

《土壤重金属便携式 XRF 检测仪技术要求和方法》

(征求意见稿)

编制说明

《土壤重金属便携式 XRF 检测仪技术要求和方法》编制组

二〇二三年十月

目 录

1 任务来源	1
2 标准制定必要性	1
3 主要工作过程	2
3.1 成立标准编制组	2
3.2 查询国内外相关标准和文献资料	2
3.3 编写标准草案和编制说明	3
4 国内外相关标准概况	3
4.1 国内相关标准情况	3
4.2 国外相关标准情况	6
5 编制原则	11
6 主要技术内容及说明	14
6.1 标准的研究技术路线	14
6.2 设备原理	15
6.3 仪器的结构组成	16
6.4 仪器技术要求	22
6.5 性能指标	24
6.6 试剂和材料	24
6.7 检测方法	25
6.8 现场应用方法	26
6.9 质量保证和质量控制	28
7 参考文献	28

1 任务来源

2023 年 4 月，中华环保联合会发布团队标准指南，中科院南京土壤研究所主持申报土壤重金属便携式 XRF 检测仪技术要求和方法。本标准作为十三五科技部重点研发项目《场地污染物现场快速筛查和检测技术与设备》中课题三《场地土壤重金属快速检测技术与设备研发》（2019YFC1804703）提供技术支撑，主要对便携式 XRF 土壤检测设备技术要求和性能参数进行规范和明确，同时对该设备技术在现场应用提供指导。

2 标准制定必要性

《国家环境保护标准“十三五”发展规划》中在“总体目标”部分明确提出：“围绕排污许可及水、大气、土壤等环境管理中心工作，加大在研项目推进力度，制修订一批关键标准”，针对环境监测类标准，要求“土壤及固体废物环境监测分析方法标准方面，配套土壤环境质量的修订，土壤环境调查工作以及典型污染场地环境风险评估工作的需求，结合先进大型分析仪器和快速分析方法的推广和普及使用，制修订一批涉及土壤基本理化指标以及重金属、多环芳烃、石油烃、农药等有毒有害污染物的监测分析方法标准”。

为更好的监测土壤及沉积物中的重金属污染物，环保部颁布了一系列监测标准，用于指导日常监测工作。

在现场原位测定土壤重金属方面，传统的实验室检测方法需要使用到大型仪器，且样品在现场采集后，必须通过样品保存、运输的环节，带到实验室进行分析。在此过程中，样品不可避免需要通过介质或者容器进行保存，这些容器和采样介质都会对样品造成损失。除此之外，部分样品由于活性较强，可能会在运输过程中发生降解或者浓度变化，以至于无法通过实验室分析得到现场样品浓度和结果。相较之下，便携式 X 射线荧光光谱技术操作方便简单、不需要化学试剂、可原位处理，具有安全、非破坏性和经济性等优点，可在现场实现土壤重金属的筛选和定量分析，一般筛选测试仅需 1 分钟，定量分析（需简单样品处理）时间在半小时内，是一种环境友好优势技术。

便携式 X 射线荧光光谱技术的原理是利用 X 射线管产生的初级 X 射线照射到样品表面，样品中元素被激发产生特征 X 射线荧光，直接进入检测器，检测器将未色散的 X 射线荧光按光子能量分离 X 射线光谱线，不同元素具有若干特征 X 射线，通过检测器分析接收到的 X 荧光射线强度分析样品中不同元素的含量。

利用便携式 X 射线荧光光谱进行土壤重金属快速检测技术优势突出，但是也存在一定的技术瓶颈，如受样品异质性和基体效应干扰严重，仪器检测线高低不一，只能用于定性或半定量方法等。因此，通过采用规范的样品前处理手段，尽可能减少基体效应对仪器检测的干扰，能增强便携式 X 射线荧光光谱技术测定的精准性和可靠性。该技术的推广将推动我国土壤重金属场地监测的进步，带来巨大的社会经济环境价值。

目前市场上 XRF 的国外生产厂家近 20 家，国内生产厂家有近 10 家，但是关于便携式 XRF 设备的技术要求及应用的相关标准仍然缺失，因此本标准的提出对当前 XRF 的生产指导和重金属污染场地的监测十分必要。经过多年技术经验积累和案例实践，本标准提出的土壤重金属快速检测技术成熟、效果稳定，可以为当前便携式 XRF 的设备原理与构成、功能和技术性能要求和使用方法等做出规范和指导。

3 主要工作过程

3.1 成立标准编制组

2023 年 4 月，中国科学院南京土壤研究所、生态环境部环境规划院、生态环境部土壤与农业农村生态环境监管技术中心、北京市农林科学院信息技术研究中心、江苏萤火虫环境科技有限公司和杭州谱育科技发展有限公司成立标准编制组，专门承担此项标准的研究制订工作。编制组成员中包括有多年监测标准制订工作经验的同志和目前从事该项目分析工作的同志。

3.2 查询国内外相关标准和文献资料

2023 年 5 月至 2023 年 7 月，根据《国家环保标准制修订工作管理办法》（国环规科技〔2017〕1 号）的相关规定，检索、查询和收集国内外相关标准和文献

资料,并根据国内相关质量标准,结合行业需求、目前现有的方法标准(国内外)、各个品牌 XRF 仪器情况、XRF 检测技术原理,以及目前土壤重金属便携式 X 射线荧光法测定的分析方法、研究进展以及存在问题进行归纳和总结。在整理借鉴的基础上,对测定方式和测试过程等主要内容进行了初步的研究和探讨,拟定标准方法制修订的基本原则和技术路线。

3.3 编写标准草案和编制说明

2023 年 8 月至 2023 年 9 月,标准编制组根据拟定的技术路线,进行了方法的条件试验,在此基础上编写了标准文本草案和编制说明。

4 国内外相关标准概况

4.1 国内相关标准情况

《国家环境保护标准“十三五”发展规划》在“总体目标”部分明确提出:“围绕排污许可及水、大气、土壤等环境管理中心工作,加大在研项目推进力度,制修订一批关键标准”,针对环境监测类标准,要求“土壤及固体废物环境监测分析方法标准方面,配套土壤环境质量的修订,土壤环境调查工作以及典型污染场地环境风险评估工作的需求,结合先进大型分析仪器和快速分析方法的推广和普及使用,制修订一批涉及土壤基本理化指标以及重金属、多环芳烃、石油烃、农药等有毒有害污染物的监测分析方法标准”。

为更好的监测土壤及沉积物中的重金属污染物,生态环境部(原环境保护部)颁布了一系列监测标准,用于指导日常监测工作。在现行标准中,大部分标准的检测方法是基于大型分析仪器的检测方法。现将部分现行标准列举如下:

- 1) 《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》(HJ 680-2013)
- 2) 《土壤质量 总砷的测定 硼氢化钾-硝酸银分光光度法》(GB/T 17135-1997)
- 3) 《土壤质量 铅、镉的测定 KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17140-1997)

- 4) 《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138-1997)
- 5) 《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139-1997)
- 6) 《土壤质量 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法》(GB/T 17134-1997)
- 7) 《土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(GB/T 17136-1997)
- 8) 《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141-1997)
- 9) 《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)
- 10) 《土壤和沉积物 11 种元素的测定碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ974-2018)
- 11) 《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》(HJ 832-2017)
- 12) 《土壤和沉积物 铊的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(HJ 1080-2019)
- 13) 《土壤和沉积物 钴的测定 原子吸收分光光度法》(HJ 1081-2019)
- 14) 《土壤和沉积物 六价铬的测定 碱溶液提取-火焰原子吸收分光光度法》(HJ 1082-2019)
- 15) 《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491-2019)
- 16) 《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》(HJ 803-2016)
- 17) 《土壤 8 种有效态元素的测定 二乙烯三胺五乙酸浸提-电感耦合等离子体发射光谱法》(HJ 804-2016)

目前正在制修订关于土壤重金属的检测标准，共 4 项，如下所列：

- 1) 《土壤、沉积物 痕量金属元素的测定 酸溶/电感耦合等离子体原子发射光谱法》
- 2) 《土壤和沉积物 总锡的测定 原子荧光法》
- 3) 《土壤和沉积物 铜、铅、锌、铬、镉、镍等重金属的测定 石墨炉原子吸收法》
- 4) 《土壤和沉积物 重金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS)

法》

从上述所列标准可以看出，这些国家监测标准、行业监测标准，都是针对样品采集后，运输到实验室进行分析的监测方法。然而，对于实验室分析，样品在现场采集后，必须通过样品保存、运输的环节，带到实验室进行分析。在此过程中，样品不可避免需要通过介质或者容器进行保存，这些容器和采样介质都会对样品造成损失。除此之外，部分样品由于活性较强，可能会在运输过程中发生降解或者浓度变化，以至于无法通过实验室分析得到现场样品浓度和结果。

目前我国土壤中重金属的标准分析方法主要为原子吸收分光光度法、原子荧光法和波长色散 X 射线荧光光谱法，都需要样品制备、消解，消耗多种危险化学品试剂和气体，无法进行现场快速分析。其中《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）需用大型实验室分析设备，价格高昂且维护成本高，且无法在现场进行分析。一些地方标准，如《农田土壤中镉、砷、铅、铬、铜、镍、锌 的快速检测 能量色散型 X 射线荧光光谱法》（DB 13/T 5396—2021），《土壤和沉积物无机元素的测定 能量色 X 射线荧光光谱法》（DB61/T1580—2022），《土壤重金属元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》（DB 61/T 1162—2018）也均提出了使用能量色散 X 射线荧光光谱技术测定土壤中的重金属的检测方法。上述三个地方标准中，均定位于通过烘干和研磨等样品制备，再进行土壤重金属的 XRF 检测定量工作。其中除湿过程选择风干或 105℃ 烘干，样品过筛选择 100 目或 200 目，制样方式选择压片法或粉末法，根据需要所测量元素，对数据的要求及样品本身的条件来确定。以上标准中尚未对如何进行定性、半定量分析做出描述，也未对便携式 XRF 检测仪的技术要求进行说明和规范。

X 射线荧光光谱技术相关规范和标准的施行，对于监测土壤重金属的污染，推进我国重金属污染地块污染管控工作，完善污染地块土壤环境管理技术支撑体系，规范和指导重金属污染地块风险管控与修复治理有着重要意义。

然而，由于土壤样品的复杂性，仪器性能参差不齐，目前仍缺少专门针对土壤重金属快速检测的统一技术规范。为了进一步完善和补充土壤重金属快速检测技术需求，本规范规定了便携式 XRF 快速测定土壤重金属检测仪的技术要求，针对不同的数据要求和样品条件提出完善便携式 X 射线荧光光谱技术快速测定

