

X射线荧光光谱(XRF)法测定土壤污染样品中9种重金属元素

邓述培¹ 范鹏飞² 唐玉霜¹ 谭丽娟¹ 王茁¹ 黄利宁¹ 徐洪柳¹

(1 湖南省有色地质勘查研究院测试中心,长沙 410000;

2 湖南省核工业二三〇研究所,长沙 410000)

摘要 采用粉末压片法制样,利用理学 ZSX Primus II X 射线荧光光谱仪,用国家标准物质土壤(GSS 系列)、沉积物(GSD 系列)、环境保护部标准样品研究所研制的土壤标准样品 GSB Z 50011-88(黑钙土)、GSB Z 50012-88(棕壤)、GSB Z 50013-88(红壤)、GSB Z 50014-88(褐土)、湖南污染土壤标准(GBW0732729)作标准样品,建立了 X 射线荧光光谱(XRF)法测定农业地质土壤污染物样品中的 Cu、Pb、Cr、Ni、Zn、Co、As、Mn、V 等 9 种重金属元素的方法,采用经验系数法校正谱线重叠干扰和基体校正。用 3 个土壤考核样品和环境保护部标准样品研究所研制的 GSB07-3272-2015 作为样品评估方法的准确度和精密度,结果符合《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定》中规定的 Cu、Pb、Cr、Ni、Zn、Co、As、Mn、V 元素检测方法质量要求。

关键词 粉末压片法;X 射线荧光光谱仪;重金属;土壤污染状况

中图分类号: O657.34; TH744.16 **文献标志码:** A **文章编号:** 2095-1035(2019)04-0012-04

Determination of 9 Kinds of Soil Pollution of Heavy Metals Elements in Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry

DENG Shupe¹, FAN Pengfei², TANG Yushuang¹, TAN Lijuan¹, WANG Zhuo¹,
HUANG Lining¹, XU Hongliu¹

(1. Hunan Nonferrous Metal Exploration and Research Institute Testing Center, Changsha, Hunan 410000, China;

2. Hunan Provincial 230 Research Institute of Nuclear Industry, Changsha, Hunan 410000, China)

Abstract Soil standard samples GSB Z 50011-88 (black calcareous soil), GSB Z 50012-88 (brown soil), GSB Z 50013-88 (red soil), GSB Z 50014-88 (cinnamon soil) developed by National Standard Soil (GSS series), Sediment (GSD series) and Institute of Standard Samples of Ministry of Environmental Protection (Institute of Standard Samples) were prepared by powder pressing method and ZSX Primus II X-ray fluorescence spectrometer. The dyed soil standard (GBW0732729) was used as the standard sample to

收稿日期: 2019-03-18 **修回日期:** 2019-05-27

作者简介: 邓述培,女,工程师,主要从事岩石矿物分析及 X 射线荧光光谱领域的检测研究。E-mail:403700532@qq.com

本文引用格式: 邓述培,范鹏飞,唐玉霜,等. X 射线荧光光谱(XRF)法测定土壤污染样品中 9 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学,2019,9(4):12-15.

DENG Shupe, FAN Pengfei, TANG Yushuang, et al. Determination of 9 Kinds of Soil Pollution of Heavy Metals in Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 12-15.

establish an XRF method for the determination of nine heavy metal elements, namely, Cu, Pb, Cr, Ni, Zn, Co, As, Mn and V, in agricultural geological soil pollutant samples. Empirical coefficient method was used to correct overlapping interference of spectral lines and matrix correction. GSB07-3272-2015, developed by the Institute of Standard Samples of the Ministry of Environmental Protection, was used as a sample to evaluate the accuracy and precision of the method. The results met the quality requirements of the above-mentioned elements in the Technical Regulations for the Analysis and Testing of Soil Samples for the National Detailed Investigation of Soil Pollution.

Keywords powder compaction; X-ray fluorescence spectrometer; heavy metals; soil pollution status

