

偏振能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤中金属元素

王平, 王焕顺, 李玉璞

(大连市环境监测中心, 辽宁 大连 116023)

摘要:建立了偏振能量色散 X 射线荧光光谱同时测定土壤中 6 种金属元素的方法, 优化了试验条件。方法线性良好, Cr、Mn、Pb、Cu、As、Se 的检出限分别为 3.62 mg/kg, 3.65 mg/kg, 0.91 mg/kg, 0.23 mg/kg, 0.35 mg/kg, 0.01 mg/kg, 土壤标准样品的测定结果均符合要求, 实际样品测定的 RSD 为 0.5% ~ 10.0%, 与原子吸收法、原子荧光法的测定结果相吻合。

关键词:偏振能量色散; X 射线荧光光谱法; 金属元素; 土壤

中图分类号: O657.34 **文献标识码:** B **文章编号:** 1006-2009(2008)03-0041-03

Determination of Metals in Soil by Polarized Radiation-Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

WANG Ping, WANG Huan-shun, LI Yu-pu

(Dalian Environmental Monitoring Center, Dalian, Liaoning 116023, China)

Abstract: A method was established by polarized radiation-energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry to determine six metal elements simultaneously. The test parameters were optimized and good linearities were achieved. The detection limits of Cr, Mn, Pb, Cu, As, Se were 3.62 mg/kg, 3.65 mg/kg, 0.91 mg/kg, 0.23 mg/kg, 0.35 mg/kg and 0.01 mg/kg separately. The test results of the soil standard samples met the requirement. The RSD of practical samples were from 0.5% to 10.0%, and equaled to results of AAS, AFS tests.

Key words: Polarized radiation-energy dispersion; X-ray fluorescence spectrometry; Metal elements; Soil

X 射线荧光光谱法具有多元素同时测定、分析速度快、重现性好、成本低和非破坏测定等优点, 用于土壤、固体废弃物中金属污染物的测定时, 试样制备简单, 无须消化样品, 节省了前处理时间, 适合大批量样品的测定^[1-3]。采用偏振能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤中的金属元素, 能有效降低背景干扰^[4]。今采用该方法测定土壤样品中 Cr、Mn、Pb、Cu、As、Se 等元素, 精密度和准确度均符合要求。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

Epsilon 5 型偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪, 荷兰帕纳科公司; ZHM-1B 型振动磨、ZHY 401 型压样机, 北京众合创业科技发展有限公司。硼酸; 低压聚乙烯粉末; 土壤标准样品 GSS-1 ~

GSS-16 系列; GBW 07322、GBW 07323, 西藏地区沉积物; GSS-31、GSS-32, 地球物理化学勘查研究所。

1.2 试验原理

偏振激发 X 射线荧光光谱分析示意图 1。由 X 射线管阳极产生的 X 射线属非偏振且沿 z 轴方向入射到靶材 (散射体) 上, 则沿 y 轴传播的初级 X 射线散射束为线性偏振光。放置在 y 轴上的样品被偏振的初级 X 射线激发, 产生非偏振的荧光 X 射线。因样品和样品支撑物在 x 轴方向不再散射偏振的初级 X 射线束, 所以在 x 轴方向放置的探测器接收不到散射的初级 X 射线, 从而有效降低了背景。

收稿日期: 2007-09-24; 修订日期: 2008-03-27

作者简介: 王平 (1961—), 男, 辽宁大连人, 高级工程师, 大学, 从事环境监测与管理工作。

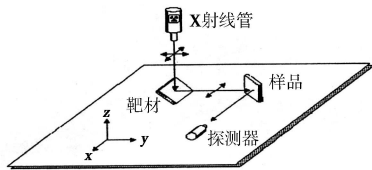


图 1 偏振激发 X 射线荧光光谱分析示意

1.3 试验步骤

1.3.1 试验条件

各元素测定条件见表 1,测定时间约 250 s。

表 1 各元素测定条件

测量顺序	管压 U/kV	管流 I/mA	偏振靶 (二级靶)	测定时间 t/s	测定元素
1	75	8	Ge	250	Cr Ka, Mn Ka, Cu Ka
2	100	6	KBr	250	As Ka
3	100	6	Mo	250	Se Ka, Pb La

