

# 土壤中 9 大有害元素的分析-波长色散 X 射线荧光光谱法

**摘要:** 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总 Cd、总 Hg、总 As、总 Cu、总 Pb、总 Cr、总 Zn 和总 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。

**关键词:** 土壤 X 射线荧光分析 重金属 有害元素

X 射线荧光分析 (XRF) 在众多元素分析领域已经得到了广泛的应用。已经成为企业进行质控及产品分析的必备手段。因其具有方便、快捷的特点, 灵敏度也可以满足相关元素限量要求。我们验证了波长色散 X 射线荧光在土壤分析领域的应用。本试验中, 我们利用市售土壤标样对土壤中限制含有的重金属元素进行了方法试验, 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

### 1.3 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 分析条件

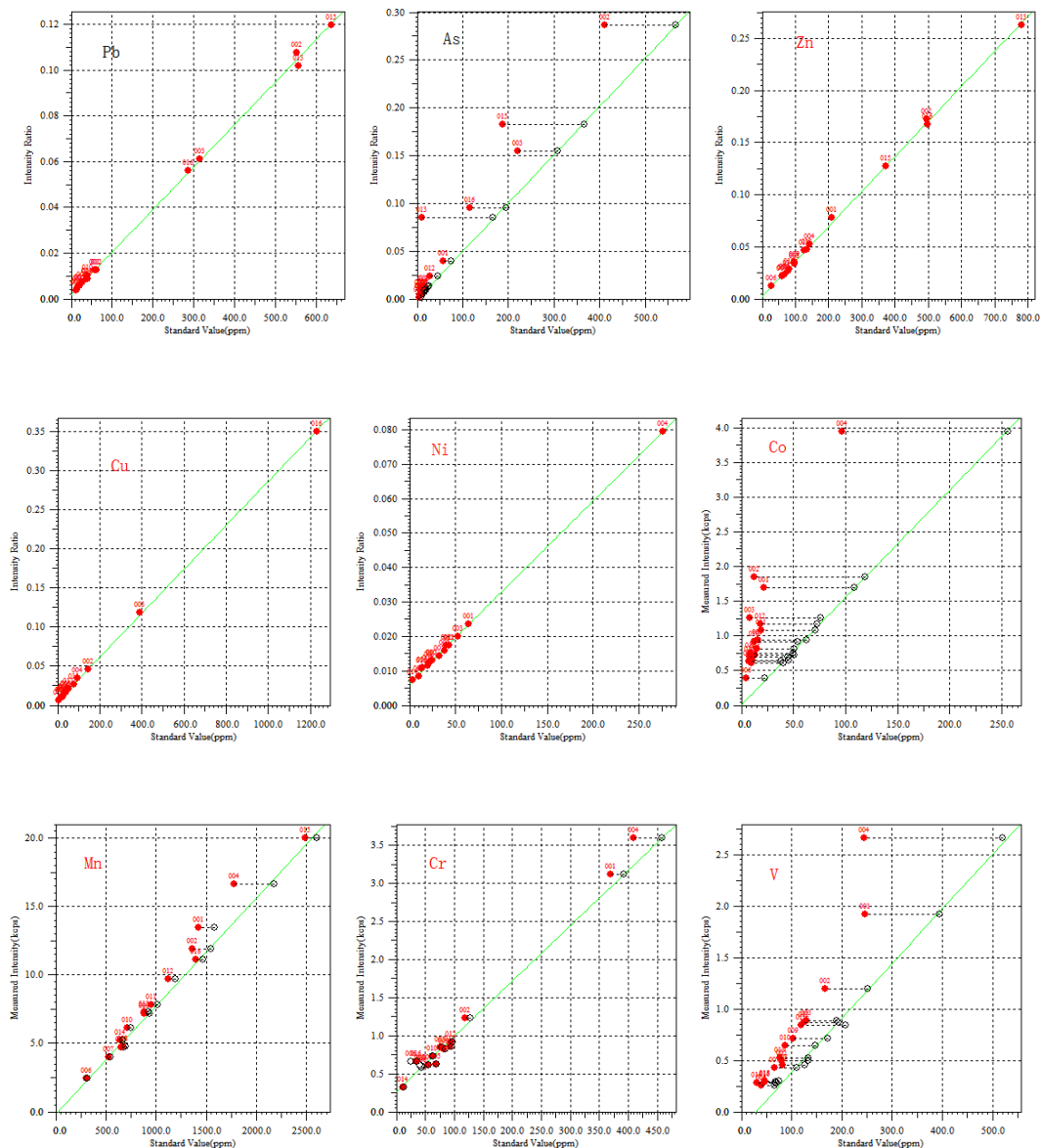
岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪, 端窗 Rh 靶管, 面罩 30 mm 直径, 粉末压片机, 粉碎机等。

