

·专论与综述·

X射线荧光分析法及其在环境监测中的应用

齐文启, 汪志国

(中国环境监测总站, 北京 100029)

摘要:综述了X射线荧光分析法在水质分析和大气颗粒物分析中的应用,介绍了粉状固态物、液体、气体等环境试样的制备方法,以及标准曲线法、标准加入法、内标法、散射法、稀释法等定量分析方法,指出X射线荧光分析法前处理简单,分析精度高,操作简便、快速,在环境监测领域具有广阔的发展前景。

关键词:X射线荧光分析法;环境监测;应用

中图分类号:O657.34

文献标识码:A

文章编号:1006-2009(2004)04-0009-04

X-ray Fluorimetric Analysis Method and Its Application in Environmental Monitoring

QI Wen-qi, WANG Zhi-guo

(Chinese State Environmental Monitoring Station, Beijing 100029, China)

Abstract: The application of X-ray fluorimetric analysis method in water quality analysis and atmospheric particulates analysis were discussed. Respective preparation method of sample of powdered solid material, liquid and gas, and quantitative analysis methods of standard curve method, standard adding method, internal marker method, scattering curve monitoring method and dilution method, were introduced. For X-ray fluorimetric analysis method, it was simple in pre-treatment, easy and fast in operation, and high in analysis accuracy. It will have a wide application in environmental monitoring.

Key words: X-ray fluorimetric analysis method; Environmental monitoring; Application

X射线荧光分析(XRF)在地质、冶金、科研等单位已被广泛应用。随着X射线荧光分析装置灵敏度的提高,其定性、定量分析过程更加简化,而且试样不用消解处理,操作简便、快速。XRF法作为环境监测分析的重要手段,在土壤、底质、固体废弃物等环境试样分析尤其是大气颗粒物的源解析方面得到了广泛的应用,并具有广阔的发展前景。

1 XRF法在环境监测中的应用

1.1 水质分析

水质分析的对象包括海水、污水等,通常采用原子吸收分析法(AA),但基体干扰较为严重。XRF法能在短时间内分析多种元素,前处理简单,分析精度高,尤其在海水分析中使用DDCT沉淀法,受氯离子和钠盐的影响较小。因此,XRF法在水质分析中的应用日益增多,尤其在海水中极微量

重金属的分析中具有良好的应用前景。

海水中镉的分析示例见图1。采用DDCT法前处理、XRF法分析,测定下限能达到 $0.24 \mu\text{g/L}$ 。测定条件:测定光谱Cd、La;X射线管Cr;电压-电流 $50 \text{ kV} - 50 \text{ mA}$;全量程100光子数/s;分光晶体Ge;检测器为正比计数器。

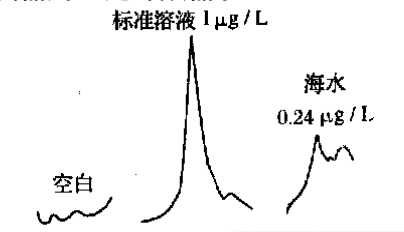


图1 海水中镉的测定

收稿日期:2004-02-26;修订日期:2004-05-19

作者简介:齐文启(1946-),男,河北保定人,研究员,博士,主要从事环境监测研究工作。

用 XRF 法和 AA 法分析废水试样,结果表明 二者具有良好的可比性(见表 1)。

表 1 XRF 法与 AA 法对废水试样的分析结果比较 mg/L

元素	试样 1		试样 2		试样 3		试样 4	
	XRF	AA	XRF	AA	XRF	AA	XRF	AA
Cr	0.33	0.35	0.05	0.05	0.15	0.17	0.69	0.63
Ni	0.11	0.10	0.01	0.01	0.77	0.80	1.3	1.4
Zn	0.56	0.55	0.03	0.04	0.13	0.15	0.21	0.20
Cd	0.004	0.005	—	—	—	—	0.03	0.03
Pb	0.05	0.04	0.31	0.39	0.01	0.02	0.09	0.07

