

便携式 X 荧光光谱(PXRF)测定法在 农田土壤重金属分析中的应用

王本伟^{1,2}, 胡文友², 黄 标², 陈效民¹

1. 南京农业大学 资源环境科学学院, 南京 210095;

2. 中国科学院南京土壤研究所 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008

中图分类号: X131.3 文献标识码: A 文章编号: 1007-2802(2012)05-0522-05

目前,土壤环境调查工作中重金属的检测方法,主要有原子荧光光度法(AFS)、原子吸收光谱法(AAS)和等离子发射光谱法(ICP)等^[1,2]。然而,这些方法分析重金属时,需经过王水消化^[3]或者混酸分解^[4]等前处理,过程复杂,周期长,测试费用高,并且对测试人员的身体健康有潜在威胁。因此,需要寻找一种快速、稳定、可靠的分析方法,来解决上述问题。

X 射线荧光光谱法(XRF)由于其谱线简单、干扰少、分析速度快、试样制备简单、重现性好和多元素同时测定等优点,成为一种有效监测和研究土壤重金属污染的原位分析和评价方法,已被广泛地应用于地质、采矿和环境等部门^[5,6,7]。Joanna^[8]采用高能量分散型 X 射线光谱仪(Epsilon 5),分析了重金属 Pb、Cu、Zn、As 和 Cr 等元素,发现其相对误差和相对标准偏差在 5% 以内,符合测试要求。戴礼洪等^[9]用 XRF 法测定土壤中 Pb、Cu、Zn、As 和 Cr 等元素,其结果与 ICP-MS、AAS 和 ICP 测定结果较为一致,不同方法测定值相对偏差在 0.044%~13.7% 之间。可见,XRF 法替代常规分析方法分析重金属含量是可行的。但是,这种仪器体积大、质量重、携带不变,并且样品需要粉末压片法制样等前处理,仍然费时费力。而目前新近开发的便携式 X 荧光分析仪(Portable X-ray fluorescence spectrometry, PXRF)克服了上述缺点,具有便于携带、样品原样测定等优点。但其测定结果的精确度和准确度需要加以检验。在运用 PXRF 测定不同含量范围标准物质的基础上,分别采用 PXRF、AAS 与 AFS

对采自苏州市和嘉兴市的 89 个农田土壤样品的重金属含量进行测定,评价 PXRF 测定法的准确度与精密度,为 PXRF 法用于土壤重金属污染的快速诊断与评价提供理论依据。

1 材料与方 法

1.1 工作原理

荧光 X 射线的强度与相应元素的含量成正比,据此,可进行元素定量分析^[10,11]。

1.2 实验材料及仪器

土壤标准物质采用国土资源部地球物理地球化学勘测研究所制作的土壤标准物质(GSS-1~GSS-8)。

供试土壤样品采集于浙江省嘉兴市和江苏张家港市,样品为表层农田土壤样品(0~20 cm),土壤类型为水稻土和潮土,土壤 pH 为 5.4~8.5,土壤有机质(SOM)含量 5.0~45.2 mg/kg。采集的土壤样品经风干后,剔除石块、植物根茎等杂质,研磨并分别通过 10 目和 100 目尼龙筛,保存于薄的透明自封袋中备用。

主要试剂: Pb、Cu、Zn、As、Cr 标准储备溶液(1000 mg/L);硝酸、盐酸、高氯酸和氢氟酸均为优级纯;实验所用水均为去离子水。

仪器: 便携式 X 荧光光谱仪(Innov-X Delta SGSM);原子吸收分光光度计(AAS, Varian Spectra AA 220)和原子荧光光度计(AFS-230E)。

1.3 分析方法

将装有 10 目土壤样品的自封袋放在 X 射线发

收稿日期: 2011-12-02 收到, 2012-01-13 改回

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(41101491); 环保公益性行业科研资助项目(201109018); 中国科学院南京土壤研究所知识创新工程领域前沿资助项目(ISSASIP1106)

第一作者简介: 王本伟(1986-), 男, 硕士研究生, 研究方向: 土壤学. E-mail: 2009103094@njau.edu.cn.

