

# Epsilon 3<sup>x</sup>

## 土壤压片样品中重金属元素的分析



### 简述

本报告介绍了应用 Epsilon 3<sup>x</sup> 台式能量色散型 X 射线荧光光谱仪分析被制备成压片的土壤样品中的重金属，例如 As、Cd、Cr、Cu、Mo、Ni、Pb 和 Zn 的浓度。

### 应用背景

土壤持续管理的一个需求是防止化学污染。污染能影响土壤的肥料以及金属元素（其它化学品）对人类食物链的有害影响水平。而污染由工业废气的沉降、采矿和汽车排放直接或间接而产生。

虽然影响土壤的污染范围很宽，但涉及的主要元素的数目却很少，像锌、铜、镍、钙和溴等元素如果在土壤中存在量达到一定程度就能减慢植物的生长或杀死植物。而像铅、铜、钙、钼和溴这样的元素对动物也会产生一定程度的危害。欧盟标准严格规定了在土壤中潜在的有害重金属元素最低允许浓度。这些规则于 1986 制定并将在今后设定更低的浓度标准。

元素	土壤中的允许含量(mg/kg-ppm)*	
	Directive 86/278/EEC	未来
As	50	~
Cd	1-3	0.5-1.5
Cr		30-100
Cu	50-140	20-100
Mo	4	~
Ni	30-75	15-70
Pb	50-300	70-100
Zn	150-300	60-200

表 1. 根据欧盟指令 86/278/EEC 在土壤中重金属含量的允许值

### 仪器

使用帕纳科公司的 Epsilon 3<sup>x</sup> EDXRF 光谱仪进行分析，仪器装有 50kV 的铑靶光管；6 个滤光片；具有氦气吹扫能力；高分辨硅漂移探测器；样品自旋器并有 10 位可移动式的样品自动进样器。

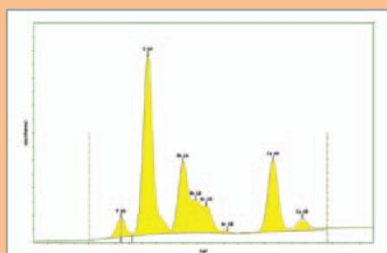


## Epsilon 3<sup>x</sup>：挑战传统

Epsilon 3<sup>x</sup> 是包括 X 射线光谱仪、10 位可移动式的样品进样器和软件的一体式能量色散型 XRF 光谱仪。其具有的最新激发和检测技术使其成为台式仪器中的明星分析装置。优秀的光路设计；宽范围的激发电压（4.0 到 50 kV）和高灵敏度 SSD 探测器系统是 Epsilon 3<sup>x</sup> 的独特技术。



## 高质量的数据 需要为高质量的定量 进行高质量的处理



通过无以比拟德光谱解谱得到准确的强度值

自动的谱线重叠和矩阵校正

先进的环境基础参数控制(AEEP)

方便的应用设置和条件优化

软件有多种语言可用

### 样品制备和实验条件

一系列的土壤和岩石标样用于应用的校正, 这些标样包括中国地质科学院地质化学地质物理勘探研究所的 GSS- 和 GSD- 的系列地质化学标样, 同时还有美国 NIST-2709/2710 和 2711 标样。

土壤样品以粉末压片的形式进行分析。这种样品制备的方法易于操作, 安全并且成本低廉。样品在加热炉中烘干, 然后添加 20% 石蜡和苯乙烯在行星式球磨机中研磨 20 分钟。

此添加剂的作用为样品的粘合剂并起到助磨剂的功能, 可得到一致的样品粒径分布( $< 40 \mu$ )。标样和未知样品以同样的方法制备。

压片样品用表 2 所列的条件进行分析, 每个样品的测量时间是 16 分钟。

As、Cd 和 Pb 的校正曲线见图 1, 2, 3。

元素	电压(kV)	电流( $\mu$ A)	测量时间(s)	介质	滤光片
Cr	20	240	180	Air	Al-thin
Ni, Cu, Zn, As, Pb	50	250	180	Air	Ag
Mo, Cd	50	300	600	Air	Cu

