

低功率波长色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中 19 种重金属及无极元素

Moshkin Kliment

(奥利维亚科技(深圳)有限公司, 广东 深圳 518102)

摘要: 为满足简易、快速、精准分析土壤和沉积物中多种重金属以及其他无极元素含量的应用需求, 本文阐述了低功率波长色散 X 射线荧光光谱法应用的特点以及土壤和沉积物中 As、Ba、Co、Cr、Cu、Ga、Mn、Ni、Pb、Rb、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zr、Fe、Ca 等 19 种元素定量测定校准曲线的建立方法。同一个校准曲线能涵盖不同国家不同性质的含量跨越 3 个数量级的土壤、沉积物、地质标准物质, 本方法检出限、准确度及重复性符合或者很接近《HJ780-2015 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》。

关键词: 低功率波长色散 X 射线荧光法; 土壤中重金属测定; 土壤中无极元素的测定; 俄罗斯土壤沉积物标准物质; WDXRF; 土壤重金属校准曲线

X 射线荧光光谱法 (XRF) 不需要对土壤样品进行消解或者热解处理即可以直接分析多个元素。目前 X 射线荧光光谱法已发展为 3 种主要分支: 能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDXRF)、波长色散 X 射线荧光光谱法 (WDXRF) 以及新型的单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法 (称为 MEDXRF 或者 SW-EDXRF)。其中常规 EDXRF 由于光谱分辨率低、背景散射峰大, 需要软件优化才能实现满意的定量测定效果。相比于 EDXRF, WDXRF 光谱分辨率高、谱线检测条件可定制使得原始数据受背景干扰少, 因此 WDXRF 早就成为了土壤中重金属分析有用的方法。WDXRF 在国内已经拥有 40 多年地球化学调查应用积累, 而俄罗斯早在 2000 年已建立有 WDXRF 作为土壤重金属标准分析方法。MEDXRF 是最近几年发展的新型 XRF 技术, 分析性能接近 WDXRF。MEDXRF 对部分重要重金属元素检出限远优于 WDXRF, 如 Cd、Mo、Sb 等元素。MEDXRF 和 WDXRF 作为土壤中重金属测定最有效的分析方法, 至今应用较少。虽然 2015 年国内已实施土壤中重金属测定 WDXRF 标准, 但是由于该标准规定应用高成本仪器, WDXRF 方法至今没有普及。但实际上在二十年前国内已经有关于低成本便携式 WDXRF 光谱仪在土壤中重金属分析应用报道。目前这种低成本波长色散 X 射线荧光光谱技术已取名为“低功率波长色散 X 射线荧光光谱技术”并已开始国产化。本文根据俄罗斯行业标准分析方法在原装进口的低功率波长色散 X 射线荧光光谱仪上用国内外土壤、沉积物及地质标准物质建立了土壤中多个重金属及其他无机物元素校准曲线以展示本方法的优势。

一、材料与方法

(一) 方法标准

本文实验室内分析土壤中 As、Ba、Co、Cr、Cu、Ga、Mn、Ni、Pb、Rb、Sr、Th、Ti、V、Y、Zn、Zr、Fe、Ca 等 19 种元素

的测定参照俄罗斯联邦环境保护署分析方法标准文件。该标准文件规定测定 As、Co、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Sr、Ti、V、Zn、Fe、Ca 元素的仪器及测量条件。这一次测定该方法延伸到了 Ba、Ga、Rb、Sr、Th、Y、Zr 等元素。

