

彭洪柳, 杨周生, 赵 婕, 等. 高精度便携式 X 射线荧光光谱仪在污染农田土壤重金属速测中的应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1386–1395.

PENG Hong-liu, YANG Zhou-sheng, ZHAO Jie, et al. Use of high-precision portable X-ray fluorescence spectrometer on the heavy metal rapid determination for contaminated agricultural soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1386–1395.

高精度便携式 X 射线荧光光谱仪在 污染农田土壤重金属速测中的应用研究

彭洪柳^{1,2}, 杨周生¹, 赵 婕², 宋 砦³, 周 通², 李 柱², 胡鹏杰², 王朝阳²,
葛廷妍², 何鸿浮⁴, 黄建宁⁴, 吕 豪⁴, 孙 剑⁴, 吴龙华^{2,4*}

(1. 安徽师范大学环境科学与工程学院, 安徽 芜湖 241002; 2. 中国科学院南京土壤研究所土壤环境与污染修复重点实验室, 南京 210008; 3. XOS 公司, 上海 200335; 4. 钦州学院资源与环境学院, 广西 钦州 535000)

摘 要: 针对便携式 X 射线荧光光谱(PXRF)法中的高精度便携式 X 射线荧光光谱(HDXRF)法进行检出限(Cd 元素)、稳定性和土壤标准物质准确性的测试, 同时对农田土壤中主要重金属元素 Cu、Zn、Pb、Cd 和类金属 As 进行快速测定, 并将测定结果分别与原子吸收光谱(AAS)法、原子荧光光谱(AFS)法及电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法的测定结果建立线性回归方程, 以期分析土壤粒径、水分、有机质及土壤类型对测定结果的影响。结果表明: HDXRF 法测定土壤中重金属的稳定性高、准确度高、检测限低, 对 Cd 元素的检测下限为 $0.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。颗粒粒径对土壤重金属浓度测定结果有一定影响, 样品过 100 目筛时的测定结果较理想; 土壤含水量对 HDXRF 法的测定结果影响较大, 应保证测试土壤样品干燥; 有机质对 HDXRF 法的测定结果存在影响, 但可通过调整方程的常数进行校准。HDXRF 法测定值更接近实验室 ICP-AES 法的测定结果, Cu、Zn、Pb 和 Cd 的决定系数分别为 0.997 5、0.996 7、0.961 4 和 0.995 4; HDXRF 法与实验室 AFS 法测定 As 的决定系数最高可达 0.979 8。相比于实验室测定方法, HDXRF 法只需简单的前处理, 如风干、研磨等, 且 HDXRF 法测定范围宽, 适用于土壤中重金属 Cu、Zn、Pb、Cd 和类金属 As 的快速测定, 是一种简单、快速、准确、可靠的分析方法。

关键词: 高精度便携式 X 射线荧光光谱法; 重金属; 农田土壤; 快速测定

中图分类号: X53 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2018)07-1386-10 doi:10.11654/jaes.2018-0568

Use of high-precision portable X-ray fluorescence spectrometer on the heavy metal rapid determination for contaminated agricultural soils

PENG Hong-liu^{1,2}, YANG Zhou-sheng¹, ZHAO Jie², SONG Wei³, ZHOU Tong², LI Zhu², HU Peng-jie², WANG Zhao-yang², GE Yan-yan², HE Hong-fu⁴, HUANG Jian-ning⁴, LÜ Hao⁴, SUN Jian⁴, WU Long-hua^{2,4*}

(1. College of Environmental Science and Engineering, Anhui Normal University, Wuhu 241002, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 3. XOS, Shanghai 200335, China; 4. College of Resources and Environment, Qinzhou University, Qinzhou 535000, China)

Abstract: In this paper, the detection limit (cadmium), stability and the accuracy of reference material of soil were tested by high precision portable X-ray fluorescence (HDXRF) spectrometer in PXRF and HDXRF spectrometer was used to detect the main heavy metal or metal-

