



样品粒径、制样方法对波长色散 X 射线荧光光谱法测定土壤样品中 19 种元素的影响

耿梅梅, 张丽萍, 王久荣, 李春勇

(中国科学院亚热带农业生态研究所, 湖南 长沙 410125)

摘要: 利用波长色散 X 射线荧光光谱仪建立了压片、熔融土壤样品中 As、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、P、Pb、S、Ti、V、Zn、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、K₂O、MgO、Na₂O、SiO₂ 19 种元素的分析方法。探讨了样品粒径、制样方法对 19 种元素检测的影响。方法精密性结果表明, 样品中 As、Co 元素含量在 10 mg/kg 以上时, 0.149 mm (100 目) 样品压片、0.075 mm (200 目) 样品压片及样品熔融制样的 19 种元素的相对标准偏差 (RSD) 值均小于 10%, As、Co 含量在 10 mg/kg 以下时, 200 目压片制样的 19 种元素 RSD 值小于 10%。准确度结果表明, 压片制样的标准物质含量在 5 mg/kg 以上的 As、Co、Cu 及其他 16 种元素准确度符合要求; 熔融制样的标准物质中高含量的 As、Co、Cu、Pb 元素及其他 15 种元素准确度符合要求。不同粒径实验结果显示, 元素含量在 10 mg/kg 以上时, 100 目、200 目压片制样 19 种元素的 RSD 值小于 10%。不同制样方法的实验结果表明, 熔融制样不适用于低含量的 As、Co、Cu、Pb 元素分析, Cr、P、S、Mn、Ni、V、Zn、Ti、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、K₂O、MgO、Na₂O、SiO₂ 熔融制样与压片制样 RSD 值小于 10%。压片制样方法操作更简单, 成本更低, 更适用于大批量土壤样品中 As、Co、Cr、Cu、Pb、P、S、Mn、Ni、V、Zn、Ti、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、K₂O、MgO、Na₂O、SiO₂ 19 种元素的分析; 对于 As、Co 元素含量在 10 mg/kg 以上的样品, 利用 100 目、200 目样品压片制样均可获得准确、可靠的结果, 对于 As、Co 含量在 10 mg/kg 以下的样品, 建议使用 200 目样品压片制样。

关键词: 波长色散 X 射线荧光光谱; 粉末压片; 熔融制样; 土壤; 粒径

目前, 土壤元素检测方法主要有火焰原子吸收光谱法 (AAS)、原子荧光光谱法 (AFS)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS)、波长色散 X 射线荧光光谱法 (XRF) 等^[1-5]。AAS、AFS、ICP-OES、ICP-MS 均需采用湿法消解, 需要将准确称量的土壤样品放入消解仪中加硝酸、高氯酸、硫酸等强酸消解, 大量化学试剂的使用污染环境, 同时受土壤样品中各元素线性范围差异的限制, 高含量样品须稀释才能测定, 过程繁琐, 导致误差增加, 且不同的消解方法对检测结果的准确度也有显著影响^[3-4]。XRF 法以 X 射线为激发源照射样品, 激发产生各种波长的光, 通过晶体衍射进行空间色散, 分别测量不同波长的 X 射线分析线峰值强度, 实现对样品中各元素的定性定量分析。最大特点是采用非破坏性分析手段, 不需复杂的前处理, 分析速度快, 有助于提高分析效率, 并降低工作人员的劳动强度,

不产生废水、废气等, 自使用以来受到各级实验室的欢迎, 在土壤元素分析方面的应用越来越广^[5-9]。

利用 XRF 法分析样品, 制样方法主要有粉末压片法和玻璃熔融法 2 种^[10-17]。压片法制样简单, 分析成本低, 但存在样品粒度效应大等缺点。为降低样品颗粒度效应, 需采用相似标准法, 即待测样品尽量与标准样品具有相似的化学组成和矿物结构, 当试样与标准样品粒度等保持一致时, 影响可减小。但因为颗粒度效应对于长波分析线更加显著, 所以对于原子序数较低的分析元素要求研磨得更细, 而实际上更细的样品却很难得到^[18]; 玻璃熔融法能消除粒度效应和矿物效应的影响, 降低共存元素间的基体效应影响, 广泛应用于岩石、矿冶领域元素的测定^[14-17], 不过也存在样品被助熔剂稀释和吸收以及对痕量元素测试不利、制样时间长、成本较高等问题。湿法消解土壤样品元素分析多用 100 目样品, 而购买的土壤有证标准物质多为 200 目, 在利用 XRF 分析土壤样品时, 究竟样品的不同粒径以及不同的制样方法对元素分析结果有何影响尚未见报道。本实验采用 100 目、200 目土壤样品粉末压片制样、熔融制样, 建立压片制样-XRF 法、熔融制

收稿日期: 2022-05-07; 录用日期: 2022-06-17

基金项目: 国家自然科学基金区域联合重点项目 (U20A2011)。

作者简介: 耿梅梅 (1982-), 高级工程师, 硕士研究生, 主要从事分析测试工作。E-mail: gengmeimei@isa.ac.cn。

样-XRF法对样品测试,并分析结果,探讨样品粒径及不同前处理方式对利用XRF分析土壤样品中的As、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、P、Pb、S、Ti、V、Zn、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、K₂O、MgO、Na₂O、SiO₂元素的影响,以期为土壤样品的相关元素检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器

Axios^{max} X射线荧光光谱仪(马尔文帕纳科公司)。其主要仪器参数:4.0 kW 高功率;电压为20~60 kV;电流为10~160 mA;高透过率;超尖锐薄铍窗(75 μm)端窗铑靶X光管;Super Q 5.0 软件;可放32个(直径32 mm)不锈钢杯子样品交换器。40 T 压力机(北京众合创业科技发展有限公司)。自动型熔样机(LENEO,加拿大Claisse公司),配套35 mm 铂-金合金坩埚及模具。

1.2 试剂及标准物质

1.2.1 试剂

助熔剂(分析纯):无水四硼酸锂:无水偏硼酸锂=35:65(m:m);22%硝酸锂溶液:准确称取22.0 g 硝酸锂(分析纯),用水溶解定容至100 mL;6%溴化锂溶液:准确称取6.0 g 溴化锂(分析纯),用水溶解定容至100 mL;硼酸(分析纯)。

1.2.2 土壤标准物质

选用采自我国主要土壤类型有代表性区域的耕作层土壤标准物质,购自中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所,编号为GBW07978~GBW07986(内部编号为GSS36~GSS44)、GBW07536~GBW07573(内部编号为GSS45~GSS82),共计47个。标准物质各元素含量范围见表1。

表1 标准物质各元素含量范围

元素	含量范围 (mg/kg)	元素	含量范围 (mg/kg)	元素	含量范围 (%)
As	3.5~323	P	127~1600	Al ₂ O ₃	6.16~24.45
Co	1.7~30.3	Pb	11.3~727	CaO	0.04~15.26
Cr	20~448	S	73~3690	Fe ₂ O ₃	1.44~11.50
Cu	5.0~173	Ti	1890~10500	K ₂ O	0.21~3.27
Mn	62~3980	V	28~358	MgO	0.18~4.18
Ni	7.9~83.0	Zn	19~514	Na ₂ O	0.06~3.21
				SiO ₂	48.80~88.45

1.3 样品制备

土壤样品分别采自广西环江(石灰性土壤)、湖南长沙金井、长沙北山、常德桃源的水稻土、旱

地土。按照土壤环境检测技术规范将样品风干、过0.149 mm(100目)、0.075 mm(200目)筛,在105℃烘箱内烘2 h后,放置于干燥器内冷却至室温。

压片制样:分别称取5.0 g(精确至0.0001 g)100目、200目样品放置于制样模具内,用硼酸镶边垫底,在30 t 压力下保压35 s,制成样片。利用同样方法制备土壤标准物质。

熔融制样:称取100目样品1.0 g与助熔剂10.0 g 置于铂-金合金坩埚中(精确至0.0001 g),涡旋混合,加入1 mL 22%硝酸锂溶液和1 mL 6%溴化锂溶液,放于熔样机上,在600℃预氧化10 min,升温至1050℃,熔融14 min,制成样片。利用同样方法制备土壤标准物质。

1.4 实验内容

利用土壤标准物质优化仪器条件,建立压片制样-XRF法、熔融制样-XRF法,对100目、200目压片样品及熔融样品分别进行检测,评价方法的精密度、准确度。从100目、200目压片样品结果探讨样品粒径对土壤中19种元素测定的影响,从压片制样、熔融制样结果探讨不同制样方法对土壤中19种元素测定的影响。

2 结果与分析

2.1 分析方法的建立

设置各元素测量条件,将仪器最大功率控制在3000 W 以下。由于各元素谱线存在相互干扰,为最大程度降低各元素间的相互干扰,选用各元素最高含量的标准物质进行扫描以确认最佳测试条件,并对各元素的分析线、分析晶体、准直器、X光管过滤片等分析条件进行优化。利用优化后的仪器参数,分别对压片制样、熔融制样的土壤标准物质进行测试,拟合标准曲线,建立压片制样-XRF法、熔融制样-XRF法。仪器测量条件见表2。

2.2 精密度

选取3个土壤样品重复制备100目、200目压片样片及6个熔融样片进行测试,计算相对标准偏差(RSD)。由表3可知,样品中As、Co含量在10 mg/kg 以上时,100目、200目压片及熔融制样19种元素RSD值均小于10%,As、Co含量在10 mg/kg 以下时,200目压片制样样品19种元素结果RSD值小于10%。