通讯作者: 黄标(1962-), 男, 研究员, 研究方向: 土壤地球化学. E-mail: bhuang@issas.ac.cn.

射口,用PXRF 直接对土壤重金属进行测定,测定前进行校准。对土壤标准物质和供试土样分别进行了4次和3次测定。同时,将100目土壤样品通过硝酸-高氯酸-氢氟酸-盐酸消化后,用AAS对供试土壤样品中的Pb、Cu、Zn和Cr含量进行测定;用AFS对土壤中As含量进行测定。10个土壤样品设置1个重复,每批次(约30个样品)设置一个空白。测定过程中用标准物质GSS-2进行质量控制。

2 结果与分析

2.1 PXRF 法的精密度与准确度

一种新方法的可靠与否,主要看它的稳定性指标(精密度)和准确性指标(准确度)^[12]。因此本文从精密度(相对标准偏差)和准确度(相对误差)两个方面分析了土壤标准物质PXRF测定方法的可靠性。从相对标准偏差(图1A)可以看出,Pb、Zn和

Cr元素,无论在哪个含量范围内,均符合NY/T395-2000中对应的各级限值;而Cu在含量小于20mg/kg时,有2个标准物质超出限值;As同样有1个小于10mg/kg含量的标准物质超出了限值。可以看出Pb、Zn和Cr的精密度在所有含量范围下均满足限值要求,而As和Cu在低含量条件下精密度可能会出现偏差,即使这样偏差仅超出限值20%之内。

从测定结果的相对误差(图1B)可知,Pb、Cu、Zn和As元素在不同含量范围内均有1~4个标准物质超过NY/T395-2000中对应的准确度限值,但相对误差超出限值亦在15%之内。然而,Cr元素明显不同,除了1个标准物质外,其他均超出了对应的限值,且超出限值很高,反映其准确度较差。使用PXRF分析Cr元素含量,存在一定的问题,其原因有待进一步确认。