重金属的标准规范体系。

4.2 国外相关标准情况

目前,便携式 X 射线荧光光谱法在美国已列为 EPA 标准分析方法(EPA 6200)和 ASTM 标准方法 (ASTM D8064), 并且国际上也列有 ISO13196 标准方法。欧盟针对废弃物和土壤中重金属元素的 X 射线荧光光谱法也有 (DIN EN 15309-2007E) 标准方法。

4.2.1 美国 EPA6200

美国环保部门于 2007 年 2 月推出了 EPA 6200 方法, 该方法是利用能量色散 X 射线荧光光谱法, 对土壤和沉积物中 26 种元素 (见下表 1) 进行原位和侵入性分析, 并规定该方法是一种筛选方法, 和其他定量方法如火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱或电感耦合等离子体质谱分析法一起配套使用。由于不能被场地便携式 X 射线荧光光谱仪 (field portable x-ray fluorescence, FPXRF) 所测定, 一些轻质元素如锂、铍、钠、镁、铝、硅和磷未被列入表 1。

表 1 FPXRF 测定的指标一览表

指标	CAS 号
Sb	7440-36-0
As	7440-38-0
Ba	7440-39-3
Cd	7440-43-9
Cr	7440-47-3
Co	7440-48-4
Cu	7440-50-8
Pb	7439-92-1
Hg	7439-97-6
Ni	7440-49-2
Se	7782-49-2
Ag	7440-22-4
Tl	7440-28-0

指标	CAS 号
Sn	7440-31-5
V	7440-62-2
Zn	7440-66-6
Ca	7440-70-2
Fe	7439-89-6
Mn	7439-96-5
Mo	7439-93-7
K	7440-09-7
Rb	7440-17-7
Sr	7440-24-6
Th	7440-29-1
Ti	7440-32-6
Zr	7440-67-7

方法的灵敏度或检出下限取决于以下主要因素，包括目标检测物是什么、使用的检测器、激发源的类型、激发源的能量、测定样品的计数时间、物理基质影响、化学基质影响以及元素间光谱干扰，如土壤水分含量、土壤粒径大小等。

方法中，使用的 FPXRF 包含四个主要部件，包括 X 射线源、样品装载设备、检测器、数据处理单元。另外，额外的部件包括研钵和研杵、储存样品的容器、60 目的筛子（不锈钢、尼龙等）、泥刀、塑料袋、烘箱等。

方法中，可以使用单一元素的标准品进行每个元素响应范围的确定，以及仪器的校准。特定场地校准曲线，需要至少 10 个标准点进行校准，且需要包含该场地的目标检测物。建议每个校准样品的大小应该为 4~8 盎司（约 100 g~200 g）。

方法规定了校准样品的前期准备过程：样品需要在测定前，在 150°C 烘干 2~4 小时。如果需要测定汞的话，用室温烘干一份单独的样品，进行汞的测定。当样品干燥后，剔除大的有机残体以及树叶、根系、昆虫、石块等物体，研磨，全部过 60 目过筛。

将过筛后的 150~200 g 的土，放置在牛皮纸或其他厚的纸上，使土壤在纸上来回反复翻动至少 20 次以上，使土壤完全均匀。取其中的 5 g 样品，放置在样

品杯中进行 FPXRF 的测定。剩余的样品，进行实验室内的 ICP 或 AA 的测定。

空白样品，可以使用干净的石英或二氧化硅。空白样品可以监测是否存在交叉污染或实验导致的污染或干扰。

方法规定了样品采集、保存和存储，以及质量控制、校准和标定。方法规定，每个仪器有自身的校准方法，使用本方法时需要根据每个仪器的校准方法进行校准。通常，使用基本参数校准法、经验校准法和归一化法进行校准。该方法并对每个校准方法进行了阐述。

对于样品测试过程，方法规定，根据每个仪器的使用手册进行使用，并需进行仪器的预热，并规定了两种不同的测试模式。对于原位直接检测模式，在测定前，在土壤测定表面，剔除大的有机残体以及树叶、根系、昆虫、石块等物体，并可以使用不锈钢的泥刀，使土壤表面尽可能的平整以便于探头可以与测定的表面进行良好的接触。需要注意的是，土壤或者沉积物不能被水饱和。一般来讲，土壤水分在 5%~20% 之间，不会影响数据结果。另一个需要注意的点是，需要夯实土壤，以增加土壤密度和紧实度，以便于有良好的重复性和代表性。这对 Ba 元素的测定尤为重要。

另外一个模式是采集样品放置在样品杯中进行检测，该模式测定的程序与校准样品的过程一致，但土壤的量有所区别，如仅需采集 20~50 g 的土壤进行烘干，或者使用 10~20 g 土壤在室温下晾干。

标准还提供了不同元素的检测下限、不同 X 射线管的特性、不同仪器的精密度、不同样品准备方法下的精密度、不同仪器之间的准确度、同一仪器不同标准物质中不同元素的准确度等资料。

4.2.2 美国 ASTM D8064

Standard Test Method for Elemental Analysis of Soil and Solid Waste by Monochromatic Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry Using Multiple Monochromatic Excitation Beams (ASTM D8064)

ASTM D8064 于 2016 年正式发布，是采用多个单色激发光束，通过单色能量色散 X 射线荧光光谱法，分析土壤和固体废物的元素。此测试方法适用于各种土壤基质，用于测定含量在 1~5 000 mg/kg 范围内的铬、镍、砷、镉、汞和铅元素，如表 2 所示，并使用代表性样品进行耐用性研究来确定。各种元素的检出

限(LOD)如表 2 所示。通过测量 SiO₂ 空白样品来估计 LOD 的数值。该测试方法同样适用于其他元素：锑(Sb)、铜、硒(Se)、银(Ag)、铊(Tl)、锌(Zn)、钡(Ba)、金(Au)、钽、钒(V)、铁(Fe)、锰(Mn)、钼(Mo)、钾(K)、铷(Rb)、锡(Sn)、锶(Sr)和钛(Ti)。

表 2 检出限和检测范围

元素	检出限 (mg/kg)	检测范围 (mg/kg)
Cr	2.3	11~500
Ni	1.1	5~500
As	0.2	11~2000
Cd	0.4	2~100
Hg	0.4	2~100
Pb	0.6	3~5000

标准详细介绍了此测定方法存在的几种干扰：

1、光谱干扰——由于探测器的能量分辨率有限，X 射线之间的光谱重叠问题仍未解决而导致的光谱干扰现象。例如，砷元素的 K α 峰直接与铅元素的 L α 峰交叉重叠。铅元素的 L β 谱线可以说明这种重叠现象，进而通过铅元素的 L α 峰重叠对砷元素的 K 谱线进行解析。用于特定元素的任何实际谱线应当使得这种重叠达到最小化

2、基体效应——基体效应，亦称为共存元素效应，该效应在所有元素中普遍存在，这是因为在样品中原子会吸收荧光 X 射线（二次 X 射线）。这种吸收效应降低了元素的视在灵敏度。与此相反，吸收 X 射线的原子可以发射荧光 X 射线，增加其它元素的视在灵敏度。通过数学方法可以提对基体效应进行补偿。这通常会用到许多数学校正程序，包括基于影响系数算法的全基本参数(FP)处理和数学模型。

3、物理基体效应——要针对样品的物理特性，如粒径和均匀性。通过在分析前将样品进行充分混合、研磨并将其筛分成均匀的粒度或在分析期间旋转样品以增加样品暴露在 X 射线光束路径下的受照射面积，可以显著减小这种效应。

4、湿度效应——含水量超过 15% 的土壤样品可能会对分析结果造成误差。含水量高的样品可以在分析之前，在温度低于 150°C 的烘箱内充分干燥。如果汞

是目标分析物，则应单独取出样品并在不加热的情况下进行干燥分析。另外一种方案是采用制造商的自动湿度校正方法，利用基本参数(FP)建模排除水分的影响。

同样，方法规定了样品和检测试样准备，仪器准备，校准，具体步骤，对结果的说明，结果报告，精度及误差值，质量控制等内容。其中样品和检测试验准备中，样品测量准备要求：1、为了确保样品具有代表性，在采集容器内完全搅拌、混合和研磨样品。打碎大块土壤或固体废物。如果无法混合，则至少采集 5 份样品；2、如果样品中的含水量超过 15%，则应干燥。如果样品成泥泞状或可见水分渗出，说明样品需要干燥。如果无法确定，请使用测试方法 D4944 或其他方法测定水分含量。如果需要干燥，将样品放在干燥容器中。将干燥容器放在烘箱中烘烤，直到质量恒定。样品也可以在现场自然干燥或太阳晒干；3、去除不具有代表性的材料，如树枝，树叶，根茎，昆虫，沥青和岩石。彻底研磨样品，至其能通过 50 目或更小 (<275 μm 粒径) 孔径。将足够量样品装入样品池，并盖上 X 射线薄膜。

另外，标准还规定了单个操作者需要达到的精确度和平均值。

4.2.3 欧盟 ISO13196

Soil quality-Screening soils for selected elements by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument (ISO 13196)

ISO 13196 于 2013 年 3 月发布。标准规定了该方法适用于利用手持或可移动式的能量色散 XRF 光谱仪对特定元素在土壤或类似的材料中的快速筛选。该快速方法可为土壤质量的评价提供原位的定性或半定量的数据，为后续的详细采样提供参考。

标准指出，对于汞，镉，钴，钼，钒和铈，大部分仪器的测定下限 (LOQ) 无法满足标准限值的要求，可能达不到不同国家的要求，因此可以结合湿化学加上原子吸收或 ICP-MS 等方法进行测定。

标准的内容包括适用范围、引用的标准、术语和定义、原理、装置、步骤、质量控制和报告这八大章节。

便携式 XRF 设备在现场直接分析只能作为定性分析工具，通过一些有限的样品前处理可以得到半定量的结果，如果需要得到定量的结果，则样品需要进行完整的前处理流程。

值得注意到是，对于土壤样品的准备，标准中规定，需要采集足够多的样品以保证可重复性（如 10~10000 g）。采集的样品量较多时，在测定时需要选取有代表性的测试部分进行测定。在剔除外来物后，用勺子将土壤压成较小的颗粒，用筛子剔除大于 2 mm 的部分，随后用研钵进行研磨。将研磨后的土壤放置在样品杯中，轻轻敲击，使其表面平整和自然压实，因为大的空隙会影响结果。如果用塑料袋代替样品杯的话，需要将塑料袋和土壤压实和贴紧，并使土壤变成厚度大于 5 mm 的片状。如果样品湿度大于 10%，在测定前需要将土壤晾干。