2.3 准确度

参照生态环境部不同元素不同含量分段限值的形式对元素进行质控评价^[19]。元素含量为3倍检出限

表 2 仪器测量条件

元素	分析线	晶体	准直器 (μm)	探测器	滤光片 (μm)	电压 (kV)	电流 (mA)	谱峰	背景	PHA (%)	
										LL	UL
Al ₂ O ₃	K α	PE 002	300	Flow	None	25	120	144.9056	-4.2404	35	65
As	K β	LiF 200	150	Scint.	Al 200	60	50	30.4304	-0.7612	38	62
CaO	K α	LiF 200	150	Flow	None	25	120	113.1434	2.5866	40	60
Co	K α	LiF 200	150	Scint.	None	60	50	52.7478	-0.3234	30	70
Cr	K α	LiF 200	300	Flow	None	50	60	69.3818	0.8218	40	60
Cu	K α	LiF 200	150	Scint.	Al 200	60	50	45.0240	0.5432	32	69
Fe ₂ O ₃	K α	LiF 200	300	Flow	Al 200	60	50	57.5288	0.9056	15	60
K ₂ O	K α	LiF 200	150	Flow	None	25	120	136.7434	2.8874	40	60
MgO	K α	PX1	300	Flow	None	25	120	22.6244	1.8738	35	65
Mn	K α	LiF 200	300	Flow	None	60	50	62.9968	0.9042	15	60
Na ₂ O	K α	PX1	300	Flow	None	25	120	27.3332	2.1678	30	70
Ni	K α	LiF 200	150	Scint.	None	60	50	48.6588	0.6864	32	68
P	K α	Ge 111	300	Flow	None	25	120	140.9834	2.5208	35	65
Pb	L β	LiF 200	150	Scint.	Al 200	60	50	28.2212	0.5862	38	62
S	K α	Ge 111	150	Flow	None	25	120	110.6630	1.8148	40	60
SiO ₂	K α	PE 002	150	Flow	None	25	120	109.1158	2.2730	34	66
Ti	K α	LiF 200	300	Flow	None	40	75	86.1838	1.7206	40	60
V	K α	LiF 200	300	Flow	None	50	80	76.9340	-0.9174	40	60
Zn	K α	LiF 200	300	Scint.	None	60	50	41.7804	0.6976	35	65

以下准确度应 ≤ 0.12 , 含量为 3 倍检出限以上准确度应 ≤ 0.10 , 含量为 1% ~ 5% 准确度应 ≤ 0.07 , 含量 $>5\%$ 准确度应 ≤ 0.05 。从表 4 结果来看, 除压片的标准物质中 As、Co、Cu 元素含量在 5 mg/kg 以下的准确度为 0.16 ~ 0.18 不符合要求外, As、Co、Cu 元素其他含量范围以及其余元素准确度均符合要求。从表 5 结果来看, 熔融制样的标准物质中高含量的 As、Co、Cu、Pb 以及其他 15 种元素准确度符合要求。

Mn、V、Ti、Ca、Mg、Al、K、Si 的检测多用碱熔-电感耦合等离子发射光谱法^[20]。碱熔前需用玻璃棒搅拌, 但用力过猛会造成坩埚内粉末飞扬产生损失, 且搅拌时必须注意坩埚四周及中间混匀, 否则熔融不好, 熔块不易取出。碱熔后还需用硝酸-盐酸混合溶液、水分别淋洗坩埚, 才能使熔融物全部溶解, 该法操作繁琐, 易造成检测结果偏低。而常规的酸溶法只能将氧化物部分溶解, 有抗性的氧化物, 如 SiO₂、Al₂O₃ 等难以彻底溶解, 也易造成检测结果偏低。从表 4、5 结果来看, 利用 XRF 法检测 100 目、200 目压片土壤样品及熔融土壤样品中 Mn、V、Ti、Ca、Mg、Al、K、Si 元素的准确度均符合要求, 表明 XRF 法可替代碱熔法对这些元素进行准确测试。

2.4 样品粒径对土壤中 19 种元素测定的影响

利用压片-XRF 法分别测试 100 目、200 目压片

样品中 19 种元素。从表 6 结果来看, 使用 100 目、200 目样品压片制样, 样品中 Cr、Cu、Mn、Ni、V、Zn、Ti、P、S、Pb、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、K₂O、MgO、Na₂O、SiO₂ 元素检测结果 RSD 值在 10% 以下, As、Co 含量在 10 mg/kg 以下的, 同一样品不同粒径检测结果 RSD 值多大于 10%, As、Co 含量高于 10 mg/kg 的, RSD 值在 10% 以下。可见粒径对于元素含量检测结果的影响与元素含量有关, 含量在 10 mg/kg 以上时, 100 目、200 目压片制样结果 RSD 值小于 10%。

2.5 制样方法对土壤中 19 种元素测定的影响

利用熔融-XRF 法测定熔融样品中 19 种元素含量, 并与 100 目、200 目压片制样结果的平均值比较。从表 7 来看, As、Co、Cu、Pb 含量低的样品熔融制样结果与压片制样结果差异较大, 主要原因可能是助熔剂将样品稀释了 11 倍, 为痕量元素的检测引入更多误差。对于 Cr、P、S、Mn、Ni、V、Zn、Ti、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、K₂O、MgO、Na₂O、SiO₂ 元素来说, 熔融制样与压片制样 RSD 值多在 10% 以下。制样方法对土壤样品中 19 种元素影响的差异主要表现在元素含量在 10 ~ 30 mg/kg 范围内的 As、Co、Cu、Pb 元素上, 对 Cr、P、S、Mn、Ni、V、Zn、Ti、Al₂O₃、CaO、Fe₂O₃、K₂O、MgO、Na₂O、SiO₂ 影响不大, 表明了熔融制样不适合用于低含量的 As、Co、Cu、Pb 元素分析。

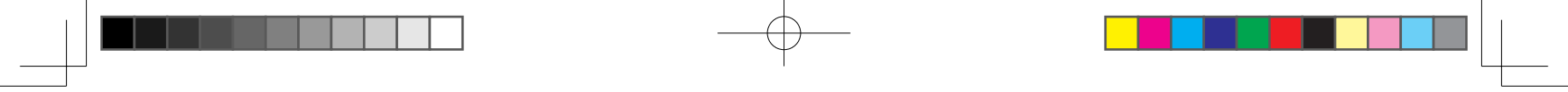
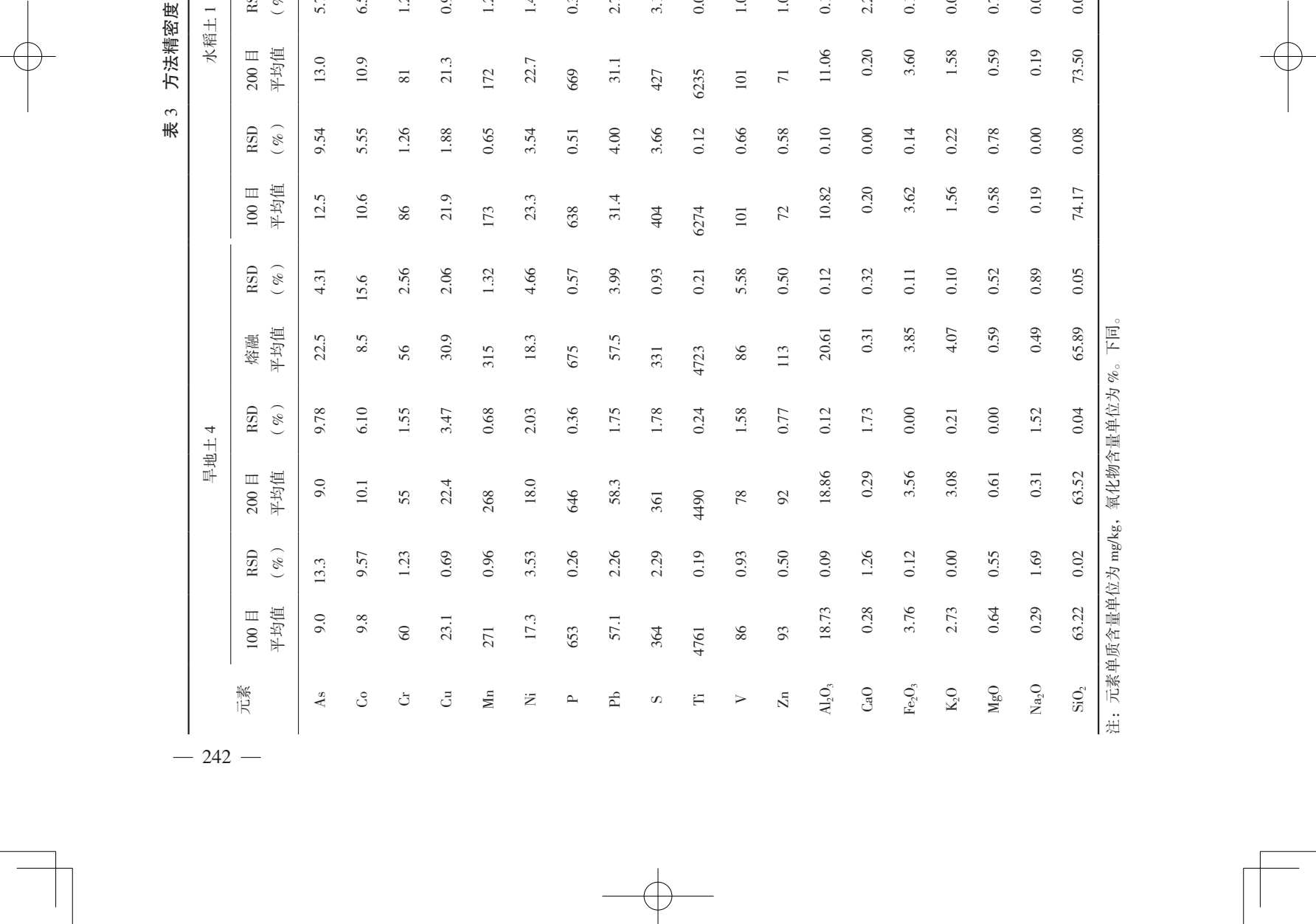


