

中华人民共和国农业行业标准

NY/T 4435—2023

土壤中铜、锌、铅、铬和砷含量的测定
能量色散X射线荧光光谱法

Determination of Cu, Zn, Pb, Cr and As in soil—
Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF)

2023-12-22 发布

中华人民共和国农业农村部 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 试剂和材料	1
5 仪器和设备	2
6 样品采集和制备	2
7 分析步骤	2
8 结果表示	2
9 准确度	2
10 质量保证和质量控制	3
11 干扰消除	3
附录 A(资料性) 仪器测量参考条件	4
附录 B(资料性) 测定元素校准曲线建议范围	5
附录 C(规范性) 测定元素特征谱线、方法检出限和测定下限	6
附录 D(资料性) 基体效应校正和谱线重叠干扰情况	7

前 言

本文件按照 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》和 GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》的规定起草。

本文件由农业农村部科技教育司提出并归口。

本文件起草单位：北京市农林科学院、农业农村部环境保护科研监测所、农业农村部农业生态与资源保护总站、三峡大学、江苏天瑞仪器股份有限公司、中国农业科学院农业质量标准与检测技术研究所。

本文件主要起草人：陆安祥、李芳、秦向阳、安毅、郑顺安、任东、倪润祥、毛雪飞、吴敏、李强、张辉、裴立军、刘永清。



土壤中铜、锌、铅、铬和砷含量的测定

能量色散 X 射线荧光光谱法

1 范围

本文件规定了测定土壤中铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)、铬(Cr)和砷(As)5种重金属元素的能量色散 X 射线荧光光谱法。

本文件适用于对土壤样品中铜(Cu)、锌(Zn)、铅(Pb)、铬(Cr)和砷(As)含量的快速定量分析。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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。

HJ/T 166 土壤环境监测技术规范

NY/T 395 农田土壤环境质量监测技术规范

3 方法原理

3.1 原理

X 射线管产生的初级 X 射线照射到土壤表面,被测元素受激发释放出特征 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出元素特征 X 射线光谱线,根据各元素特征光谱线的强度来测定各元素的量。

3.2 元素含量获取

采用全谱图拟合或特定峰面积积分的方式获取待测元素的特征 X 射线荧光强度,强度经校正后与元素含量成正比。通过测量特征 X 射线强度来定量分析试样中各元素的含量。

3.3 结果计算

土壤样品中待测元素的质量分数(mg/kg),按照公式(1)计算。

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

式中:

ω_i ——待测元素 i 质量分数的数值,单位为毫克每千克(mg/kg);

m ——校准曲线的斜率;

I_i ——待测元素 i 的 X 射线荧光强度,单位为千计数每秒(kc/s);

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,单位为千计数每秒(kc/s);

b ——校准曲线的截距。

4 试剂和材料

4.1 土壤样品标准物质:证书上含铜、锌、铅、铬和砷 5 种元素的市售土壤样品标准物质。

4.2 硼酸(H_3BO_3):分析纯。

4.3 高密度低压聚乙烯粉:分析纯。

4.4 能量色散 X 射线荧光光谱专用聚丙烯膜。

5 仪器和设备

- 5.1 粉末压片机:最大压力 40 t。
- 5.2 能量色散 X 射线荧光光谱仪。
- 5.3 分析天平:精度 0.1 mg。
- 5.4 土壤筛:非金属制品,孔径为 0.075 mm(200 目)。
- 5.5 玛瑙研钵。
- 5.6 塑料样品杯。

6 样品采集和制备

土壤样品的采集、保存和风干或烘干按照 HJ/T 166 或 NY/T 395 的相关规定进行操作,样品研磨后过 0.075 mm 孔径筛,存放于塑料样品瓶中并置于盛有硅胶的干燥器中避光保存,备用。

7 分析步骤

7.1 样品的压片

称取一定量的过筛样品(6)置于压片机上,压片条件:压力:30 t,停留时间:30 s,压片厚度: ≥ 7 mm。

当采用塑料样品杯(5.6)辅助压片时,可用硼酸(4.2)或高密度低压聚乙烯粉(4.3)垫底。但是,需注意保持压片后土壤样品的厚度 ≥ 7 mm。

7.2 仪器测定

7.2.1 仪器条件

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。需要优化的主要测量参数:特征谱线及测量时间、滤光片型号、X 光管电压及电流、干扰元素及其干扰系数的测定等。仪器测量参考条件见附录 A。

7.2.2 校准曲线的绘制

按照与样品的压片(7.1)相同操作步骤,将至少 20 个不同质量分数的土壤样品标准物质(4.1)压制成片,5 种元素的质量分数范围见附录 B。然后,根据(7.2.1)所设定的条件,依次上机测定分析,以 X 射线荧光强度(kc/s)为纵坐标,以各元素的质量分数(mg/kg)为横坐标进行回归分析,建立校准曲线。

当样品基体明显与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,应重新绘制校准曲线或者使用其他标准方法进行测定。