5 编制原则

《土壤重金属现场快速检测技术指南》的制订基本原则：

本标准按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则》的要求进行编写；

符合相关法律、法规和有关规定，在编制过程中充分考虑技术内容的科学性、适用性和可操作性；

坚持问题导向，充分考虑我国土壤重金属检测以及污染场地重金属持续监测等方面的现实问题，提出原位快速检测土壤重金属的问题解决思路。

土壤重金属检测技术是为土壤环境质量标准服务，检测技术的元素范围和检出限需适用于环境质量标准。目前国内土壤环境质量标准情况如下：

（1）土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准（试行）（GB 15618-2018）

标准规定了农用地土壤污染风险筛选值和管制值，以及监测、实施和监督要求。适用于耕地土壤污染风险筛查和分类。园地和牧草地可参照执行。标准中分别对 8 种重金属，根据 pH 的不同，规定了风险筛选值（见表 3）。对镉、汞、砷、铅、铬，规定了风险管制值（见表 4）。

表 3 农用地土壤污染风险筛选值（基本项目）

单位：mg/kg

序号	污染物项目 ①②		风险筛选值			
			pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
1	镉	水田	0.3	0.4	0.6	0.8
		其他	0.3	0.3	0.3	0.6

序号	污染物项目 ①②		风险筛选值			
			pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
2	汞	水田	0.5	0.5	0.6	1.0
		其他	1.3	1.8	2.4	3.4
3	砷	水田	30	30	25	20
		其他	40	40	30	25
4	铅	水田	80	100	140	240
		其他	70	90	120	170
5	铬	水田	250	250	300	350
		其他	150	150	200	250
6	铜	果园	150	150	200	200
		其他	50	50	100	100
7	镍		60	70	100	190
8	锌		200	200	250	300

注：①重金属和类金属砷均按元素总量计。
②对于水旱轮作地，采用其中较严格的风险筛选值。

表 4 农用地土壤污染风险管制值

单位：mg/kg

序号	污染物项目	风险管制值			
		pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
1	镉	1.5	2.0	3.0	4.0
2	汞	2.0	2.5	4.0	6.0
3	砷	200	150	120	100
4	铅	400	500	700	1000
5	铬	800	850	1000	1300

(2) 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准（试行）（GB 36600-2018）

标准规定了保护人体健康的建设用地土壤污染风险筛选值和管制值，以及监测、实施与监督要求。标准适用于建设用地土壤污染风险筛查和风险管制。标准共规定了 7 种基本项目和 3 种其他项目重金属的风险筛选值和管控值，见表 5。

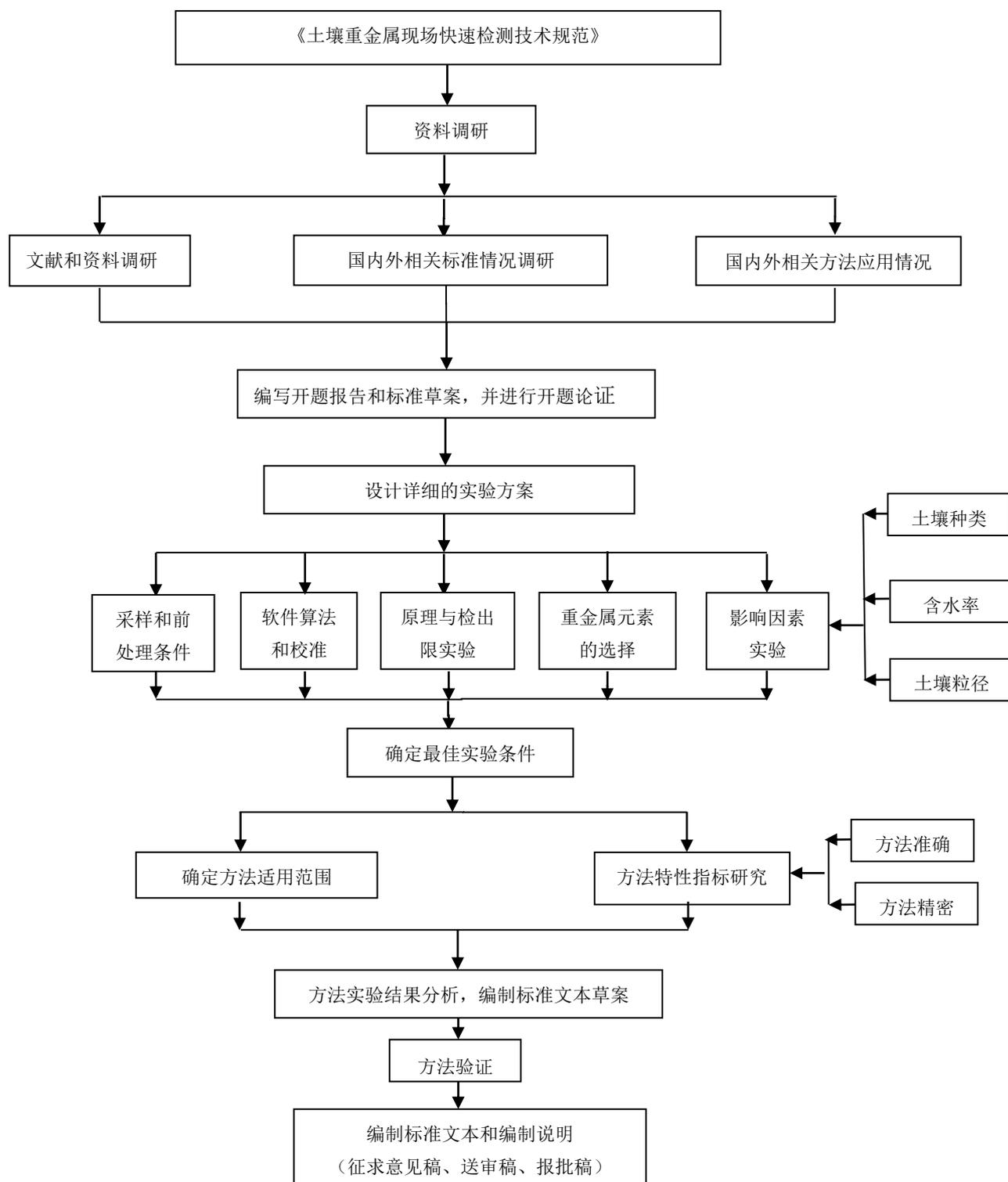
表 5 建设用地土壤污染风险筛选值和管制值

单位：mg/kg

序号	污染物项目	CAS 编号	筛选值		管制值	
			第一类 用地	第二类 用地	第一类 用地	第二类 用地
重金属和无机物（基本项目）						
1	砷	7440-38-2	20 ^①	60 ^①	120	140
2	镉	7440-43-9	20	65	47	172
3	铬（六价）	18540-29-9	3.0	5.7	30	78
4	铜	7440-50-8	2000	18000	8000	36000
5	铅	7439-92-1	400	800	800	2500
6	汞	7439-97-6	8	38	33	82
7	镍	7440-02-0	150	900	600	2000
重金属和无机物（其他项目）						
1	铋	7440-36-0	20	180	40	360
2	铍	7440-41-7	15	29	98	290
3	钴	7440-48-4	20 ^①	70 ^①	190	350

6 主要技术内容及说明

6.1 标准的研究技术路线



本标准定位于现场土壤重金属快速检测，分别研究定性、半定量和定量分析的样品制样、装样、检测和质控等方面内容，给行业用户提供指导意见。同时调

研目前市场上常见的便携式 XRF 检测设备，并研究其原理、构成与应用，提出其技术参数要求。

6.2 设备原理

6.2.1 X 射线荧光分析原理

一束高能粒子(射线)在与原子的相互作用下，如果其能量大于或等于原子某一轨道电子的结合能时，可以将该轨道的电子逐出，形成空穴；此时原子处于非稳定的状态，在极短的时间内，轨道的外层电子向空穴跃迁，使原子恢复至稳定状态。那么，在外层电子跃迁的过程中，两个壳层之间的能量差就以特征的 X 射线形式溢出原子。

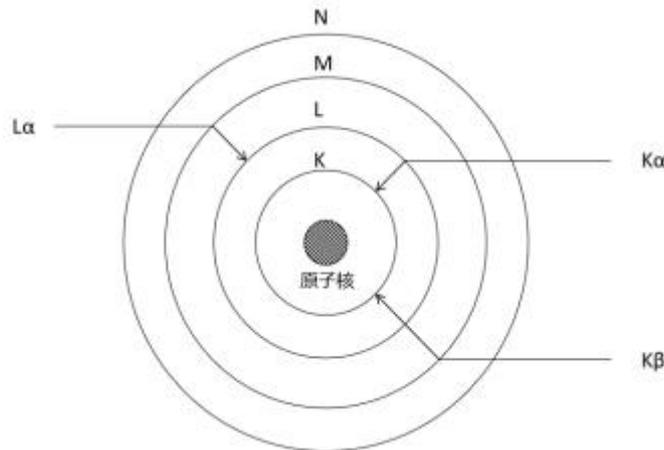


图 1 X 射线荧光分析原理

6.2.2 波长色散和能量色散 X 射线荧光光谱仪

波长色散 X 荧光（即 WDXRF）光谱仪基本方法是使用一分光晶体，先将不同波长的 X 射线按不同的衍射角色散，然后用探测器测量 X 射线的强度，这样从测角器的指示便能知道被测 X 射线的波长，从 X 射线的强度测量便能知道发射此种 X 射线的元素的含量。其基本结构为：激发源、分光系统、探测器和记录分析器。

能量色散 X 射线荧光（即 EDXRF）利用能量探测器将不同 X 射线光信号转化为不同的电脉冲信号，再对不同电脉冲信号统计分析得到 X 射线荧光强度，其仪器的基本构成是：激发源、探测器和多道谱及运算处理器。

两种 X 射线荧光技术相比较：

（1）波长色散系统结构复杂、功率高、实验室使用、成本高；能量色散系统相对简单，低功率、可实验室、便携式使用，成本相对较低。

(2) 波长色散设备对低能 X 射线分析效果好，而能量色散设备对高能 X 射线分析效果好。

(3) 目前国内关于 X 射线荧光光谱法标准主要是利用波长色散设备的《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》和《HJ 830-2017 环境空气 颗粒物中无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》两个标准，利用能量色散设备的标准有《HJ 829-2017 环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》。

6.2.3 多色光激发和单色光激发能量色散 X 射线荧光光谱仪

目前便携式 X 射线荧光光谱仪可分为多色光激发和单色光激发两种，前者通过采用滤光片来提升分析元素的信噪比，后者通过光学晶体等将原级 X 射线单色化后激发样品来提升分析元素的信噪比，两者在探测器和运算处理器方面无明显差别。两种能量色散 X 射线荧光技术相比较：

