

ICS 13.080.99

CCS Z 10/39

团 体 标 准

T/FJ EMIA 6-2022

土壤中铜、锌、铅、镍、铬和砷含量快速筛查便携式能量色散 X 射线荧光光谱法

Rapid Determination of Cu, Zn, Pb, Ni, Cr and As in soil

Energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDXRF) method

2022-11-04 发布

2022-11-04 实施

福建省环境监测行业协会 发布

目 次

前 言	II
土壤重金属快速筛查 便携式能量色散 X 射线荧光光谱法	1
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 程序图	1
5 方法原理	2
6 设备与材料	2
7 测试方法	2
8 测试质量保证	5
9 影响测量结果的因素	5
10 注意事项	5
附录 A （规范性附录） 土壤快速检测记录单	6
附录 B （资料性附录） 仪器测量参考条件	7

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2020 给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由福建环境监测行业协会提出。

本标准由福建省环境监测行业协会归口。

本标准起草单位：福建拓普检测技术有限公司、闽江学院、福建省永正生态科技有限公司、江苏天瑞仪器股份有限公司、福建中凯检测技术有限公司、福建中科环境检测技术有限公司、厦门市政南方海洋检测有限公司、厦门市华测检测技术有限公司、科瑞检测(福建)有限公司、中国建材检验认证集团厦门宏业有限公司、福建宏其检测科技有限责任公司、福建中检矿产品检验检测有限公司、广电计量检测(福州)有限公司、福建创投环境检测有限公司、福建九五检测技术服务有限公司、福建省闽测检测技术服务有限公司、福建省东海检测技术有限公司。

本标准主要起草人：陈金爱、林锦、陈强、艾松、李强、孔晶晶、严登峰、吴敏、吴祥宗、陈贵春、吴楠、黄晓亮、陈昱旭、陈克华、严和盛、吴允铝，林立文、沈词专、林文亮，王盛志、吴文妹、吴娇瑜、冯骞、张雅榕、林永祥、朱金来、卞勋涛、刘明凤、游叶明、陈清谊。

土壤中铜、锌、铅、镍、铬和砷含量快速筛查 便携式能量色散 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，使用表格等。

本标准适用于土壤中重金属元素（铜、锌、铅、镍、铬和砷）的快速筛查。

2. 规范性引用文件

本标准内容引用了下列文件中的条款。凡是不注明日期的引用文件，其有效版本适用于本标准。

HJ/T 166-2004 土壤环境监测技术规范

JB/T 12962.2-2016 能量色散 X 射线荧光光谱仪 第 2 部分:元素分析仪

GB 17378.5 海洋监测规范 第 5 部分: 沉积物分析

NY/T 395 农田土壤环境质量监测技术规范

DB61/T 1162 土壤 重金属元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法

3. 术语和定义

下列术语和定义适用于本标准。

3.1 快速筛查

指土壤地块中重金属经过现场设备测定，筛选出疑似污染地块或农用地的目的。

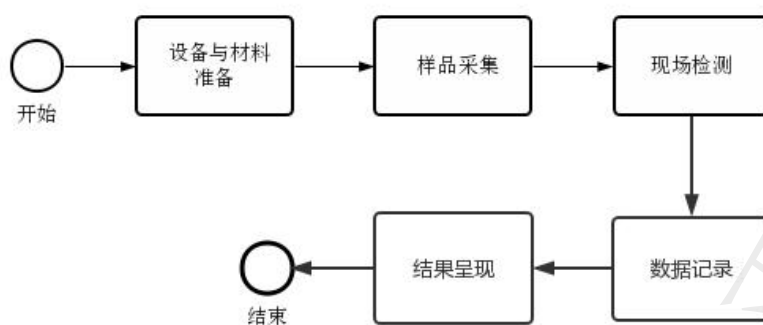
3.2 生态环境监测记录

生态环境监测工作、活动中，阐明所取得的结果或提供所完成活动的证据的文件。

3.3 便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪

由X光源、滤光片、检测器、分析系统等部件组成的便携式设备。

4. 程序图



5. 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。

6. 设备与材料

设备与材料	规格
能量色散型便携式 X 射线荧光光谱分析仪	其性能要求按照标准 JB/T 12962.2-2016
土壤成分分析标准物质	含待测重金属的市售有证标准物质或者标准样品
实际样品	按要求采集的土壤测试样品。
自封袋、木勺、竹刀等	自封袋选取PE材质，5号，双面8丝（规格：140毫米 X 100毫米。厚度：0.08毫米）。

