

XRF 法检测土壤重金属的影响因素探讨

胡明情

(宜昌市环境保护监测站,湖北 宜昌 443000)

摘要:对 X 射线荧光光(XRF)法检测土壤重金属的影响因素进行了探讨,研究证实土壤样品厚度、粒径和含水率均会对荧光强度产生影响,且影响程度与 X 射线的能量有关,对低能量 X 射线的影响显著大于对高能量 X 射线的影响。为保障分析的质量,在应用 XRF 法进行土壤重金属检测时,土壤样品应完全干燥,混合均匀,保持土壤粒径均匀一致,土壤样品厚度统一为 10 mm。

关键词:X 射线荧光法;土壤;重金属

中图分类号:X833;O657.34

文献标志码:A

文章编号:1674-6732(2016)02-0023-08

Influence Factors in the Determination of Heavy Metals in Soil by XRF

HU Ming-qing

(Yichang Environmental Monitoring Station, Yichang, Hubei 443000, China)

Abstract: This paper investigated factors that influence the XRF detection of heavy metals in soil. It was confirmed that the thickness, particle size, and water content of the soil sample would affect the fluorescence intensity to a various degree, which was dependent on the energy of X-rays. The results showed that low energy X-rays had significantly greater influence than high energy X-rays on the measurement. In order to ensure the quality analysis, soil samples should be completely dry, mixed evenly, maintained in uniform particle sizes and thickness of 10 mm when employing the XRF method for the determination of heavy metals in soil.

Key words:XRF; Soil; Heavy metal

X 射线荧光(XRF)法可快速、非破坏性地测定土壤样品中多种金属元素的含量^[1]。

在环境保护监测领域,XRF 法特别适用于土壤污染调查和土壤修复中各种重金属元素的快速探测、筛查,可现场及时确定土壤中金属元素的污染水平^[2-5]。XRF 法是根据土壤样品中待测元素的荧光强度与其含量之间的线性关系进行定量分析的。

然而,荧光强度会受到土壤样品的厚度、粒径和含水率等因素的影响^[6-7],在用 XRF 法测定土壤中重金属时需采取适当措施,以保证检测结果的准确可靠^[8-9]。

1 实验部分

1.1 仪器

X-MET 3000 TX 型 XRF 分析仪(Oxford Instruments,英国),射线源为 X 射线管,Rh 靶,最大工作电压 40 kV,最大工作电流 40 μ A;仪器内置 4

片滤光片;荧光检测器为 Penta-Pin 检测器,分辨率高达 165 eV。

1.2 样品采集及制备

采集湖北省宜昌市周边壤土、粘土和水系沉积物样品,按国家土壤重金属监测规范,样品经干燥、粉碎后,掺入不同的重金属元素,再经混合、干燥、研磨、筛分,制成待测土壤样品 3 份,分别为:

土壤样品 1:为壤土样品,平均粒径 $< 4 \mu\text{m}$,掺入 4 种元素(Fe、Se、Pb 和 Cd)。

土壤样品 2:为黏土样品,有 6 种粒径($< 0.105 \text{ mm}$, $0.105 \sim 0.210 \text{ mm}$, $0.210 \sim 0.425 \text{ mm}$, $0.425 \sim 0.85 \text{ mm}$, $0.85 \sim 2 \text{ mm}$, $2 \sim 5 \text{ mm}$),掺入 4 种元素(Ba、Fe、Pb 和 Cd)。

土壤样品 3:为水系沉积物样品,粒径为 $75 \sim 150 \mu\text{m}$,掺入 4 种元素(Sr、Fe、Ti 和 Ca)。

收稿日期:2015-09-22;修订日期:2015-10-15

作者简介:胡明情(1966—),男,高级工程师,学士,从事环境监测工作。

2 结果与讨论

2.1 土壤样品厚度与荧光强度的关系

以土壤样品1为研究对象,分别测定不同土壤样品厚度下 Fe K α (6.4 keV)、Se K α (11.2 keV)、Pb L β (12.6 keV)和 Cd K α (23.2 keV)的荧光强度,结果见图1(a)(b)(c)(d)。