1.3.2 样品制备

制样采用粉末压片法。取风干后土壤样品约 30 g 均匀填入碳化钨钵中, 1 min 后取出粉末过 250 目筛。称取 6.0 g 过筛后的样品, 放入压片机模具内, 用硼酸和低压聚乙烯混合粉末镶边垫底, 在 30 t 压力下保压 30 s, 压制成直径 32 mm、镶边外径 40 mm 的圆片, 装入特制铝杯内, 保存在干燥器中待测。标准样品和被测样品采用相同的制样方法。

1.3.3 校准样品选择

对于粉末样品压片制样, 矿物效应和基体效应是产生分析误差的主要来源。为减少其影响, 所选择的校准样品应与待测样品具有相似的类型, 即在结构、矿物组成、粒度和化学组成上相似, 而且校准样品中各元素应具有足够宽的含量范围和适当的含量梯度。该试验选择土壤标准样品 GSS - 1 ~ GSS - 16 系列为校准样品。

2 结果与讨论

2.1 检出限

X 射线荧光光谱法的检出限和样品基体有关, 不同的样品因组分和含量不同, 散射的背景强度、分析元素的灵敏度都会发生变化。该试验选用几个含量接近于检出限且基体组分适中的标样, 按下式计算检出限:

$$L_D = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{R_b}{t_b}}$$

式中: L_D 为检出限; S 为灵敏度 [cps/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)]; R_b 为背景计数率 (cps); t_b 为有效测量的时间 (s)。

各元素检出限分别为: Cr 3.62 mg/kg; Mn 3.65 mg/kg; Pb 0.91 mg/kg; Cu 0.23 mg/kg; As 0.35 mg/kg; Se 0.01 mg/kg。

2.2 定量方法

被测元素的谱线受样品元素组成、粒度大小、均匀性和仪器测量条件等因素影响, 在定量时要选择适当的方法校正^[5-6]。该试验采用经验系数法校正基体效应, 所用的综合数学校正公式为:

$$C_i = D_i - L_m Z_m + E_i R_i (1 + \sum_{j=1}^n Z_j)$$

式中: C_i 为未知样品中分析元素 i 的质量比; D_i 为元素 i 校准曲线的截距; L_m 为干扰元素 m 的系数; Z_m 为干扰元素 m 的质量比或计数率; E_i 为元素 i 校准曲线的斜率; R_i 为元素 i 的计数率 (或与内标线的强度比值); Z_j 为共存元素的质量比或计数率; 为校正基体效应的因子; n 为共存元素的数目。

各元素校正曲线见表 2。

表 2 各元素校正曲线

元素	校正曲线	相关系数 r
Cr	$y = 28.1x + 7.86$	0.998
Mn	$y = 25.0x + 55.8$	0.996
Pb	$y = 1.09 \times 10^4 x + 2.70$	0.999
Cu	$y = 1.47 \times 10^3 x + 43.7$	0.999
As	$y = 9.28 \times 10^2 x - 17.1$	0.999
Se	$y = 2.80 \times 10^2 x - 2.00$	0.990

2.3 方法准确度

用该方法测定 GBW 07322、GBW 07323、GSS - 31、GSS - 32 标准样品, 结果表明, 各元素测定值均在标准值范围内。标准样品测定结果见表 3。