(二) 样品制备、仪器、仪器工作条件与试剂

土壤沉积物标准物质通常为 200 目的干粉, 可以直接压片。将压片放入 SPECTROSCAN GF2E 型低功率波长色散 X 射线荧光光谱仪 (生产序列号 6080) 的自动进样器下进行测试。光谱仪参数为: 阳极靶材为 Mo; 光管功率 4W; 光谱分辨率 53eV (FeKa); 管电压 40kV, 电流 0.1mA; 晶体 LiF200; 无真空无充气。用于建立校准曲线的 48 个标准物质来源于: GSD 沉积物; GSS 土壤; 俄罗斯标准物: SGH-5 河床沉积物、MY-3 角闪石岩、MY-4 金伯利岩、SDPS-1 亚砂质土壤、SSK-3 灰钙土、OOPE-201 深海沉淀物、OOPE-402 深海沉淀物、SKR-3 红壤、SGHM-3 硅酸盐沉积物、SGHM-2 铝酸盐沉积物、SG-1A 钠长石化花岗岩、MO-5 橄榄辉岩、MW-4 异霞正长岩、MW-1 云霞正长岩、SSK-1 灰钙土。室内环境: 温度 25 摄氏度, 相对湿度 75% 以内。所使用附加设备为: 压片磨具、12 吨压片机、化学纯硼酸。

二、结果与讨论

(一) 校准曲线

土壤为轻质基体, 适合采用 Lucas-Tooth 强度校正方程式作为校准曲线, 背景扣除和集体吸收效应通过散射内标法校正, 校准曲线为非线性多元回归模型:

$C_i \sim f(I_i/IMo_{nc}, I_j \times I_i/IMo_{nc}, I_{j2} \times I_i^2/IMo_{nc})$, 式中 C_i 为 i 元素的浓度, I_i 为 i 元素特定谱线的强度, IMo_{nc} 为 X 射线光管靶 (钼) 散射线强度, I_j 为对 i 元素有干扰的 j 元素特定谱线的强度。所建立的校准曲线范围见表 1。

表 1 校准曲线范围

元素	校准曲线范围, mg/kg	元素	校准曲线范围, mg/kg	元素	校准曲线范围, mg/kg (%)
As	3 ~ 430	Ni	7.1 ~ 349	Y	9.1 ~ 62

Ba	99 ~ 1500	Pb	8 ~ 2690	Zn	10 ~ 2600
Co	1.4 ~ 93	Rb	16 ~ 1100	Zr	41 ~ 2200
Cr	11.7 ~ 1090	Sr	17.9 ~ 3430	Fe ₂ O ₃	0.99% ~ 18.76%
Cu	9 ~ 1230	Th	4.96 ~ 40	CaO	0.07% ~ 17.76%
Ga	5 ~ 39	Ti	432 ~ 41899		
Mn	85 ~ 3872	V	5 ~ 650		

(二) 检出限

参照 HJ 168—2020 附录 A.1.7 的解释，检出限计算采样 X 射线荧光分析方法的公式，即引用背景计数率：，式中，CDL 为检出限，I_b 为背景计数率 cps，T_b 为背景测定时间，mI 为分析谱线强度与分析元素含量关系曲线的斜率。检出限分别是：As (0.55)；Ba (123)；Co (0.3)；Cr (5.2)；Cu (0.99)；Mn (2.9)；Ni (1.6)；Pb (2.4)；Sr (3.75)；V (4.5)；Zn (1.4)；Zr (5.7)。检出限原始数据采集于生产序列号为 6094 光谱仪。

(三) 精密度、正确度实验

选取 GSD-15、GSD-5a 土壤标准物质平行测定 2 次并对测定结果按 HJ 780-2015 进行重现性与准确度的评估，GSD-15 结果如表 2 所示：18 个元素中所有元素测量准确度符合 HJ 780-2015 的要求，平行双样最大允许相对偏差不合格的元素只有 Ba、Zr、As。对 GSD-5a：平行双样最大允许相对偏差不合格的元素只有 V、Ca、Ga、Th。

表 2 GSD-15 标准物质 18 种元素测量计量特性 (元素浓度以 mg/kg 氧化物以 %)