表 3 方法精密度

元素	旱地土 4					水稻土 1					石灰性土壤 1				
	100 目 平均值	RSD (%)	200 目 平均值	RSD (%)	熔融 平均值	RSD (%)	100 目 平均值	RSD (%)	200 目 平均值	RSD (%)	熔融 平均值	RSD (%)	200 目 平均值	RSD (%)	熔融 平均值
As	9.0	13.3	9.0	9.78	22.5	4.31	12.5	9.54	13.0	5.75	17.0	7.05	34.1	5.69	35.7
Co	9.8	9.57	10.1	6.10	8.5	15.6	10.6	5.55	10.9	6.58	10.3	9.19	34.1	1.52	30.9
Cr	60	1.23	55	1.55	56	2.56	86	1.26	81	1.24	75	3.10	167	0.92	165
Cu	23.1	0.69	22.4	3.47	30.9	2.06	21.9	1.88	21.3	0.96	31.3	3.94	50.1	1.26	54.8
Mn	271	0.96	268	0.68	315	1.32	173	0.65	172	1.20	180	2.23	2542	1.09	2737
Ni	17.3	3.53	18.0	2.03	18.3	4.66	23.3	3.54	22.7	1.45	22.7	6.99	136	1.19	127
P	653	0.26	646	0.36	675	0.57	638	0.51	669	0.39	670	0.85	1173	0.36	1126
Pb	57.1	2.26	58.3	1.75	57.5	3.99	31.4	4.00	31.1	2.78	42.5	5.21	68.5	2.17	72.9
S	364	2.29	361	1.78	331	0.93	404	3.66	427	3.17	437	1.09	233	2.07	327
Ti	4761	0.19	4490	0.24	4723	0.21	6274	0.12	6235	0.09	6336	0.22	7906	0.16	7839
V	86	0.93	78	1.58	86	5.58	101	0.66	101	1.06	108	2.89	189	0.78	195
Zn	93	0.50	92	0.77	113	0.50	72	0.58	71	1.03	84	2.52	477	1.10	489
Al ₂ O ₃	18.73	0.09	18.86	0.12	20.61	0.12	10.82	0.10	11.06	0.11	10.95	0.18	18.46	0.07	19.29
CaO	0.28	1.26	0.29	1.73	0.31	0.32	0.20	0.00	0.20	2.23	0.21	0.79	0.75	0.00	0.72
Fe ₂ O ₃	3.76	0.12	3.56	0.00	3.85	0.11	3.62	0.14	3.60	0.13	3.56	0.07	9.77	0.17	9.33
K ₂ O	2.73	0.00	3.08	0.21	4.07	0.10	1.56	0.22	1.58	0.00	1.50	0.16	0.96	0.00	0.95
MgO	0.64	0.55	0.61	0.00	0.59	0.52	0.58	0.78	0.59	0.77	0.55	0.63	1.71	0.26	1.61
Na ₂ O	0.29	1.69	0.31	1.52	0.49	0.89	0.19	0.00	0.19	0.00	0.21	2.65	0.14	0.00	0.14
SiO ₂	63.22	0.02	63.52	0.04	65.89	0.05	74.17	0.08	73.50	0.09	73.73	0.06	55.44	0.03	53.74

注：元素单质含量单位为 mg/kg，氧化物含量单位为 %。下同。



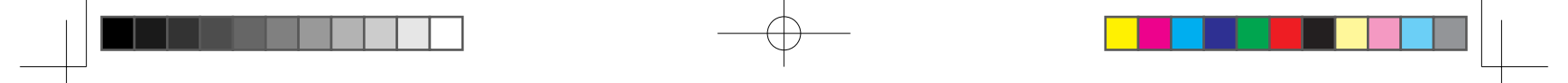


表 4 压片制样标准物质准确度

检测项目	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	P	Pb	S	Ti	V	Zn	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
GSS37 测量值	8.9	14.5	72	30	683	34.0	731	22.9	131	4515	101	83	13.19	2.15	4.91	2.55	1.92	1.88	65.24
GSS37 认定值	9.3	15.5	72	31	674	33.8	729	22.2	124	4570	109	85	13.21	2.18	4.98	2.51	2.07	1.95	66.74
准确度	0.02	0.03	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.01	0.03	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.03	0.02	0.01
GSS63 测量值	13.4	17.9	82	32.0	704	38.6	872	33	283	4531	103	101	13.99	1.40	5.49	2.45	1.68	1.57	64.95
GSS63 认定值	13.0	16.1	85	32.5	701	37.6	876	33	286	4610	102	101	14.10	1.43	5.45	2.41	1.70	1.62	65.32
准确度	0.01	0.05	0.02	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00
GSS68 测量值	5.6	13.1	59	27.2	753	25.6	368	26.3	119	4306	79	74	13.69	0.94	4.91	2.51	1.76	1.28	67.48
GSS68 认定值	3.9	14.4	63	26.2	749	26.3	362	25.4	119	4340	81	75	13.71	0.95	4.85	2.48	1.66	1.41	68.21
准确度	0.16	0.04	0.03	0.02	0.00	0.01	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.02	0.04	0.00
GSS69 测量值	9.9	18.6	81	29.0	817	38.0	549	24.8	97	5181	107	78	13.98	1.36	5.61	2.17	1.27	0.78	65.16
GSS69 认定值	11.7	16.7	83	29.4	816	37.1	542	24.4	102	5390	106	79	13.84	1.37	5.67	2.19	1.21	0.85	67.62
准确度	0.07	0.05	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.02	0.04	0.02
GSS70 测量值	6.8	8.2	36	7	138	11.3	138	30.5	101	4132	81	77	23.83	0.06	5.32	3.22	0.56	0.11	57.54
GSS70 认定值	5.4	5.4	31	5	123	10.6	127	29.8	94	4450	76	78	22.66	0.06	5.46	3.19	0.57	0.09	58.51
准确度	0.10	0.18	0.06	0.17	0.05	0.03	0.04	0.01	0.03	0.03	0.03	0.01	0.02	0.03	0.01	0.00	0.01	0.08	0.01
GSS72 测量值	8.4	18.5	92	35.8	944	39.1	619	35.3	124	4837	134	136	20.05	0.52	6.66	1.86	1.79	0.79	59.95
GSS72 认定值	7.5	21.9	95	37.2	919	39.3	720	34.0	107	5050	131	137	22.48	0.59	6.75	1.98	2.02	0.62	56.28
准确度	0.05	0.07	0.01	0.02	0.01	0.00	0.07	0.02	0.06	0.02	0.01	0.00	0.05	0.05	0.01	0.03	0.05	0.11	0.03
GSS75 测量值	18.9	8.3	70	25.5	255	17.0	362	54	278	4697	116	47	14.91	0.14	6.72	0.86	0.31	0.07	67.16
GSS75 认定值	18.1	6.0	67	25.8	247	15.5	319	56	247	4650	107	46	13.87	0.13	6.64	0.82	0.29	0.06	71.18
准确度	0.02	0.14	0.02	0.01	0.01	0.04	0.06	0.01	0.05	0.00	0.04	0.01	0.03	0.02	0.00	0.02	0.03	0.09	0.03
GSS76 测量值	37.8	16.5	112	43	643	61	961	37.1	287	6349	133	101	16.32	0.67	6.38	2.53	1.70	0.46	61.00
GSS76 认定值	35.6	17.6	118	41	648	60	938	36.7	284	6550	132	102	15.79	0.69	6.44	2.48	1.75	0.46	62.60
准确度	0.03	0.03	0.02	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01
GSS77 测量值	7.5	6.4	34	14.7	379	11.2	455	39.3	121	3591	53	64	13.03	0.35	2.98	2.72	0.33	0.28	73.10
GSS77 认定值	8.1	7.0	34	15.1	387	10.7	440	39.5	120	3720	47	65	11.86	0.34	2.99	2.61	0.31	0.26	75.50
准确度	0.03	0.04	0.00	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.00	0.02	0.05	0.00	0.04	0.01	0.00	0.02	0.02	0.03	0.01
GSS79 测量值	15.7	24.0	77	40	1265	38.3	202	20.5	190	6393	134	90	15.20	0.31	6.48	1.76	0.75	0.42	64.14
GSS79 认定值	13.0	23.4	75	40	1230	37.5	180	21.0	174	6620	127	91	14.25	0.30	6.46	1.69	0.68	0.42	68.94
准确度	0.08	0.01	0.01	0.00	0.01	0.01	0.05	0.01	0.04	0.02	0.02	0.00	0.03	0.01	0.00	0.02	0.04	0.00	0.03