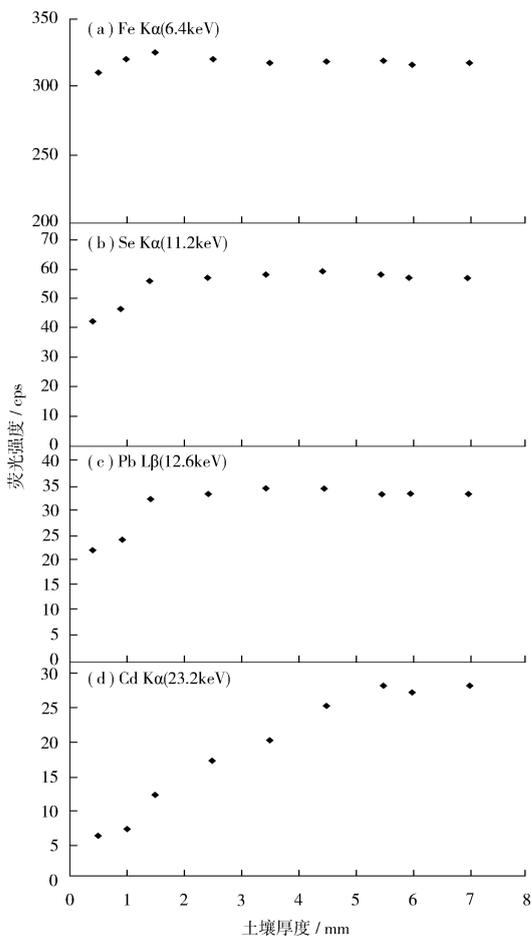


图1 土壤样品厚度与荧光强度的关系

由图1可知,当土壤样品厚度约为1 mm时,Fe的荧光强度达饱和;Se和Pb在土壤样品厚度为2.5 mm时,荧光强度达到饱和;而Cd在土壤样品厚度约为5.3 mm时,荧光强度达饱和。由此可见,当土壤厚度增加到一定大小时荧光强度会达到饱和,这是由于达到荧光强度饱和的土壤厚度与X射线荧光的能量相关,土壤对高能量X射线的吸收小于对低能量X射线的吸收,高能量X射线比低能量X射线的饱和厚度更大。初级X射线由于能量较大,当土壤厚度小于10 mm时可轻易到达土壤的底部。而荧光X射线能量相对较小,且不

同的X射线能量各不相同。土壤深处产生的较高能量X射线荧光能穿透较厚土壤层而不被严重吸收,可在样品表面检测到。相反,样品底部产生的低能量X射线荧光会被土壤轻易吸收,在样品表面则检测不到。因此,在分析土壤中所有有害金属时土壤厚度应大于6 mm。

2.2 土壤含水率与荧光强度的关系

将土壤样品3在100℃的烘箱中干燥3 h,通过加入不同体积的纯水,制成含水率不同的样品若干份,土壤样品厚为10 mm,分别测量4种元素的荧光强度。Sr K α (14.2 keV)、Fe K α (6.4 keV)、Ti K α (4.5 keV)和Ca K α (3.7 keV)的相对荧光强度与含水率的关系结果见图2。

由图2可见,荧光强度随土壤含水率增加而降低,低能量X射线荧光强度随土壤含水率增加而降低的趋势更明显;当含水率增加到32%时,Sr的荧光强度降低10%,而Ca的荧光强度降低约70%。因此,在采用XRF法测定重金属前,土壤应干燥。

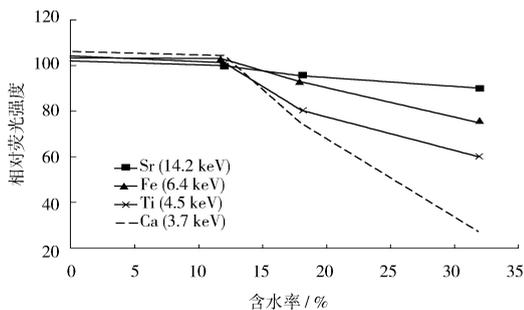


图2 土壤含水率与荧光强度的关系

2.3 土壤粒径与荧光强度的关系

以土壤样品2为研究对象,样品厚为10 mm,分别测量不同粒径土壤样品的荧光强度,Ba L α (4.5 keV)、Fe K α (6.4 keV)、Pb L β (12.6 keV)和Cd K α (23.2 keV)的相对荧光强度与土壤样品平均粒径(最大粒径与最小粒径的中位数)的关系见图3(a)(b)。由图3可知,土壤粒径也会影响荧光强度,低能量X射线(Ba,Fe)荧光强度随土壤粒径减小而增强,高能量X射线(Pb,Cd)具有同样的趋势,但程度相对较弱。故采用XRF法进行土壤样品中的重金属分析时,应考虑土壤颗粒大小的影响,特别是对于低能量X射线。因此,采用XRF法分析时,土壤粒径应均匀一致。