元素	靶	电压	电流	狭缝	晶体	检测器	PHA	峰角度
Cr	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	69.36
Ni	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	48.67
Cu	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	45.00
Zn	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	41.80
Pb	Rh	40KV	95mA	STD	LiF220	SC	20-80	40.30
As	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	34.00

V	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	76.94
Mn	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	62.97
Co	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	52.80

## 2 结果与讨论

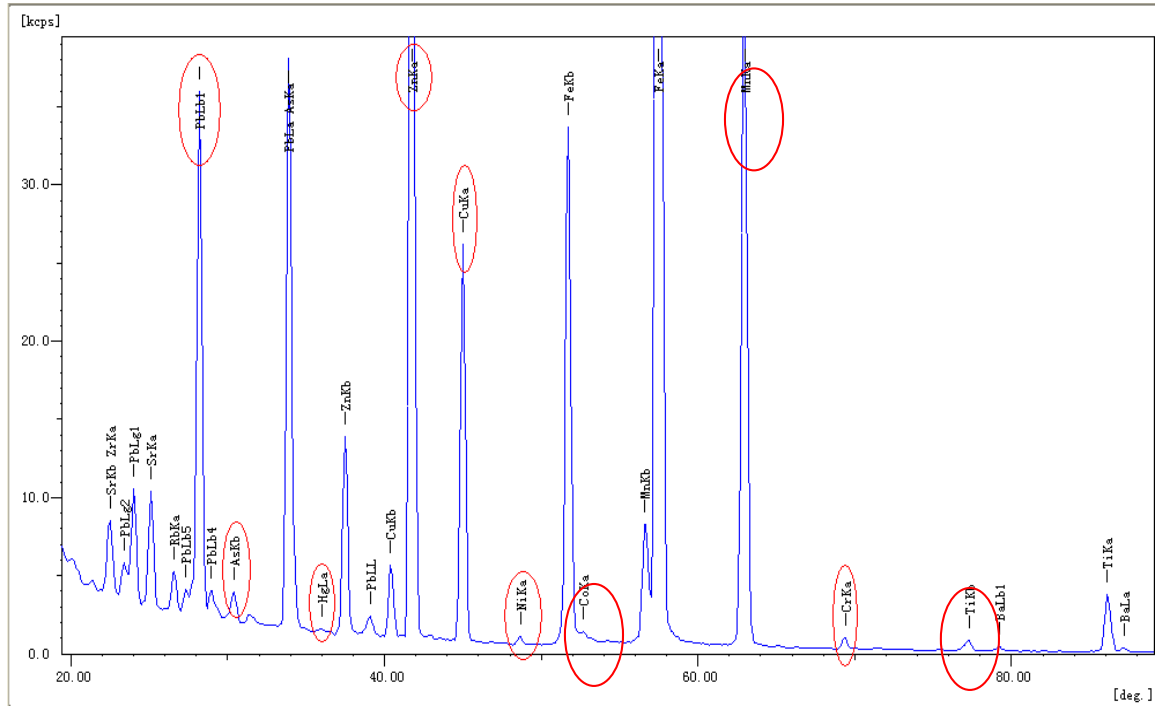
### 2.1 工作曲线示意图



As、Co、Mn、Cr、V 考虑了元素之间的重叠影响。

### 2.2 样品的定性谱图

样号:示例号



### 2.3 稳定性准确度测试：（非工作曲线标样）

表 1 土壤中有害元素测试稳定性 (mg/Kg)

