

WDXRF 法测定污染土壤和沉积物中金属元素

徐冬梅,陈晋,张敏

(安徽省生态环境监测中心,安徽 合肥 230071)

摘要:采用土壤稀释-波长色散 X 射线荧光光谱法(WDXRF)测定污染土壤和沉积物样品中的重金属和 As,解决了由于元素含量高超出工作曲线测定范围产生较大误差的问题,确保测定结果的有效性。通过标准物质、实际样品的方法比对评估方法的准确度和精密度,该方法测定标准样品中多个无机元素的分析结果均满足国家标准要求,与常规 ICP-OES 法测定值一致,相对偏差均 <4.5%。

关键词:金属元素;X 射线荧光光谱法;土壤;沉积物

中图分类号:O657.34 文献标志码:B 文章编号:1006-2009(2022)06-0052-04

Determination of Metallic Elements in Contaminated Soil and Sediment by WDXRF

XU Dong-mei, CHEN Jin, ZHANG Min

(Anhui Eco-environment Monitoring Center, Hefei, Anhui 230071, China)

Abstract: The method of soil dilution-WDXRF was used to determine heavy metals and As in contaminated soil and sediment samples, which solved the problem of large error caused by high content of elements beyond the measurement range of the working curve, and ensured the validity of the determination results. The accuracy and precision of the method were evaluated by comparing the measurements of reference materials and actual samples. The results of several elements in standard samples determined by this method all met the accuracy requirements of national standard, and were consistent with those by conventional ICP-OES method, with relative deviation of <4.5%.

Key words: Metallic elements; X-ray fluorescence spectrometry; Soils; Sediments

近年来,土壤重金属污染问题日趋严重,土壤中重金属元素地球化学调查是治理土壤问题的重要基础工作^[1-2],如何快速、准确测定土壤重金属受到学术界广泛关注^[3-4]。波长色散 X 射线荧光光谱(WDXRF)法是一种重要的固体无机元素无损分析方法,具有快速、简便、多元素可同时分析的优势,被广泛应用于土壤重金属分析与检测中^[5-8]。然而,WDXRF 法分析污染土壤中的重金属和 As 时,常出现污染物浓度超出工作曲线测定上限的情况。为解决该问题,研究者通常做法是制备高含量的校准样品,以提高工作曲线测定上限^[9-11]。不过,该方法有一定弊端:适用性窄,只适合分析部分元素;须根据样品浓度实时调整工作曲线范围,并且需要对标曲进行验证,工作量较大,

工作曲线的扩展空间有限。

今提出基于土壤稀释前处理的 WDXRF 法,即将标准物质与待测样品按照一定比例混合均匀,用粉末压片法制样,按照国标方法《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》(HJ 780—2015)(以下简称《光谱法》)测定。稀释后的样品测定值落在工作曲线测定范围内,可保证测定结果的准确、有效。通过试验分析与验证,该方法具有前处理操作简单、准确度高、精密度好、无

收稿日期:2021-05-08;修订日期:2022-10-24

基金项目:安徽省地方标准制修订“转移、倾倒和填埋固体废物类环境事件快速监测技术规程”基金资助项目(2020-2-122)

作者简介:徐冬梅(1983—),女,安徽无为,高级工程师,硕士,从事环境监测工作。

须新建工作曲线等优点,可为高浓度复杂固体样品的重金属和 As 测定提供方法支撑。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

ZSX PRIMUS IV 型波长色散 X 射线荧光光谱仪,日本理学公司;ICAP 6300 型电感耦合等离子体光谱仪,美国赛默飞世尔公司;ZHY-401B 型粉末压样机,北京众合;微波消解仪。

标准物质(包含土壤和沉积物),地球物理地球化学勘查研究所;P10 气体(90% 氩气 + 10% 甲烷),南京上元。

1.2 样品制备

分别对高浓度的土壤和沉积物两种类型的样品进行了探讨。样品的采集、保存、风干或烘干按照《光谱法》处理。处理后的样品研磨并过 200 目筛,于 105 °C 下烘干后储存于干燥器中备用^[12]。

1.3 高含量土壤和沉积物样品的测定

将准确称量好的已知样品与待测样品按照一定比例混合均匀,置于聚四氟乙烯坩埚中,通过手工研磨的方式使两者充分混合均匀。称取 5 g 混合后的样品,放入聚乙烯环模具内,在 20 t 压力下保持 30 s,制成光滑、平整的试样,待测。