收稿日期: 2018-04-29 录用日期: 2018-05-23

作者简介: 彭洪柳(1992—), 女, 安徽阜阳人, 硕士研究生, 从事农田土壤重金属污染与植物修复研究。E-mail: phl119vip@163.com

*通信作者: 吴龙华 E-mail: lhwu@issas.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(41325003); 中国科学院南京土壤研究所“一三五”计划和领域前沿项目(ISSASIP1613)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China (41325003); The Project of Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences (ISSASIP1613)

loid elements include copper, zinc, lead, cadmium and arsenic in agricultural soils and linear regressions were established for the determination results of HDXRF spectrometry with atomic absorption spectrometry (AAS), atomic fluorescence spectrometry (AFS) and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) respectively. Furthermore, the effects of soil particle size, moisture content, organic matter content and soil type on the determination results were also investigated. The results show that: HDXRF spectrometry has high stability, high accuracy and low detection limit for heavy metals and the lower detection limit for cadmium (Cd) is $0.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$. The particle size of soil samples affected HDXRF performance and $150 \mu\text{m}$ is a better choice. The moisture content of the soil samples had a significant influence on the results of HDXRF spectrometry, so samples should be kept dry. The soil organic matter content has an influence on the determination of HDXRF spectrometry, but it can be calibrated by adjusting the constant of equation. The determination results of HDXRF spectrometry are more close to the results by ICP-AES method and the determination coefficients of copper (Cu), zinc (Zn), lead (Pb) and Cd are 0.997 5, 0.996 7, 0.961 4 and 0.995 4, respectively. The determination coefficients of As determined by HDXRF spectrometry and traditional laboratory AFS is 0.979 8. Compared with the traditional laboratory measurement methods, the soil samples can be analyzed HDXRF spectrometry just only after simple pretreatment, such as air dried and grinded. Therefore, HDXRF spectrometry is a simple, fast, accurate and reliable analysis method which can be widely used in the determination of heavy metal Cu, Zn, Pb, Cd and As in soil.

Keywords: high precision portable X-ray fluorescence (HDXRF); heavy metals; agricultural soils; rapid detection

矿产资源的采选和冶炼带来了诸多环境问题,“三废”排放导致的矿区周边农田土壤重金属污染问题受到广泛关注,农用物质的不合理施用也会造成农田土壤的重金属污染。我国耕地土壤点位超标率达19.4%,主要污染物为镉(Cd)、镍(Ni)、铜(Cu)、砷(As)、汞(Hg)、铅(Pb)等,矿区超标点位达33.4%,有色金属矿区周边土壤重金属污染尤为严重^[1]。农田土壤中重金属影响作物的生长和食品安全,还可通过食物链危害人类的健康。重金属污染对人体健康的危害主要是“三致”(致癌、致畸、致突变)。以重金属Cd为例,长期接触一定剂量的Cd会造成肾脏损害,进而导致骨质疏松和软化^[2]。在农田土壤重金属状况调查、监测、评价和修复治理过程中,准确、快速获取土壤重金属浓度至关重要^[3]。我国目前农田重金属面源污染现场快速监测能力明显不足,“土十条”正式发布后,无法满足国家对农业环境质量分类分级管理和防控、修复的要求,这已成为国家土壤污染防治政策执行的一大瓶颈。

测定土壤中重金属的实验室方法通常是先将样品经过湿灰法或干灰法消解,然后利用原子吸收光谱(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)或原子荧光光谱(AFS)等仪器进行测定^[4]。这些测定方法准确度高、精密度好,但是仪器操作复杂、测试费用高,前处理步骤繁琐、耗时长,用强酸消解存在一定危险,需要专业人员进行。而X射线荧光光谱法(XRF)因具有样品制备和仪器操作简单、测试快速且费用低、无二次污染、能同时测定多种元素等优点,而逐渐成为目前国

内外研究热点之一。XRF法已经成为一种广泛应用于冶金、建材、地矿、商检、食品卫生、有色金属等各个领域的分析方法^[5]和环境调查的有用工具,特别是在受污染农田土壤的重金属快速检测中^[6-7]。

国内外在XRF法应用于实际土壤中重金属或类金属的快速检测和评价等方面做了大量的研究工作,主要研究的元素是Cu、锌(Zn)、Pb、铬(Cr)、As、Hg等^[8-13],XRF法检测下限一直无法满足实际检测需求,而对Cd元素的研究较少^[14]。实际应用中,我国地质地貌复杂多样,土壤性质异质性大^[5],供试土壤的理化性质,如土壤样品的颗粒粒径、水分和有机质含量等都可能影响XRF法的测定结果,但土壤理化性质对XRF的测定结果影响多大,适宜的测定条件是什么,国内外鲜有报道。

