等于±15%。

5.1.2 通入浓度约为满量程的 50%的标准土壤样品，稳定后记录仪器显示值，重复上述测量不低于 7 次，计算测量的相对标准偏差，相对标准偏差小于等于±10%。

5.2 样品

5.2.1 采集

采样点位的布设和采样方法按照HJ/T 166执行，样品的风干按照HJ/T 166及GB 17378.5进行。

5.2.2 试样制备

将采集的土样风干，过200目筛子，压紧，被测土样表面平整，试样均匀性和粒度与标准样保持一致。

5.3 测试要求

5.3.1 每个样品测试不得少于三次。

5.3.2 对于土样元素含量不均匀的样品，应采取多点测试，选取测试点不得少于三点。

5.3.3 测量值取各测量结果的平均值。

5.3.4 每次的测试条件要和标定标准物质曲线时的测试条件保持一致。

6 结果计算方法

6.1 测定土壤成分分析标准物质（GBW07401-GBW07408、GBW07423-GBW07430、GBW07446-GBW07457 共28种标样），根据其各元素含量值及强度值建立标准曲线。

6.2 基本参数法的计算过程中测量强度向含量的转换是基于每个元素的百分含量等于分析线的相对强度，所有相对强度的总和等于百分含量的总和。采用迭代法多次逼近求解含量。

6.3 待测元素特征谱线会受到样品中其它元素干扰。可通过基本参数法进行准确的计算处理，消除这种干扰效应。

6.4 应按照图 A.1 所示的算法流程，主要计算步骤如下：

a) 测量土样被激发后产生的 X 射线荧光特征峰强度，再根据公式（1）将测量强度转换为理论强度，即：

$$Y_i = K_i \times I_{Mi} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

Y_i ——某元素 i 的理论强度，单位为 cps；

K_i ——比例系数，初始可设定为不为 0 的固定值；

I_{Mi} ——某元素 i 的测量强度，单位为 cps。

b) 根据公式（2）计算 i 元素的最初含量，即：

$$W_i^{(0)} = Y_i / I_i^{pure} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$W_i^{(0)}$ ——某元素 i 的最初含量，单位为 ppm；

Y_i ——某元素 i 的理论强度，单位为 cps；

I_i^{pure} ——纯物质 i 的理论强度，单位 cps。

c) 根据公式 (3) 将 i 元素的含量归一化，即：

$$W_i^{(n)} = W_i^{(n)} / \sum W_j^{(n)} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

$W_i^{(n)}$ ——某元素 i 第 n 次逐次近似的含量，单位为 ppm；

$\sum W_j^{(n)}$ ——包含 i 元素的所有元素含量之和，单位为 ppm。

d) 根据某元素 i 第 n 次逐次近似的含量 $W_i^{(n)}$ ，由公式 (4) 计算 i 元素的第 n+1 次逐次近似的含量，即：

$$W_i^{(n+1)} = Y_i \times W_i^{(n)} / X_i^{(n)} \dots\dots\dots (4)$$

式中：

$W_i^{(n+1)}$ ——某元素 i 第 n+1 次逐次近似的含量，单位为 ppm；

Y_i ——某元素 i 的理论强度，单位为 cps；

$W_i^{(n)}$ ——某元素 i 第 n 次逐次近似的含量，单位为 ppm；

$X_i^{(n)}$ ——第 n 次 i 元素谱线的理论强度，其值为 i 元素一次激发荧光 X 射线强度与二次激发荧光 X 射线强度之和。

e) 根据公式 (5) 判断 i 元素含量的收敛性，重复 c)、d) 过程，直到满足公式 (5) 为止，则 $W_i^{(n+1)}$ 为 i 元素经过基本参数法校正后的强度，即：

$$\left| (W_i^{(n+1)} - W_i^{(n)}) / W_i^{(n)} \right| \leq Q_i \dots\dots\dots (5)$$

式中：

$W_i^{(n+1)}$ ——某元素 i 第 n+1 次逐次近似的含量，单位为 ppm；

$W_i^{(n)}$ ——某元素 i 第 n 次逐次近似的含量，单位为 ppm；

Q_i ——某元素 i 的收敛系数，可综合考虑测试精度和时间后赋予其值。

7 影响测量结果的因素

影响测量结果的因素包括：

a) 被测土样与标准物质所含元素组成和含量有较大的差异；

- b) 被测土样的表面不平整；
- c) 测量时间；
- d) 样品测量的面积；
- e) 被测样品的均匀程度。

8 测试报告

测试报告格式参见附录B。

附录 A
(规范性附录)
基本参数法算法流程

A.1 基本参数法算法流程

基本参数法算法流程见图A.1。

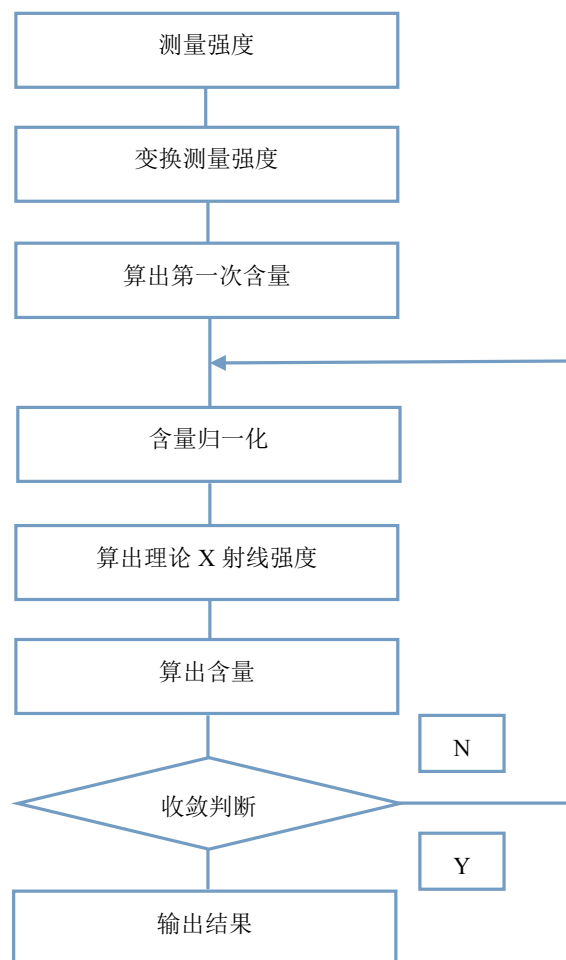


图1 基本参数法算法流程图

附 录 B
(资料性附录)
测试结果报告

检测报告

1 样品信息

样品名称		编号	
收样日期		测试时间	
样品描述			
备注			

2 测试条件

测试仪器	
检测依据	

3 测试结果

测试结果 元素种类	第一次 (mg/Kg)	第二次 (mg/Kg)	第三次 (mg/Kg)	平均值 (mg/Kg)
钛 (Ti)				
钒 (V)				
铬 (Cr)				
锰 (Mn)				
铁 (Fe)				
钴 (Co)				
镍 (Ni)				
铜 (Cu)				
锌 (Zn)				
镉 (Cd)				
硒 (Se)				
汞 (Hg)				
锑 (Sb)				
砷 (As)				
铅 (Pb)				

测试员:

审核:

批准: