

土壤中有毒有害元素的分析-能量色散 X 射线荧光光谱法

摘要：结合国推“土十条”的出台，为了防止土壤污染，保护生态环境，新国标 GB15618-201X 规定了土壤中污染物的最高允许浓度和监测方法。本质量标准中涉及的污染物涵盖 Cd、Hg、As、Cu、Pb、Cr、Zn、V、Co、Mn 和 Ni 以及苯并芘等。其中明确 As、Pb、Cr、Ni、Cu、Zn、V、Co、Mn 等九种重金属元素可以使用波长色散 X 射线荧光光谱仪进行分析。但是，能不能在能量色散这种使用便捷、性价比高的仪器上实现分析呢？我们做了尝试性的分析。

关键词：土壤 X 射线荧光分析 重金属 有害元素

能量色散型 X 射线荧光 (EDXRF)，因其具有非破坏、方便、快捷的特点，灵敏度相对较高。鉴于在 RoHS、ELV 领域成功的应用经验，以及环保法规的相似性，我们希望尝试在土壤分析领域开拓 XRF 仪器的应用。使用多标样压片法进行土壤中相关元素的定量分析，可以对土壤中的多元素进行同时快速分析。下面是使用 GSS、GSD 系列国标压片在岛津 EDX-8000 上制作的工作曲线。其中，Na、Mg 元素，EDX8000 优于 EDX-7000，其他元素，两个机型没有明显的差异。结合国标 GB15618-201X 中规定的含量标准，评估了 XRF 仪器在土壤分析中的适用性。同时，该仪器可以在分析有害元素的同时对土壤中常量元素进行测试，扩大了分析范围，提高一次分析的有用范围。

1 实验部分

在 GB15618-201X 中，根据土壤应用功能和保护目标，将土壤分为耕地、草地、园地、林地几类，分别规定了重金属元素的限量标准。具体如下：

质量分数(10 ⁻⁶)	As	V	Co	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb	Mn
耕地、草地、园地	20	150	24	50	200	40	150	80	1200
林地	40	150	24	400	500	200	400	500	1200

列出的是最小限值

1.1 标准样品

根据有害元素限量要求，选择国标土壤标样以及水系沉积物标样 18 个，综合绘制工作曲线。标样中各限量元素含量表略。

1.2 分析仪器及设备

岛津 EDX-7000/8000 能量色散荧光光谱仪 (Shimadzu 侧窗 Rh 靶管，50KV、1000 μ A)
粉末压样机 (国产)
粉碎机 (国产)

1.2 样品处理

使用压片机将粉碎好的土壤粉末压制成片，压样模具 PVC 环，制好的标准样品如下图



1.4 实验条件

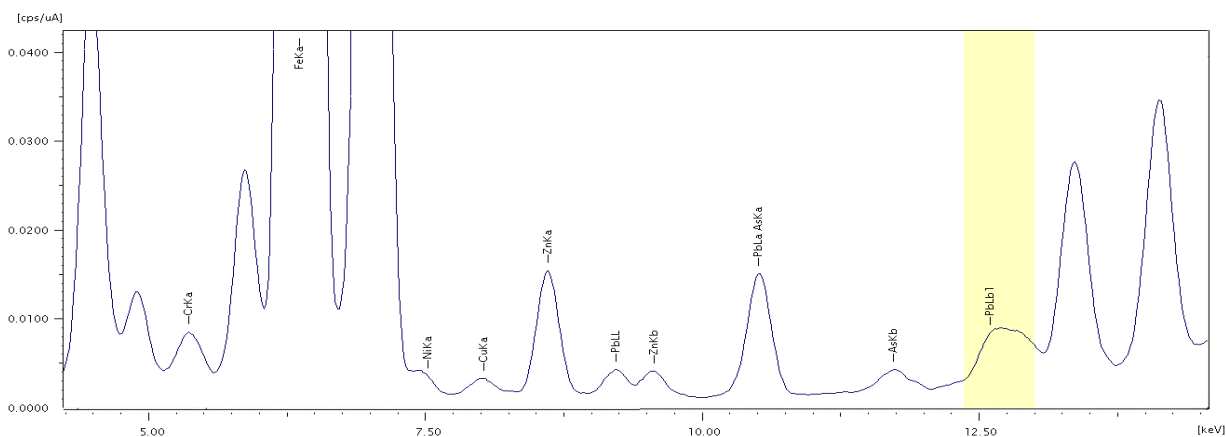
	Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	Fe2O3	Ti	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
谱线	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Ka	Lb
滤光片							3#		3#	3#	3#	3#	4#	4#	4#	4#	4#
电压	15	15	15	15	15	15	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
电流	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto	auto
积分时间	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
内标元素												Rh	Rh	Rh	Rh	Rh	Rh

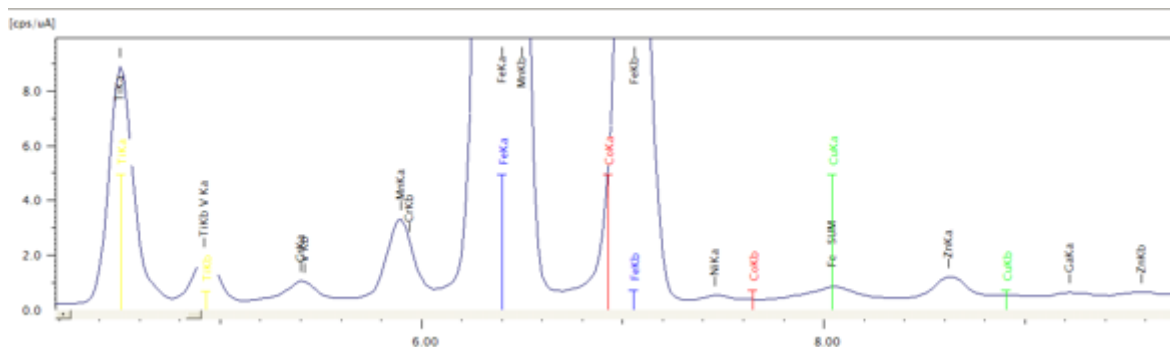
2 实验结果

2.1.工作曲线

土壤标准中对 Cd 和 Hg 的限值较低，在 ppb 级，而 EDXRF 的灵敏度在 ppm 级，难以满足对 Cd 和 Hg 的分析，因此本试验中对 Cd 和 Hg 两项定位为考察元素。由于土壤中 Fe 含量较高，对 Cu、Co、Cr 的分析造成影响；Ti 元素对 V 元素的分析影响较大（见图例）。在所使用的土壤标样中，As 和 Pb 共存，且含量顺次增加，对 AsKa 与 PbLa 的重叠干扰，无法使用基体校正。因此我们选择 PbLb 作为分析线，出于灵敏度的考虑 As 仍然使用 AsKa，采用 PbLb 的重叠干扰校正。条件设置后，对各元素建立了工作曲线（略）。除 V、Co 元素因重叠等干扰复杂导致线性不佳，其它元素的工作曲线效果良好。

2.2.测试谱图（示例）





2.3.测试精度

		Na2O	MgO	Al2O3	SiO2	K2O	CaO	Fe2O3	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
4	Ave	1.71	1.61	14.13	63.01	2.53	1.70	5.25	85.3	62.5	1564.3	8.9	17.4	19.3	669.0	32.4	94.0
	STD	0.011	0.011	0.014	0.065	0.007	0.005	0.008	5.75	4.12	11.47	0.778	2.40	1.48	2.83	1.37	1.19
	C.V.	0.62%	0.69%	0.10%	0.10%	0.29%	0.30%	0.16%	6.74%	6.60%	0.73%	8.73%	13.81%	7.68%	0.42%	4.23%	1.26%
7	Ave	0.58	0.64	21.98	50.29	1.61	0.09	12.63	169.9	164.9	1357.7	35.5	31.2	140.1	411.4	339.6	560.8
	STD	0.012	0.004	0.043	0.023	0.006	0.003	0.011	5.47	7.36	12.13	0.930	1.82	2.08	1.43	2.58	3.09
	C.V.	2.00%	0.68%	0.20%	0.05%	0.37%	3.54%	0.09%	3.22%	4.46%	0.89%	2.62%	5.84%	1.48%	0.35%	0.76%	0.55%
10	Ave	1.90	2.46	12.66	60.51	2.63	5.93	4.45	70.9	57.8	722.4	5.5	32.9	29.3	75.7	13.0	18.0
	STD	0.018	0.014	0.019	0.033	0.006	0.021	0.003	4.89	3.05	8.01	0.276	2.23	1.00	0.89	0.93	0.73
	C.V.	0.96%	0.57%	0.15%	0.05%	0.24%	0.36%	0.06%	6.90%	5.27%	1.11%	5.05%	6.79%	3.43%	1.17%	7.19%	4.08%
13	Ave	3.84	1.54	14.74	62.03	1.74	5.08	4.65	118.5	28.2	596.4	6.2	13.0	62.0	67.6	1.2	10.5
	STD	0.014	0.008	0.029	0.035	0.003	0.016	0.005	5.52	5.25	8.93	0.546	3.17	1.59	0.82	0.88	0.63
	C.V.	0.38%	0.51%	0.20%	0.06%	0.17%	0.31%	0.10%	4.66%	18.61%	1.50%	8.76%	24.37%	2.56%	1.21%	72.52%	6.04%

以上数据是 10 次测试的平均值。可以看出由于 Fe 的影响，Cr、Co、Ni 元素测试精度稍差。

3 结论

根据以上实验结果，使用 EDX-7000 能量色散荧光光谱分析仪可以应对土壤中 Cu、Zn、Ni、Pb、As、Mn、Co、V 和 Cr 的筛选分析，对于含量偏低的 Cd 和 Hg 元素可以考虑对较高含量可以进行预警，从而减少精确分析的任务量，提高分析的速度。同时还能满足对常量元素的管控分析，是一种方便易行的筛选分析方法。