因此,本文拟使用高精度便携式X射线荧光光谱仪(HDXRF)对污染农田土壤中的Cu、Zn、Pb、Cd、As等当前我国主要关注的重金属、类金属污染元素进行快速检测,结合AAS、AFS及ICP-AES等仪器的测定结果,比较分析HDXRF法快速测定重金属的可靠性。同时分析了不同土壤类型、土壤粒径、土壤含水量以及是否去除有机质对测定结果的影响,旨在为HDXRF快速测定农田土壤重金属或类金属提供理论参考依据。

1 材料与方法

1.1 试验仪器

主要仪器:高精度便携式X射线荧光光谱仪(Cadence,美国XOS公司)、石墨炉原子吸收分光光度计

(SpectrAA220Z, 美国 Varian 公司)、火焰原子吸收分光光度计(SpectrAA220FS, 美国 Varian 公司)、原子荧光分光光度计(AFS-230E, 中国海光仪器)、电感耦合等离子体发射光谱仪(Optima8000, 美国 Perkin Elmer 公司)。

HDXRF法作为XRF技术原理的一个分支,通过采用多个单色光激发样品提高信噪比来实现元素检测性能的有效提升,是一种用于现场测定土壤和粮食中超低含量重金属的快速分析方法,HDXRF与便携式X射线荧光光谱(PXRF)都具有便携、操作简单、样品制备简单、检测速度快、费用低、无二次污染和同时测定多种元素等优点。相比于PXRF,HDXRF的检测范围更宽、准确度和精度更高、检测限更低,尤其是对Cd元素的检测限较低,满足中国土壤环境质量标准中Cd元素要求限值,有着广泛的应用前景。

主要试剂: Cd标准储备溶液($1000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$); 硝酸铜 $[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2]$ 、硫酸锌 (ZnSO_4) 、硝酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 、亚砷酸钠 (NaAsO_2) ; 硝酸和盐酸。试验所用水为超纯水,硝酸、盐酸均为优级纯,化学试剂均为分析纯。

1.2 土壤样品采集与前处理

1.2.1 土壤样品的采集

采集农田0~20 cm耕层土壤,带至室内风干,磨碎,过10目和100目尼龙筛,备用。

采集的重金属污染农田土壤包括:(1)全国不同地区典型污染土壤样品122个;(2)滇西某铅锌矿周边农田土壤样品91个,土壤类型为紫色土;(3)粤北某铅锌矿周边农田土壤样品63个,土壤类型为水稻土。

为探讨不同类型土壤中不同组分对重金属测定的影响,分别选择黑龙江海伦、广东徐闻、广东曲江等地的3个典型土壤,这3种土壤为重金属无污染或低污染土壤,从土壤类型上区分,分别是黑土、砖红壤、红砂土。

1.2.2 重金属污染土壤样品的制备

为探讨重金属污染程度对其测定的影响,向过100目筛的上述3种土壤中分别添加重金属并充分混匀,得到最高浓度为: Cu $1000 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Zn $2500 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Cd $5 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、Pb $800 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 、As $250 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ (GB 15618—2017年征求意见稿,中性土壤二级标准的10倍)的系列污染土壤;随后,将重金属最高浓度的污染土壤按不同比例与原土壤进行掺混,得到浓度分别是外加重金属浓度的0%、2%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%,风干(不作其

他前处理),用HDXRF法测定这些土壤的重金属浓度。

为探讨土壤有机质含量对重金属测定的影响,取上述添加重金属浓度的0%、5%、20%、40%、60%、80%、100%的土壤,称取过100目筛的风干土7 g于50 mL烧杯中,分别添加30%的 H_2O_2 溶液5 mL,去除土壤中的有机质,具体操作方法参考彭杰等^[15]的文献。有机质去除后,将土壤风干,过100目筛,待测。

为探讨土壤颗粒粒径和均匀度对测定结果的影响,取外加重金属浓度10%的广东徐闻砖红壤风干样,分别过10、20、60、100、200、300目尼龙筛,备用。

为探讨水分对重金属测定的影响,取上述添加重金属污染浓度为最高浓度10%的广东徐闻砖红壤,过100目筛后,分别添加风干土重的0%、2%、4%、6%、8%、10%的去离子水,形成不同含水量梯度的土壤。