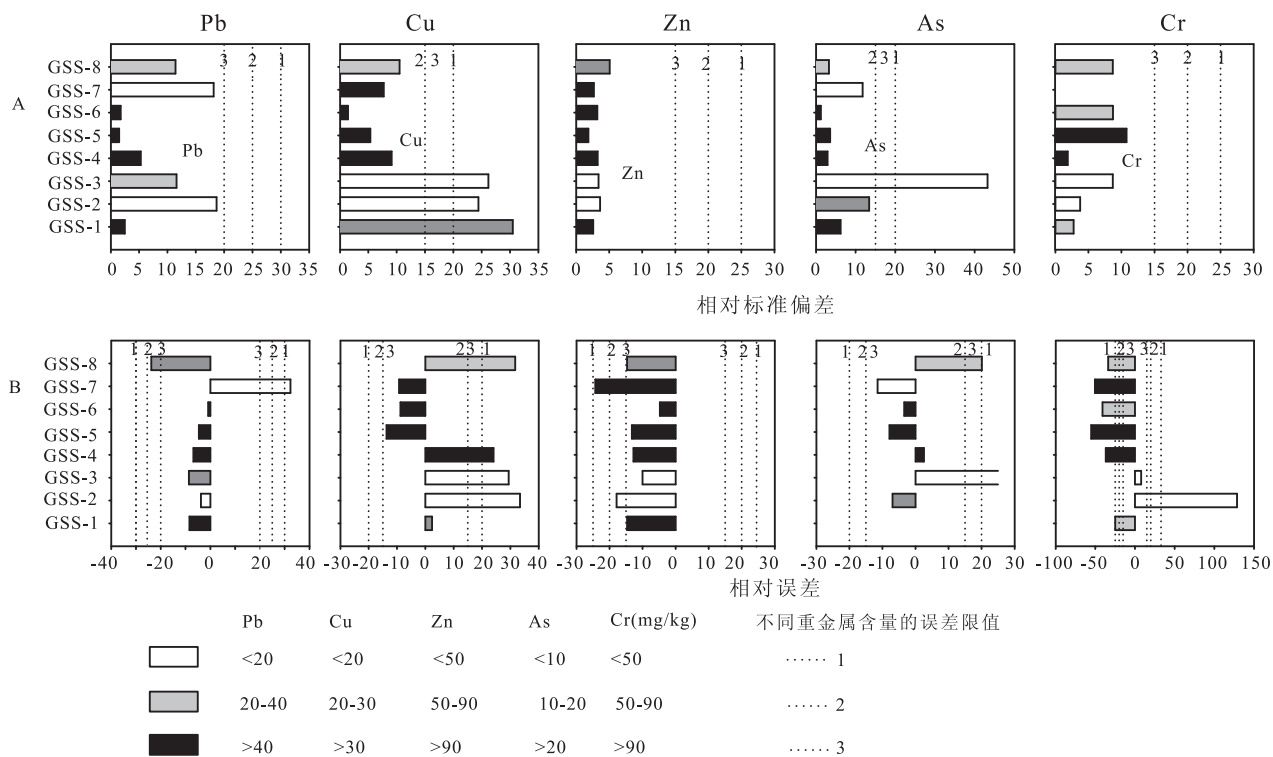


图1 土壤标准物质的相对标准偏差(A)与相对误差(B)

Fig. 1 Relative standard deviation (A) and relative error (B) for soil standard materials

2.2 PXRF 方法的系统误差

从图2可知,Pb、Cu、Zn和As标准值和测定值之间有非常好的相关性,其决定系数分别为0.999、0.998、0.999和0.999,均达到了极显著正相关水平,即使在本文样品重金属含量范围之内的标准物质亦有非常好的相关性(图2中用椭圆标出的部分)。从相关方程的斜率看,除As元素在0~60mg/kg范围接近1外,其它均小于1,表明PXRF测

定方法的测定结果整体偏低,可通过相关方程进行整体校正。因此,本文将土壤样品的PXRF测定值分别用图2中相应含量范围内的线性方程进行了校正。尽管Cr元素在含量范围较大时,测定值与标准值之间存在显著的正相关,但在含量较低的范围内,不存在相关性,且线性方程的斜率非常低,显然,测定结果存在较大的不确定性。