7. 测试方法

7.1 仪器的采样前校准

取土壤有证标准样品测定其重金属元素，反复测量3次，测定结果误差应 $\leq \pm 10\%$ ，并取三次测量的平均值，当浓度大于100mg/kg时6种元素的平均值与标准值的相对偏差应 $\leq \pm 30\%$ ，当浓度小于100mg/kg时6种元素的平均值与标准值的绝对偏差应 $\leq \pm 15\text{mg/kg}$ 。

7.2 校准曲线的制定

根据不同测定仪器设备及厂家提供的操作手册，选择合适的测量条件建立方法。选择至少10个不同质量分数元素的标准样品。测定所选标准样品，获得测试元素荧光强度，制定校准曲线。

7.3 样品采集

采样点位的布设和采样方法按照HJ/T 166执行，采表层土样时应将待测点位表面的垃圾及石块去除，将半径5 cm，深度0~20 cm 范围内的土壤进行松土，并混合均匀，取样不少于30克，装入自封袋，铺平压实，样品装袋后需尽量避免缝隙；采柱状样时应注意不同变层间的样品不可混合并重点筛查同一土质层内颜色及物理性质明显异与其他土壤的样品。

7.4 样品测量

7.4.1 测量条件

根据不同测定仪器设备及厂家提供的操作手册，选择合适的测量条件建立方法。
(参考条件见附录B)

7.4.2 测试要求

- a) 每个样品测试不少于3次。
- b) 每个样品测试时间不少于90s。
- c) 测量值取各测量结果的平均值。
- d) 应避免雨天作业，尽量选择土壤干燥时测量。
- e) 尽量选取干燥样品（建议湿度 ≤ 2 级），按要求装入自封袋中。

土壤湿度的野外估测，一般可分为五级：

一级一干：土块放在手中，无潮润感觉；

二级一潮：土块放在手中，有潮润感觉；

三级一湿：手捏土块，在土团上塑有手印；

四级一重潮：手捏土块时，在手指上留有湿印；

五级一极潮：手捏土块时，有水流出。

- f) 测试时仪器要尽量贴近自封袋的铺平压实面。
- g) 测试时设备垂直向下对准样品进行测试。
- h) 测试样品厚度应不低于10mm。
- j) 设备每年需由第三方检定机构校准一次，并出具校准证书。

7.5 现场检测

将试样进行现场检测，每个样品进行至少3次测试，取平均值。

7.6 计算结果

土壤样品中待测元素的质量分数（mg/kg），按照以下公式进行计算：

$$\omega_i = k \times (I_i + \beta_{ik} \times I_k) \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times I_j) + b \dots\dots\dots (1)$$

式中：

ω_i —待测元素 i 的质量分数 (mg/kg)；

k —校准曲线的斜率；

I_i —待测元素 i 的 X 射线荧光强度 (kcps)；

β_{ik} —谱线重叠校正系数；

I_k —干扰元素 k 在待测元素 i 分析谱线处重叠的 X 射线荧光强度；

α_{ij} —基体元素对待测元素的影响校正系数；

I_j —参与基体效应校正的元素 X 射线荧光强度 (kcps)；

b —校准曲线的截距；

7.7 结果表示

每个样品的最终测量值取各测量结果的平均值。测定结果保留 3 位有效数字，小数点后保留一位，单位为 mg/kg。

7.8 检出限

用校准曲线测量 SiO₂ 空白基体 11 次，以 3 倍空白基体测量结果的标准偏差为仪器的方法检出限，以 4 倍方法检出限为仪器的方法定量限即测定下限。

7.9 精密度

对国家有证标准土壤样品和实际样品进行分析测定，连续测试 10 次，计算相对标准偏差 RSD。测试主、次量元素（含量 $\geq 0.1\%$ ）时，相对标准偏差小于 6%。测试微量元素（含量范围 100~1000 mg/kg），相对标准偏差小于 10%。测试痕量元素（含量范围测定下限~100 mg/kg），相对标准偏差小于 20%。满足以上要求即可。