1.2.3 土壤样品重金属全量测定

参照HJ 168—2010附录A.1.1规定,选取GSS16国家土壤标准物质,针对其中Cd元素进行连续21次测定(表1),测试结果的2.526倍标准偏差为方法检出限(MDL);选择GSS14国家土壤标准物质连续测试10次并计算相对标准偏差(RSD);选取9个国家土壤标准物质(GSS 1、2、4~6、8、13、14和16),对其中Cu、Zn、As、Cd、Pb元素进行分析,用测定值与标准值的相对误差来考察测定的准确性。测试时间均为15 min。

传统实验法测定:土壤样品经 $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ 1:1消化后,Cu、Zn、Pb、Cd 4种重金属采用AAS法或ICP-AES法测定;As经消化后,采用AFS法测定。为确保分析结果的可靠性和准确性,每10个样品做1个重复,每批样品做3个空白,全程用GSS-5标准物质进行质量控制。

HDXRF法测定:样品杯底部用X射线专用聚丙烯膜密封完整,并用颈圈固定,取不同条件下处理后

表1 镉浓度的土壤标样连续21次测定结果($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

Table 1 Determination of Cd concentrations for 21 consecutive times ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

次数	镉浓度	次数	镉浓度	次数	镉浓度
1	0.25	8	0.19	15	0.17
2	0.21	9	0.2	16	0.19
3	0.16	10	0.14	17	0.13
4	0.18	11	0.21	18	0.17
5	0.22	12	0.15	19	0.21
6	0.19	13	0.17	20	0.24
7	0.15	14	0.22	21	0.26

的土样(风干,含水量<3%)2.0 g,装入样品杯中,用槌杵将土样压实,保证样品测试面平整。样品制备完成后,将样品杯置于样品测试架,并将覆盖聚丙烯膜的一面对准仪器探测窗口,测定。

1.2.4 数据整理与统计分析

数据的统计分析使用Excel 2007软件,进行传统湿灰法消化-仪器测定与HDXRF法测定结果的相关关系统计并建立线性回归方程。本文将超过2倍标准差的测定值作为异常值剔除。本文中:方程系数是指方程的斜率,即方程未知数的系数;方程常数是指方程的常数项,即方程的斜率和截距。

2 结果与分析

2.1 HDXRF性能测试

2.1.1 检出限测试

GSS-16国家土壤标准物质的测定结果表明,HDXRF法针对土壤中Cd元素的检出限为0.09 mg·kg⁻¹,参考HJ780文件该方法测定下限为检出限3倍为0.27 mg·kg⁻¹。

2.1.2 精密度测试

精密度测试结果如表2,Zn、Pb、As的相对标准偏差较小,分别为1.54%、1.06%、2.02%;Cu、Cd的相对标准偏差较高,分别为15.7%、15.3%。

2.1.3 土壤标准物质准确性测试

测试时间为15 min,结果见表3。Cu、Zn、Pb、Cd、As的平均相对误差分别为22.26%、9.12%、10.32%、22.06%、11.43%。

2.2 土壤基本理化性质变化对HDXRF法测定结果的影响

2.2.1 土壤颗粒粒径的影响

本文所指的颗粒粒径,与土壤质地研究中的粒径

表2 GSS-14标准物质的精密度测试结果(mg·kg⁻¹)

Table 2 Precision test of GSS-14 reference material of soil(mg·kg⁻¹)

序号	Cu	Zn	Pb	Cd	As
1	33.9	88.1	29.2	0.14	8.12
2	35.1	88.4	29.3	0.18	8.16
3	34.9	89.4	29.3	0.14	8.24
4	36.2	89.9	29.6	0.16	8.52
5	36.7	89.1	29.8	0.18	8.13
6	54.2	92.6	29.9	0.19	8.27
7	36.6	88.4	29.4	0.17	8.45
8	39.2	90.3	29.8	0.17	8.02
9	35.1	88.1	28.9	0.11	8.39
10	36.7	89.9	29.3	0.15	8.43
平均值	37.9	89.4	29.5	0.16	8.27
SD	5.93	1.38	0.31	0.02	0.17
RSD(%)	15.65	1.54	1.06	15.25	2.02