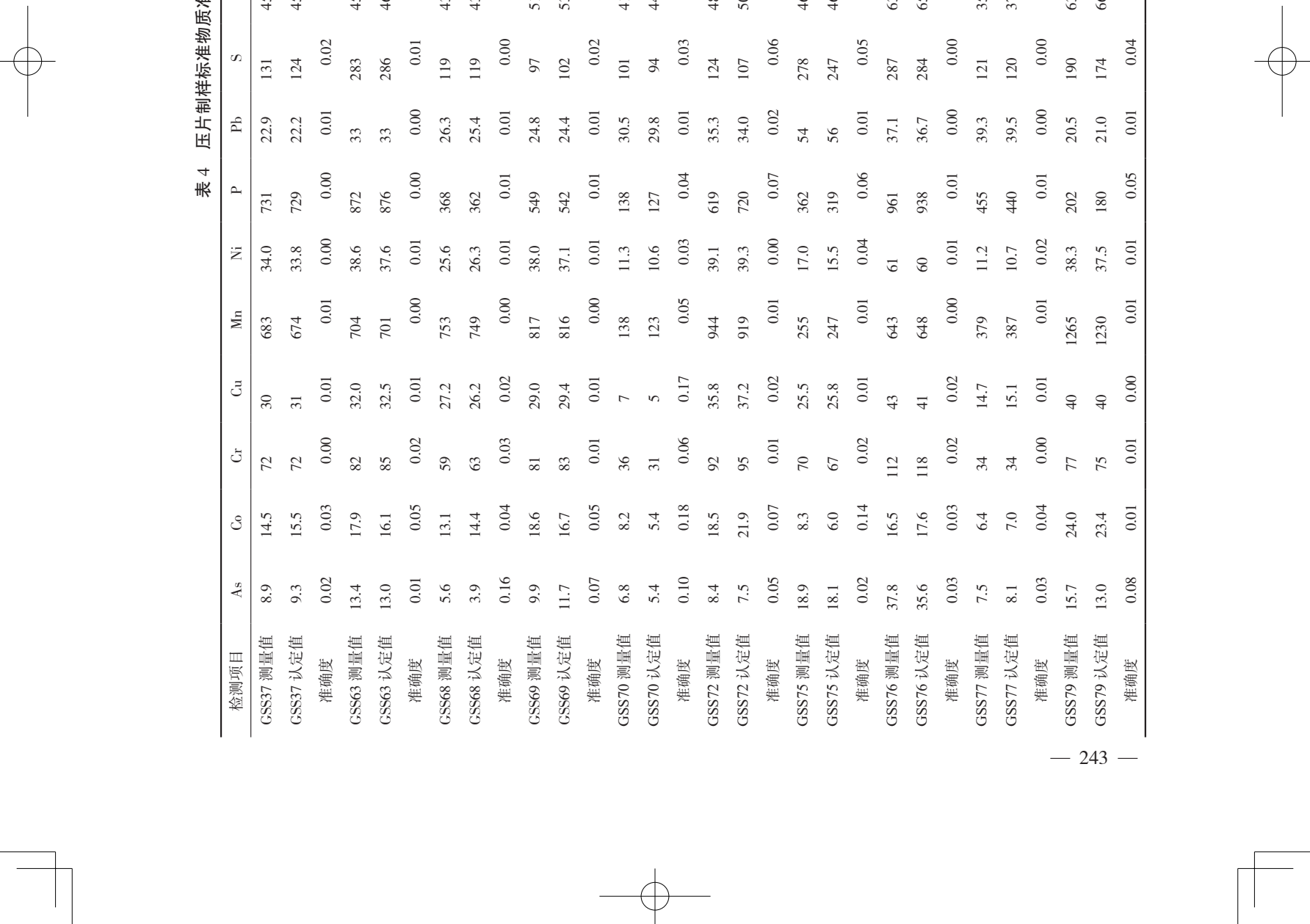


表 5 熔融制样标准物质准确度

检测项目	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	P	Pb	S	Ti	V	Zn	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
GSS37 测量值	9.0	13.0	72	28	686	25.0	715	35.6	128	4612	107	87	13.32	2.15	4.99	2.50	2.04	1.96	66.97
GSS37 认定值	9.3	15.5	72	31	674	33.8	729	22.2	124	4570	109	85	13.21	2.18	4.98	2.51	2.07	1.95	66.74
准确度	0.01	0.08	0.00	0.05	0.01	0.13	0.01	0.21	0.02	0.00	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
GSS63 测量值	13.5	15.4	77	35.5	698	34.4	900	38	290	4610	106	104	14.29	1.42	5.51	2.43	1.73	1.63	65.54
GSS63 认定值	13.0	16.1	85	32.5	701	37.6	876	33	286	4610	102	101	14.10	1.43	5.45	2.41	1.70	1.62	65.32
准确度	0.02	0.02	0.04	0.04	0.00	0.04	0.01	0.06	0.01	0.00	0.02	0.01	0.01	0.00	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00
GSS68 测量值	9.2	12.5	57	23.6	729	25.5	367	20.4	125	4281	88	74	13.53	0.94	4.91	2.46	1.62	1.40	67.89
GSS68 认定值	3.9	14.4	63	26.2	749	26.3	362	25.4	119	4340	81	75	13.71	0.95	4.85	2.48	1.66	1.41	68.21
准确度	0.37	0.06	0.05	0.05	0.01	0.01	0.01	0.10	0.02	0.01	0.04	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
GSS69 测量值	15.1	15.3	80	29.1	798	32.2	546	31.0	112	5367	123	80	13.74	1.34	5.65	2.18	1.19	0.84	67.44
GSS69 认定值	11.7	16.7	83	29.4	816	37.1	542	24.4	102	5390	106	79	13.84	1.37	5.67	2.19	1.21	0.85	67.62
准确度	0.11	0.04	0.02	0.00	0.01	0.06	0.00	0.10	0.04	0.00	0.06	0.01	0.00	0.01	0.00	0.00	0.01	0.00	0.00
GSS70 测量值	12.9	6.0	37	8	131	9.2	122	24.1	83	4619	93	80	22.62	0.06	5.53	3.15	0.54	0.09	58.21
GSS70 认定值	5.4	5.4	31	5	123	10.6	127	29.8	94	4450	76	78	22.66	0.06	5.46	3.19	0.57	0.09	58.51
准确度	0.38	0.08	0.08	0.21	0.03	0.06	0.02	0.09	0.05	0.02	0.09	0.01	0.00	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01	0.00
GSS72 测量值	12.5	21.3	86	34.3	911	34.7	737	30.7	114	5102	145	140	22.71	0.64	6.90	2.01	2.01	0.63	56.40
GSS72 认定值	7.5	21.9	95	37.2	919	39.3	720	34.0	107	5050	131	137	22.48	0.59	6.75	1.98	2.02	0.62	56.28
准确度	0.22	0.01	0.04	0.03	0.00	0.05	0.01	0.04	0.03	0.00	0.04	0.01	0.00	0.04	0.01	0.01	0.00	0.00	0.00
GSS75 测量值	21.5	6.0	66	24.6	254	15.7	304	56	258	4578	112	50	13.84	0.13	6.63	0.80	0.28	0.07	71.12
GSS75 认定值	18.1	6.0	67	25.8	247	15.5	319	56	247	4650	107	46	13.87	0.13	6.64	0.82	0.29	0.06	71.18
准确度	0.07	0.01	0.01	0.02	0.01	0.00	0.02	0.00	0.02	0.01	0.02	0.03	0.00	0.01	0.00	0.01	0.01	0.04	0.00
GSS76 测量值	31.1	17.0	106	49	673	57	941	72.6	291	6546	139	113	15.81	0.68	6.46	2.48	1.76	0.48	62.35
GSS76 认定值	35.6	17.6	118	41	648	60	938	36.7	284	6550	132	102	15.79	0.69	6.44	2.48	1.75	0.46	62.60
准确度	0.06	0.01	0.05	0.08	0.02	0.03	0.00	0.30	0.01	0.00	0.02	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
GSS77 测量值	14.3	8.3	36	20.7	404	8.3	436	49.0	112	3734	50	74	12.24	0.33	3.05	2.59	0.31	0.25	76.32
GSS77 认定值	8.1	7.0	34	15.1	387	10.7	440	39.5	120	3720	47	65	11.86	0.34	2.99	2.61	0.31	0.26	75.50
准确度	0.25	0.07	0.03	0.14	0.02	0.11	0.00	0.09	0.03	0.00	0.03	0.05	0.01	0.01	0.01	0.00	0.01	0.02	0.00
GSS79 测量值	11.9	21.6	72	44	1238	32.2	182	34.3	178	6616	146	96	14.17	0.30	6.52	1.67	0.68	0.41	68.77
GSS79 认定值	13.0	23.4	75	40	1230	37.5	180	21.0	174	6620	127	91	14.25	0.30	6.46	1.69	0.68	0.42	68.94
准确度	0.04	0.04	0.02	0.04	0.00	0.07	0.01	0.21	0.01	0.00	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.00

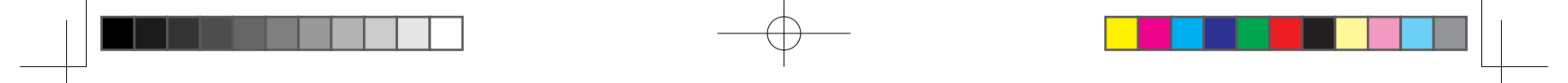
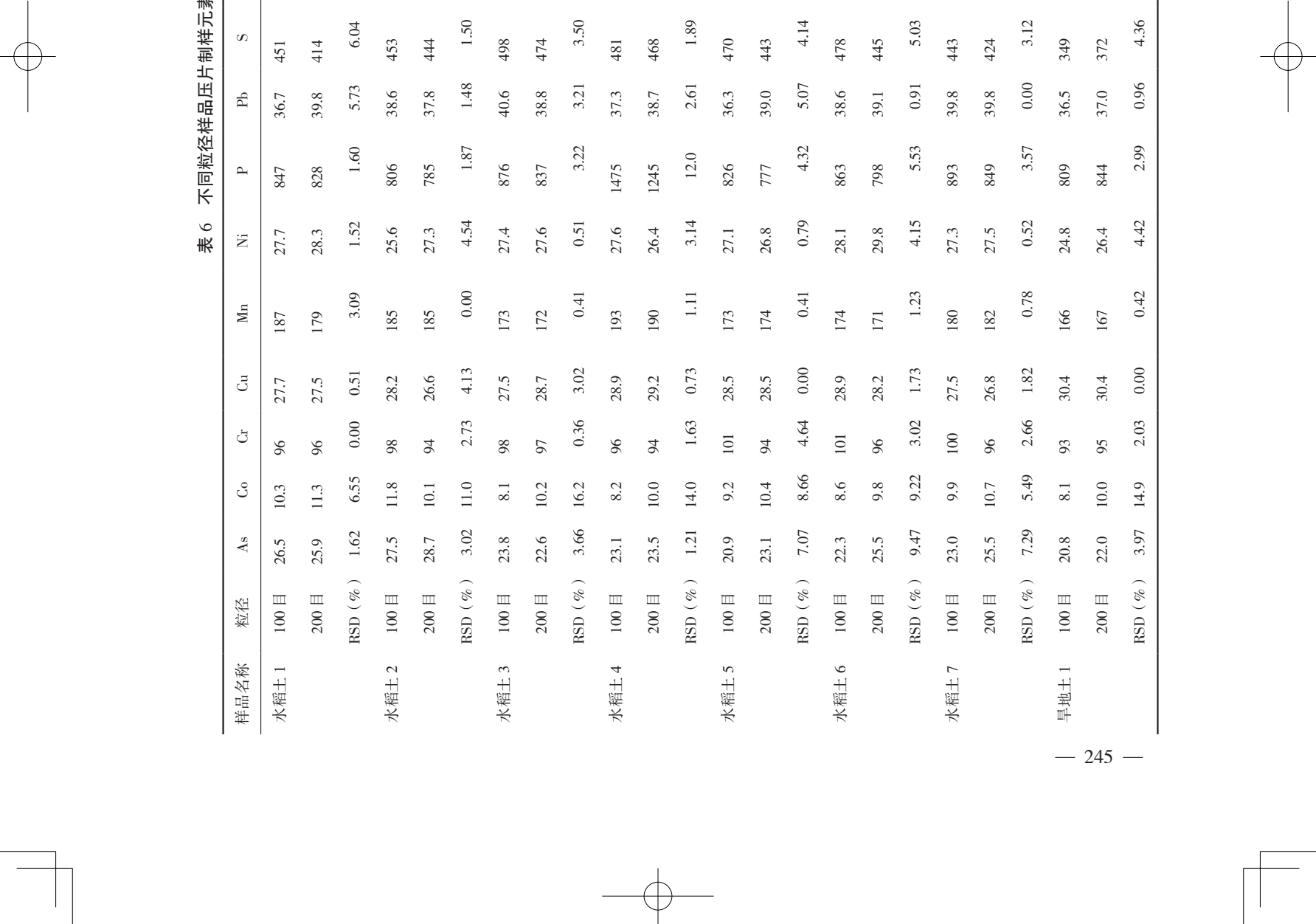
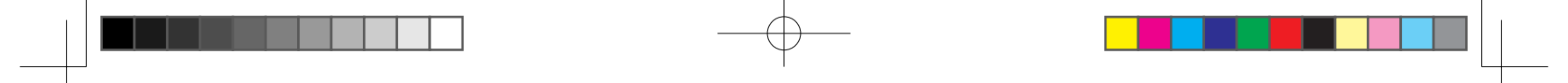