(1) 单色光激发 X 射线荧光光谱仪的系统结构比多色光系统结构复杂、重量略重、成本略高，多色光激发系统相对简单，便携性更好，成本也相对较低。

(2) 单色光激发 X 射线荧光光谱仪设备通常针对目标元素的检测下限优于多色光激发系统，更适用于痕量元素的检测应用。

6.3 仪器的结构组成

X 射线荧光光谱仪包含五大主要部件：(1) 提供 X 射线的放射源；(2) 给 X 射线管供电的高压电源；(3) 光学系统，改善检测的信噪比，提升分析灵敏度；(4) 将由样品发射的 X 射线产生的光子转换成可测得电子信号的探测器；(5) 包含发射或荧光能量分析仪的数据处理单元，例如 MCA，其用于将信号处理成 X 射线能谱，从该能谱中可以计算出样品的元素浓度，以及一个数据显示和存储系统。

6.3.1 激发源

仪器使用 X 射线管来提供激发源，其运作模式是采用加速高压的电子轰击阳极。电子获取的电子伏能量与加速电压相等，且能够激发阳极中的原子跃迁，其随后产生特征 X 射线。这些特征 X 射线一经发射后，穿过一个窗口，该窗口包含电子加速必需的真空。X 射线管和放射源之间的主要差异是，除产生特

征 X 射线外,轰击阳极的电子还会产生能量范围不同的连续 X 射线。与特征 X 射线相比,该连续体非常弱,但却能够提供实质性的激发,因为它含有广泛的能量范围。当它被样品散射开来后,还具备一项非预期属性,即在靠近待测物 X 射线的光谱中生成背景。为此,通常在 X 射线管和样品之间使用一个滤光片,以在穿过阳极的特征 X 射线时,起到抑制连续辐射的目的。有时候,这个滤光片可以嵌入 X 射线管的窗口中加速电压的选择依据有两点:一是阳极材料,这是因为电子必须具备能够激发阳极的充分能量,其所需的电压高于阳极材料的吸收边;二是仪器冷却 X 射线管的能力。尽管电压低至吸收边带能的 1.5 倍时,阳极依然可以运作,但阳极受到吸收边带能 2-2.5 倍(大多数 X 射线管单位功率)的电压激发时,效率最高。与放射源一样,阳极发射的特征 X 射线能够激发样品中的一系列元素。

最初采用放射源做光源,但由于其不可控性可能对人体造成伤害,从本世纪开始就已经完全被 X 射线管所替代。X 射线管有侧窗、端窗两种类型,阳极靶材也有铯,银,金,钼等多种,通常手持式 XRF 设备采用高压一体化的微型 X 射线管。

6.3.2 高压电源

给 X 射线管提供电源供给,高压输出电压从 0 至 50kV/65kV,电流从 0 至 2mA,功率限制为 50W、65W 或 75W。

6.3.3 X 射线光学系统

可选用单色化光学晶体或金属滤光片。由于土壤重金属元素的特征 X 射线荧光能量范围跨度大从 5. keV 到 23. 2keV,且分析元素含量在 mg/kg 左右量级,所以通常 XRF 设备都会配备多个滤光片组合或者晶体组合来针对不同能量范围的元素。

土壤典型重金属元素的 X 射线荧光分析能量线

特征谱峰	谱峰能量值 (keV)							
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Hg	Pb
K α	5.41	7.48	8.05	8.64	10.54	23.2	—	—
K β	5.95	8.26	8.9	9.57	11.73	26.1	—	—
L α	—	—	—	—	—		9.99	10.55
L β	—	—	—	—	—		11.82	12.61

6.3.4 探测器

探测器已经从常规使用半导体硅针（Si-Pin）探测器发展至硅漂移 FAST SDD 型探测器。其采集信号能力从之前的每秒 6000 计数，提升至 50 万计数。同时探测器的分辨率从 175ev 提升至 125ev。信号采集能力的发展提升了设备的稳定性，并且优化了检出限，使得低浓度的检出有了可行性。分辨率的提升降低了元素谱线之间的干扰敏感度，使得软件解谱时更加容易。

由于半导体硅针探测器的性能较差，所以适用于高含量土壤重金属的检测分析，且抗干扰能力较差，本方法将配备该类型探测器的 XRF 设备定位于定性和半定量分析。

6.3.5 数字脉冲处理器

XRF 仪器数据处理单元中的关键部件为 MCA。MCA 接收来自探测器的脉冲，并按照振幅（能级）对其进行分选。MCA 统计每秒脉冲数，确定光谱中的峰高，其可表明目标待测物的浓度。MCA 中可以构建元素峰值的光谱。XRF 仪器中的 MCA 拥有 256 至 2048 条通道。

6.3.6 便携式重金属分析仪主要厂家及参数对比

目前土壤便携式重金属 XRF 分析仪品牌厂家有十多家，其中多色光激发 X 射线荧光光谱仪较为常见的有尼通、天瑞和奥林巴斯等，这些产品设计结构类似，使用多组滤光片进行滤波，其差别主要是在算法以及硬件配置上；尼通和奥林巴斯等进口品牌以使用 FP 基本参数法为主，天瑞等国产品牌以使用经验系数法为主；因此其核心参数-设备检出限上基本一致，在某些元素上各有优劣，设备准确性则跟算法相关。

XOS、苏州佳谱和北京安科慧生等产品是采用分光晶体的单色光激发技术，不使用滤光片滤波，是属于能量色散 X 射线荧光 EDXRF 中的分类，其单色光激发产品在检出限上要优于多色光激发产品。一些常见品牌厂家设备核心参数对比见下表。

项目	产品型号	赛默飞 Niton XL3t 960	天瑞 Explore r 9000	奥林巴斯 Vanta VCA	赛默飞 Niton XL5	安科慧生 PHECDA -ECO/PRO	马尔文帕纳 科 Epsilon1	苏州佳谱 E-max
产品	上市年份	2009	2014	2017	2018	2019	2019	2019

项目	产品型号	赛默飞 Niton XL3t 960	天瑞 Explore r 9000	奥林巴斯 Vanta VCA	赛默飞 Niton XL5	安科慧生 PHECDA -ECO/PRO	马尔文帕纳 科 Epsilon1	苏州佳谱 E-max
及制造商	国内销量	200	200	150	50	30-50	50	50
	市场售价(元)	35-50万	18-28万	35-40万	40-60万	45-55万	40-50万	45-55万
	国产/进口	进口	国产	进口	进口	国产	进口	国产
	X射线管类型	常规端窗 X 射线管	微型一体化 X 射线管	常规侧窗 X 射线管	常规端窗 X 射线管	端窗 X 射线 光管	超薄窗侧窗 X 射线管	常规侧窗 X 射线管
硬件	阳极靶材料	银	银	银	银	铯	银	钨
	功率 W	2	10	4	5	12	10	50
	最大电压 kV	50	45	50	50	70	50kV	50
	光源供应商	美国 MOXTEK	美国 MOXTE K	Newton	美国 MOXTEK	美国 MOXTEK	马尔文帕纳 科(荷)	浙江国产
	探测器及分辨率	25mm ² GOLDD+型 SDD @5.9keV 160ev FWHM	25mm ² SDD @5.9 keV 145ev FWHM	25mm ² SDD 135ev FWHM	25mm ² GOLDD+ 型 SDD, @5.9 keV 150ev FWHM	50mm ² Cube SDD @5.9keV 129evFWHM	10mm ² SDD @5.9keV 130eV FWMH (1500kcps)	25mm ² FAST SDD @5.9 keV 125ev FWHM
	探测器供应商	Amptek	Amptek	Moxtek	Amptek	Ketek	马尔文帕纳 科(荷)	Amptek
	滤光片(种类)或光学晶体	自动调节金属齿轮	Cu\Al\ Mo\Ti	8片	自动调节金属齿轮	高通量双曲面弯晶	六种滤光片 (银、铜、 钛、铝材质)	双曲面弯晶

项目	产品型号	赛默飞 Niton XL3t 960	天瑞 Explore r 9000	奥林巴斯 Vanta VCA	赛默飞 Niton XL5	安科慧生 PHECDA -ECO/PRO	马尔文帕纳 科 Epsilon1	苏州佳谱 E-max
硬件	工作重量 kg	1.5	1.9	1.7	1.3	8.6	24	10
	有效分析重量	从 S 到 U, 0.1-1 克	0.9-5 克	0.9-5 克	从 S 到 U, 0.1-1g	0.9-5 克	0.9-5 克	从 Cr 到 Cd, 0.9-5 克
	设备是否集成电池舱	是	否	是	是	外接微型 UPS 或内部集成锂电池,增加 1.5KG	否	是
	电池重量及规格	333g/7.65Ah /56Wh	350g/9.0Ah	14.4 V 锂离子 子电池	301g/6.8Ah /50Wh	外接 UPS 5.4Kg/100K mAh/500Wh 内部集成锂电池, 8.5Ah/120Wh	否	434g/6.8Ah/ 98Wh
	X 射线辐射及证书	<1.0 uSv/h, 辐射豁免证书	<0.5 uSv/h, 辐射豁免证书	<5 uSv/h	<1.0 uSv/h, 辐射豁免证书	<1.0 uSv/h, 辐射豁免证书	<0.1 uSv/h 极限使用条件辐射豁免证书	<1.0 uSv/h, 辐射豁免证书
	基本效应校正算法	基本参数法	基本参数法	基本参数法 +captain	基本参数法	基本参数法	其他	基本参数法
软件及校准	校准元素	Ag,As,Au,Ba,Ca,Cd,Co,Cr,Cs,Cu,Fe,Hg,K,Mn,Mo,Ni,Pb,Pd,Rb,S,Sb,Sc,Se,Sn,Sr,Te,Th,Ti,U,V,W,Zn,Zr	S,Cl,Ag,As,Ba,Ca,Cd,Ce,Cl,Co,Cr,Cu,Fe,Hg,In,K,La,Mn,Mo,Nb,Nd,Ni,Pb,Pd,Pr,Rb,Rh,S,Sb,Se,Si,Sn,Sr,Te,Tl,V,Y,Zn	P,S,Cl,K,Ca,Ti,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,Cu,Zn,As,Se,Rb,Sr,Y,Zr,Nb,Mo,Ag,Cd,Sn,Sb,Ba,La,Ce,Pr,Nd,Ta,W,Hg,Pb,Bi,Th,U,Tl	Ag, As, Au, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, Hg, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Pd, Rb, S, Sb, Sc, Se, Sn, Sr, Te, Th, Ti, U, V, W, Zn, Zr	分析元素范围 Mg-U 1. 重点校正土壤重金属关注元素 (Cr,V,Fe,Zn,Cu,Mn,Ni,Sn,Sb,Cd,Ba,Mo,Pb,) 2.其它元素可以通过 GSS 等标准样品进行校正	根据需求定制可选六个重金属典型,最多可以配置 40 个元素	Ag,As,Ba,Ca,Cd,Ce,Cl,Co,Cr,Cu,Fe,Hg,In,K,La,Mn,Mo,Nb,Nd,Ni,Pb,Pd,Pr,Rb,Rh,S,Sb,Se,Si,Sn,Sr,Te,Tl,V,Y,Zn,Zr

