

• 监测技术 •

X 射线荧光光谱法测定土壤及底泥中多种元素

陈素兰¹, 胡冠九¹, 周春宏¹, 陈波¹, 章勇¹, 范迪富², 廖启林²

(1 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210036 2 江苏省地质调查研究院, 江苏 南京 210018)

摘要: 采用粉末压片、X 射线荧光光谱法测定土壤及底泥样品中铜、铅、铬、锌、镍等多种元素。优化了测量条件, 采用理论 α 系数法校正基体效应, 校准样品校正谱线重叠干扰, 经标准样品及不同分析方法验证, 该方法定量准确, 分析速度快, 精密度和准确度均符合要求。

关键词: 元素; 土壤; 底泥; X 射线荧光光谱法

中图分类号: O 657. 34 文献标识码: B 文章编号: 1006- 2009(2006) 04- 0015- 04

To Measure Variety Elements in the Soil and Mud by X-ray Fluorescence Spectrographic

CHEN Su-lan¹, HU Guan-jiu¹, ZHOU Chun-hong¹, CHEN Bo¹, ZHANG Yong¹, FAN Di-fu², LIAO Qi-lin²

(1 Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210036 China;

2 Jiangsu Province Geological Survey Institute, Nanjing, Jiangsu 210018, China)

Abstract This article determined variety elements in soil and mud sample such as Copper, Lead, Chromium, Zinc, Nickel with the powder sheeting and X-ray fluorescence spectrographic methods determination. The survey condition was optimized and the theory alpha method of correlates adjustment substrate effect was applied. The calibration sample overlapped with adjustment spectral line. The result showed this method was quite accurate and quick, and the accuracy was requirement for practice with confirmation by standard sample and different analysis method.

Key words Elements, Soil, Mud, X-ray fluorescence spectrographic

X 射线荧光光谱法具有准确度高、试样形态多样性及测定时非破坏性等特点, 常用于常量元素的定性和定量分析及微量元素的测定, 其测量的元素范围广, 在十几分钟内可同时测定 20 多种元素^[1, 2]。由于制样简单, 分析速度快, 尤其适用于基体复杂多变的土壤沉积物样品中常量和痕量元素的分析, 是土壤环境质量调查有效的多元素分析手段之一。今采用 X 射线荧光光谱法测定土壤及底泥样品中多种元素, 方法重现性、精密度均能满足土壤环境质量调查的要求。

1 试验

1.1 主要仪器

S4 Pioneer 型顺序式 X 射线荧光光谱仪, 德国布鲁克 AXS 公司, 配 4.0 kW 高功率、陶瓷 Rh 靶端

窗 X 射线光管 (75 μ m 超薄 Be 窗), 60 位自动进样器; YYJ-40 型半自动压片机, 长春光机所; BLK-8FF 水冷机, 北京众合。

1.2 测量条件

根据仪器分析软件、分析组分 PHA 宽度及背景位置等优化测量条件。各元素测量条件见表 1。

1.3 样品制备

粉末压片制样, 以 30 t 压片, 保压 20 s, HBO₃ 垫底、镶边, 制备直径 34 mm 的试样。

收稿日期: 2006-01-05 修订日期: 2006-04-24

基金项目: 江苏省国土生态地球化学调查基金资助项目 (20031230008 和 200312300009-03)