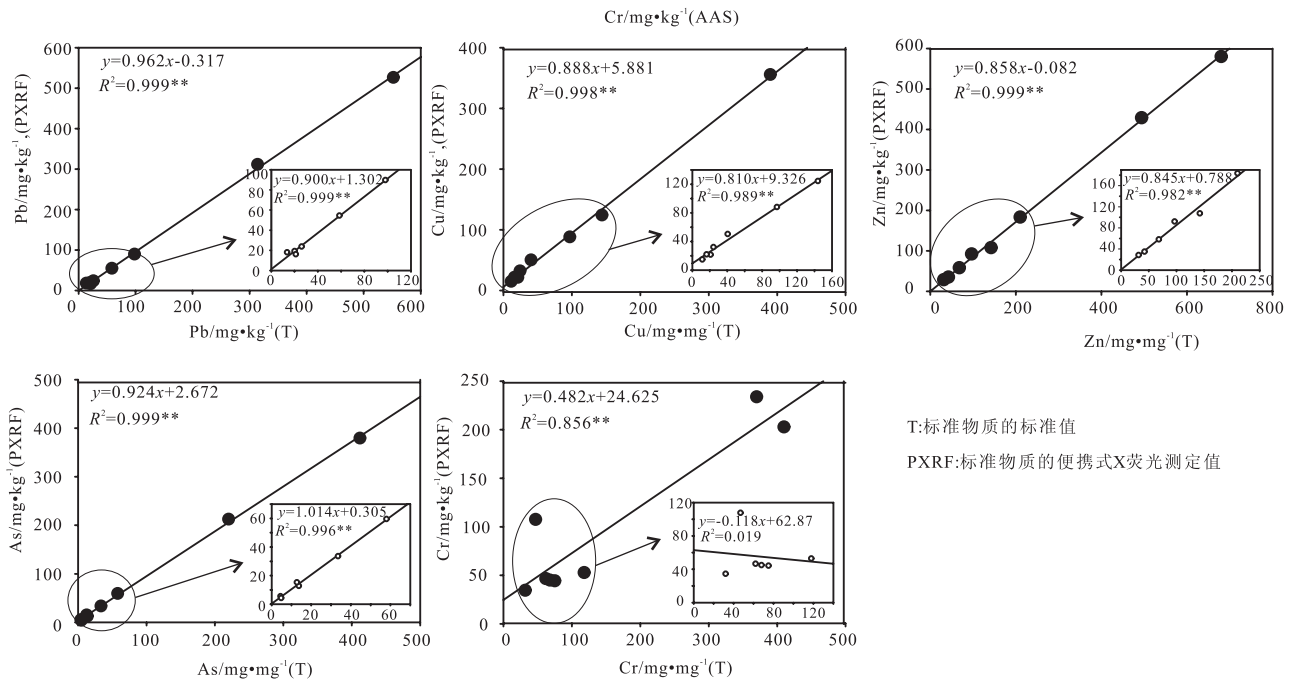


图 2 土壤标准物质重金属的标准值与 PXRF 测定值之间的相关性

Fig. 2 Relationships between heavy metal certified values of soil standard materials and the values measured by PXRF

2.3 PXRF、AAS 与 AFS 测定结果的比较

基于上述分析,本文对农田土壤重金属的 PXRF 测定数据利用标准物质的 PXRF-T 曲线进行了矫正;同时为了统一比较,AAS 与 AFS 农田土壤测定数据也利用标准物质进行了矫正。从表 1 统计的不同农田土壤元素各种方法测定结果的参数可看出,Pb 和 As 的 PXRF 测定结果的最小值、最大值、均值和中值均比常规的 AAS 和 AFS 测定结果要高,Pb 和 As 元素 PXRF 测定结果的均值分别比 AAS 均值与 AFS

均值高 4.76 mg/kg 和 1.81 mg/kg,分别高出 24%和 18%;而 Cu 和 Zn 等元素含量的最小值、最大值、均值和中值等均比 AAS 测定值低 2.99 mg/kg 和 9.47 mg/kg,分别低出 7%和 8%。通过配对 T 检验,可以发现 Pb、Cu、Zn 和 As 的 PXRF 测定值与 AAS 或 AFS 测定值存在极显著差异 ($p < 0.0001$),表明 PXRF 测定方法与常规的 AAS 或 AFS 方法依然存在着系统误差,这可能有土壤矿物组成与土壤重金属元素之间的相互干扰有关^[13]。

表 1 不同方法测定的农田土壤重金属含量的比较

Table 1 Comparison between concentrations of heavy metals in agricultural soils using different analytical methods

变量	Pb		Cu		Zn		As		Cr	
	PXRF	AAS	PXRF	AAS	PXRF	AAS	PXRF	AFS	PXRF	AAS
最小值/mg · kg ⁻¹	17.10	10.24	15.64	17.00	70.04	70.50	7.19	5.48	18.81	45.60
最大值/mg · kg ⁻¹	54.10	53.40	81.06	84.00	271.13	273.70	17.79	15.60	86.84	130.00
均值/mg · kg ⁻¹	24.62	19.86	39.75	42.74	105.43	114.90	11.79	9.98	58.06	82.84
中值/mg · kg ⁻¹	23.55	19.04	36.63	40.76	93.70	100.40	11.38	9.42	58.84	80.69
P	<0.0001		<0.0001		<0.0001		<0.0001		<0.0001	

尽管各种方法之间存在着一定的系统误差,但各种方法测定结果之间的相关性依然非常强(图 3)。除 Cr 元素外,其它元素均达到了极显著的相关 ($p < 0.0001, N=89$)。Pb、Cu、Zn 和 As 的决定系数分别达到 0.598、0.783、0.823 和 0.659,不同方法间存在约 60%以上的关联性。比较目前已有的研究可以发现,本文获得的不同方法间的决定系数