表 6 不同粒径样品压片制样元素含量检测结果

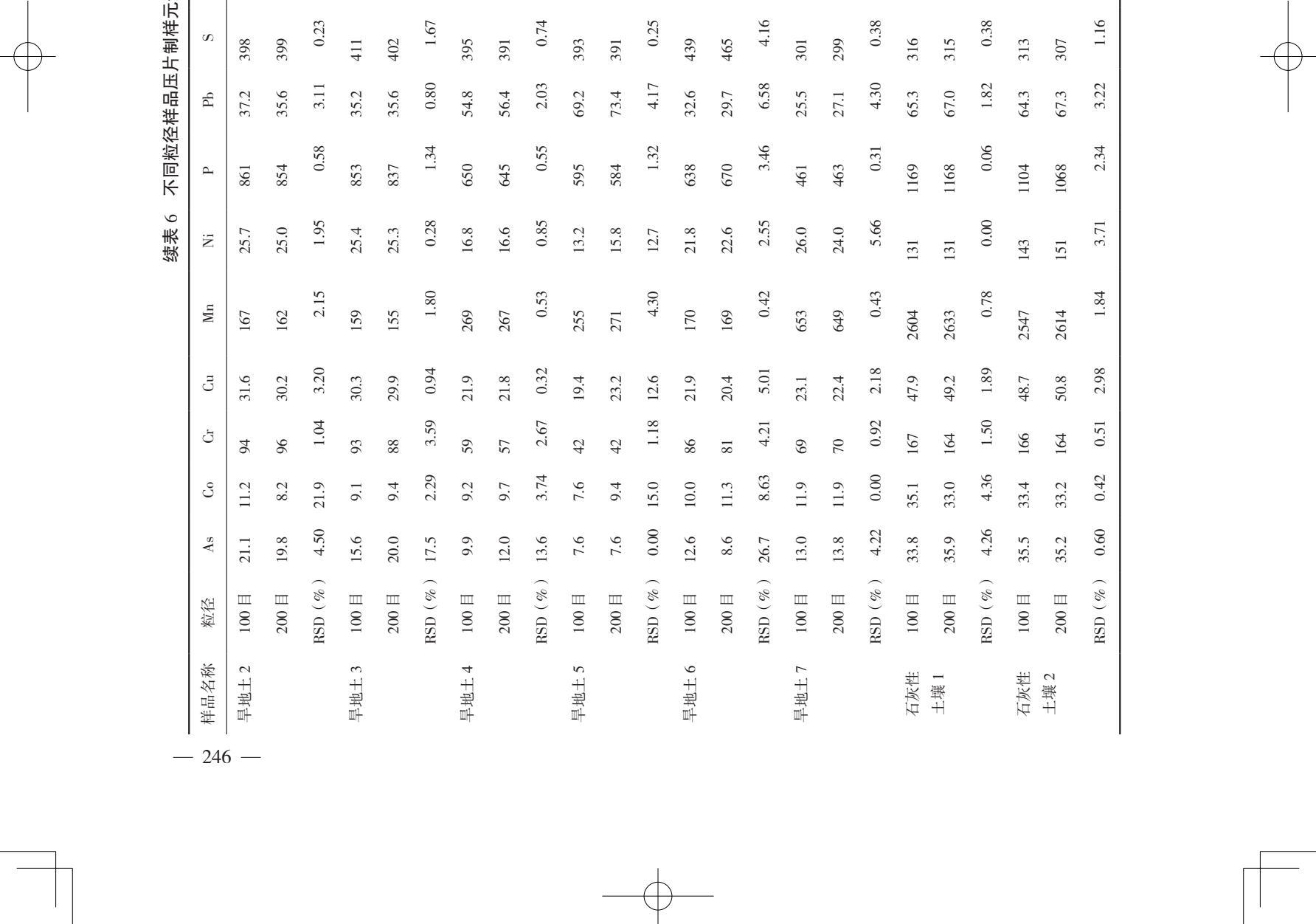
样品名称	粒径	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	P	Pb	S	Ti	V	Zn	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
水稻土 1	100 目	26.5	10.3	96	27.7	187	27.7	847	36.7	451	6723	133	81	13.26	0.21	5.76	1.39	0.58	0.14	67.39
	200 目	25.9	11.3	96	27.5	179	28.3	828	39.8	414	6660	128	80	12.88	0.21	5.60	1.35	0.52	0.14	68.61
	RSD (%)	1.62	6.55	0.00	0.51	3.09	1.52	1.60	5.73	6.04	0.67	2.82	1.32	2.06	0.00	1.99	2.06	7.71	0.00	1.27
水稻土 2	100 目	27.5	11.8	98	28.2	185	25.6	806	38.6	453	6695	126	79	12.84	0.21	5.92	1.38	0.52	0.14	68.02
	200 目	28.7	10.1	94	26.6	185	27.3	785	37.8	444	6665	124	80	12.80	0.20	5.85	1.38	0.53	0.14	68.46
	RSD (%)	3.02	11.0	2.73	4.13	0.00	4.54	1.87	1.48	1.50	0.32	1.08	0.53	0.22	3.45	0.84	0.00	1.35	0.00	0.46
水稻土 3	100 目	23.8	8.1	98	27.5	173	27.4	876	40.6	498	6750	130	81	12.98	0.20	5.48	1.39	0.53	0.14	68.11
	200 目	22.6	10.2	97	28.7	172	27.6	837	38.8	474	6692	126	81	12.58	0.20	5.38	1.36	0.51	0.14	69.17
	RSD (%)	3.66	16.2	0.36	3.02	0.41	0.51	3.22	3.21	3.50	0.61	2.65	0.00	2.21	0.00	1.30	1.54	2.72	0.00	1.09
水稻土 4	100 目	23.1	8.2	96	28.9	193	27.6	1475	37.3	481	6685	125	83	12.81	0.21	5.60	1.43	0.53	0.14	68.34
	200 目	23.5	10.0	94	29.2	190	26.4	1245	38.7	468	6651	123	82	12.62	0.21	5.49	1.40	0.52	0.14	68.98
	RSD (%)	1.21	14.0	1.63	0.73	1.11	3.14	12.0	2.61	1.89	0.36	1.48	0.69	1.06	0.00	1.40	1.50	1.35	0.00	0.66
水稻土 5	100 目	20.9	9.2	101	28.5	173	27.1	826	36.3	470	6782	128	81	13.00	0.20	5.40	1.39	0.53	0.14	68.47
	200 目	23.1	10.4	94	28.5	174	26.8	777	39.0	443	6682	126	80	12.42	0.20	5.29	1.36	0.50	0.14	69.59
	RSD (%)	7.07	8.66	4.64	0.00	0.41	0.79	4.32	5.07	4.14	1.05	0.89	0.53	3.23	0.00	1.46	1.54	4.12	0.00	1.15
水稻土 6	100 目	22.3	8.6	101	28.9	174	28.1	863	38.6	478	6738	130	84	12.92	0.20	5.43	1.39	0.52	0.14	68.22
	200 目	25.5	9.8	96	28.2	171	29.8	798	39.1	445	6698	127	83	12.34	0.20	5.37	1.35	0.50	0.14	69.61
	RSD (%)	9.47	9.22	3.02	1.73	1.23	4.15	5.53	0.91	5.03	0.42	1.98	0.34	3.25	0.00	0.79	2.06	2.77	0.00	1.43
水稻土 7	100 目	23.0	9.9	100	27.5	180	27.3	893	39.8	443	6775	130	80	13.07	0.20	5.64	1.39	0.53	0.14	67.80
	200 目	25.5	10.7	96	26.8	182	27.5	849	39.8	424	6594	125	80	12.90	0.20	5.47	1.40	0.52	0.14	68.21
	RSD (%)	7.29	5.49	2.66	1.82	0.78	0.52	3.57	0.00	3.12	1.91	2.72	0.27	0.93	0.00	2.16	0.51	1.35	0.00	0.43
旱地土 1	100 目	20.8	8.1	93	30.4	166	24.8	809	36.5	349	6744	124	81	12.29	0.19	5.35	1.33	0.51	0.14	68.84
	200 目	22.0	10.0	95	30.4	167	26.4	844	37.0	372	6966	126	82	12.60	0.19	5.52	1.37	0.53	0.14	68.65
	RSD (%)	3.97	14.9	2.03	0.00	0.42	4.42	2.99	0.96	4.36	2.29	1.13	0.86	1.76	0.00	2.21	2.10	2.72	0.00	0.20