含义不同,实为土壤的磨细程度。从图1a可以看出,随着过筛目数的增加,Cu、Zn的规律相似,相对偏差呈现升降、升降的S型,As呈现先升、后降、再升的规律,在60~100目时相对偏差最小。Pb、Cd的相对偏差呈现先降、后升、再缓慢下降的规律,在100目时相对偏差较小。从10目粒径到100目粒径的土壤样品,5种元素检测结果的相对标准偏差从25.1%下降至10.0%,200目和300目的平均相对标准偏差分别为16.8%和15.2%。用100目的土壤样品检测土壤中的Cd和Zn,其相对标准偏差分别达22.5%和10.0%,其他重金属的检测均低于7%。测定土壤中的Cu、Zn、Pb、As,在100目时相对标准偏差较小;Cd在300目时测定结果相对标准偏差最小,但200目时只比300目时的相对标准偏差大1%。总体而言,过100目筛的土壤样品已具有较好的均一性,可兼顾各个元素的测定。

表3 标准物质准确性测定结果(mg·kg⁻¹)

Table 3 Accuracy test of reference material of soil(mg·kg⁻¹)

标样号	Cu			Zn			Pb			Cd			As		
	标准值	测试值	误差/%	标准值	测试值	误差/%	标准值	测试值	误差/%	标准值	测试值	误差/%	标准值	测试值	误差/%
GSS-1	21.0	25.6	21.90	680	818	20.29	98.0	108	10.20	4.3	4.6	6.98	33.5	40.6	21.19
GSS-2	16.3	20.3	24.54	42.3	38.8	8.27	20.2	19.5	3.47	0.071	0.10	40.85	13.6	13.7	0.74
GSS-4	40.5	50.6	24.99	210	219	4.29	58.5	64.7	10.58	0.35	0.28	20.00	58.0	62.0	6.95
GSS-5	144	145	0.42	494	550	11.42	552	628	13.84	0.45	0.41	8.89	412	433	5.07
GSS-6	390	429	10.00	96.6	103	6.63	314	348	10.83	0.13	0.11	15.38	220	250	13.64
GSS-8	24.3	18.0	25.93	68.0	67.9	0.15	21.0	19.2	8.57	0.13	0.10	23.08	12.7	12.6	0.79
GSS-13	21.6	34.2	58.19	65.0	67.0	3.05	21.6	23.1	6.71	0.13	0.11	15.38	10.6	12.4	16.60
GSS-14	27.4	25.4	7.19	96.0	82.9	13.61	31.0	27.8	10.42	0.2	0.12	40.00	6.5	7.88	21.23
GSS-16	32.0	40.7	27.19	100	114	14.40	61.0	72.2	18.33	0.25	0.32	28.00	18.0	21.0	16.67

2.2.2 土壤含水量的影响

当土壤样品含水量在8%以下时,5种元素的相对标准偏差变化不大,平均相对标准偏差在10%左右;含水量增加至10%时,相对标准偏差显著增大至108%,说明此时土壤含水量显著影响HDXRF法测定土壤中的重金属(图1b)。含水量≤8%时,HDXRF法测定Cu、Pb和As的相对标准偏差变化较小,结果稳定性好。因此,为确保HDXRF法测定土壤中重金属浓度的准确性,应当保持土壤样品干燥。

2.2.3 土壤有机质的影响

由表4可知,未去除有机质与去除有机质,样品的HDXRF测定结果间有较好的线性关系,决定系数均在0.94以上。曲江红砂土的方程系数较低,徐闻砖红壤的方程系数较高,而海伦黑土的方程系数居中。整体而言,不同土壤类型及不同重金属测定结果的方程系数均在1左右,说明是否去除有机质对HDXRF法测定重金属的结果影响不大。

2.2.4 土壤类型的影响

本文选择我国不同地区的3种典型农田土壤,通过外部添加重金属来建立HDXRF法测定重金属浓度与土壤中外源添加重金属浓度之间的线性关系。不

同土壤中,外加重金属的范围内(0~2500 mg·kg⁻¹),HDXRF法测定值与外加重金属浓度之间有良好的线性关系(图2)。3种类型土壤中,Cu、Zn、Pb、Cd、As均有相类似的线性方程,决定系数均在0.97以上(n=13)。Cu、Pb、Cd和As等4个元素的方程系数在0.764~1.14之间,且3种土壤的规律相似;虽然Zn的方程系数相对较小,在0.6左右,但是3种土壤也表现出了一致的规律性。