1.2 大气颗粒物分析

大气颗粒物的 XRF 分析是用大流量空气采样器将其捕集在滤膜上,采用分析滤片的方法进行测量,标准试样的配制方法目前尚处于研究阶段。使用不同切割器采集 TSP、PM₁₀、PM_{2.5} 试样,同时分

别采集不同粒径的大气颗粒物是近期热门的国际研究课题。用 XRF 法和中子活化法(NAA)测定大气颗粒物中的微量重金属元素,结果表明二者具有良好的可比性(见表 2),而 XRF 法的设备和工作费用远低于 NAA 法。

表 2 XRF 法与 NAA 法对大气颗粒物的测定结果比较 μg/cm³

试样编号	Fe		Zn		Mn	
	XRF	NAA	XRF	NAA	XRF	NAA
1	14.8	13	1.2	1.2	0.76	0.68
2	8.6	7.9	1.4	1.4	0.91	0.83
3	8.8	7.8	1.1	1.1	0.53	0.42
4	3.8	3.0	1.4	1.3	0.20	0.17
5	4.9	4.2	0.84	0.83	0.47	0.41
6	1.07	0.96	0.096	0.088	0.10	0.065

2 试样制备

环境试样大致可分为粉状固态物、液体和气体 3 类,现就其中有代表性试样的制备方法加以说明。

2.1 粉状物

粉状试样的制备方法一般是:采样—干燥—粉碎—加压成型—测定。土壤、污泥、底质、废渣、鱼贝类、植物等试样可按表 3 中的程序操作。

表 3 粉状试样的制备方法

类 别	采 样	干 燥	粉 碎	加压成型
土壤、污泥、底质	①多点采样;②除去石块、树根等异物后均匀混合;③经缩分后适量称样(通常称干燥样品 30 g 左右)。	风干或在干燥器中干燥,温度为 100 ℃左右。	在玛瑙研钵中轻轻粉碎,再过 32 目(500 μm)筛,将粒径 > 500 μm 的部分用振动磨碎机(容器材质为碳化钨)粉碎 3 min~5 min。	取一定量试样,使用直径 40 mm 的铝环或聚四氟乙烯环在 30 t 压力下加压成型。
鱼贝类、植物	①除去附着水分;②采取可食部分;③用组织捣浆机均质化;④取一部分称量。	用红外线灯干燥试样,干燥后称重(计算出含水量)。	微粉碎(微磨碎)。	使用直径 40 mm 的铝环或聚四氟乙烯环在 30 t 压力下加压成型。