7.10 准确度

分别对国家有证标准样品和实际样品进行分析测定，每次连续测量 3 个数取平均作为测量值。对有证标准样品分析的当浓度大于 100 mg/kg 时相对误差 $\leq 30\%$ ，当浓度小于 100 mg/kg 时，绝对误差 $\leq \pm 15$ mg/kg。

7.11 稳定性

对国家有证标准土壤样品和实际样品进行分析测定，每间隔 15 分钟测试一次，连续测试 10 次。元素稳定性以相对标准偏差计算。测试主、次量元素（含量 $\geq 0.1\%$ ）时，相对标准偏差小于 8%。测试微量元

素（含量范围100~1000mg/kg），相对标准偏差小于12%。测试痕量元素（含量范围测定下限~100mg/kg），相对标准偏差小于25%。满足以上要求即可。

8. 测试质量保证

a) 应定期对测量仪器进行漂移校正，如环境温湿度变化较大，仪器关机时间较长后开机等。用于漂移校正样品的物理和化学性质需保持稳定，漂移量超过仪器测量允许的范围，应进行校正并重新建立标准曲线。

b) 当样品基体明显和绘制土壤校准曲线时所采用土壤标准物质基体不一致，或当土壤样品中元素质量分数超出线性范围时，应重新绘制曲线或者使用其他标准方法进行测定。

c) 各厂商仪器型号采用的光管、探测器、光路结构等技术不同，设置电流、电压等仪器参数时要认真参考仪器的硬件条件及厂家的操作手册。

9. 影响测量结果的因素

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) 测量时间不足；

d) 样品测量的面积小于半径 5cm；

e) 被测样品没有充分混合均匀；

f) 被测样品的水分含量过高。

10. 注意事项

10.1 领用仪器前应注意观察外观是否完整。

10.2 使用仪器前应开机试机是否正常。

10.3 使用仪器前应查看电池电量。

10.4 使用仪器前应要求进行预热。

10.5 仪器进行漂移校正。

10.6 设备启动后不应对准任何人。

10.7 采样人员需通过内部培训才可上岗。

附录 A
(规范性附录)
土壤快速检测记录单

项目编号:		受检单位:					
采样点编号:	采样点名称:	天气:			温度 (°C):	湿度:	
采样日期:		XRF 型号和最低检测限:					
样品外描述							
颜色:		气味:			性状:		
XRF 读数 (mg/kg)	测试频次/测试项目	砷	锌	铬	铜	镍	铅
	取样深度 (m)	一					
		二					
		三					
	平均值						

检测:

校核:

附录B
(资料性附录)

仪器测量参考条件

表 B 给出了本标准测定的 5 种元素的仪器测量参考条件。不同仪器测量参考条件有所不同，所列仪器参考条件仅为部分厂家仪器。

表 B 仪器测量参考条件

元素	X 光管电压 及电流		滤光片	介质	探测器	分析活时间(秒)
	kV	μA				
As	15~45	50~80	Al、Ti、Ag、Mo	空气	Si-Pin/SDD	90~200
Pb	15~45	50~80	Al、Ti、Ag、Mo	空气	Si-Pin/SDD	90~200
Cu	15~45	50~80	Al、Ti、Ag、Mo	空气	Si-Pin/SDD	90~200
Zn	15~45	50~80	Al、Ti、Ag、Mo	空气	Si-Pin/SDD	90~200
Cr	15~45	50~80	Al、Ti、Ag、Mo	空气	Si-Pin/SDD	90~200
Ni	15~45	50~80	Al、Ti、Ag、Mo	空气	Si-Pin/SDD	90~200