作者简介: 陈素兰 (1965-), 女, 江苏东台人, 高级工程师, 学士, 从事环境监测与管理工作。

表 1 各元素测量条件^①

元素	分析线	准直器	晶体	探测器	X-光管 过滤器	电压 U/kV	电流 I/mA	$\alpha(2\theta) / (^\circ)$		PHA F%	测量时间 t/s	
								峰位	背景		峰位	背景
As ^②	Ka	0 46dg	LiF200	SC		60	50	33.963	34.614	60~140	40	20
Br	Ka	0 23dg	LiF200	SC		60	50	29.974	30.960	60~140	40	20
Co	Ka	0 46dg	LiF200	SC		60	50	52.792	53.992	60~140	40	20
Cr	Ka	0 46dg	LiF200	SC		60	50	69.368	70.472	60~140	30	20
Cu	Ka	0 46dg	LiF200	SC		60	50	45.035	46.854	60~140	40	20
La	La	0 46dg	LiF200	FC		50	60	82.989	84.444	60~140	40	20
Mn	Ka	0 46dg	LiF200	SC		60	50	62.982	64.778	60~140	16	10
Ni	Ka	0 46dg	LiF200	SC		60	50	48.663	49.863	60~140	40	20
P	Ka	0 46dg	Ge	FC		27	111	140.977	144.934	69~140	30	10
Pb	Lb	0 23dg	LiF200	SC		60	50	28.251	28.811	60~140	40	20
Rb	Ka	0 23dg	LiF200	SC		60	50	26.622	24.500	60~140	12	6
Sr	Ka	0 23dg	LiF200	SC		60	50	25.149	24.500	60~140	12	6
Ti	Ka	0 46dg	LiF200	FC		50	60	86.169	85.180	60~140	12	6
V	Ka	0 23dg	LiF220	FC		50	60	123.171		60~140	20	16
Y	Ka	0 23dg	LiF200	SC		60	50	23.778	24.500	60~140	24	12
Zn	Ka	0 23dg	LiF200	SC		60	50	41.801	42.530	60~140	20	10
Si	Ka	0 23dg	PET	FC		27	60	108.977		35~248	10	
Al	Ka	0 46dg	PET	FC		27	111	144.591		35~252	8	
Fe	Ka	0 23dg	LiF200	SC	200 μ m Al	60	50	57.524		27~273	8	
Ca	Ka	0 46dg	LiF200	FC		60	50	113.117		60~140	12	
Mg	Ka	0 46dg	OVO-55	FC		27	111	20.701	22.162	50~150	30	20
K	Ka	0 46dg	LiF200	FC		50	60	136.665		60~140	10	
Na	Ka	0 46dg	OVO-55	FC		27	111	25.055	27.280	50~150	30	20

①江苏省生态示范区调查项目中没有要求测定 Y、Rb、Sr 等元素,但因为参与了 Cu、Ni 的谱线重叠校正,所以也进行了测量;②As 不选默认线 Kb 而选 Ka 有助于降低 LLD。

1.4 校准样品选择

校准样品应与待分析样品类型相似,即在结构、矿物组成、粒度和化学组成上相似,而且样品中各元素应具有足够宽的质量分数范围和适当的质

量分数梯度。选用水系沉积物 GSD-1—GSD-8 土壤 GSS-1—GSS-6 GSS-8 GSS-9 GSS-16 ESS-1—ESS-4 共 21 个标准样品,其中各组分质量分数范围见表 2。

表 2 校准样品中各组分质量分数范围^①

组分	质量分数范围	组分	质量分数范围	组分	质量分数范围	组分	质量分数范围	组分	质量分数范围
As	2~412	Cu	4.1~490	P	140~1490	Zn	31~680	CaO	0.08~8.27
Br	0.8~8	La	21~164	Pb	20~552	SO ₂	50.95~82.89	MgO	0.21~4.14
Co	2.6~25.6	Mn	240~1760	Ti	1380~10800	Al ₂ O ₃	7.7~23.45	K ₂ O	1.03~5.2
Cr	7.6~370	Ni	2.7~78	V	16.5~247	Fe ₂ O ₃	1.9~12.62	N ₂ O	0.1~3.48

①氧化物单位为%,其他元素单位为 mg/kg

2 结果与讨论

2.1 电压、电流、准直器等的选择

电压变化,强度产生非线性变化,而电流增加,强度会成倍增加,即电流与强度成线性关系。一般重元素选择大电压、小电流,轻元素选择小电压、大电流。准直器越细,平行性越好,分辨率也越好,但

透过的光越少,信号强度越低,灵敏度就越低。根据 SPECTRA^{phs} 软件优化测量条件,结合以上原则,确定最佳测量条件,见表 1。

2.2 基体效应及谱线重叠干扰校正

基体效应是 X 射线荧光分析需要解决的主要问题之一。土壤中各主要成分的质量分数变化范

围较大, 基体效应较严重。该试验采用变动理论 α 影响系数校正土壤、底泥样品中微量元素 As, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb, V, Br 等的基体效应。使用多个校