前言

2016 年底,由环保部牵头、联合农业部、国土资源部等部委开展全国范围的“土壤污染状况详查”项目,该项目是当前环境监测领域的一项重要工作。按照计划,2018 年底前将查明农用地土壤污染的面积、水质污染状况、分布及其对农产品质量的影响。因此,重金属的准确检测,对于全面、准确地了解土壤环境中的重金属迁移、转化和土壤污染的防治工作具有重要的指导性意义。但是《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规范》^[1]所明确的重金属检测方法,指定了等离子体质谱法、等离子体发射光谱法、火焰原子吸收法、石墨炉原子吸收法和原子荧光光谱法,并没有指定 X 射线荧光光谱(XRF)方法测试土壤中的任何一种重金属元素。而 X 射线荧光光谱分析仪是大型的精密分析仪器,作为一种重要的分析手段。其价格昂贵,高精度、高灵敏度、无损、多元素同时测定、测试含量范围广、准确性和快速自动化分析等优点,广泛应用于钢铁、地质、冶金、矿山、水泥工业、陶瓷工业、石油、食品、商检等领域^[2-5]。日本理学公司生产的 ZSXPrimus II 型 X 射线荧光光谱分析仪为上照式端窗型单道扫描仪,配备 LiF200、PeT、Ge、RX25、RX45 共五块晶体,性能优越,高精密度以及低检出限,可对 N~U 的所有元素进行定量分析^[6-8]。XRF 法测定区域地球化学调查(1:50000 和 1:200000)样品化学成分分析的方法,已见很多报道^[9-10],说明该测试方法在土壤、沉积物的重金属和无机元素的方法十分成熟了。无论 ICP-MS、ICP-OES、AAS、AAN、AFS 法都涉及到称样、酸溶、定容、稀释等问题,试剂使用要求高、周期长、测试成本高。利用 XRF 仪建立上述元素测定方法,通过采用经验系数法校正谱线重叠干扰和基体校正。测定元素校正曲线相关系数都在 0.998 5 以上,用 3 个土壤考核样和环境保护部标准样品研究所研制的 GSB07-3272-2015 作为样品评

估该方法的准确度和精密度,结果符合《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规范》中上述元素的规定检测方法质量要求。

1 实验部分

1.1 仪器设备

ZSX Primus II 型波长色散 X 射线荧光光谱仪(日本理学仪器):铈靶射线管(最大 60 kW,最大 150 mA,功率 4 kW)、真空管路、ZSX 分析软件;BP-1 型粉末压样机(丹东北苑仪器设备有限公司):最大压力 392 kN。氩气-甲烷气体(P10 气体:90% 氩气+10% 甲烷)。

1.2 土壤和沉积物标准样品

采用粉末压片法,选取土壤标样 GSS-1~GSS-28,沉积物 GSD-1~GSD-14,环境保护部标准样品研究所研制的土壤标准样品 GSB Z 50011-88(黑钙土)、GSB Z 50012-88(棕壤)、GSB Z 50013-88(红壤)、GSB Z 50014-88(褐土),共 46 个样品。土壤样品数量大,要求制样方法简便、快速、元素的检出限要低,而且要尽量降低成本,因此采用粉末压片法制样,称取颗粒径 200 目(0.074 mm)的标准样品约 4.0 g,放入用低压聚乙烯镶边垫底的模具内,拨平,在 392 kN 压力下压 1 min 制成圆片。配制标准系列样品,编号后储存于干燥器中备用。未知样品制备与标准样品制备方法相同。

2 结果与讨论

2.1 优化测定条件

对于组成复杂的样品,X 射线荧光光谱分析的关键是寻找各元素无干扰或干扰小的分析线,并准确扣除相应的背景。为了准确地选择分析线及相应的背景位置,首先将样品在各种欲分析元素的特征 X 射线位置附近进行步进和脉冲 PHA 幅度扫描,然后按 X 射线分支比,仔细考虑各分析线及相应背景位置可能存在的干扰或通过寻找无干扰背景点,

扣除背景。本文将背景选在分析线的长波侧,以利于检出限附近元素的准确分析,同时又可避免分析结果出现负值。其他条件为仪器软件推荐。各元素测定条件见表 1。

表 1 仪器测定条件

Table 1 Instrumental measurement conditions

分析线	分析晶	探测器	准直器	2θ(°)/时间(s)	2θ(°)/背景 2(BG2)	扫描峰宽度(PHA)
Mn-Kα	LiF(200)	SC	标准	62.941/10	+1.60/4	100~350
Ni-Kα	LiF(200)	F-PC	标准	48.650/10	+1.20/4	110~330
Cu-Kα	LiF(200)	SC	标准	45.0020/20	+1.90/4	100~330
Zn-Kα	LiF(200)	SC	细	41.750/10	+0.82/4	100~360
Co-Kα	LiF(200)	SC	标准	52.750/20	+1.20/4	50~330
Pb-Lβ	LiF(200)	SC	标准	28.241/20	+2.71/4	100~310
V-Kα	LiF(200)	SC	标准	76.900/20	+1.20/4	100~300
Cr-Kα	LiF(200)	SC	标准	69.250/20	+1.45/4	80~310
As-Kα	LiF(200)	SC	细	33.92/40	+0.70/4	100~350