项目	产品型号	赛默飞 Niton XL3t 960	天瑞 Explore r 9000	奥林巴斯 Vanta VCA	赛默飞 Niton XL5	安科慧生 PHECDA -ECO/PRO	马尔文帕纳 科 Epsilon1	苏州佳谱 E-max
软件及校准			,Zr					
	全部元素测试条件个数	1	2	1	1	2	4	1
	校准标样清单	RCRA, NIST2709a, USGS SdAR-M2,SiO2	GSS1, GSS3, GSS5	NIST2702, NIST2709, NIST2710, NIST2711, NIST2781, GSS1-GSS27	RCRA, NIST2709a , USGS SdAR-M2, SiO2	部分 NIST 系列, 澳洲 CRM 系列, GSS 系列		NIST2710, NIST2711, NIST2586, NIST1944, GSS1, GSS3, GSS4, GSS5, GSS7, GSS29.
检出限	S 350mg/kg K 150mg/kg Ca 80mg/kg Ti 150mg/kg V 60mg/kg Cr 30mg/kg Mn 65mg/kg Co 90mg/kg Ni 30mg/kg Cu 15mg/kg Zn 12mg/kg As 7mg/kg Se 4mg/kg Mo 3mg/kg Cd 12mg/kg Sn 20mg/kg Sb 20mg/kg Ba 45mg/kg Hg 9mg/kg Pb 8mg/kg	ppm 级	S 40mg/kg K 15mg/kg Ca 30mg/kg Ti 20mg/kg V 10mg/kg Cr 20mg/kg Mn10mg/kg Co 3mg/kg Ni 4mg/kg Cu 3mg/kg Zn 2mg/kg As 1mg/kg Se 1mg/kg Mo 2mg/kg Cd 5mg/kg Sn 7mg/kg Sb 8mg/kg Ba 30mg/kg Hg 2mg/kg Pb 2mg/kg Tl 2mg/kg Cl 40mg/kg Fe 10mg/kg Rb 1mg/kg Sr 2mg/kg	S 112mg/kg K 19mg/kg Ca 8mg/kg Ti 8mg/kg V 3mg/kg Cr 4mg/kg Mn13mg/kg Ni Co 5mg/kg Ni 11mg/kg Cu 3mg/kg Zn 2mg/kg As 2mg/kg Se 1mg/kg Mo 1mg/kg Cd 2mg/kg Sn 4mg/kg Sb 4mg/kg Ba18mg/kg Hg 3mg/kg Pb 1mg/kg Zr 1mg/kg Sr 1mg/kg	S 800mg/kg K 260mg/kg Ca 80mg/kg Ti 30mg/kg V 25mg/kg Cr 9mg/kg Mn 7mg/kg Co 35mg/kg Ni 4mg/kg Cu 0.8mg/kg Zn 1mg/kg As 0.8mg/kg Se 0.8mg/kg Mo1.2mg/kg Cd0.05mg/kg Sn 0.1mg/kg Sb 0.2mg/kg Ba 0.2mg/kg Hg 0.8mg/kg Pb 0.8mg/kg Tl 0.8mg/kg	S 5 mg/kg Cl 25 mg/kg K 10 mg/kg Ca 15 mg/kg Ti 3.5 mg/kg V 30 mg/kg Cr 2.5 mg/kg Mn2.5mg/kg Co 20 mg/kg Ni 1 mg/kg Cu 1 mg/kg Zn 1 mg/kg As 1 mg/kg Se 1 mg/kg Br 0.8 mg/kg Mo0.8mg/kg Cd 0.8 mg/kg Sn 15 mg/kg Sb 15 mg/kg Ba 15 mg/kg Hg 0.8mg/kg Pb 0.5 mg/kg Tl 0.8 mg/kg	S 800mg/kg K 260mg/kg Ca 80mg/kg Ti 30mg/kg V 25mg/kg Cr 9mg/kg Mn 7mg/kg Co 35mg/kg Ni 4mg/kg Cu 0.8mg/kg Zn 1mg/kg As 0.8mg/kg Se 0.8mg/kg Mo1.2mg/kg Cd0.05mg/kg Sn 0.1mg/kg Sb 0.2mg/kg Ba 0.2mg/kg Hg 0.8mg/kg Pb 0.8mg/kg Tl 0.8mg/kg	
软								

项目	产品型号	赛默飞 Niton XL3t 960	天瑞 Explore r 9000	奥林巴斯 Vanta VCA	赛默飞 Niton XL5	安科慧生 PHECDA -ECO/PRO	马尔文帕纳 科 Epsilon1	苏州佳谱 E-max
件及校准				Y 2mg/kg Zr 2mg/kg Nb 1mg/kg Ag 4mg/kg W 4mg/kg Ta 13mg/kg Bi 5mg/kg Th 4mg/kg U 4mg/kg La 50mg/kg Ce110mg/kg Pr130mg/kg Nd300mg/kg	U 2mg/kg Rb 1mg/kg Th 1mg/kg Au 4mg/kg W 5mg/kg Sc 9mg/kg Cs 22mg/kg Te 8mg/kg Pd 2mg/kg			
元素检出限	测量时间	60s	600s	360s	60s	600s	600s	600s
	基体	背景土壤标样	背景土壤标样	背景土壤标样	背景土壤标样	背景土壤标样	背景土壤标样	背景土壤标样

6.4 仪器技术要求

6.4.1 一般要求

6.4.1.1 铭牌，铭牌上应标有名称、型号、生产单位、出厂编号、制造日期等信息。

6.4.1.2 仪器表面,应完好无损，无明显缺陷，各零、部件连接可靠，各操作键、按钮使用

灵活，定位准确。

6.4.1.3 仪器主机面板显示清晰，涂色牢固，字符、标识易于识别，无影响读数的缺陷。

6.4.1.4 仪器外壳或外罩应耐腐蚀、密封性能良好、防尘、防雨。

6.4.1.5 包装，完整且内容物（产品组成）齐全，应包含产品合格证和中文使用说明书；

6.4.1.6 使用说明书,内容清晰、完整,包括简介、适用范围、检测时间、检测原理、产品组成、试剂设备、注意事项、样品处理、操作环境、检测步骤、检出限或定量限、安全性说明等;

6.4.1.7 生产资质,生产者名称和地址应当是依法登记注册、能够承担产品安全质量责任的生产者的名称、地址、联系方式(电话、传真或邮箱地址)。进口产品应标示原产国国名或地区名称,以及在中国依法登记注册的代理商、进口商或经销商的名称、地址和联系方式,并提供合法进口证明文件;

6.4.1.8 便携性,便携式仪器质量应不超过10kg,手持式仪器质量应不超过3kg。

6.4.1.9 电池,内置电池,手持式可由用户更换,可供设备工作不少于4小时。

6.4.2 工作条件

6.4.2.1 环境温度: (-5~50) °C;

6.4.2.2 相对湿度: ≤85%;

6.4.2.3 大气压: (80~106) kPa;

6.4.2.4 供电电压: AC (220±22) V, (50±1) Hz。可使用 DC 24 V 电源。

注: 特殊环境条件下,仪器设备的配置应满足当地环境条件的使用要求。

6.4.3 安全要求

6.4.3.1 辐射当量

在测定过程中, X 射线辐射计量当量率小于 0.2uSv/h。

6.4.3.2 辐射屏蔽

仪器具有 X 射线辐射安全保护功能,在无样品空测、测试盖被打开时或手持检测未对准样品时自动关闭 X 射线管。

6.4.3.3 辐射提示

仪器在进行样品测试时,应有辐射警告指示灯闪烁。

6.4.4 功能要求

6.4.4.1 自动进行能量刻度校准

6.4.4.2 仪器应可以显示、存储、输出监测数据和报表

6.4.4.3 仪器集成土壤环境质量标准限值,检测元素超标时会有提示

6.4.4.4 仪器集成 GPS 定位功能

6.4.4.5 仪器集成 WiFi 或蓝牙的数据传输方式

6.4.4.6 仪器集成彩页显示屏，且在日光下可正常观看

6.4.4.7 仪器可设置系统时间和检测时间

6.5 性能指标

6.5.1 仪器检出限

参照 HJ/T 168 标准附录 A.1.1 中检出限测量方式计算。

6.5.2 校准曲线线性范围

覆盖土壤环境质量标准最大和最小限值要求，且线性相关系数（ r ）应不小于 0.95。

6.5.3 仪器精密度

计算 6 次平行土壤标准样品测试的相对标准偏差（RSD），结果符合 HJ/T 166 标准中表 13-1 土壤监测平行双样测定值的精密度和准确度允许误差范围；（高于三倍检出限）。

6.5.4 正确度

与有证标准物质的标定值或有多个化学分析结果的土壤质控样品含量相比，6 次测定平均值与定值的相对误差（RE）或加标回收率应符合 HJ/T 166 标准中表 13-1 要求；（高于三倍检出限）。

6.5.5 测试时间

测试时间 30-600 秒。

6.6 试剂和材料

6.6.1 烘箱：温度可控制在 (105 ± 5) °C。

6.6.2 尼龙筛：2mm（10目）、0.15mm（100目）。

6.6.3 非金属样品匙。

6.6.4 分析天平：精度 0.1g。

6.6.5 标准样品：GSS 系列土壤有证标准物质或标准样品。

6.6.6 样品杯：聚甲醛或聚乙烯材质。

6.6.7 塑料环：聚乙烯材质。

6.6.8 测试膜：XRF专用聚丙烯膜。

6.7 检测方法

6.7.1 检出限

检出限测试方法检测仪处于正常工作状态下，连续10次测量空白样品或合适重金属元素含量的样品，以10次检测信号标准差3倍对应的重金属元素含量为检出限（LOD）。其中，标准偏差以质量分数计，单位为毫克每千克（mg/kg），按式（1）计算；LOD均以质量分数计，单位为毫克每千克（mg/kg），分别按式（2）计算。

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \dots\dots\dots (1)$$

式中： s ——标准偏差，单位为毫克每千克（mg/kg）；

x_i ——单次测定值，单位为毫克每千克（mg/kg）；

\bar{x} ——测定平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）；

n ——测定次数， $n=10$ 。

$$LOD = 3s / b \dots\dots\dots (2)$$

式中： LOD ——元素定量限，单位为毫克每千克（mg/kg）；

s ——标准偏差，单位为毫克每千克（mg/kg）；

b ——工作曲线斜率。

6.7.2 精密度

检测仪处于正常工作状态下，对背景土壤样品连续测定6次，并用校准曲线计算测定值，计算6次样品测定值的RSD，单位为百分率（%），按式（3）计算。

$$RSD = \frac{1}{\bar{x}} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \times 100\% \dots\dots\dots (3)$$