表 2. 测量条件

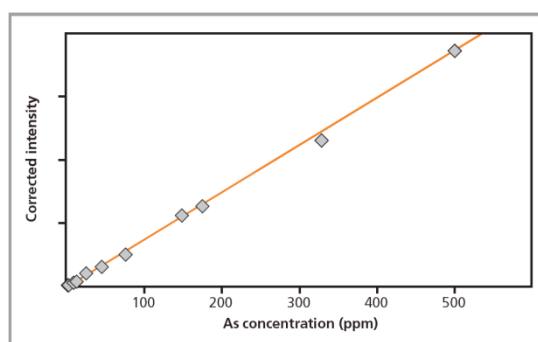


图 1. As 的校正曲线

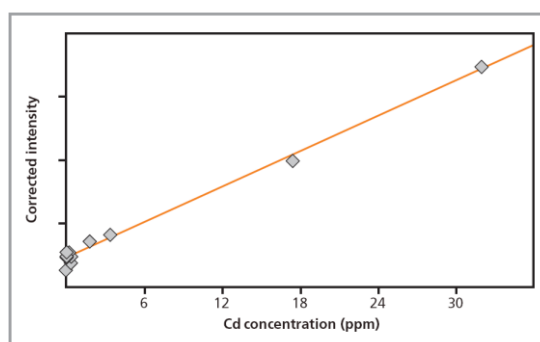


图 2. Cd 的校正曲线

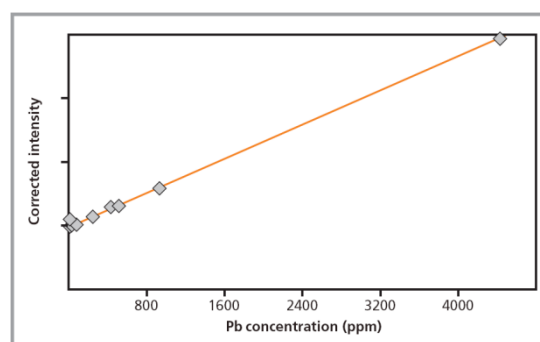


图 3. Pb 的校正曲线

## 分析准确度和精度

土壤样品分析的准确度和精度见表 3，表中显示了校正的 RMS，土壤 CRM20 次测量的平均值和标准偏差。

校正的 RMS 是由标样的化学浓度之与校正程序回归计算浓度的统计比较得到的，许多精确的校正有着较小的 RMS 值。

元素	Calibration range (ppm)	Calibration RMS (ppm)	Certified (ppm)	GSD-7 Mean (ppm)	RMS (ppm)
As	1.2 - 626	4.21	84	81.4	1.6
Cd	0.03 - 54.7	1.18	1.05	1.3	0.5
Cr	5 - 410	19.0	122	132.9	2.1
Cu	3.2 - 2950	7.64	38	33.1	1.1
Mo	0.1 - 19	0.82	1.4	1.4	0.2
Ni	2.3 - 276	4.2	53	52.3	1.3
Pb	13 - 5532	19.9	350	346.3	2.0
Zn	28 - 6952	19.2	238	241.3	1.1

表 3. 校正结果和准确度确认以及分析的精度

## 检出限

土壤中重金属元素的典型检出限在表 4 中给出。此检出限是按表 2 所列的实验条件测得的。

最低检出限 (LLD) 的计算公式为:

$$LLD = \frac{3}{s} \sqrt{\frac{r_b}{t_b}}$$

式中:

$s$  = sensitivity (cps/ppm)

$r_b$  = background count rate (cps)

$t_b$  = live time (s)

检出限* (ppm)	As	Cd	Cr	Cu	Mo	Ni	Pb	Zn
Application (16 min)	1.2	1.5	5.7	1.8	0.5	1.5	2.7	1.0