准样品, SPECTRA^{phs} 软件线性回归计算谱线重叠系数, 从而校正谱线重叠干扰。各元素分析谱线、重叠干扰线及校正线见表 3。

表 3 各元素分析谱线、重叠干扰线及校正线

元素	分析谱线	重叠干扰线	校正线	元素	分析谱线	重叠干扰线	校正线
As	K α	Pb La1	Pb L β 1	La	La	TiKa1	TiKa1
Br	K α	As K β 1	AsKa1	Ni	K α	Y Ka1, Rb K β 1	Y Ka1, Rb Ka1
Co	K α	Fe K β 1	FeKa1	V	K α	TiK β 1	TiKa1
Cr	K α	V K β 1	V Ka1	Na	K α	MgKa1	MgKa1
Cu	K α	SrK β 2, ZrKa1	SrKa1, ZrKa1				

2.3 检出限

在给定体系和测量条件下, 通常将分析元素特征谱线能够与背景区分的最低浓度称为该元素在该体系和测量条件下的检出限。该试验条件下各组分的检出限见表 4。从表 4 可知, Cr, Ni, Cu,

Zn, As 的检出限均优于原子吸收法^[3-5]与化学法。

2.4 精密度

按给定测量条件, 对 GSS-2, GSS-15, ESS-4 等 3 个标样分别重复测定 12 次, 结果见表 5。

表 4 各组分检出限

mg/kg

组分	检出限	组分	检出限	组分	检出限	组分	检出限	组分	检出限
As	1.1	Cu	0.9	P	1.7	Zn	1.2	CaO	3.8
Br	0.5	La	6.9	Pb	1.7	SO ₂	183	MgO	15.5
Co	0.8	Mn	2.1	Ti	6.0	Al ₂ O ₃	14.9	K ₂ O	6.9
Cr	2.0	Ni	0.9	V	1.1	Fe ₂ O ₃	13.6	Na ₂ O	18.7

表 5 精密度试验结果

组分	RSD %	组分	RSD %	组分	RSD %	组分	RSD %	组分	RSD %
As	1.6~3.0	Cu	1.0~3.7	P	0.2~0.5	Zn	0.6~1.6	CaO	0.1~0.2
Br	4.1~13.0	La	1.6~9.8	Pb	1.4~3.3	SO ₂	0.1~0.2	MgO	0.4~0.5
Co	1.9~2.4	Mn	0.3~0.4	Ti	0.2~0.3	Al ₂ O ₃	0.4~0.6	K ₂ O	0.3~0.4
Cr	1.6~2.5	Ni	1.2~2.3	V	1.4~2.3	Fe ₂ O ₃	0.2~0.3	Na ₂ O	0.2~0.3

2.5 准确度

经 GSS-12, GSS-16 标准样品验证, 测定结果与

标准值基本相符。标准样品、实际样品测定结果及与其他方法(原子吸收法或化学法)的比较见表 6。

表 6 标准样品、实际样品测定结果及与其他方法的比较^①

组分	GSS-12		GSS-16		样品 1		样品 2	
	标准值	测定值	标准值	测定值	该方法	其他方法	该方法	其他方法
As	12.2 ± 0.8	11.8	18 ± 2	17.8	11.1	11.8	7.1	7.5
Br	2.1 ± 0.3	2.1	2.6 ± 0.3	2.4	2.7		0.7	
Co	12.6 ± 0.3	13.5	13.6 ± 0.6	14.0	16.4		10.3	
Cr	59 ± 2	60.8	67 ± 3	70.1	80.5	74.4	98.0	90.2
Cu	29 ± 1	29.8	32 ± 2	30.2	36.4	37.5	34.8	32.3
La	29 ± 2	31.5	67 ± 3	61.6	34.0		30.7	
Mn	774 ± 19	755.1	441 ± 20	424.9	881.5		509.1	
Ni	32 ± 1	31.4	27.4 ± 0.9	25.8	35.4	31.0	30.5	26.4