稍低于其他的研究结果。如 Radu 等^[14]采用 AAS 与 PXRF 分析土壤重金属 As、Cu、Zn 等元素,决定系数分别为 0.991、0.959、0.843 的。Jang^[15]用 PXRF 测定了土壤中 Pb 的含量,决定系数为 0.974。上述研究对象土壤中重金属含量较高,且变化范围较宽,As 含量为 0~1230 mg/kg,Cu 为 10~910mg/kg,Zn 为 260~9000mg/kg^[15],其结果的

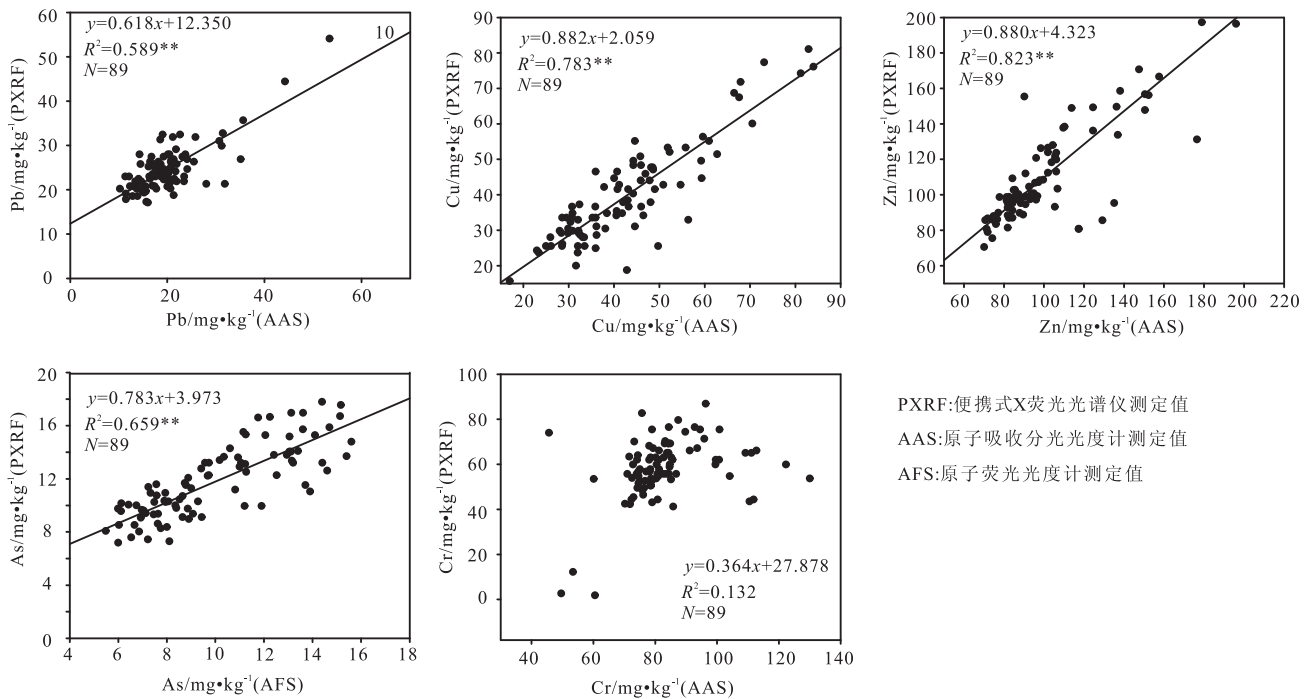


图3 农田土壤中重金属的PXRF测定值与AAS/AFS测定值的相关性

Fig. 3 Relationship between concentrations of heavy metals in agricultural soils measured by PXRF and AAS/AFS

精确度和准确度较高。而本文研究的农田土壤重金属含量和变化范围要明显低和窄的多,但其结果决定系数较高,其适用性较强。

3 结 论

PXRF方法省去了使用强酸分解土壤的繁琐步骤,同时也省去了XRF方法的粉末压片制样等前处理,简便快捷、省时省力,有效地提高了工作效率,而该测定方法的精密度和准确度基本达到农业部标准NY/T395-2000要求。且PXRF对农田土壤重金属Pb、Cu、Zn和As等的测定结果与常规的实验室测定方法间有很好的相关性,表明该方法具有较好的适用性,可满足快速检测的要求。但对于Cr元素精密度满足限值要求,而准确度几乎无法满足限值要求,其应用条件有待于进一步的深入研究。