式中： RSD ——相对标准偏差，单位为百分率（%）；

x_i ——单次测定值，单位为毫克每千克（mg/kg）；

\bar{x} ——测定平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）；

n ——测量次数， $n=6$ 。

6.7.3 正确度

检测仪处于正常工作状态下，对样品连续测定6次取平均值，并用校准曲线计算测定值，计算相对偏差（RE），单位为百分率（%），按式（4）计算。

$$RE = \frac{|\bar{x} - x_0|}{x_0} \times 100\% \dots\dots\dots (4)$$

式中： RE ——相对偏差，单位为百分率（%）；

\bar{x} ——测定平均值，单位为毫克每千克（mg/kg）；

x_0 ——标准物质的标定值，单位为毫克每千克（mg/kg）。

6.8 现场应用方法

6.8.1 筛选测定技术

6.8.1.1 确定样品条件

通过对污染场地事先的了解，大体确定污染场地的土壤类型、元素组成、水分以及土壤中可能存在的重金属潜在污染物等信息。

6.8.1.2 确认数据要求

根据污染调查的预算、时间、人力和目标等实际情况，确认检测的数据数量与精度需求，选择合适 XRF 测量模式。风险筛查可直接进行现场原位多点快速测量，污染范围与程度的初步判断可进行现场简易处理的半定量分析，污染范围与程度的精度判断则需样品标准化处理的定量分析模式。

6.8.2 实际测量

6.8.2.1 现场原位定性分析

1) 测量点的准备

从土壤表面清除任何较大或不具代表性的碎片，上述碎片包括岩石、鹅卵石、树叶、植被、树根和混凝土等。用样品匙压平土壤表面，尽可能确保土壤表面保持平整、顺滑，从而使仪器能够很好地接触土壤表面。为确保分析结果具有更好的准确性和重现性，可选择将土壤夯实，提高土壤的密度和紧实度。

注：当测试点位土壤或底泥经水饱和后，受仪器性能限制则不适用于原位分析，可选择取样分析。

2) 样品测量

按照制造商说明启动 XRF 光谱仪，将 X 射线荧光光谱仪对准准备好的测试点进行测量，读取目标元素组成和数值。由于现场 XRF 设备实际有效的检测样品体积很小，所以应尽可能在可能的污染区域取多点进行检测，判断有没有明显的重金属污染超标点位。

6.8.2.2 土壤现场半定量分析

1) 样品制备

选择有代表性的 10-50 克土壤样品，自然风干或加热 105 度（Hg 除外）使水分小于 10%，清除样品中的异物，手动研磨和混匀，之后过 2mm 筛，过筛后的样品再进行混匀，例如搅拌的方式。将预处理过的土壤样品装入一个样品杯/透明聚乙烯袋中，如果放入样品杯中并压实，如样品杯无法压实则可重复敲定直到土样均匀地填满样品杯测试薄膜的整个表面。如果使用塑料袋代替样品杯，则需要摇动或定型，以形成平整、光滑的表面。摇动袋子，将粉末转移到袋子底部。确保袋子中没有空隙，并将袋子折叠起来，紧紧地包裹住样品。土样厚度应不小于 5 mm。

2) 样品测量

将 X 射线荧光光谱仪固定在平整的地面上，并按照制造商的说明启动 XRF 光谱仪进行测量，读取目标元素组成和数值。每一个样品应测试不少于两个点，取平均值。

6.8.2.3 土壤现场定量分析

1) 样品制备

土壤按照 HJ/T 166、对样品进行自然风干或加热 105 度（Hg 除外）至恒重。手动研磨土壤直至 90% 样品通过 100 目筛，过筛后样品需进行混匀。监测混匀情况的一种方式是在向样品中添加少量钠荧光染料，样品可放在紫外线下检测，以评估样品中的荧光素钠分布情况。如果荧光染料在样品中呈均匀分布，则考虑均化作用已经完成；如果染料未呈均匀分布，则应继续混匀，直至样品彻底实现均化处理。在为该方法提供数据而进行的调查研究过程中发现，使用荧光染料进行均化过程所必需的时间为每个样品 3 至 5 分钟。之后将样品装入样品杯中，确保待测样品厚度不少于 10mm，重量不少于 2 克，压实并确认样品杯表面光滑平整，如样品杯无法压实则可重复敲定直到土样均匀地填满样品杯测试薄膜的整个表面。

2) 样品测量

将 X 射线荧光光谱仪固定在平整的地面上，并按照制造商的说明启动 XRF 光谱仪进行测量，读取目标元素组成和数值。每一个样品应测试不少于两个点，

取平均值。

如 X 射线荧光光谱仪采用经验系数法进行校准，且校准用土壤样品元素组成与现场土壤样品类型差异较大，则需用有梯度的不少于 5 个有化学分析结果的样品进行曲线校准来确保其定量分析的准确性。

注意配备 SDD 探测器且分辨率小于 130ev 的 XRF 设备按本方法进行定量分析，配备 Si-PIN 探测器的 XRF 设备只能按本方法进行定性和半定量分析。

6.9 质量保证和质量控制

6.9.1 工作曲线漂移校准确认

开始测量前，先用国家有证标准物质对测量仪器进行检测，如结果偏大时，则需按制造商要求方式进行曲线漂移校准。

6.9.2 仪器校准的有效性确认

按 8.2.1至8.2.4步骤对设备性能进行验证和确认，如设备无法满足要求，则联系其制造商进行更换或重新校准。

6.9.3 元素谱线干扰影响确认

部分元素的 X 射线荧光谱线很发生重合，例如砷(As)元素的 $K\alpha$ 峰直接与铅(Pb)元素的 $L\alpha$ 峰交叉重叠。参照附录表 1 土壤基体中八大重金属元素常见 XRF 光谱干扰情况汇总。当干扰元素的含量远高于被干扰元素时（通常含量高两个数量级以上），被干扰元素的检测不确定度（软件中通常有显示）会明显增加，这种情况下如需精准分析，则应采用化学方法进行测试确认。对于土壤中主量元素 Fe 的脉冲堆积干扰，可咨询制造商其适用范围，若超出其适用范围则应采用化学方法进行确认。

7 参考文献

[1] GB/T 1.1-2020 标准化工作导则 第 1 部分：标准化文件的结构和起草规则

[2] HJ 168-2020 环境监测 分析方法标准制修订技术导则

[3] HJ 565-2010 环境保护标准编制出版技术指南

- [4] Field portable Xray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment. US EPA Method 6200.
- [5] Determination of metals in ambient particulate matter using Xray fluorescence (XRF) spectroscopy. EPA/625/R-96/010a Compendium Method IO-3.3.
- [6] Inductive coupled plasma-atomic emission spectrometry. US EPA SW-846 Method 6010c.
- [7] Determination of metals and trace elements in water and wastes by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry. US EPA Method 200.7.
- [8] Soil quality-dissolution for the determination of total element content Part 1: Dissolution with hydrofluoric and perchloric acids. ISO 14869-1.
- [9] Characterization of waste and soil-Determination of elemental composition by Xray fluorescence. BS EN 15309: 2007.
- [10] V Orescanin, I.L Mikelic, L Mikelic, S Lulic. Applicability of MiniPal 4 compact EDXRF spectrometer for soil and sediment analysis. X-Ray Spectrom, 2008, 37: 508-511.
- [11] C Radulescu, C Stih, G Busuioc, I.V Popescu, A.I Gheboianu, V.Gh Cimpoca. Evaluation of essential elements and heavy metal levels in fruiting bodies of wild mushrooms and their substrate by EDXRF spectrometry and FAA spectrometry. Romanian Biotechnological Letters, 2010, 15, (4): 5444-5456.
- [12] D Gupta, J.M Chatterjee, R Ghosh, A.K Mitra, S Roy, M Sarkar. Radioisotopeinduced EDXRF investigation of elemental uptake in cauliflower grown at MSW-contaminated site. X-Ray Spectrom, 2010, 39: 364-371.
- [13] P.J Custodio, S Pessanha, C Pereira, M.L Carvalho, M.L Nunes. Comparative study of elemental content in farmed and wild life Sea Bass and Gilthead Bream from four different sites by FAAS and EDXRF. Food Chemistry, 2011, 124: 367-372. 45
- [14] A.D Wastowski, G.M.D Rosa, et al. Utilizando Espectrometria de Fluorescencia de Raios-X Por Energia Dispersive (EDXRF). Quim.Nova, 2010, 33(7): 1449-1452.
- [15] A.L Rudiger, C.C Silva, V.F Veiga. EDXRF Analysis of Amazonian Burseraceae Oleoresins. J. Braz. Chem.Soc, 2009, 20(6): 1077-1081.
- [16] V Singh, H.M Agrawal, G.C Joshi, M Sudershan, A.K Sinha. Elemental profile of agricultural soil by the EDXRF technique and use of the Principal Component Analysis (PCA) method to interpret the complex data. Applied Radiation and Isotopes, 2011, 69: 969-974.

- [17] F.M Adebisi, O.I Asubiojo. Assessment of element accumulation from bitumen deposit by vegetation using Energy Dispersive X-ray Fluorescence (EDXRF) spectroscopy technique. *Chemistry and Ecology*, 2008, 24(6): 423-435.
- [18] U Cevik, S Akbulut, Y Makarovska, R.V Grieken. Polarized-Beam High-Energy EDXRF in Geological Samples. *Spectroscopy Letters*, 2013, 46: 36-46.
- [19] J Obhodas, V Valkovic, L Matjacic, K Nad, D Sudac. Evaluation of elemental composition of sediments from the Adriatic Sea by using EDXRF technique. *Applied Radiation and Isotopes*, 2012, 70: 1392-1395.
- [20] T.R Rautray, B Behera, T Badapanda, V Vijayan, S Panigrahi. Trace element analysis of fly ash samples by EDXRF technique. *Indian J. Phys*, 2009,83(4):543-546.
- [21] L Fabio, Melquiades, et al. Thomaz Tracers Discrimination of Sediment Provenience in Rural Catchment through EDXRF. *AIP Conf. Proc*, 2011, 1351: 312-316.
- [22] M.S Meor Yusoff, M Masilana, et al. Development of a simultaneous elemental analysis for clay minerals using EDXRF. *Advance Materials Research*, 2011, 173: 35-39.
- [23] A Ene, A Pantelica, C Freitas, A Bosneaga. EDXRF and INAA Analysis of Soils in the Vicinity of a Metallurgical Plant. *Rom. Journ. Phys.*, 2011, 56(7-8): 993- 1000.
- [24] ZLL Yeung, RCW Kwok, Yu KN. Determination of multi-element profiles of street dust using energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF). *Applied Radiation and Isotopes*, 2003, 58(3): 339-346.
- [25] V Orescanin, L Mikelic, S Lulic, et al. Determination of Cr (III) and Cr (VI) in 46 industrial and environmental liquid samples by EDXRF method. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 527(2): 125-129.
- [26] ML Carcalho, T Magalhaes, M Becker, et al. Trace elements in human cancerous and healthy tissues: A comparative study by EDXRF, TXRF, synchrotron radiation and PIXE. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(9): 1004-1011.
- [27] R Cesareo, GE Gigante, P Canegallo, et al. Applications of non-cryogenic portable EDXRF systems in archaeometry. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 1996, 380(1): 440-445.