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,方法检出限及测定下限应符合附录 C 的规定。

7.2.3 样品测量

试样在检测前充分混匀。按照与土壤样品标准物质相同的条件(7.2.2)测量样品压片,记录 X 射线荧光强度,根据样品中目标元素的强度和校准曲线的斜率计算目标元素含量。

8 结果表示

记录仪器检测元素强度值,读取仪器测定结果。

各元素测定结果单位为 mg/kg。测定结果保留 3 位有效数字,小数点后保留 1 位。

9 准确度

9.1 精密度

分别对国家有证标准土壤样品和实际样品进行分析测定,实验室内相对标准偏差为 0.2%~15.9%。

9.2 正确度

分别对国家有证标准样品和实际样品进行分析测定,对有证标准样品分析的相对误差为 0.0%~

22.5%。

10 质量保证和质量控制

10.1 每次开机测试样品之前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性质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校准曲线。

10.2 建立分析方法时的校准曲线可长期使用。每批样品测定前应至少测定一个与待测样品基体相同或接近的土壤样品标准物质或者实验室内控样品进行分析确认,其准确度应满足表 1 的要求;否则,应重新建立校准曲线。

表 1 质控样品中各元素实验室内测试准确度要求

含量范围	准确度
	$\Delta \lg C_{REF} = \lg C_i - \lg C_r $
测定下限 3 倍以内(含 3 倍)	≤ 0.12
测定下限 3 倍以外	≤ 0.10

注: C_i 是每个验证样品的测量值, C_r 为验证样品的参考值。

10.3 每批样品应该进行平行样测定,平行样测定结果相对偏差应满足表 2 的要求。

表 2 各元素平行样测定精密度要求

含量范围	最大允许相对偏差
$> 100 \text{ mg/kg}$	$\pm 5\%$
$\leq 100 \text{ mg/kg}$ 且 ≥ 3 倍测定下限	$\pm 10\%$
< 3 倍测定下限	$\pm 20\%$

11 干扰消除

11.1 元素含量较低且无干扰时,选择特定谱峰净面积获取强度。存在干扰时,采用全谱图拟合方法对重叠谱峰进行解析,扣除干扰峰影响,得到目标元素特征谱峰强度。谱线重叠干扰情况见附录 D。

11.2 基体效应是指样品的化学组成和物理、化学状态的变化对待测元素的特征 X 荧光强度所造成的影响,包括元素间吸收增强效应和物理、化学效应,可通过基本参数法、影响系数法或两者相结合的方法(即经验系数法)消除。基体效应校正元素见附录 D。

附 录 A
(资料性)
仪器测量参考条件

表 A.1 给出了本文件测定的 5 种元素的仪器测量参考条件。

表 A.1 仪器测量参考条件

序号	元素	X 光管电压及电流		滤光片	介质	探测器	分析时间, s
		kV	μ A				
1	Cu	15~50	100~500	Al, Ti, Ag, Mo	空气	Si-Pin/SDD	100~300
2	Zn	15~50	100~500	Al, Ti, Ag, Mo	空气	Si-Pin/SDD	100~300
3	Pb	15~50	100~500	Al, Ti, Ag, Mo	空气	Si-Pin/SDD	100~300
4	Cr	15~50	100~500	Al, Ti, Ag, Mo	空气	Si-Pin/SDD	100~300
5	As	15~50	100~500	Al, Ti, Ag, Mo	空气	Si-Pin/SDD	100~300

附 录 B

(资料性)

测定元素校准曲线建议范围

表 B.1 给出了本文件测定的 5 种元素的校准曲线建议范围。

表 B.1 测定元素校准曲线建议范围

序号	元素	质量分数范围,mg/kg
1	Cu	2.8~390
2	Zn	22.0~680
3	Pb	13.4~552
4	Cr	25.0~410
5	As	2.9~1 960

附 录 C

(规范性)

测定元素特征谱线、方法检出限和测定下限

表 C.1 给出了本文件测定的 5 种元素的测定元素特征谱线、方法检出限和测定下限。

表 C.1 测定元素特征谱线、方法检出限和测定下限

序号	元素	分析谱线	土壤, mg/kg	
			检出限	测定下限
1	Cu	K_{α}	3.4	13.5
2	Zn	K_{α}	3.1	12.4
3	Pb	$L_{\beta 1}$	1.6	6.3
4	Cr	K_{α}	2.6	10.5
5	As	K_{α} 或 K_{β}	2.2	9.0

附录 D

(资料性)

基体效应校正和谱线重叠干扰情况

表 D.1 给出了本文件测定的 5 种元素的基体效应、谱线重叠情况的参考,不同分析谱线干扰情况不同。

表 D.1 基体效应校正和谱线重叠干扰情况

序号	元素	分析谱线	参与基体校正元素	谱线重叠干扰线	谱线重叠干扰校正元素线
1	Cu	K_{α}	Fe、Ca	Sr、Zr	Sr、Zr、Ni
2	Zn	K_{α}	Fe、Ca	Zr	—
3	Pb	L_{β}	Fe、Ca、Ti	Sn、Nb	—
4	Cr	K_{α}	Si、Fe、Ca	V、Ni	V
5	As	K_{α}	Fe、Ca	PbL_{α}	PbL_{β}