续表 6 不同粒径样品压片制样元素含量检测结果

样品名称	粒径	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	P	Pb	S	Ti	V	Zn	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
旱地土 2	100 目	21.1	11.2	94	31.6	167	25.7	861	37.2	398	6963	127	81	12.38	0.20	5.15	1.36	0.53	0.14	69.35
	200 目	19.8	8.2	96	30.2	162	25.0	854	35.6	399	6829	123	81	12.45	0.20	5.02	1.34	0.53	0.14	69.52
	RSD (%)	4.50	21.9	1.04	3.20	2.15	1.95	0.58	3.11	0.23	1.37	2.26	0.00	0.40	0.00	1.81	1.05	0.00	0.00	0.17
旱地土 3	100 目	15.6	9.1	93	30.3	159	25.4	853	35.2	411	6977	122	79	12.28	0.20	5.26	1.34	0.52	0.14	69.32
	200 目	20.0	9.4	88	29.9	155	25.3	837	35.6	402	6747	121	78	12.28	0.20	5.09	1.32	0.52	0.15	69.86
	RSD (%)	17.5	2.29	3.59	0.94	1.80	0.28	1.34	0.80	1.67	2.37	0.41	1.53	0.00	0.00	2.32	1.06	0.00	4.88	0.55
旱地土 4	100 目	9.9	9.2	59	21.9	269	16.8	650	54.8	395	4762	85	91	18.71	0.29	3.76	2.73	0.64	0.29	63.21
	200 目	12.0	9.7	57	21.8	267	16.6	645	56.4	391	4497	82	92	18.79	0.30	3.57	3.09	0.61	0.31	63.39
	RSD (%)	13.6	3.74	2.67	0.32	0.53	0.85	0.55	2.03	0.74	4.05	2.29	0.15	0.30	2.40	3.67	8.75	3.39	4.71	0.20
旱地土 5	100 目	7.6	7.6	42	19.4	255	13.2	595	69.2	393	3230	55	115	21.51	0.33	3.56	3.64	0.48	0.55	61.07
	200 目	7.6	9.4	42	23.2	271	15.8	584	73.4	391	3346	60	133	21.62	0.34	3.87	3.57	0.49	0.55	60.84
	RSD (%)	0.00	15.0	1.18	12.6	4.30	12.7	1.32	4.17	0.25	2.49	6.28	10.27	0.36	2.11	5.90	1.37	1.46	0.00	0.27
旱地土 6	100 目	12.6	10.0	86	21.9	170	21.8	638	32.6	439	6263	104	70	10.78	0.21	3.64	1.56	0.58	0.19	74.11
	200 目	8.6	11.3	81	20.4	169	22.6	670	29.7	465	6230	103	70	11.05	0.21	3.61	1.58	0.59	0.19	73.39
	RSD (%)	26.7	8.63	4.21	5.01	0.42	2.55	3.46	6.58	4.16	0.37	0.41	0.00	1.75	0.00	0.59	0.90	1.21	0.00	0.69
旱地土 7	100 目	13.0	11.9	69	23.1	653	26.0	461	25.5	301	6357	107	75	11.98	0.10	4.87	1.55	0.66	0.18	70.86
	200 目	13.8	11.9	70	22.4	649	24.0	463	27.1	299	6357	108	75	12.05	0.10	4.84	1.55	0.67	0.18	71.10
	RSD (%)	4.22	0.00	0.92	2.18	0.43	5.66	0.31	4.30	0.38	0.00	0.20	0.00	0.41	0.00	0.44	0.00	1.06	0.00	0.24
石灰性 土壤 1	100 目	33.8	35.1	167	47.9	2604	131	1169	65.3	316	7857	193	461	18.30	0.79	9.77	0.96	1.69	0.14	55.33
	200 目	35.9	33.0	164	49.2	2633	131	1168	67.0	315	7870	190	464	18.36	0.78	9.74	0.95	1.70	0.14	55.37
	RSD (%)	4.26	4.36	1.50	1.89	0.78	0.00	0.06	1.82	0.38	0.12	1.29	0.49	0.23	0.90	0.22	0.74	0.42	0.00	0.05
石灰性 土壤 2	100 目	35.5	33.4	166	48.7	2547	143	1104	64.3	313	7332	207	483	19.89	0.73	10.66	0.98	1.77	0.14	52.98
	200 目	35.2	33.2	164	50.8	2614	151	1068	67.3	307	7410	204	504	19.84	0.73	10.69	0.97	1.75	0.14	53.55
	RSD (%)	0.60	0.42	0.51	2.98	1.84	3.71	2.34	3.22	1.16	0.75	1.10	3.00	0.18	0.00	0.20	0.73	0.80	0.00	0.76



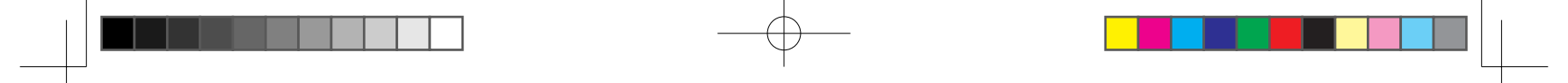
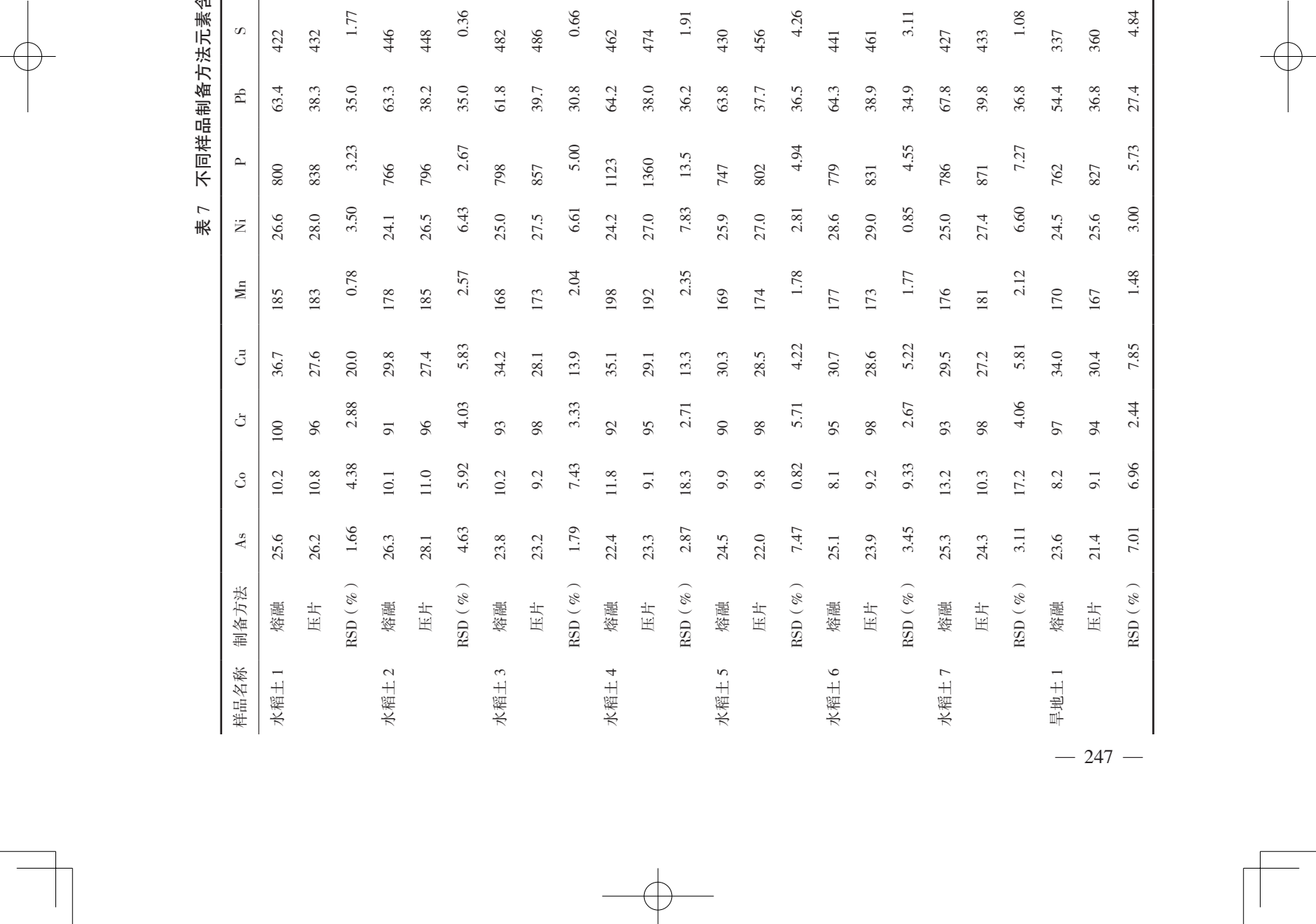
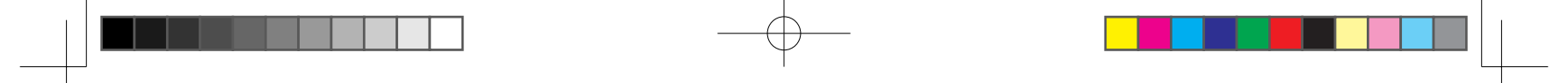