(下转第28页)

3 结语

综上所述,石墨炉原子吸收法测定空气中铬酸雾,方法在待测液中铬质量浓度为 0 ~ 10 μg/L 范围内线性良好,检出限低,精密度和准确度高,加标回收率为 91.0% ~ 95.4%;与《HJ/T 29 - 1999》法^[3]比较,测定有组织排放和测定无组织排放样品的相对标准偏差分别为 1.93% ~ 4.09% 和 2.40% ~ 4.94%,二者测定结果无明显差异。因此,石墨炉原子吸收法可以作为一种检测手段用于空气中铬酸雾的测定。

[参考文献]

[1] 张玉琴. 固定污染源排气中铬酸雾测定的主要影响因素分析[J]. 辽宁化工, 2010, 39(3): 336 - 339.

[2] 李铭中. 关于铬酸雾测定问题的探讨[J]. 环境与可持续发展, 2014 (3): 74 ~ 76.
 [3] 国家环境保护总局. 固定污染源排气中铬酸雾的测定 二苯基碳酰二肼分光光度法:HJ/T 29 - 1999[S]. 北京: 中国环境科学出版社.
 [4] 刁小冬, 李斌, 潘伟. 石墨炉原子吸收光谱法测定空气中四乙基铅[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(4): 24 - 26.
 [5] 张峰. 石墨炉原子吸收光谱法测定环境空气中钴[J]. 环境监控与预警, 2013, 5(6): 27 - 28 .
 [6] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气和废气监测分析方法[M]. 4 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
 [7] 中华人民共和国卫生部. 食品中铬的测定:GB/T 5009.123 - 2014[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.
 [8] 环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则:HJ 168 - 2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

(上接第 22 页)

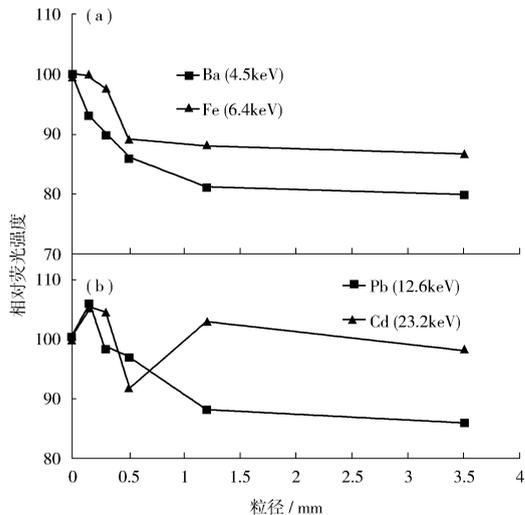


图 3 土壤粒径与荧光强度的关系

3 结语

土壤样品厚度、粒径和含水率均会对荧光强度产生影响,且影响程度与 X 射线的能量有关,对低能量 X 射线的影响显著大于高能量 X 射线。为保障从轻元素到重元素的所有元素的分析,推荐土壤样品厚度为 10 mm。同时采用 XRF 法分析时,土壤粒径应均匀一致,土壤测前应干燥。

[参考文献]

[1] 冉景, 王德建, 王灿, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法与原子吸收/原子荧光法测定土壤重金属的对比研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(11): 3113 - 3118.
 [2] 张璘, 杜浩, 张艳艳, 等. 完善省级土壤环境质量监督管理的思考[J]. 环境监控与预警, 2012, 4(3): 53 - 56.
 [3] 李小平, 黄长春. XRF 光谱法研究城市工业区的土壤环境污染[J]. 土壤, 2007, 39(4): 567 - 572.
 [4] 徐亮, 钟声, 魏宏农. 环境污染事故中重金属优先快速监测方法研究[J]. 环境监控与预警, 2014, 6(3): 20 - 23.
 [5] 冯田均, 冯亚非. X 射线荧光光谱仪在农业中的应用[J]. 光谱仪器与分析, 1999 (3): 5 - 7.
 [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.
 [7] 葛良全, 周四春, 赖万昌. 原位 X 荧光取样技术[M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1997.
 [8] 韩平, 王纪华, 露安祥, 等. 便携式 X 射线荧光光谱分析仪测定土壤中重金属[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 826 - 829.
 [9] 张荣, 张玉钧, 章炜, 等. 土壤重金属铅元素的 X 射线荧光光谱测量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(2): 554 - 557.