注: SC 为闪烁计数器, F-PC 为流气正比计。

2.2 基体校正和谱线重叠

对于压片法制样,粒度效应、矿物效应和基体效应是分析误差的主要来源。当样品制备粗糙、粒度太大不均匀时,样品代表性就差,强度测量的误差也大。样品粗糙引起的漫反射,也会导致测量强度下降。粒度效应的减少应保持制样粒度小于 0.074 mm。标准样品的成分、结构、元素含量范围尽可能的涵盖待测样品可减少矿物效应。基体效应是指样品的基本化学组成和物理、化学状态的变化对分析线强度所造成的影响。基体效应是 X 荧光光谱分析中普遍存在的问题,是元素分析的主要误差来源之一。因此,如何消除或校正基体效应,始终是 X 荧光光谱分析领域中的重要研究课题。对于微量元素,要采用散射内标法进行辅助性的基体校正,并考虑主元素 Ca、Fe 等的影响。对于 Fe 吸收线短波侧元素 Zn、Cu、Ni、Pb、Co 用 Rh 靶 Kα 线的康普顿散射作内标。Pb 的 La 对 As-Kα 有干扰,用于校正的谱线是 Pb-Lβ,这是 Pb 的分析谱线,Pb-La 与 Pb-Lβ 谱线强度之间均有线性关系。Fe-Kα 对 Co-Kα 有重叠干扰,用于校正的谱线是 Fe-Kα,且这些分析谱线是必须测量的谱线。一般来说,一种元素的干扰元素和重叠元素不止一种,利用仪器软件筛选干扰元素,可采取逐渐添加基体元素的方法,如果添加元素后,校正曲线没有明显的改善,或者改善比较小,就放弃该元素。如果干扰谱线对应的元素不是目标元素,在测量条件中应加入该元素的分析元素,因此参加基体校正的元素个数应越少越好。各分析元素的重叠谱线、基体校正干扰谱线表见表 2。

表 2 重叠谱线、基体校正干扰谱线

Table 2 Overlapping and matrix corrected interference spectra

元素及谱线	内标线	基体校正	重叠元素谱线	线性相关系数 R
Mn-Kα		Fe Ca	Cr-Kα	0.999 7
Co-Kα	Rh-KAC	Fe Ca	Fe-Kα	0.999 8
Ni-Kα	Rh-KAC	Fe Ca	Rb	0.999 7
As-Kα		Fe	Pb-Lβ	0.998 5
Cr-Kα	Rh-KAC		V-Kα	0.999 5
Cu-Kα	Rh-KAC	Fe Ca	Zr Sr	0.999 9
Zn-Kα	Rh-KAC	Fe Ca	Mo-Kα	0.999 9
Pb-Lβ	Rh-KAC	Fe Ca	Th Sn	0.999 7
V-Kα	Rh-KAC	Fe Ti	Ti-Kα	0.999 7

2.3 漂移校正样品

虽然 X 射线荧光光谱仪有较高的精密度和稳定性,但在实际测试中,由于电子器件和机械部件等性能的漂移,会影响测量强度的绝对值,因此需制备一个对所有分析元素含量适中,都有适当强度的标准化样品。本文中采用土壤标样 GBW07406 经压片后制成标准化样品,对工作曲线进行漂移校正。

2.4 方法的准确度和精密度

取 3 个土壤考核样和环境保护部标准样品研究所研制的 GSB07-3272-2015 作为未知样品进行准确度的考察,见表 3。取 GSB07-3272-2015 作为其元素精密度考察,按照已经确认的方法程序测量样品并计算结果,取重复测量 10 次目标元素,计算出各元素值相对标准偏差,结果见表 4,结果表明所有元素均满足日常质量监控要求,仪器状态稳定。As 含量较低时(小于 20 mg/kg),结果偏差比较大,一般不用 XRF 法,采用原子荧光光谱法同时测试 As、Hg^[11]。

表 3 土壤样品主元素分析结果

Table 3 Main element analysis of soil samples

/(g·t⁻¹)

被测元素	考核样 1 号		考核样 2 号		考核样 3 号		GSB07-3272-2015	
	标准值	XRF 法	标准值	XRF 法	标准值	XRF 法	标准值	XRF 法
Mn	632	640	561	564	956	952	2 460	2 475
Co	16.0	15.5	12.4	12.5	12.0	11.8	11.2	10.8
Ni	38.0	38.6	24.0	25.0	30.0	29.6	29.7	31.2
Cu	32.0	31.5	28.0	29.1	23.6	25.9	71.8	70.5
Zn	97.0	97.3	81.0	80.1	66.0	67.4	523	520
Pb	28.0	27.6	40.0	40.2	22.0	23.5	971	981
As	11.8	8.2	15.8	12.5	12.9	14.6	297	322
V	104	10.6	87.0	88.5	77.0	76.1	89.3	90.3
Cr	82.0	80.9	62.0	63.1	66.0	64.5	63.6	62.5