2.2 液体试样

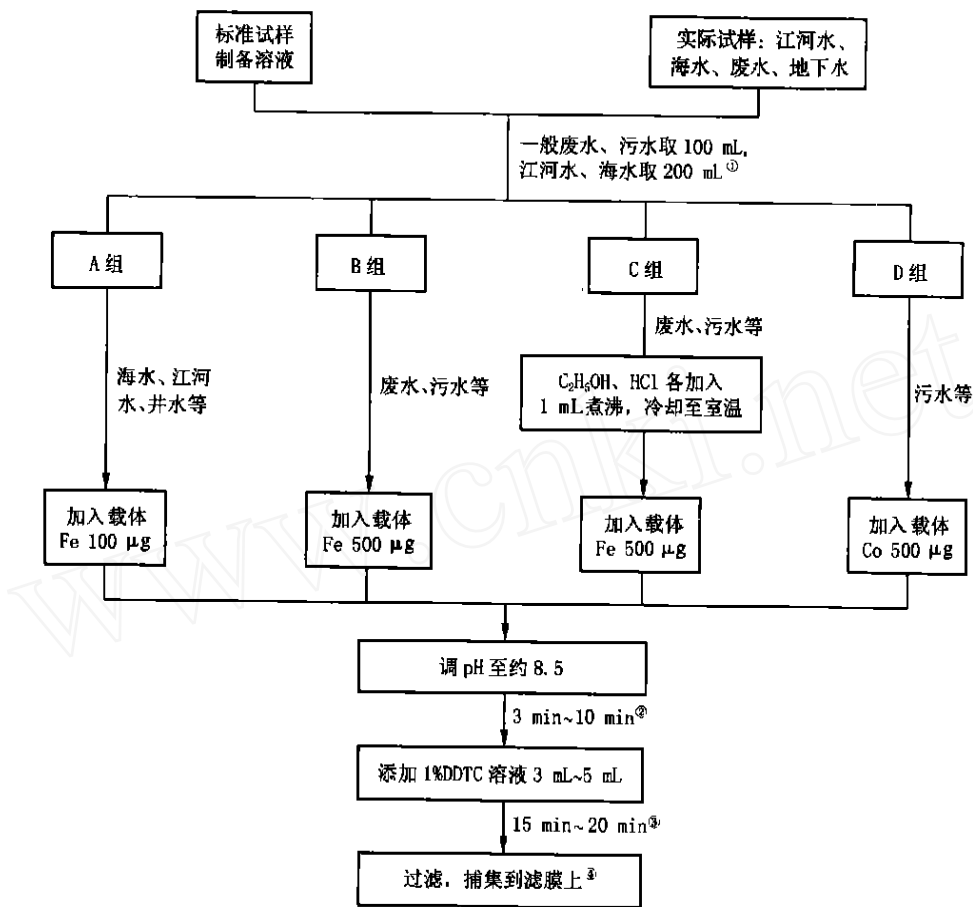
分析液体试样时,使用液体试样专用容器,直

接用 X 射线照射待测液体。该法难以测定低于 mg/L 级的成分,一般地表水、废水须经浓缩后再

分析,浓缩方法最好使用 DDTc 络合法。DDTC 络合法可将多种元素同时浓缩,能测定 $\mu\text{g/L}$ 级的痕量重金属成分,操作简单、快速,可处理多种试样。

地表水、海水、废水、污水试样按照《水和废水监测技术规范》中的方法取样,浓缩后定量分析,操

作流程见图 2。图中 A 组测定 As、Sb、Mn、Co、Cd、V、Ti、Ni、Cu、Zn、Sn、Hg、Pb;B 组测定 Mn、Co、Cd、V、Ti、Ni、Cu、Zn、Hg、Pb(试样中包括 Fe 在内的总金属质量 $> 1\,000\,\mu\text{g}$,若 $< 1\,000\,\mu\text{g}$,则属于 A 组);C 组测定 Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Cd、Hg、Pb、Ti、V;D 组测定 Fe、V、Ni、Cu、Zn、Hg、Pb。



①过滤器上最高总沉淀物质量保持不超过2 mg,当测定高浓度水样时,有时取 50 mL 浓缩,当测定海水等重金属浓度低的水样时,须取500 mL 浓缩;②D 组为 3 min~5 min;③C 组为 5 min~20 min;④注意测量滤膜空白,从分析结果中扣除。

图 2 DDTc 法浓缩操作流程

2.3 气体试样

大气颗粒物中金属元素的分析,一般使用大流量空气采样器等采样装置在滤膜上捕集,然后用酸提取,使之转化为溶液,或者灰化处理,再使用湿化学分析法如原子吸收法、发射光谱法等分析。然而这种方法存在很多缺点,提取液中往往含多种干扰元素。相比之下,采用 XRF 法分析,则更加快速、简便,而且基体干扰小,减少了二次污染。