GBW07358 (GSD-15)	Ti	V	Cr	Mn	Fe ₂ O ₃	Co	Ni	Cu	Zn	Sr
平行测量 No1	3226	81.4	58.0	1383	6.9	11.1	17.7	144.8	210.6	174.1
平行测量 No2	3192	74.7	59.6	1401	6.9	9.0	20.3	139.3	206.3	166.0
平均值 X	3209.2	78.1	58.8	1392	6.9	10.0	19.0	142.0	208.5	170.1
相对偏差	0.54%	4.29%	1.37%	0.65%	0.32%	10.03%	6.88%	1.94%	1.03%	2.38%
按 HJ 780-2015 要求	≤ 5%	≤ 10%	≤ 5%	≤ 5%	≤ 5%	≤ 10%	≤ 10%	≤ 5%	≤ 5%	≤ 10%
有证标准物质浓度 C _s	3200	77	61	1420	7	10.2	18.9	132	209	171
相对误差 Δlg (GWB)	0.001	0.006	0.016	0.009	0.006	0.006	0.002	0.032	0.001	0.002
GBW07358 (GSD-15)	Pb	CaO	Rb	Ba	Zr	As	Y	Ga	Th	
平行测量 No1	198.9	2.9	96.0	519.9	114.8	8.2	25.3	15.6	9.6	
平行测量 No2	192.1	3.0	93.7	407.1	129.6	15.2	25.3	15.9	9.8	
平均值 X	195.5	2.9	94.8	463.5	122.2	11.7	25.3	15.8	9.7	
相对偏差	1.73%	1.80%	1.20%	12.17%	6.03%	29.7%	0.03%	0.86%	1.40%	
按 HJ 780-2015 要求	≤ 10%	≤ 10%	≤ 5%	≤ 5%	≤ 5%	≤ 5%	≤ 10%	≤ 10%	≤ 10%	
有证标准物质浓度 C _s	210	2.96	96	455	132	14.3	23	14.6	8.3	
相对误差 Δlg (GWB)	0.031	0.003	0.005	0.008	0.034	0.086	0.042	0.033	0.068	

三、结论

由于土壤是轻质基体，被关注的重金属及其他无极元素含量大多在 100-104 mg/kg 范围，很适合于基于 Lucas-Tooth 强度校正模型的校准曲线的建立。为此，仅需将一系列标样的浓度、分析谱线的强度、靶散射峰的强度代入方程回归便得所有元素校准曲线的系数。本方法很大的优势是同一个校准曲线可以涵盖含量跨越 3 个数量级的、不同国家的不同性质的土壤、沉积物甚至部分地质样品。以铜校准曲线为例：俄 SDPS-1 亚砂质土壤标准物质 Cu 含量为 9mg/kg、中国 GSD-12 沉积物标准物质 Cu 含量为 1230mg/kg 这两个异常点均落在同一个校准曲线上。以 As 校准曲线为例：俄 SGH-5 河床沉积物 As 含量为 430mg/kg、中国 GSS-5 土壤 As 含量为 412mg/kg、俄 SDPS-1 亚砂质土壤 As 含量为 3 mg/kg 这三个异常点同样落在同一个校准曲线上。本研究实验数据，国内外报道及标准证明低功率 WDXRF 是不同类型的土壤或沉积

物中重金属及无极元素的测定低成本有效简便的方法。

参考文献：

[1] 蒋昇松, 吴龙华, 李柱. 能量色散 X 射线荧光光谱技术在土壤重金属分析中的应用研究现状 [J]. 岩矿测试, 2024, 43 (04): 659-675.

[2] X 射线荧光光谱在地球化学调查中的应用评介 [J]. 王毅民, 邓赛文, 李松, 王祎亚. 冶金分析, 2020, 40 (10).

[3] 沈俊乐, 徐梓恒, 孟江南, 等. 低功率波长色散 X 射线荧光法结合电热蒸发-原子吸收法测定土壤和沉积物中 10 种重金属 [C]// 中国环境科学学会, 广东工业大学. 第十二届重金属污染防治技术及风险评价研讨会论文集. 长沙开元弘盛科技有限公司; , 2023: 8.

[4] 《环境监测分析方法标准制订修订技术导则》(HJ168-2020). 北京市, 中国环境科学研究院, [S].2020