- [28] S.P Lundblad, P.R Mills, K Hon. Analysing Archaeological Basalt Using Nondestructive Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence (EDXRF): Effects of Postdeposition Chemical Weathering and Sample Size on Analytical Precision. *Archaeometry*, 2008, 50: 1-11.
- [29] M.L Carvalho, A.F Marques. Diagenesis evaluation in Middle Ages human bones using EDXRF. *X-Ray Spectrom*, 2008, 37: 32-36.
- [30] L Bonizzoni, S Caglio, A Galli, G Poldi. A non invasive method to detect stratigraphy, Thicknesses and pigment concentration of pictorial multilayers based on EDXRF and vis-RS: in situ applications. *Appl. Phys. A*, 2008, 92: 203-210.
- [31] L Bonizzoni, A Galli, G Poldi. In situ EDXRF analyses on Renaissance plaquettes and indoor bronzes patina problems and provenance clues. *X-Ray Spectrom*, 2008, 37: 388-394.
- [32] 滕彦国, 庾先国, 倪师军, 等. EDXRF 方法在土壤重金属污染评价中的应用. *核技术*, 2003, 26 (3) : 440-443.
- [33] 李强, 黄万燕, 王永刚, 等. 能量色散 X 射线荧光光谱法测量钢铁中的铅. *冶金分析*, 2012, 32 (7) : 41-44.
- [34] 李哲, 庾先国, 穆克亮, 等. 矿样中钛铁 EDXRF 分析基体效应和神经网络校正研究. *核技术*, 2009, 32 (1) : 35-40.
- [35] 林木松, 张宏亮, 钟丁平, 等. EDXRF 法快速测定煤灰中各中元素的含量. *电 47 站系统工程*, 2007, 23 (3) : 53-54.
- [36] 钱原铭. X 射线荧光光谱定量分析土壤中重金属方法研究. 吉林大学, 2012.
- [37] 张新, 邹苗章. 能量色散 X 射线荧光光谱法测定聚合物中的锆, 铅, 汞, 镉. 澳. 2007.
- [38] 邱淼淼. 电子级钛酸钡中主微量元素含量的能量色散 X 荧光法同时测定研究. 江南大学, 2011.
- [39] 范爽, 郭超, 张百慧, 等. 基于实验室间协作实验评估土壤中重金属能量色散 X 射线荧光光谱法分析方法性能. *冶金分析*, 2020, 40 (8) : 8-21.
- [40] 吉昂, 李国会, 张华. 高能偏正能量色散 X 射线荧光光谱应用现状和进展. *岩矿测试*, 2008, 27 (6) : 451-462.
- [41] 王祎亚, 邓赛文, 王毅民, 等. X 射线荧光光谱在痕量和超轻元素分析中的应用评价. *冶金分析*, 2020, 40 (10) : 12-31.
- [42] 吉昂. X 射线荧光光谱三十年. *岩矿测试*, 2012, 31 (3) : 383-398.

- [43] 郭超, 张百慧, 范爽, 等. 用 Horwitz 经验模型评估环境监测分析方法标准再现性标准偏差数据合理性. 冶金分析, 2021, 41 (6) : 27-34.
- [44] 殷惠民, 杜祯宇, 李玉武, 等. 能量色散 X 射线荧光光谱和简化的基体效应校正模型测定土壤、沉积物中重金属元素. 冶金分析, 2018, 38 (4) : 1-10.
- [45] 韩伟丹, 杜祯宇, 任立军, 等. 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱测定土壤样品中镉等元素方法性能评估. 冶金分析, 2021, 41 (8) : 22-33.

附 录

1 方法检出限和测定下限测试数据

按照《环境监测分析方标准制订技术导则》（HJ 168-2020）中 A.1.1 b) 检出限及 A.2 测定下限的方法规定和 7.3.2 试样制备方法，选择 GSS-17 作为检出限测试样品分别平行测定 7 次，根据 7 次测定的标准偏差 S 计算方法检出限，并以 3 倍的检出限作为方法的测定下限。

表 1 便携式单色激发 XRF 测定元素分析方法检出限和测定下限测试数据表

元素	Cd	As	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
1	0.096	6.64	17.74	25.55	12.61	10.21	29.46
2	0.055	6.42	17.57	26.03	12.46	9.14	29.70
3	0.050	6.53	17.22	25.90	12.92	9.59	29.32
4	0.038	6.33	17.43	24.22	12.83	9.18	29.72
5	0.064	6.24	17.55	25.95	12.33	9.04	29.09
6	0.078	6.36	17.64	27.60	13.33	9.25	29.80
7	0.047	6.18	17.07	25.15	12.69	10.22	29.78
平均值 \bar{X} (mg/kg)	0.061	6.384	17.46	25.77	12.74	9.52	29.55
标准偏差 S (mg/kg)	0.019	0.148	0.22	0.95	0.30	0.47	0.25
相对标准偏差 RSD(%)	30.571	2.324	1.27	3.69	2.39	4.94	0.85
t 值	3.140	3.140	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
方法检出限 (mg/kg)	0.059	0.466	0.69	2.98	0.96	1.48	0.79
测定下限 (mg/kg)	0.176	1.398	2.08	8.95	2.87	4.43	2.38
标准中的限值 (mg/kg)	0.300	20	150	60	50	70	200

表 2 手持式多色激发 XRF 测定元素分析方法检出限和测定下限测试数据表

元素	Cd	As	Pb	Cr	Cu	Ni	Zn
1	5.557	14.52	20.95	48.49	17.72	17.88	43.29
2	4.039	14.15	20.88	45.26	15.02	18.69	41.67
3	4.168	13.92	20.79	46.44	13.73	15.94	41.87
4	5.256	13.18	20.06	46.39	18.14	20.57	42.41
5	4.028	12.88	20.59	45.60	14.16	19.90	44.25
6	4.838	12.84	20.65	48.16	15.34	20.79	45.37
7	3.881	13.92	20.10	48.36	16.09	19.58	42.30
平均值 \bar{X} (mg/kg)	4.538	13.629	20.57	46.96	15.74	19.05	43.02
标准偏差 S (mg/kg)	0.624	0.612	0.33	1.26	1.56	1.58	1.26
相对标准偏差 $RSD(\%)$	13.743	4.491	1.62	2.68	9.91	8.31	2.93
t 值	3.140	3.140	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14
方法检出限 (mg/kg)	1.958	1.922	1.04	3.95	4.90	4.97	3.96
测定下限 (mg/kg)	5.875	5.766	3.13	11.85	14.69	14.91	11.89
标准中的限值 (mg/kg)	0.300	20	150	60	50	70	200

2 方法精密度测试数据

实验室对含 7 种元素的 3 种土壤实际样品进行 6 次重复测定。

2.1 便携式单色激发 XRF 测定元素分析方法精密度测试数据表

表 2-1 精密度测试数据表-As

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	18.4	15.2	3.8
2	18.2	15.2	3.9
3	18.3	15.2	3.5
4	18.5	14.6	3.6
5	18.0	15.2	3.8
6	18.7	14.8	3.4
平均值 \bar{X} (mg/kg)	18.4	15.0	3.7
标准偏差 S (mg/kg)	0.2	0.2	0.2
相对标准偏差 $RSD(\%)$	1.2	1.6	4.9

表 2-2 精密度测试数据表-Cr

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	59.5	54.0	43.6
2	61.5	57.5	42.3
3	64.2	51.7	44.2
4	59.6	56.2	42.4
5	62.0	58.5	42.6

6	60.7	58.8	40.9
平均值 \bar{X} (mg/kg)	61.3	56.1	42.7
标准偏差 S (mg/kg)	1.6	2.5	1.0
相对标准偏差 RSD (%)	2.6	4.5	2.4

表 2-3 精密度测试数据表-Cu

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	19.7	28.2	17.8
2	19.3	29.1	18.1
3	19.9	27.8	17.6
4	20.4	28.0	17.7
5	22.1	27.5	16.7
6	20.2	29.2	18.3
平均值 \bar{X} (mg/kg)	20.2	28.3	17.7
标准偏差 S (mg/kg)	0.9	0.6	0.5
相对标准偏差 RSD (%)	4.4	2.3	2.9

表 2-4 精密度测试数据表-Ni

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	20.1	16.2	20.0
2	18.3	18.1	17.7
3	19.8	16.0	19.6
4	19.7	17.0	19.5
5	22.3	18.4	18.4
6	19.1	16.9	19.6
平均值 \bar{X} (mg/kg)	19.9	17.1	19.2
标准偏差 S (mg/kg)	1.2	0.9	0.8
相对标准偏差 RSD (%)	6.2	5.2	4.2

表 2-5 精密度测试数据表-Pb

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	34.5	32.6	25.8
2	33.5	32.9	27.0
3	34.7	34.6	27.3
4	33.5	33.2	26.0
5	34.4	32.9	27.2
6	33.6	34.9	28.2
平均值 \bar{X} (mg/kg)	34.0	33.5	26.9
标准偏差 S (mg/kg)	0.5	0.9	0.8
相对标准偏差 RSD (%)	1.5	2.7	3.0

表 2-6 精密度测试数据表-Zn

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	61.1	73.5	55.2
2	63.9	76.0	58.5
3	64.5	77.1	60.0
4	65.1	77.5	59.2

5	64.5	77.3	59.6
6	60.0	73.3	55.3
平均值 \bar{X} (mg/kg)	63.2	75.8	58.0
标准偏差 S (mg/kg)	1.9	1.8	2.0
相对标准偏差 RSD (%)	3.0	2.3	3.4

表 2-7 精密度测试数据表-Cd

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	1.69	2.44	3.67
2	1.56	2.86	3.41
3	1.47	3.31	3.63
4	1.10	2.85	2.87
5	0.96	2.71	3.62
6	1.20	3.25	3.08
平均值 \bar{X} (mg/kg)	1.33	2.90	3.38
标准偏差 S (mg/kg)	0.26	0.30	0.30
相对标准偏差 RSD (%)	19.57	10.35	9.02