Sample	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Mn	Cr	V
ESS2	30.5	10.4	62.4	25.3	31.8	26.8	1113.2	67.6	105.4
ESS2	22.5	10.9	63.6	25.2	30.4	29.8	1111.8	63.8	106.6
ESS2	24.4	10.9	62.5	25.4	31.6	26.2	1116.4	68.9	101.8
ESS2	25.2	9.5	62.0	26.6	31.4	27.7	1110.2	65.2	103.6
ESS2	20.0	11.6	64.1	26.0	32.8	27.9	1120.7	63.7	103.2
ESS2	26.8	9.8	64.5	24.7	32.5	25.6	1119.3	68.3	99.9
ESS2	23.9	10.0	62.0	26.0	32.6	27.8	1116.6	69.6	98.3
ESS2	24.7	11.3	62.0	27.4	34.3	27.4	1116.1	64.6	106.6
ESS2	23.2	11.1	62.6	23.9	32.8	27.7	1115.5	67.1	100.9
ESS2	20.0	13.8	62.8	24.4	34.0	28.6	1113.6	65.9	102.4
ESS2	22.2	12.1	61.6	25.9	32.3	27.2	1119.0	67.9	104.2
数量	11	11	11	11	11	11	11	11	11
均值	23.9	10.9	62.7	25.5	32.4	27.5	1115.7	66.6	103.0
极差	14.5	5.2	2.9	3.4	3.9	4.2	10.5	5.9	8.3
标准偏差	3.0	1.2	0.9	1.0	1.1	1.1	3.3	2.1	2.7
C.V.(%)	12.5	12.7	1.5	3.9	3.5	4.0	0.3	3.1	2.6

标称值	24.6	10.0	63.5	27.6	33.6	25.6	1063.0	75.9	105.0
允许误差	6.0	3.5	16.0	6.5	8.3	6.5	290.0	16.0	26.6

表 2 土壤中有害元素测试稳定性 (mg/Kg)

Sample	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Mn	Cr	V
ESS3	31.9	18.9	89.3	25.9	32.3	24.9	891.0	95.4	115.4
ESS3	31.7	17.3	88.8	24.6	32.2	24.5	892.9	92.7	115.7
ESS3	30.0	20.0	88.7	26.6	33.4	24.6	884.1	96.8	109.9
ESS3	33.4	19.0	90.2	27.5	31.7	24.2	894.9	96.0	117.4
ESS3	28.7	20.8	88.6	26.2	31.1	24.9	882.3	92.0	116.5
ESS3	33.0	17.5	89.9	25.9	32.7	26.8	883.0	94.7	113.9
ESS3	30.9	20.2	89.6	25.9	33.2	25.9	893.5	93.6	112.2
ESS3	29.7	19.7	87.9	25.5	31.2	25.5	884.6	95.4	115.3
ESS3	28.9	18.9	88.5	24.8	32.0	24.1	888.9	97.3	116.4
ESS3	31.6	18.0	90.4	26.5	32.8	25.7	888.5	95.0	116.5
ESS3	28.9	18.9	89.6	26.2	32.8	22.7	888.1	96.5	112.3
数量	11	11	11	11	11	11	11	11	11
均值	30.8	19.0	89.2	26.0	32.3	24.9	888.4	95.0	114.7
极差	4.7	3.5	2.5	2.8	2.4	4.0	12.6	5.3	7.5
标准偏差	1.7	1.1	0.8	0.8	0.7	1.1	4.4	1.7	2.3
C.V.(%)	5.4	5.8	0.9	3.1	2.3	4.3	0.5	1.8	2.0
标称值	33.3	15.9	89.3	29.4	33.7	22.0	819.0	98.0	116.0
允许误差	8.0	4.9	23.0	6.7	8.3	6.5	230.0	23.0	26.0

## 2 结论

从稳定性测试和准确度分析可以看出，所有 9 种元素均可以达到分析标准要求，对于提高分析效率，减少分析任务压力非常有效。其他一些常见元素如 Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Fe 等也可以进行管理分析。