表 4 样品 GSB07-3272-2015 精密度考察

Table 4 Precision inspection of sample GSB07-3272-2015

/(g·t⁻¹)

测量元素	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	Pb	As	V	Cr
1 次	635	16.5	38.7	32.4	98.5	28.6	13.6	104	82.8
2 次	620	15.9	38.5	33.1	100	27.5	10.4	110	81.2
3 次	635	14.6	37.8	30.9	98.5	28.1	8.6	101	85.1
4 次	625	15.4	38.8	31.5	97.6	28.7	14.4	106	80.5
5 次	620	16.8	37.9	30.8	96.8	26.9	8.6	108	81.2
7 次	633	16.5	37.5	31.5	95.9	27.5	15.9	111	83.2
8 次	640	14.9	40.1	31.0	97.4	27.9	9.5	112	80.5
9 次	641	15.2	39.2	32.5	97.5	28.6	10.5	109	80.9
10 次	626	16.2	38.5	33.0	96.4	29.1	9.6	101	82.5
RSD/%	1.2	4.7	1.9	2.7	1.2	2.4	22.6	3.7	1.8

3 结论

采用粉末压片法,以国家一级土壤标样 GSS 系列,沉积物 GSD 系列和环境保护部标准样品研究所研制的土壤标准样品建立工作曲线,测试 Cu、Pb、Cr、Ni、Zn、Co、As、Mn、V 等 9 种重金属元素。在测试过程中每 96 个(样品盘托两盘整)样品测试一个标准样品作为监控曲线的偏移情况,连续测定一个星期做一次漂移校正。样品无需复杂的化学预处理,方法快速、简便,分析结果准确度和精密度能满足土壤样品检测质量监控要求,该方法可用于土壤重金属污染物状况详查实验室日常质量监控工作。当 As 含量较低时(小于 20 mg/kg),结果偏差比较大,一般不用 XRF 法,采用原子荧光光谱法同时测试 As、Hg。

参考文献

[1]环境保护部办公厅,国土资源部办公厅,农业部办公厅. 关于印发全国土壤污染状况详查样品分析测试方法系列技术规定的通知 全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定 [EB/OL]. (2017-10-23) [2017-11-07]http://www.zhb.gov.cn/gkm1/hbb/bgth/201711/t20171106_425226.htm.

[2]周正,王吉,孙蓉,等. X 射线荧光光谱仪快捷、准确测定水玻璃主微量元素[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(3):29-32.

[3]李可及,赵改红,赵朝辉,等. 变稀释比熔融制样-X 射线

荧光光谱分析钼矿石[J]. 分析仪器(Analysis instrument),2018(2):188-192.

[4]马景治. X 射线荧光光谱法快速测定灰岩样品中主、次量组分[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(6):42-45.

[5]常利民,刘峰,王晓霞,等. 基于熔融制样测量钛铁中 5 种成份的研究[J]. 中国测试(China Test),2017(增刊 1):68-71.

[6]邓述培,苏卫汉. 波长色散 XRF 法测定湘西李家桥测区 2.3 万个化探样品中 6 种微量元素[J]. 湖南有色金属(Hunan Nonferrous Metals),2012(3):72-74 .

[7]邓述培,徐红柳,肖立青,等. 理学 ZSX Primus II X 射线荧光光谱仪日常维护及常见故障维修[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(5):67-70.

[8]邓述培,范鹏飞,孙云超,等. 理学 ZSX Primus II X 射线荧光光谱仪 E-Z 扫描在盲矿石样中的应用[J]. 世界有色金属(World Nonferrous Metals),2018(14):190-192.

[9]张勤,樊守忠,潘宴山,等. X 射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J]. 岩矿测试(Rock and Mineral Testing),2004,23(1):19-24.

[10]全国国土资源标准化技术委员会. 区域地球化学样品分析方法 第 1 部分:三氧化二铝等 24 个成分测定 粉末压片-X 射线荧光光谱法:DZ/T 0279. 1—2016[S]. 北京:中国地质出版社,2016.

[11]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第 2 部分:土壤中总砷的测定:GBT 22105. 2—2008[S]. 北京:中国标准出版社,2008.