选取国家一级标准物质(土壤标样编号 GSS-1 ~ GSS-35,沉积物标样编号 GSD-1 ~ GSD-33),采用粉末压片法,配制成标准系列。仪器条

件参照《光谱法》,依次上机测定分析。以 X 射线荧光强度为纵坐标,以对应各元素(或氧化物)的质量比或质量分数(mg/kg 或%)为横坐标,建立工作曲线。

2 结果与讨论

2.1 对标准物质的稀释

目前 XRF 法用于建立工作曲线的土壤和沉积物标准物质中,Cr、Ni 值最高为 GSD-29(分别为 1 090 mg/kg、349 mg/kg),Pb、Zn 值最高为 GSD-28(分别为 2 690 mg/kg、2 600 mg/kg)。分别采用标准物质和实际样品与 GSD-29、GSD-28 等比例混合,并对其进行稀释,考察土壤稀释法测定的准确度。

为了考察土壤稀释法对元素 Cr、Ni 的测定准确度,分别采用标准物质 GSS-27、GSS-5、GSD-16、GSD-28 和实际样品 5-9、2-1、2-20,与 GSD-29 等比例混合,从而对 GSD-29 进行稀释,得到 7 个样品,分别在 1.3 条件下测定,结果见表 1。待测样品的质量比按照公式(1)计算,准确度按照公式(2)计算:

$$C_i = C \times 2 - C_0 \quad (1)$$

$$\Delta \lg C = |\lg C_i - \lg C_s| \quad (2)$$

式中: C_0 为已知样品值,mg/kg; C 为混合样品测定值,mg/kg; C_i 为待测样品计算值,mg/kg; C_s 为标准物质标准值,mg/kg。

表 1 标准物质 GSD-29 稀释测定结果

Table 1 Results of reference material GSD-29 by dilution determination

样品	$w(\text{Cr})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$				$w(\text{Ni})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$			
	C_0	C	C_i	$\Delta \lg C$	C_0	C	C_i	$\Delta \lg C$
GSS-27	92	579	1 066	0.010	43	199	355	0.007
GSS-5	118	552.3	987	0.043	40	180.9	322	0.035
GSD-16	21	510.8	1 001	0.037	7	176.6	346	0.003
GSD-28	43.3	520.9	999	0.038	21.8	193.6	365	0.020
5-9	41	506	971	0.050	12	166	320	0.038
2-1	74.4	475.4	876	0.095	38	176.2	314	0.045
2-20	66.6	471.7	877	0.095	31.5	173.4	315	0.044

由表 1 可知,采用标准物质进行稀释时,不同基体的标准物质(其中 GSD-16、GSD-28 为沉积物,GSS-27、GSS-5 为土壤,GSS-5 为红壤)均表现出良好的基体匹配性,Cr 的测定值为 987 mg/kg ~ 1 066 mg/kg,准确度为 0.010 ~

0.043,Ni 的测定值为 322 mg/kg ~ 365 mg/kg,准确度为 0.003 ~ 0.035。采用实际样品进行稀释,Cr 的测定值为 876 mg/kg ~ 971 mg/kg,准确度为 0.050 ~ 0.095,Ni 的测定值为 314 mg/kg ~ 320 mg/kg,准确度为 0.038 ~ 0.045。表明采用标

准物质和实际样品对 GSD-29 进行稀释均获得较为理想的准确度,满足《光谱法》的要求($\Delta \lg C \leq 0.10$)。标准物质的稀释效果优于实际样品,测定结果更接近标准值,这可能是由实际样品的测定值存在一定的不确定性及基体不完全匹配所导致。

为了考察土壤稀释法对元素 Pb、Zn 的测定准确度,分别采用已知浓度样品 GSD-29、GSS-5 (标准物质),2-1、2-20 (实际样品)与 GSD-28 等比例混合,从而对 GSD-28 进行稀释,得到4个