参考文献 (References):

[1] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999: 370-396.
 Bao Shidan. Agriculture chemical analysis of soil[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1999: 370-396. (in Chinese)

[2] 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, 1992: 64-65.
 China National Environmental Monitoring Centre. The modern analytical method of soil elements[M]. Beijing: China Environmental Science Publishing, 1992: 64-65. (in Chinese)

[3] Burt R, Wilson M A, Mays M D, Lee C W. Major and trace

elements of selected pedons in the USA[J]. J. Environ. Qual, 2003, 32: 2109-2121.

[4] 李海峰, 王庆仁, 朱永官. 土壤重金属测定两种前处理方法的比较[J]. 环境化学, 2006, 25(1): 108-109.
 Li Haifeng, Wang Qingren, Zhu Yongguan. The compare of processing methods of soil heavy metals[J]. Environmental Chemistry, 2006, 25(1): 108-109. (in Chinese with English abstract)

[5] 陈素兰, 胡冠九, 周春宏, 陈波, 章勇, 范迪富, 廖启林. X射线荧光光谱法测定土壤及底泥中多种元素[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(4): 15-18.
 Chen Sulan, Hu Guanjiu, Zhou Chunhong, Chen Po, Zhang Yong, Fan Difu, Liao Qilin. To measure variety elements in the soil and mud by X-ray fluorescence spectrographic[J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2006, 18(4): 15-18. (in Chinese with English abstract)

[6] 李玉璞, 于庆凯. X射线荧光光谱分析法在土壤样品多元素分析中的应用[J]. 环境科学与管理, 2010, 35(3): 99-102.
 Li Yupu, Yu Qingkai. The Application of X-ray Fluorescence Spectral Analysis Method in Analyzing Multielement of Soil Samples[J]. Environmental Science and Management, 2010, 35(3): 99-102. (in Chinese)

[7] Peinado F M, Ruano S M, Gonzalez M G B, Molina C E. A rapid field procedure for screening trace elements in polluted soil using portable X-ray fluorescence (PXRF)[J]. Geoderma, 2010, 159: 76-82.

[8] Joanna Wolksa. Safeguarding the environment-XRF analysis of heavy metals in polyethylene[J]. Plastics, Additives and Compounding, 2005, 7(1): 36-39.