续表

组分	GSS- 12		GSS- 16		样品 1		样品 2	
	标准值	测定值	标准值	测定值	该方法	其他方法	该方法	其他方法
P	708 ± 9	716. 5	972 ± 34	947. 9	937. 4		998. 8	
Pb	19 ± 2	18. 9	61 ± 2	59. 6	28. 3	26. 7	23. 7	22. 8
Ti	3 920 ± 70	3 942	5 780 ± 260	5 705	5 830		4 909	
V	86 ± 4	86. 2	105 ± 4	100. 8	107. 8		74. 8	
Zn	78 ± 5	75. 4	100 ± 8	97. 0	92. 4	90. 6	325. 1	300. 2
SO ₂	60. 01 ± 0. 27	60. 56	63. 81 ± 0. 16	62. 69	61. 86		64. 54	
Al ₂ O ₃	13. 27 ± 0. 11	12. 87	17. 85 ± 0. 12	16. 91	13. 05		10. 56	
TF _e O ₃	4. 71 ± 0. 04	4. 78	5. 44 ± 0. 05	5. 38	5. 43		4. 62	
CaO	5. 83 ± 0. 06	6. 15	0. 40 ± 0. 04	0. 44	3. 53		4. 92	
MgO	2. 43 ± 0. 07	2. 54	0. 84 ± 0. 05	0. 87	2. 16		1. 76	
K ₂ O	2. 62 ± 0. 05	2. 62	2. 50 ± 0. 04	2. 53	2. 38		1. 83	
N ₂ O	2. 00 ± 0. 06	1. 97	0. 33 ± 0. 02	0. 41	1. 26		1. 57	

①氧化物单位为%,其他元素单位为 mg/kg

3 结论

利用粉末压片、理论 α 系数扣除基体效应、X 射线荧光光谱法测定土壤及底泥样品中多个组分,经标准样品及不同分析方法验证,结果表明,该方法可对样品准确定量分析,且个别元素的检出限优于火焰原子吸收法。将该方法用于土壤环境中部分金属元素调查,相对于原子吸收等方法,大大缩短了分析时间,免去了样品提取过程,减少了环境污染,具有较高的经济效益。

[参考文献]

[1] 吉昂,陶光仪,卓尚军,等. X 射线荧光光谱分析 [M]. 北京:

科学出版社, 2003 1- 2

[2] 齐文启,汪志国. X 射线荧光分析法及其在环境监测中的应用 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(4): 9- 12
 [3] 国家环境保护局,国家技术监督局. GB/T 17137- 1997 土壤质量 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997
 [4] 国家环境保护局,国家技术监督局. GB/T 17139- 1997 土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997
 [5] 国家环境保护局,国家技术监督局. GB/T 17138- 1997 土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1997

(上接第 14 页)

根据潜在生态危害指数法的评价结果,佛山水道底泥重金属对生态系统的危害已达到了很强的程度。各种重金属的生态危害排序为: Hg > Cd > Pb > Cu > As > Cr > Zn, 其中 Hg 的生态危害已达到了极强的程度; 各个采样断面中重金属危害程度最大的是 S7 和 S10 及 S1, 最小的是 S12。

[参考文献]

[1] 城乡建设环境保护部环境保护局. 环境监测分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1986.
 [2] 魏复盛. 土壤元素的近代分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992.
 [3] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 1999.
 [4] HAKANSON L. An ecological risk index for aquatic pollution control- sediment to logical approach [J]. Water Research, 1980 14: 975- 1001.

[5] 乔胜英,蒋敬业,向武,等. 武汉地区湖泊沉积物重金属的分布及潜在生态效应评价 [J]. 长江流域资源与环境, 2005, 14(3): 21- 26.
 [6] 刘芳文,颜文,于文质,等. 珠江口沉积物重金属污染及其潜在生态危害评价 [J]. 海洋环境科学, 2002, 21(3): 34- 38
 [7] 赵健,郑祥民,毕春娟,等. 苏州河市郊段底泥重金属污染特征及对河道疏浚的影响 [J]. 农业环境保护, 2001, 20(1): 27- 30
 [8] 霍文毅,黄风茹,陈静生,等. 河流颗粒物重金属污染评价方法比较研究 [J]. 地理科学, 1997, 17(1): 81- 86
 [9] 何江,王新伟,李朝生,等. 黄河包头段水——沉积物系统中重金属的污染特征 [J]. 环境科学学报, 2003, 23(1): 53- 57.
 [10] 张海清,余海珊,温琰茂,等. 龙湾涌沉积物重金属污染现状评价 [J]. 中国环境管理, 2001, 20(2): 29- 31
 [11] 石浚哲,刘光玉. 太湖沉积物重金属污染及生态风险性评价 [J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(3): 24- 26

本栏目责任编辑 李文峻