样品,分别在1.3条件下测定,结果见表2。由表2可知,采用标准物质和实际样品进行稀释时,Pb的测定值分别为2540 mg/kg ~ 2627 mg/kg,准确度为0.010 ~ 0.025;Zn的测定值分别为2314 mg/kg ~ 2634 mg/kg,准确度为0.006 ~ 0.051。表明采用标准物质和实际样品对 GSD-28 进行稀释均获得较为理想的准确度,满足《光谱法》质量控制的要求($\Delta \lg C \leq 0.10$),说明土壤稀释法具有很好的基体适应性和准确性。

表2 标准物质 GSD-28 稀释测定结果

Table 2 Results of reference material GSD-28 by dilution determination

样品	$w(\text{Pb})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$				$w(\text{Zn})/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$			
	C_0	C	C_i	$\Delta \lg C$	C_0	C	C_i	$\Delta \lg C$
GSD-29	12	1 319.4	2 627	0.010	115	1 374.7	2 634	0.006
GSS-5	552	1 548.7	2 545	0.024	494	1 450.8	2 408	0.033
2-1	28	1 283.8	2 540	0.025	84	1 222.5	2 361	0.042
2-20	32	1 292.8	2 554	0.023	85	1 199.5	2 314	0.051

2.2 对实际样品的稀释

样品 A 和 B 为安徽省某矿区附近的两个污染土壤样品,样品 A 的 Zn、Cu XRF 法直接测定值分别为 29 748 mg/kg、1 737 mg/kg,ICP-OES 法的测定值分别为 25 100 mg/kg、1 500 mg/kg;样品 B 的 As、Pb XRF 法直接测定值分别为 3 353 mg/kg、6 764 mg/kg,ICP-OES 法的测定值分别为 5 020 mg/kg、7 500 mg/kg,均超出标准曲线的线性范围。为准确测定这两个样品,用标准物质 GSS-27 (Zn、Cu、As、Pb 值分别为 127 mg/kg、54 mg/kg、13.3 mg/kg、41 mg/kg)对样品 A 和 B 稀释测定,考察不同稀释比对测定结果的影响,

并与常规 ICP-OES 法的测定结果作比对。将 GSS-27 与样品 A 分别按照 1:1、3:1、9:1 比例混合均匀,得到 3 个样品,分别对应样品 A1、A2、A3;将 GSS-27 与样品 B 分别按照 2:1、4:1、9:1、14:1 比例混合均匀,得到 4 个样品,分别对应样品 B1、B2、B3、B4。试样分别按 1.3 所述处理并测定,结果见表3—表4。待测样品的质量比按照 $C_i = [C \times (a + b) - C_0 \times a] / b$ 计算,其中: a 、 b 为标准物质与待测样品的混合比; C_0 为标准物质的标准值,mg/kg; C 为混合样品的测定值,mg/kg; C_i 为待测样品的计算值,mg/kg。

表3 实际样品 A 稀释测定结果

Table 3 Results of actual sampler A by dilution determination

样品	稀释比	Zn			Cu		
		$C/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$C_i/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	相对偏差/%	$C/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	$C_i/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	相对偏差/%
A1	1:1	14 035	27 943	5.4	796.5	1 539	1.3
A2	3:1	6 049.6	23 817	2.6	362	1 286	7.7
A3	9:1	2 417	23 027	4.3	167	1 184	11.8

由表3可知,样品 A 的 Zn、Cu 的 XRF 法直接测定值均超出标准曲线的线性范围,其中 Zn 值远高于标准曲线最高点 (Zn、Cu 标准曲线最高点分别为 2 600 mg/kg、1 230 mg/kg),与 ICP-OES 法

相对偏差分别为 8.5% 和 7.3%,测定偏差较大。采用稀释法时,Zn 和 Cu 元素测定值分别为 23 027 mg/kg ~ 27 943 mg/kg 和 1 184 mg/kg ~ 1 539 mg/kg,与 ICP-OES 法相对偏差分别为

2.6% ~ 5.4% 和 1.3% ~ 11.8%。稀释比不同,测定值有一定的偏差。采用最佳稀释比时(即在确保混合样测定值在标曲范围内,尽可能选择较小的

稀释比),Zn 和 Cu 的测定值分别为 23 027 mg/kg 和 1 539 mg/kg,与 ICP - OES 法相对偏差分别为 4.3% 和 1.3%,两种方法的测定偏差明显降低。