图 3 为通常的试样制备方法。

3 定量分析

3.1 标准曲线法

将已知含量的标样配制成几个浓度点,分别测定其 X 射线荧光强度,然后根据化学分析值和 X 射线荧光强度绘制校准曲线。该法是定量分析中应用最多的方法。

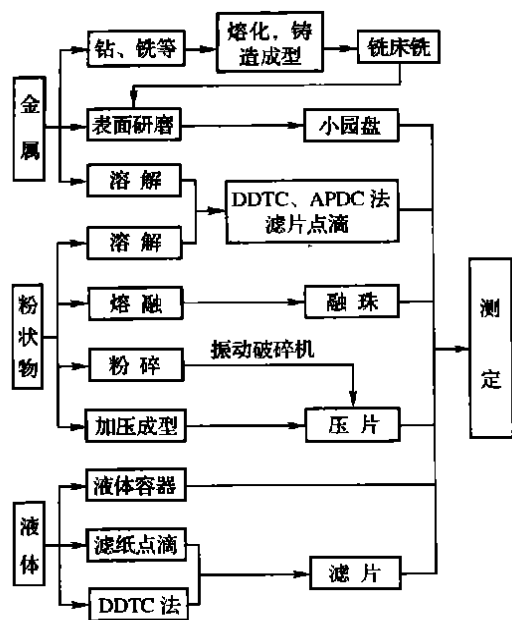


图 3 通常的试样制备方法

3.2 标准加入法

向试样中添加一定量的待测元素,混合均匀后分别测定试样和添加待测元素后试样的 X 射线荧光强度,根据两者测定值的比值定量。

$$I/I' = C/(C + C')$$

式中: I ——试样的 X 射线荧光强度;

I' ——添加待测元素后试样的 X 射线荧光强度;

C ——试样中待测元素的含量;

C' ——待测元素的添加量。

改变待测元素的添加量,根据测得的 X 射线荧光强度,可以确认回归曲线的线性,还可以推定分析值的误差。

3.3 内标法

选取在待测元素的特性 X 射线波长附近具有特性 X 射线的物质作为内标物,并按一定比例加入,混合均匀,以该特性 X 射线作为内标。其目的是当试样中存在多种元素而且含量变化范围较大时,用以校正基体效应的影响,当用点滴法分析水质时,对于点滴不均也具有补正效果。

3.4 散射线监控法

是一种对从 X 射线管发射的一次 X 射线在试样面上散射出的 X 射线和背景值实行监控的方法,对于土壤、底质、废渣、植物和鱼贝类等粉末试样中的重金属分析特别有效。

3.5 稀释法

当基体效应非常大时,用适当的物质进行稀释,以减少基体效应的影响。该法对于测定液体试样和由粉状物制成的玻璃融珠有一定的优越性。测定液体试样时,使用硝酸、硫酸、盐酸等不同介质所得到的 X 射线荧光强度有差异,因此应注意选用固定的溶剂和酸介质。另外,在利用强吸收激发效应的情况下,有时使用原子序数大的物质进行稀释。

本栏目责任编辑 姚朝英

简讯·

环境监测技术规范(规定)审议会在杭州召开

2004 年 4 月 27 日,国家环保总局科技司在浙江省杭州市主持召开了环境监测技术规范(规定)审议会,对中国环境监测总站负责编制的《建设项目竣工环境保护验收监测(调查)技术规范》《地下水环境监测技术规范》《环境监测方法标准制订技术导则》《土壤环境监测技术规范》《饮食业油烟监测技术规范》和《城市空气质量周报、日报和预报技术规范》进行审议,中国环境监测总站万本太站长、李国刚总工程师参加了会议,与会领导和专家一致认为规范材料齐全,结构合理,内容全面、详实,达到了科学性、合理性的要求,实用性和操作性强,可根据评审意见作进一步修改后报批。

“中国环境监测”网站正式开通

“中国环境监测”网站于 2004 年 2 月正式开通,欢迎大家通过 www.cnemc.cn 访问该网站。网站中的“会员区”为各级环境监测站提供了一个环境监测信息交流的平台。通过登录“会员区”,可以查看中国环境监测总站与地方环境监测站内部交流的信息及重要通知等内容。“会员区”登录名:cnemcweb 密码:admin100029

摘自中国环境监测总站《环境监测信息简报》2004 年第 5 期