表 4. 按表 2 所示的分析时间所得到的检出限

\*上表中是土壤样品的典型检出限 (LLDs)，个体样品的 LLDs 因样品的组成不同而有变化

## 进样器

### 和样品旋转

Epsilon 3<sup>x</sup> 装有 10 位可移走的自动进样器可自动处理一批样品，由土地得到的土壤样品的不均匀性会影响分析的准确性和精度。

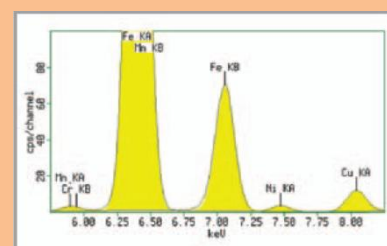
幸运的是，样品在 X 光束中的旋转和自旋能平均化这种不均匀性。



## 高分辨的

### 硅漂移探测器

Epsilon 3<sup>x</sup> 配有最新的硅漂移探测器技术。



## 诺 重于金

### 了解专业知识

借助强大的服务网络，我们可以提供最广泛的支持服务。

### 专业知识：

- 提供现场培训
- XRF 培训课程
- 性能优化
- 可定制的专业计划
- 帮助实现多实验室标准化



PANassist 提供快速、安全且可靠的远程支持。无论您在世界的哪个地方，我们都可以监控 Epsilon3<sup>x</sup> 的表现并排除故障。

### 我们提供：

- 详细的远程诊断数据
- 实时光谱
- 远程监控
- 应用支持
- 历史记录
- 性能分析
- 远程固件更新
- 全球（性能）监控系统通用接口

对 As 和 Cd 进行了单独测量，20 次测量后

由图 5 可看到 Epsilon3<sup>x</sup> 进行土壤分析的光谱图（使用 Ag 滤光片）

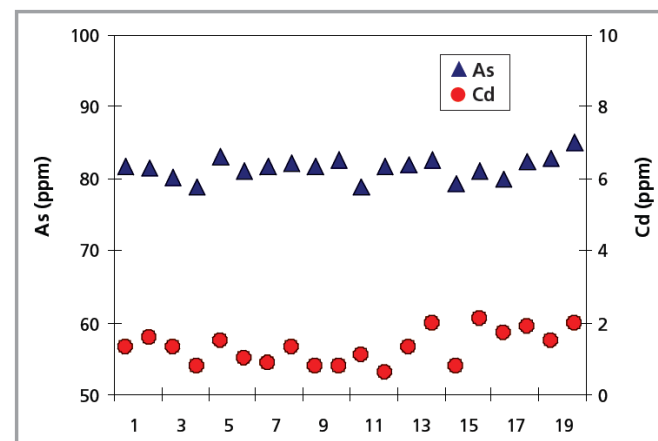


图 4. CRM GSD-7 实验的稳定性结果

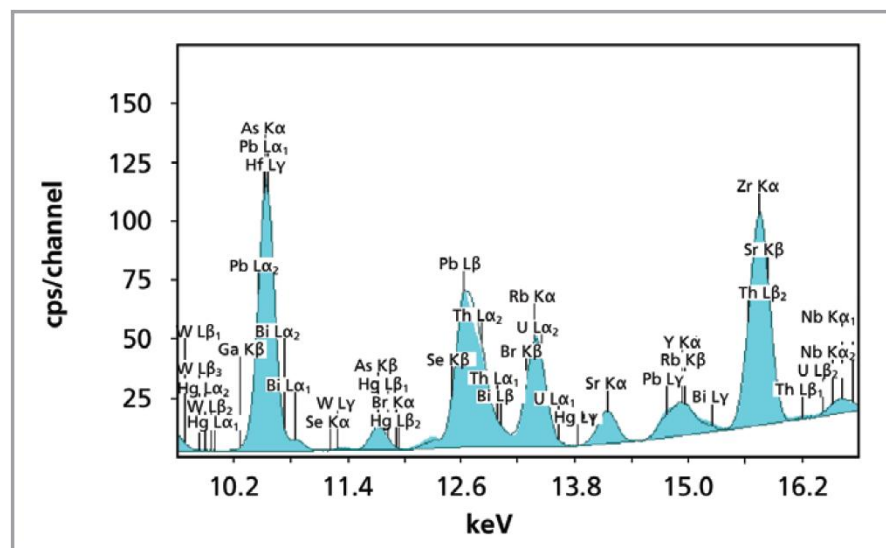


图 5. 使用 50kV 银滤光片时，土壤样品的光谱图

### 结论

Epsilon3<sup>x</sup> 是有能力进行土壤中的重金属污染分析，分析的结果满足当前欧洲有关标准的检出限要求，是测量结果准确，精确而简便的分析方法。无需复杂的化学样品处理，因而不会引起实验的化学污染。

## Global and near



### PANalytical

Lelyweg 1, 7602 EA Almelo  
P.O. Box 13, 7600 AA Almelo  
The Netherlands  
T +31 (0) 546 534 444  
F +31 (0) 546 534 598  
info@panalytical.com  
www.panalytical.com

### 帕纳科中国区

北京办公室  
Tel: +86 10 5323 6871  
Fax: +86 10 5323 6878  
上海办公室  
Tel: +86 21 6113 3701  
Fax: +86 21 6113 3700  
Info.china@panalytical.com  
www.panalytical.com.cn