表 4 实际样品 B 稀释测定结果

Table 4 Results of actual sampler B by dilution determination

样品	稀释比	As			Pb		
		$C/(mg \cdot kg^{-1})$	$C_i/(mg \cdot kg^{-1})$	相对偏差/%	$C/(mg \cdot kg^{-1})$	$C_i/(mg \cdot kg^{-1})$	相对偏差/%
B1	2:1	1 430	4 263	8.2	2 330	6 908	4.1
B2	4:1	938	4 637	4.0	1 438	7 026	3.3
B3	9:1	497	4 850	1.7	699	6 621	6.2
B4	14:1	336.4	4 860	1.6	482	6 656	6.0

由表 4 可知,样品 B 的 As、Pb 的 XRF 法直接测定值均超出标准曲线的线性范围,其中 As 含量远高于标准曲线最高点(As、Pb 标准曲线最高点分别为 412 mg/kg、2 690 mg/kg),与 ICP - OES 法相对偏差分别为 19.9% 和 5.2%。采用稀释法时,As 和 Pb 元素测定值分别为 4 263 mg/kg ~ 4 860 mg/kg 和 6 621 mg/kg ~ 7 026 mg/kg,与 ICP - OES 法相对偏差分别为 1.6% ~ 8.2% 和 3.3% ~ 6.2%。采用最佳稀释比时,As 和 Pb 的测定值分别为 4 860 mg/kg 和 6 908 mg/kg,与 ICP - OES 法相对偏差分别为 1.6% 和 4.1%。

表明采用 XRF 法测定高浓度样品时,尤其是元素含量远超出标准曲线范围时,直接测定会引入较大的偏差,且结果的有效性存在问题。采用合理的稀释比时,稀释法的测定值与 ICP - OES 法测定值具有更好的一致性,相对偏差均在 4.5% 以内。

采用土壤稀释法时,稀释比对测定结果有一定的影响,可以根据待测样品浓度选择合适的稀释比,使稀释后的样品浓度落在工作曲线的合理位置,同时考虑样品称样量的代表性。建议在确保测定结果有效性的前提下,尽可能选择较低的稀释比。

2.3 方法精密度

样品 C 的 Pb 和 Cr 元素直接测定值为 8 363 mg/kg 和 1 291 mg/kg,均高于标准曲线最高点。分别使用 GSS - 27(标准物质)和 5 - 9(实际样品)对样品 C 进行稀释,考察方法的精密度。将 GSS - 27 与样品 C 分别按照 2:1、4:1 比例混合均匀,得到样品 C1、C2;将 5 - 9 与样品 C 分别按照 2:1、4:1 比例混合均匀,得到样品 C3、C4,结果见表 5。由表 5 可知,采用 GSS - 27 进行稀释时,Pb 和

Cr 不同稀释比的精密度分别为 0.4% 和 0.8%;采用 5 - 9 进行稀释时,Pb 和 Cr 不同稀释比的精密度分别为 0.2% 和 2.0%。稀释法测定结果均明显高于直接测定结果,表明稀释法的精密高,满足质量控制的要求。

表 5 方法精密度

Table 5 Method precision

样品	稀释比	Pb		Cr	
		$C/(mg \cdot kg^{-1})$	$C_i/(mg \cdot kg^{-1})$	$C/(mg \cdot kg^{-1})$	$C_i/(mg \cdot kg^{-1})$
C1	2:1	3 128	9 302	613	1 655
C2	4:1	1 909	9 381	410	1 682
C3	2:1	3 101	9 216	544	1 512
C4	4:1	1 886	9 256	363	1 575

3 结语

建立了土壤稀释 - WDXRF 测定污染土壤和沉积物样品中金属元素的方法,分析了不同基体对高浓度样品的稀释效果,并探讨了不同稀释比对测定结果的影响及方法的精密度。结论如下:

(1) 该方法具有前处理仪器设备少、操作简单、准确度高、精密度好、无须新建工作曲线等优点,为高浓度元素的固体样品测定提供了方法思路。

(2) 采用实际样品和标准物质对高浓度元素的固体样品进行稀释均获得较理想的准确度;稀释比对测定结果有一定的影响,可以根据待测样品浓度选择合适的稀释比;土壤稀释 - WDXRF 法为快速、准确测定高浓度元素的固体样品提供了方法支撑。

(下转第 68 页)