[9] 戴礼洪, 刘潇威, 王迪, 刘岩, 方堃, 蒋梦. 偏振能量色散 X

- 射线荧光光谱法在土壤环境监测中的应用[J]. 光谱实验室, 2011, 28(2): 836—841.
- Dai Lihong, Liu Xiaowei, Wang Di, Liu Yan, Fang Kun, Jiang Meng. Application of Polarized Energy Dispersive X Ray Fluorescence Spectrometry in Soil Environmental Determination[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2011, 28(2): 836—841. (in Chinese with English abstract)
- [10] 梁钰. X 射线荧光光谱分析基础[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- Liang Yu. The basis of X-ray fluorescence spectrum analysis [M]. Beijing: Science Press, 2007. (in Chinese)
- [11] 文宏明. X 射线荧光分析中的相关技术研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2010.
- Wen Hongming. The research about the relevant technologies involved in X-ray fluorescence analysis[D]. Chengtu: Chengdu University of Technology, 2010. (in Chinese with English abstract)
- [12] 丰达明. 关于准确度和精密度的表达[J]. 分析化学, 1979, 7: 244—246.
- Feng Daming. The expression of the accuracy and precision [J]. Analytical Chemistry, 1979, 7: 244—246. (in Chinese with English abstract)
- [13] 王振亮. X 荧光仪找矿的影响因素对比研究及在金属矿地质勘查中的应用[D]. 北京: 中国地质大学, 2011.
- Wang Zhenliang. Comparative study of factors of exploration by the X-ray fluorescence and implication of geological exploration in the metal mine[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2011. (in Chinese with English abstract)
- [14] Radu T, Diamond D. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171: 1168—1171.
- [15] Jang M. Application of portable X-ray fluorescence (PXRF) for heavy metal analysis of soils in crop fields near abandoned mine sites[J]. Environ. Geochem. Health, 2010, 32: 207—216.
-
- (上接第 488 页)
- [27] 刘福田, 刘建华, 何建坤, 游庆瑜. 滇西特提斯造山带下扬子地块的俯冲板片[J]. 科学通报, 2000, 45(1): 79—83.
- Liu Futian, Liu Jianhua, He jiankun, You Qingyu. The subducted slab of the Yangtze continental block beneath the Tethyan orogen in western Yunnan[J]. Chinese Science Bulletin, 2000, 45(1): 79—83. (in Chinese with English abstract)
- [28] 张玉泉, 谢应雯, 涂光焱, 袁牢山. 金沙江富碱侵入岩及其与裂谷构造关系初步研究[J]. 岩石学报, 1987, 3(1): 17—25.
- Zhang Yuquan, Xie Yingwen, Tu Guangzhi. Preliminary studies of the alkali-rich intrusive rocks in the Ailaoshan-Jinshajiang belt and their bearing on rift tectonics[J]. Acta Petrologica Sinica, 1987, 3(1): 17—25. (in Chinese with English abstract)
- [29] 邓万明, 黄萱, 钟大赉. 滇西金沙江北段的富碱斑岩及其与板内变形的关系[J]. 中国科学(D辑), 1998, 28(2): 111—117.
- Deng Wanming, Huang Xuan, Zhong Dalai. Alkali-rich porphyry and its relation with intraplate deformation of north part of Jinsha River belt in western Yunnan[J]. Science in China (D), 1998, 28(2): 111—117. (in Chinese with English abstract)
- [30] 王建, 李建平, 王江海. 滇西大理-剑川地区钾玄岩浆作用; 后碰撞走滑拉伸环境岛弧型岩浆作用的地球化学研究[J]. 岩石学报, 2003, 19(1): 61—69.
- Wang Jian, Li Jianping, Wang Jianghai. Shoshonitic magmatism in Dali-Jianchuan area, western: A geochemical study of arc magmatism in a post-collisional strike-slip extensional setting[J]. Acta Petrologica Sinica, 2003, 19(1): 61—69. (in Chinese with English abstract)
- [31] 胡祥昭, 黄震. 扬子地台西缘富碱花岗岩斑岩特征及成因探讨[J]. 大地构造与成矿学, 1997, 21(2): 173—180.
- Hu Xiangzhao, Huang Zhen. The petrology and petrogenesis of the Yangtze platform western margin's alkali-rich granite porphyry[J]. Geotectonica et Metallogenia, 1997, 21(2): 173—180. (in Chinese with English abstract)
- [32] 徐受民, 莫宣学, 曾普生, 张文洪, 赵海滨, 赵寒冬. 滇西北衙富碱斑岩的特征及成因[J]. 现代地质, 2006, 20(4): 527—534.
- Xu Shoumin, Mo Xuanxue, Zeng Pusheng, Zhang Wenhong, Zhao Haibin, Zhao Handong. Characteristics and origin of alkali-rich porphyries from Beiya in western Yunnan[J]. Geoscience, 2006, 20(4): 527—534. (in Chinese with English abstract)
- [33] 肖晓牛, 喻学惠, 莫宣学, 杨贵来, 李勇, 黄行凯. 滇西洱海北部北衙地区富碱斑岩的地球化学、锆石 SHRIMP U-Pb 定年及成因[J]. 地质通报, 2009, 28(12): 1786—1802.
- Xiao Xiaoni, Yu Xuehui, Mo Xuanxue, Yang Guilai, Li Yong, Huang Xingkai. Geochemistry, zircon SHRIMP U-Pb dating and origin of alkali-rich porphyries in Beiya area, north Erhai Lake, western Yunnan, China[J]. Geological Bulletin of China, 2009, 28(12): 1786—1802. (in Chinese with English abstract)