表 7 不同样品制备方法元素含量检测结果

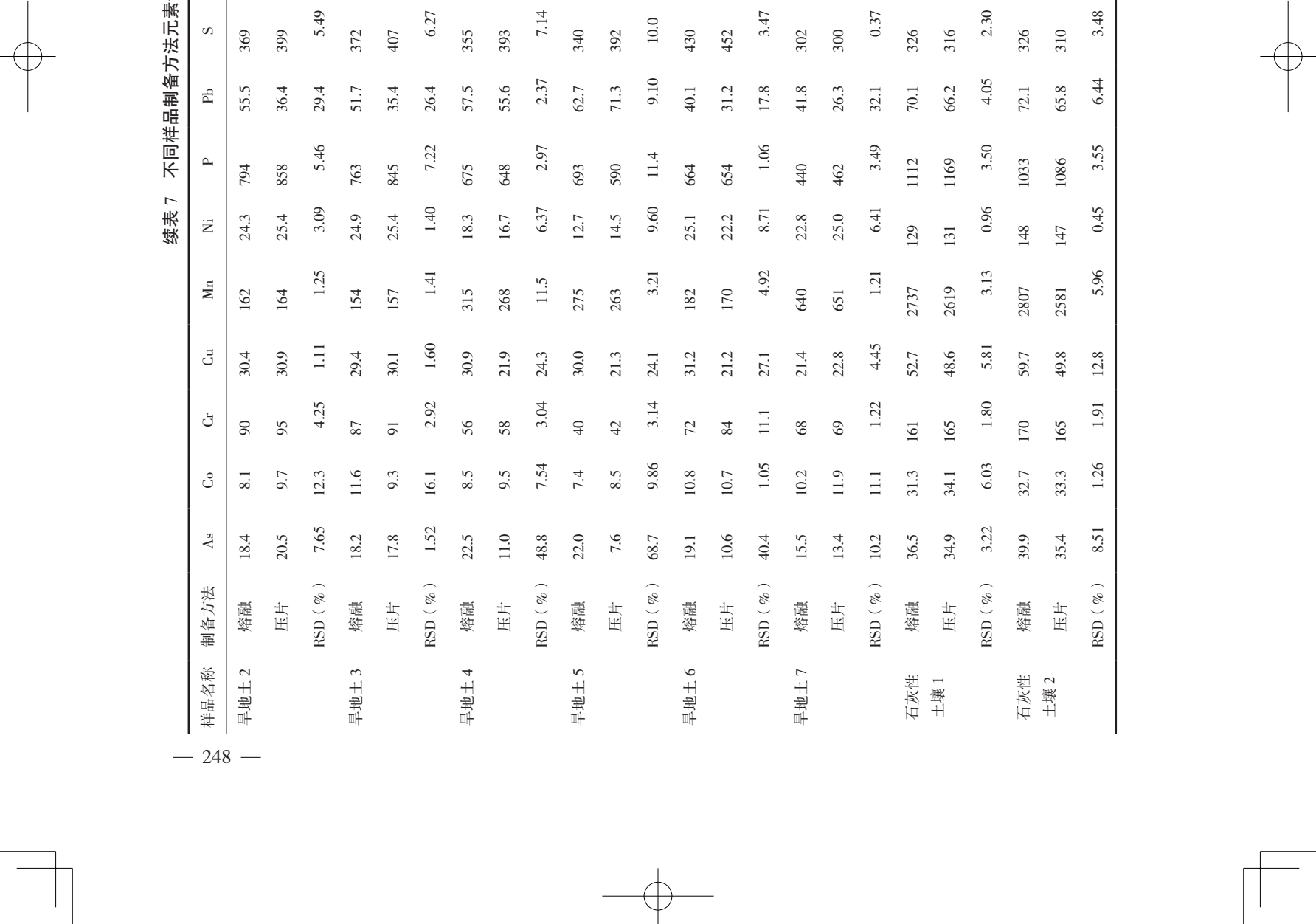
样品名称	制备方法	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	P	Pb	S	Ti	V	Zn	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
水稻土 1	熔融	25.6	10.2	100	36.7	185	26.6	800	63.4	422	6787	136	88	13.52	0.20	5.60	1.31	0.50	0.13	70.39
	压片	26.2	10.8	96	27.6	183	28.0	838	38.3	432	6692	130	81	13.07	0.21	5.68	1.37	0.55	0.14	68.00
	RSD (%)	1.66	4.38	2.88	20.0	0.78	3.50	3.23	35.0	1.77	1.01	2.72	6.41	2.41	2.75	1.07	3.38	7.02	5.24	2.44
水稻土 2	熔融	26.3	10.1	91	29.8	178	24.1	766	63.3	446	6668	132	85	13.13	0.21	5.70	1.31	0.50	0.15	68.68
	压片	28.1	11.0	96	27.4	185	26.5	796	38.2	448	6680	125	80	12.82	0.21	5.89	1.38	0.53	0.14	68.24
	RSD (%)	4.63	5.92	4.03	5.83	2.57	6.43	2.67	35.0	0.36	0.13	3.90	4.90	1.69	0.00	2.23	3.52	3.03	2.97	0.46
水稻土 3	熔融	23.8	10.2	93	34.2	168	25.0	798	61.8	482	6793	127	90	13.24	0.20	5.30	1.31	0.50	0.13	69.12
	压片	23.2	9.2	98	28.1	173	27.5	857	39.7	486	6721	128	81	12.78	0.20	5.43	1.38	0.52	0.14	68.64
	RSD (%)	1.79	7.43	3.33	13.9	2.04	6.61	5.00	30.8	0.66	0.75	0.60	7.72	2.48	0.71	1.78	3.37	2.49	4.70	0.49
水稻土 4	熔融	22.4	11.8	92	35.1	198	24.2	1123	64.2	462	6686	127	89	13.01	0.21	5.40	1.33	0.51	0.14	69.44
	压片	23.3	9.1	95	29.1	192	27.0	1360	38.0	474	6668	124	82	12.72	0.21	5.55	1.42	0.53	0.14	68.66
	RSD (%)	2.87	18.3	2.71	13.3	2.35	7.83	13.5	36.2	1.91	0.19	1.50	5.12	1.64	1.70	1.86	4.17	2.75	0.50	0.80
水稻土 5	熔融	24.5	9.9	90	30.3	169	25.9	747	63.8	430	6743	122	88	13.18	0.19	5.19	1.30	0.50	0.14	68.83
	压片	22.0	9.8	98	28.5	174	27.0	802	37.7	456	6732	127	80	12.71	0.20	5.35	1.38	0.52	0.14	69.03
	RSD (%)	7.47	0.82	5.71	4.22	1.78	2.81	4.94	36.5	4.26	0.12	2.70	6.00	2.59	2.52	2.04	3.75	2.23	0.51	0.20
水稻土 6	熔融	25.1	8.1	95	30.7	177	28.6	779	64.3	441	6742	129	92	13.24	0.20	5.23	1.30	0.50	0.14	68.57
	压片	23.9	9.2	98	28.6	173	29.0	831	38.9	461	6718	128	83	12.63	0.20	5.40	1.37	0.51	0.14	68.92
	RSD (%)	3.45	9.33	2.67	5.22	1.77	0.85	4.55	34.9	3.11	0.26	0.27	7.04	3.36	0.71	2.26	3.87	1.83	1.02	0.36
水稻土 7	熔融	25.3	13.2	93	29.5	176	25.0	786	67.8	427	6664	129	90	13.08	0.19	5.35	1.33	0.49	0.14	68.58
	压片	24.3	10.3	98	27.2	181	27.4	871	39.8	433	6685	127	80	12.99	0.20	5.56	1.40	0.53	0.14	68.01
	RSD (%)	3.11	17.2	4.06	5.81	2.12	6.60	7.27	36.8	1.08	0.22	1.22	8.07	0.52	2.52	2.63	3.21	4.30	0.50	0.59
旱地土 1	熔融	23.6	8.2	97	34.0	170	24.5	762	54.4	337	6879	123	89	12.46	0.19	5.28	1.27	0.49	0.15	70.70
	压片	21.4	9.1	94	30.4	167	25.6	827	36.8	360	6855	125	82	12.45	0.19	5.44	1.35	0.52	0.14	68.75
	RSD (%)	7.01	6.96	2.44	7.85	1.48	3.00	5.73	27.4	4.84	0.25	1.31	5.58	0.07	1.13	2.11	4.49	3.63	2.97	1.99

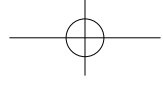




续表 7 不同样品制备方法元素含量检测结果

样品名称	制备方法	As	Co	Cr	Cu	Mn	Ni	P	Pb	S	Ti	V	Zn	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	SiO ₂
旱地土 2	熔融	18.4	8.1	90	30.4	162	24.3	794	55.5	369	6809	119	89	12.31	0.19	4.94	1.26	0.50	0.14	70.72
	压片	20.5	9.7	95	30.9	164	25.4	858	36.4	399	6896	125	81	12.42	0.20	5.09	1.35	0.53	0.14	69.44
旱地土 3	RSD (%)	7.65	12.3	4.25	1.11	1.25	3.09	5.46	29.4	5.49	0.89	3.87	6.74	0.61	4.75	2.03	5.10	4.69	1.53	1.30
	熔融	18.2	11.6	87	29.4	154	24.9	763	51.7	372	6789	120	87	12.15	0.19	5.00	1.24	0.49	0.15	71.39
旱地土 4	压片	17.8	9.3	91	30.1	157	25.4	845	35.4	407	6862	122	79	12.28	0.20	5.18	1.33	0.52	0.15	69.59
	RSD (%)	1.52	16.1	2.92	1.60	1.41	1.40	7.22	26.4	6.27	0.76	0.85	7.38	0.74	2.52	2.45	5.24	4.63	0.97	1.81
旱地土 5	熔融	22.5	8.5	56	30.9	315	18.3	675	57.5	355	4723	86	101	20.61	0.31	3.85	3.11	0.59	0.33	65.89
	压片	11.0	9.5	58	21.9	268	16.7	648	55.6	393	4630	84	91	18.80	0.30	3.70	2.90	0.60	0.30	63.30
旱地土 6	RSD (%)	48.8	7.54	3.04	24.3	11.5	6.37	2.97	2.37	7.14	1.41	2.42	7.06	6.69	2.39	3.44	4.70	3.97	7.92	2.84
	熔融	22.0	7.4	40	30.0	275	12.7	693	62.7	340	3535	66	134	22.41	0.35	4.09	4.11	0.49	0.65	58.80
旱地土 7	压片	7.6	8.5	42	21.3	263	14.5	590	71.3	392	3288	58	124	21.57	0.34	3.72	3.61	0.49	0.55	60.96
	RSD (%)	68.7	9.86	3.14	24.1	3.21	9.60	11.4	9.10	10.0	5.13	9.90	5.54	2.72	2.89	6.85	9.35	0.29	5.66	2.54
石灰性土壤 1	熔融	19.1	10.8	72	31.2	182	25.1	664	40.1	430	6342	111	82	10.96	0.21	3.55	1.50	0.56	0.21	73.71
	压片	10.6	10.7	84	21.2	170	22.2	654	31.2	452	6247	103	70	10.92	0.21	3.63	1.57	0.59	0.19	73.75
石灰性土壤 2	RSD (%)	40.4	1.05	11.1	27.1	4.92	8.71	1.06	17.8	3.47	1.07	4.87	11.2	0.29	0.67	1.48	3.32	3.21	7.07	0.04
	熔融	15.5	10.2	68	21.4	640	22.8	440	41.8	302	6472	111	84	12.11	0.11	4.74	1.50	0.64	0.20	70.70
石灰性土壤 3	压片	13.4	11.9	69	22.8	651	25.0	462	26.3	300	6357	107	75	12.02	0.10	4.86	1.55	0.67	0.18	70.98
	RSD (%)	10.2	11.1	1.22	4.45	1.21	6.41	3.49	32.1	0.37	1.26	2.38	7.32	0.57	6.73	1.67	2.32	2.49	5.66	0.28
石灰性土壤 4	熔融	36.5	31.3	161	52.7	2737	129	1112	70.1	326	7817	190	491	19.29	0.72	9.32	0.95	1.61	0.13	53.67
	压片	34.9	34.1	165	48.6	2619	131	1169	66.2	316	7864	191	463	18.33	0.79	9.76	0.96	1.70	0.14	55.35
石灰性土壤 5	RSD (%)	3.22	6.03	1.80	5.81	3.13	0.96	3.50	4.05	2.30	0.42	0.54	4.13	3.61	5.81	3.24	0.59	3.46	4.70	2.18
	熔融	39.9	32.7	170	59.7	2807	148	1033	72.1	326	7252	209	539	20.86	0.69	10.07	0.98	1.70	0.13	48.68
石灰性土壤 6	压片	35.4	33.3	165	49.8	2581	147	1086	65.8	310	7371	206	493	19.87	0.73	10.68	0.98	1.76	0.14	53.27
	RSD (%)	8.51	1.26	1.91	12.8	5.96	0.45	3.55	6.44	3.48	1.15	1.05	6.29	3.45	3.98	4.10	0.00	2.33	3.10	6.37