2.2 手持式多色激发 XRF 测定元素分析方法精密度测试数据表

表 2-8 精密度测试数据表-As

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	18.10	15.44	4.20
2	17.34	14.14	3.25
3	18.40	15.25	3.23
4	17.28	13.66	2.56
5	17.57	15.10	4.24
6	18.80	14.96	3.87
平均值 \bar{X} (mg/kg)	17.92	14.76	3.56
标准偏差 S (mg/kg)	0.56	0.64	0.60
相对标准偏差 RSD (%)	3.15	4.34	16.94

表 2-9 精密度测试数据表-Cr

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	60.5	55.9	45.0
2	59.5	55.7	40.9
3	65.7	53.6	45.8
4	58.1	55.1	40.9
5	63.8	59.9	44.3
6	59.5	57.6	39.5
平均值 \bar{X} (mg/kg)	61.2	56.3	42.7
标准偏差 S (mg/kg)	2.7	2.0	2.4
相对标准偏差 RSD (%)	4.3	3.5	5.6

表 2-10 精密度测试数据表-Cu

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	21.3	29.7	19.0
2	18.3	28.3	17.5
3	21.2	29.4	18.8
4	19.5	27.8	17.6
5	23.2	29.2	18.1
6	20.1	29.0	17.9
平均值 \bar{X} (mg/kg)	20.6	28.9	18.2
标准偏差 S (mg/kg)	1.6	0.7	0.6
相对标准偏差 RSD (%)	7.5	2.3	3.1

表 2-11 精密度测试数据表-Ni

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	22.6	18.0	22.0
2	16.3	16.3	16.3
3	21.8	18.0	21.8
4	17.9	15.4	17.6
5	24.7	20.0	19.9
6	17.2	15.6	17.8
平均值 \bar{X} (mg/kg)	20.1	17.2	19.3
标准偏差 S (mg/kg)	3.1	1.6	2.2

相对标准偏差 RSD (%)	15.5	9.3	11.2
------------------	------	-----	------

表 2-12 精密度测试数据表-Pb

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	36.2	34.6	27.6
2	31.8	31.8	25.5
3	36.1	35.8	29.2
4	31.9	31.8	24.5
5	35.8	34.6	28.5
6	32.6	33.4	26.5
平均值 \bar{X} (mg/kg)	34.1	33.7	27.0
标准偏差 S (mg/kg)	2.0	1.5	1.6
相对标准偏差 RSD (%)	5.9	4.4	6.1

表 2-13 精密度测试数据表-Zn

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	63.2	75.7	57.8
2	61.9	73.8	55.5
3	66.9	80.1	62.3
4	62.3	75.0	56.6
5	66.8	79.6	61.9
6	57.4	70.5	52.5
平均值 \bar{X} (mg/kg)	63.1	75.8	57.8
标准偏差 S (mg/kg)	3.2	3.3	3.4
相对标准偏差 RSD (%)	5.1	4.4	6.0

表 2-14 精密度测试数据表-Cd

	土壤样品 1#	土壤样品 2#	土壤样品 3#
1	2.2	3.3	5.2
2	0.6	2.3	2.6
3	2.4	4.5	5.0
4	0.3	1.4	2.0
5	2.3	4.0	5.0
6	1.4	2.5	2.2
平均值 \bar{X} (mg/kg)	1.5	3.0	3.6
标准偏差 S (mg/kg)	0.9	1.1	1.4
相对标准偏差 RSD (%)	55.9	35.1	38.4

3 方法正确度测试数据

对含 8 种元素的 3 种土壤国家有证标准物质进行 6 次重复测定。

3.1 便携式单色激发 XRF 测定元素分析方法正确度测试数据表

表 3-1 正确度测试数据表-As

	GSS17	GSS20	GSS28

1	5.9	8.6	30.0
2	5.8	8.6	29.5
3	5.7	8.7	29.7
4	5.9	8.7	29.6
5	5.8	8.8	29.7
6	5.7	8.9	29.4
平均值(mg/kg)	5.8	8.7	29.6
有证标准物质/标准样品含量 μ (mg/kg)	6.2	8.7	28.5
相对误差 RE (%)	6.2	-0.1	-4.0

表 3-2 正确度测试数据表-Cr

	GSS17	GSS20	GSS28
1	64.40	42.66	79.15
2	65.20	43.92	84.44
3	65.20	42.57	89.59
4	67.60	43.68	81.33
5	68.40	42.08	82.28
6	69.00	43.22	86.86
平均值(mg/kg)	66.63	43.02	80.87
有证标准物质/标准样品含量 μ (mg/kg)	25.00	43.00	94.00
相对误差 RE (%)	2.51	-0.05	13.97

表 3-3 正确度测试数据表-Cu

	GSS17	GSS20	GSS28
1	15.50	29.27	34.959
2	14.84	29.34	36.1094
3	15.05	29.71	36.3685
4	15.61	29.68	34.8808
5	14.80	29.28	35.6396
6	15.15	29.87	36.2418
平均值(mg/kg)	15.2	29.5	35.7
有证标准物质/标准样品含量 μ (mg/kg)	12.6	28.0	38.0
相对误差 RE (%)	-20.3	-5.4	6.1

表 3-4 正确度测试数据表-Ni

	GSS17	GSS20	GSS28
1	8.98	22.33	42.4026
2	7.70	22.74	41.854
3	8.50	23.02	42.4471
4	7.38	23.10	42.1756
5	7.86	23.00	42.3581
6	7.63	23.18	42.473

平均值(mg/kg)	8.0	22.9	37.1
有证标准物质/标准样品含量 μ (mg/kg)	9.6	20.0	43.0
相对误差 RE (%)	16.6	-14.5	13.7

表 3-5 正确度测试数据表-Pb

	GSS17	GSS20	GSS28
1	19.2	11.9	65.4
2	19.5	12.0	65.3
3	19.6	11.7	65.4
4	19.5	11.8	65.4
5	19.5	12.1	65.6
6	19.3	11.8	65.5
平均值(mg/kg)	18.9	11.9	65.4
有证标准物质/标准样品含量 μ (mg/kg)	17.4	13.4	61.0
相对误差 RE (%)	-8.3	11.3	-0.7

表 3-6 正确度测试数据表-Zn

	GSS17	GSS20	GSS28
1	34.5	61.1	129.1
2	34.4	60.9	129.0
3	34.4	60.9	129.3
4	34.2	61.3	128.9
5	34.4	61.3	129.0
6	34.3	60.7	128.6
平均值(mg/kg)	34.4	61.0	129.0
有证标准物质/标准样品含量 μ (mg/kg)	29.0	61.0	134.0
相对误差 RE (%)	-18.6	-0.1	3.8

表 3-7 正确度测试数据表-Cd

	GSS17	GSS20	GSS28
1	0.05	0.12	0.52
2	0.04	0.14	0.55
3	0.09	0.14	0.53
4	0.07	0.14	0.53
5	0.05	0.13	0.56
6	0.04	0.13	0.53
平均值(mg/kg)	0.055	0.13	0.54
有证标准物质/标准样品含量 μ (mg/kg)	0.1	0.108	0.5
相对误差 RE (%)	4.9	-23.1	-3.3

3.2 手持式多色激发 XRF 测定元素分析方法正确度测试数据表

表 3-8 正确度测试数据表-As

	GSS1	GSS20	GSS28
1	33.3	9.2	29.3
2	36.6	10.0	30.7
3	33.2	9.4	28.9
4	33.9	9.7	28.9
5	30.9	9.9	27.3
6	34.3	9.2	30.7
平均值(mg/kg)	33.7	9.6	29.3
有证标准物质/标准 样品含量 μ (mg/kg)	34.0	8.7	28.5
相对误差 RE (%)	0.9	-9.8	-2.8

表 3-9 正确度测试数据表-Cr

	GSS1	GSS20	GSS28
1	62.7	43.7	98.5
2	61.4	42.7	100.6
3	60.4	40.5	99.1
4	58.5	41.8	96.4
5	60.7	40.9	100.1
6	60.0	41.3	98.5
平均值(mg/kg)	59.3	41.8	98.8
有证标准物质/标准 样品含量 μ (mg/kg)	62.0	43.0	94.0
相对误差 RE (%)	4.4	2.7	-5.2

表 3-10 正确度测试数据表-Cu

	GSS1	GSS20	GSS28
1	24.7	26.7	38.7
2	20.2	26.2	43.4
3	20.8	28.0	42.7
4	20.1	28.9	38.8
5	23.3	26.2	41.9
6	25.7	27.2	39.4
平均值(mg/kg)	22.5	28.3	40.3
有证标准物质/标准 样品含量 μ (mg/kg)	21.0	28.0	38.0
相对误差 RE (%)	-6.9	-0.9	-5.9

表 3-11 正确度测试数据表-Ni

	GSS1	GSS20	GSS28
1	21.8	18.5	46.2
2	20.2	19.6	47.3

3	23.2	18.9	44.7
4	25.3	18.1	42.5
5	21.5	19.4	48.0
6	25.3	19.6	46.6
平均值(mg/kg)	22.9	19.0	45.9
有证标准物质/标准样品含量 μ (mg/kg)	20.4	20.0	43.0
相对误差 RE (%)	-12.1	5.0	-6.7

表 3-12 正确度测试数据表-Pb

	GSS1	GSS20	GSS28
1	107.6	11.7	62.7
2	99.9	13.4	61.3
3	102.4	11.1	66.0
4	102.5	11.8	62.4
5	104.6	11.3	64.9
6	97.9	12.9	61.2
平均值(mg/kg)	102.5	12.0	63.1
有证标准物质/标准样品含量 μ (mg/kg)	98.0	13.4	61.0
相对误差 RE (%)	-4.6	10.3	-3.4

表 3-13 正确度测试数据表-Zn

	GSS1	GSS20	GSS28
1	692.2	70.2	137.3
2	734.3	71.0	138.5
3	714.2	72.5	132.4
4	694.4	69.7	129.2
5	703.9	70.9	141.1
6	732.5	71.5	134.3
平均值(mg/kg)	711.9	71.0	135.4
有证标准物质/标准样品含量 μ (mg/kg)	680.0	61.0	134.0
相对误差 RE (%)	-4.7	-16.3	-1.1

表 3-14 正确度测试数据表-Cd

	GSS1	GSS20	GSS28
1	4.7	ND	ND
2	4.9	ND	ND
3	4.9	ND	ND
4	5.0	ND	ND
5	4.9	ND	ND
6	4.9	ND	ND
平均值(mg/kg)	4.9	-	-
有证标准物质/标准样品	4.3	0.1	0.5

含量 μ (mg/kg)			
相对误差 RE (%)	-13.2	-	-