2.4 方法精密度

采集 4 份土壤样品, 分别制备成 10 个试样, 用该方法测定, 结果见表 4。

2.5 不同测定方法比较

采用该方法和原子吸收分光光度法、原子荧光法测定不同的土壤样品^[7], 结果见表 5。

表 3 标准样品测定结果

元素	GBW 07322		GBW 07323		GSS - 31		GSS - 32	
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
	mg/kg							
Cr	36.2 ±1.9	34.6	37.5 ±1.5	37.2	71.7 ±4.7	71.5	85.6 ±4.4	86.1
Mn	517 ±16	530	567 ±15	559	596 ±77	584	891 ±15	879
Pb	23.0 ±1.2	24.2	31.7 ±1.6	33.3	22.6 ±1.4	22.5	29.6 ±1.2	29.6
Cu	13.3 ±0.7	13.8	16.6 ±1.0	16.5	38.7 ±1.4	39.9	44.9 ±1.4	43.9
As	19.0 ±2.5	20.5	22.5 ±1.1	21.5	5.97 ±0.35	5.68	10.9 ±0.4	10.6
Se	0.11 ±0.01	0.11	0.12 ±0.01	0.11	0.16 ±0.02	0.14	0.20 ±0.02	0.22

表 4 精密度试验结果

元素	土样 1		土样 2		土样 3		土样 4	
	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD	平均值	RSD
	w/(mg·kg ⁻¹)	/%	w/(mg·kg ⁻¹)	/%	w/(mg·kg ⁻¹)	/%	w/(mg·kg ⁻¹)	/%
Cr	91.1	4.0	101	2.3	73.1	6.0	60.4	5.0
Mn	818	1.0	602	2.0	611	0.8	1024	0.5
Pb	5.63	3.3	15.8	2.5	33.1	2.1	16.5	1.1
Cu	88.0	3.5	23.8	4.2	59.6	4.0	132	2.7
As	10.7	2.3	21.7	1.8	4.63	6.2	7.16	1.1
Se	0.63	4.0	0.24	9.0	0.44	8.1	0.65	10.0

表 5 不同方法测定结果比较

元素	土样 1			土样 2		
	该法测定均值	其他方法测定均值	相对偏差	该法测定均值	其他方法测定均值	相对偏差
	w/(mg·kg ⁻¹)	w/(mg·kg ⁻¹)	/%	w/(mg·kg ⁻¹)	w/(mg·kg ⁻¹)	/%
Cr	45.4	48.3	3.1	179	169	2.9
Mn	1064	1105	1.9	818	802	1.0
Pb	16.5	15.5	3.1	39.5	43.3	4.5
Cu	152	146	2.0	68.0	64.2	2.9
As	5.16	5.02	1.4	10.9	10.1	3.8
Se	0.35	0.29	9.4	0.61	0.53	7.0

Cr, Mn, Pb, Cu 采用原子吸收分光光度法测定, As, Se 采用原子荧光法测定。

3 结语

采用偏振能量色散 X 射线荧光光谱法同时测定土壤样品中的 Cr, Mn, Pb, Cu, As, Se 等元素, 有效降低了背景干扰, 检出限低。采用粉末压片制样, 不破坏试样, 快捷简单, 无须消化, 避免了可能引入的污染和干扰。方法精密度与准确度均较好, 适用于土壤中金属元素的快速测定。

[参考文献]

[1] 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, 2004, 23 (1): 19 - 24.
 [2] 李国会, 许力, 张运国. 化探样品中 25 个主元素和微量元素

的 X 射线荧光光谱法测定 [J]. 岩矿测试, 1987, 6 (1): 15 - 23.

[3] 李国会. X 射线荧光光谱法测定海洋沉积物中 35 种元素 [J]. 地质实验室, 1997, 13 (4): 225 - 229.
 [4] 詹秀春, 罗立强. 偏振激发 - 能量色散 X - 射线荧光光谱法快速分析地质样品中 34 种元素 [J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 34 (4): 804 - 807.
 [5] 中国环境监测总站. 土壤元素的近代分析方法 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1992: 213 - 229.
 [6] 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: 135 - 141.
 [7] 刘晶. 石墨炉原子吸收法测定底质中铜镉前处理方法 [J]. 环境监测管理与技术, 2000, 12 (2): 32 - 33.