3 结论

本文分别使用粉末压片制样、熔融制样,利用XRF法建立了土壤样品中As、Co、Cr、Cu、Pb、P、S、Mn、Ni、V、Zn、Ti、 Al_2O_3 、CaO、 Fe_2O_3 、 K_2O 、MgO、 Na_2O 、 SiO_2 19种元素分析方法,并探讨了样品粒径、制样方法对土壤样品中19种元素分析的影响。方法精密度结果表明,样品中As、Co元素含量在10 mg/kg以上时,100目、200目压片及熔融制样的19种元素RSD值均小于10%,As、Co含量在10 mg/kg以下时,200目压片制样结果RSD值小于10%。方法准确度结果表明,标准物质压片样品中As、Co、Cu元素含量在5 mg/kg以上的以及其他16种元素准确度均符合要求;标准物质熔融样品中As、Co元素含量在10 mg/kg以上、Cu元素含量在5 mg/kg以上、Pb元素含量在25 mg/kg以上的及其他15种元素准确度均符合要求。粒径对19种元素含量检测结果的影响与元素含量有关,含量在10 mg/kg以上时,100目、200目压片制样检测结果RSD值小于10%。制样方法对比结果表明,熔融制样对19种元素的影响主要体现在含量在10~30 mg/kg范围内的As、Co、Cu、Pb元素上,Cr、P、S、Mn、Ni、V、Zn、Ti、 Al_2O_3 、CaO、 Fe_2O_3 、 K_2O 、MgO、 Na_2O 、 SiO_2 熔融制样与压片制样结果的RSD值小于10%,说明与压片法相比,熔融法不适用于低含量的As、Co、Cu、Pb元素分析。

利用本文建立的压片制样-XRF法检测土壤样品中As、Co、Cu、Pb、P、S、Mn、Ni、V、Zn、Ti、 Al_2O_3 、CaO、 Fe_2O_3 、 K_2O 、MgO、 Na_2O 、 SiO_2 元素含量,结果准确、可靠,其中,200目压片制样的结果准确度、精密度优于100目压片制样结果。熔融制样-XRF法不适用于低含量As、Co、Cu、Pb元素的检测。综上所述,压片制样方法操作更简单,成本更低,更适用于大批量土壤样品中As、Co、Cr、Cu、Pb、P、S、Mn、Ni、V、Zn、Ti、 Al_2O_3 、CaO、 Fe_2O_3 、 K_2O 、MgO、 Na_2O 、 SiO_2 19种元素的检测;对于As、Co含量在10 mg/kg以上的样品,使用100目、200目样品压片制样均可获得准确、可靠的结果;对于As、Co含量在10 mg/kg以下的样品,建议使用200目样品压片制样。

致谢: 本文所用波长色散X射线荧光光谱仪及压片机、熔样机等前处理设备均来自于中国科学院亚热带农业生态研究所公共技术中心。

参考文献:

- [1] 刘海明, 李立. 土壤中重金属元素检测方法研究进展[J]. 广州化工, 2021, 49(16): 21-23.
- [2] 辛思洁, 林金石. 土壤重金属检测方法应用现状及发展趋势[J]. 福建分析测试, 2018, 27(3): 32-37.
- [3] 聂磊. 土壤中多种微量元素和重金属元素检测方法的研究 微波消解-电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)[D]. 合肥: 安徽农业大学, 2013.
- [4] 杨叶琴, 赵昌平, 赵杰. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中8种重金属元素的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2019, 55(1): 63-67.
- [5] 王晨希. XRF、ICP-OES及FAAS测定土壤样品中重金属元素对比研究[J]. 绿色科技, 2021, 23(6): 23-24.
- [6] 李小莉, 张勤. 粉末压片-X射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中15种稀土元素[J]. 冶金分析, 2013, 33(7): 35-40.
- [7] 李迎春, 张磊, 尚文郁. 粉末压片-X射线荧光光谱法分析富硒土壤样品中的硒及主微量元素[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 145-152.
- [8] 孟蕾, 韩平, 王世芳, 等. X射线荧光光谱在土壤重金属检测中的应用进展[J]. 食品与机械, 2017, 33(8): 210-213.
- [9] 谭和平, 高杨, 吕昊, 等. 土壤重金属X射线荧光光谱非标样测试方法研究[J]. 生态环境学报, 2012, 21(4): 760-763.
- [10] 孙萱, 宋金明, 温廷宇, 等. X射线荧光光谱法测定海洋沉积物中的41种元素及氧化物[J]. 海洋科学, 2018, 42(4): 79-88.
- [11] 赵燕芳, 翟振国, 陈相峰. 波长散射-X射线荧光光谱法测定设施蔬菜集约区土壤中5种重金属[J]. 山东科学, 2019, 32(5): 131-136.
- [12] 田衍, 郭伟臣, 杨永, 等. 波长色散X射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中13种重金属元素[J]. 冶金分析, 2019, 39(10): 30-36.
- [13] 张慧敏, 高明. 波长色散X射线荧光光谱法测定土壤中的总磷[J]. 江西化工, 2019(6): 185-186.
- [14] 马成冰, 王培艳, 张旭, 等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定高岭土中的主要成分[J]. 化学工程师, 2018, 32(3): 23-24.
- [15] 褚宁, 李卫刚, 蒋晓光, 等. 熔融制样波长色散X射线荧光光谱法测定白云石中钙镁硅铁铝[J]. 岩矿测试, 2014, 33(6): 834-838.
- [16] 窦怀智, 蒋晓光, 张晓冬, 等. 熔融制样-波长色散X射线荧光光谱法测定铜精矿中主次成分[J]. 冶金分析, 2018, 38(1): 29-35.
- [17] 李迎春, 张磊, 周伟, 等. 熔融制样-波长色散和能量色散X射线荧光光谱仪应用于硅酸盐类矿物及疑难样品分析[J]. 岩矿测试, 2020, 39(6): 828-838.
- [18] 刘尚华, 陶光仪, 吉昂. X射线荧光光谱分析中的粉末压片制样法[J]. 光谱实验室, 1998, 15(6): 9-15.
- [19] 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[S].
- [20] HJ 974-2018, 土壤和沉积物 11种金属元素的测定 碱熔-电感耦合等离子体发射光谱法[S].

Effects of sample particle size and preparation on the determination of 19 elements in soil samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

GENG Mei-mei, ZHANG Li-ping, WANG Jiu-rong, LI Chun-yong (Institute of Subtropical Agriculture, Chinese Academy of Sciences, Changsha Hunan 410125)

Abstract: Methods for analysis of 19 elements in pressed and fusion soil samples, including As, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, P, Pb, S, Ti, V, Zn, Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 , K_2O , MgO, Na_2O and SiO_2 , were established by using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer. The effects of sample size and sample preparation method on the determination of 19 elements were discussed. The results of method precision showed that when the contents of As and Co in the samples were more than 10 mg/kg, the RSD values of 19 elements in 0.149 mm (100 mesh) pressed, 0.075 mm (200 mesh) pressed and fusion samples were less than 10%. When the contents of As and Co were less than 10 mg/kg, the relative standard deviation (RSD) values of 19 elements of 200 mesh pressed were less than 10%. The accuracy results showed that the accuracy of pressed reference material with more than 5 mg/kg As, Co, Cu and all contents of other 16 elements met the requirements; the accuracy of fusion reference materials with high contents of As, Co, Cu, Pb and other 15 elements met the requirements. The experimental results of different particle sizes showed that when the elements contents were more than 10 mg/kg, the RSD values of 19 elements in 100 mesh and 200 mesh pressed results were less than 10%. The experimental results of different sample preparation methods showed that, fusion preparation was not applicable to analysis As, Co, Cu and Pb elements with low content, the RSD values of Cr, P, S, Mn, Ni, V, Zn, Ti, Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 , K_2O , MgO, Na_2O and SiO_2 with fusion and pressed preparation were less than 10%. The pressed preparation method has simpler operation and lower cost, it is more suitable for the analysis of 19 elements such as As, Co, Cr, Cu, Pb, P, S, Mn, Ni, V, Zn, Ti, Al_2O_3 , CaO, Fe_2O_3 , K_2O , MgO, Na_2O and SiO_2 in a large number of soil samples. For samples with As and Co above 10 mg/kg, accurate and reliable results can be obtained by using 100 mesh and 200 mesh pressed samples. For samples with As and Co below 10 mg/kg, it is recommended to use 200 mesh sample pressed preparation.

Key words: wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy; pressed power pellet sample preparation; fusion sample preparation; soil; particle size