2.3 HDXRF法与实验室方法测定值的相关分析

2.3.1 全国典型土壤的HDXRF法与ICP-AES/AFS法测定重金属全量结果比较

对全国典型土壤样品的重金属全量结果分析比较发现,土壤中全量Cu、Zn、Pb、Cd和As的实验室消化测定值与HDXRF法测定值间具有很好的线性关系,其决定系数分别为0.9975、0.9967、0.9614、0.9954、0.9798,方程系数均在1左右(图3)。实验方法测定的土壤全量Cu、Zn、Pb、Cd和As浓度与HDXRF法测定值均具有显著相关性(P<0.01)。由土壤重金属的HDXRF法测定值与ICP-AES测定值的方程可知:HDXRF法测定的全量Cu浓度偏高,Pb的测定结果则偏低,Zn、Cd的测定结果与ICP-AES的测定结果接

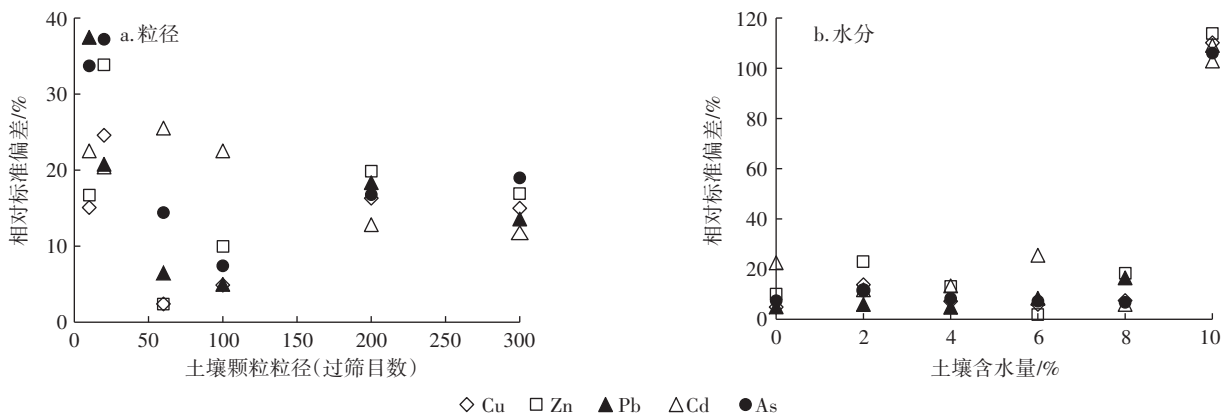


图1 土壤粒径和水分对HDXRF法测定重金属的影响

Figure 1 Effects of soil particle size and moisture content on the determination of heavy metals by HDXRF spectrometry

表4 未去除有机质与去除有机质土壤重金属浓度间的线性关系
Table 4 Effect of removal of soil organic matter of heavy metals concentration

土壤类型	测定元素	Cu	Zn	Pb	Cd	As
海伦黑土	线性方程	$y=1.0964x-14.936$	$y=0.9532x+30.752$	$y=0.961x-20.975$	$y=0.8205x+0.3436$	$y=0.9335x+9.8092$
	决定系数	$R^2=0.9619$	$R^2=0.9535$	$R^2=0.9884$	$R^2=0.9838$	$R^2=0.9481$
徐闻砖红壤	线性方程	$y=1.1249x+0.9248$	$y=1.116x-2.5757$	$y=1.1201x-1.206$	$y=0.9168x+0.0063$	$y=1.1372x-0.6459$
	决定系数	$R^2=0.983$	$R^2=0.9836$	$R^2=0.9926$	$R^2=0.999$	$R^2=0.989$
曲江红砂土	线性方程	$y=0.8962x+23.008$	$y=0.8783x+50.104$	$y=0.8884x+33.8$	$y=0.9692x-0.0554$	$y=0.9087x+7.3934$
	决定系数	$R^2=0.9895$	$R^2=0.9861$	$R^2=0.9869$	$R^2=0.9938$	$R^2=0.9887$

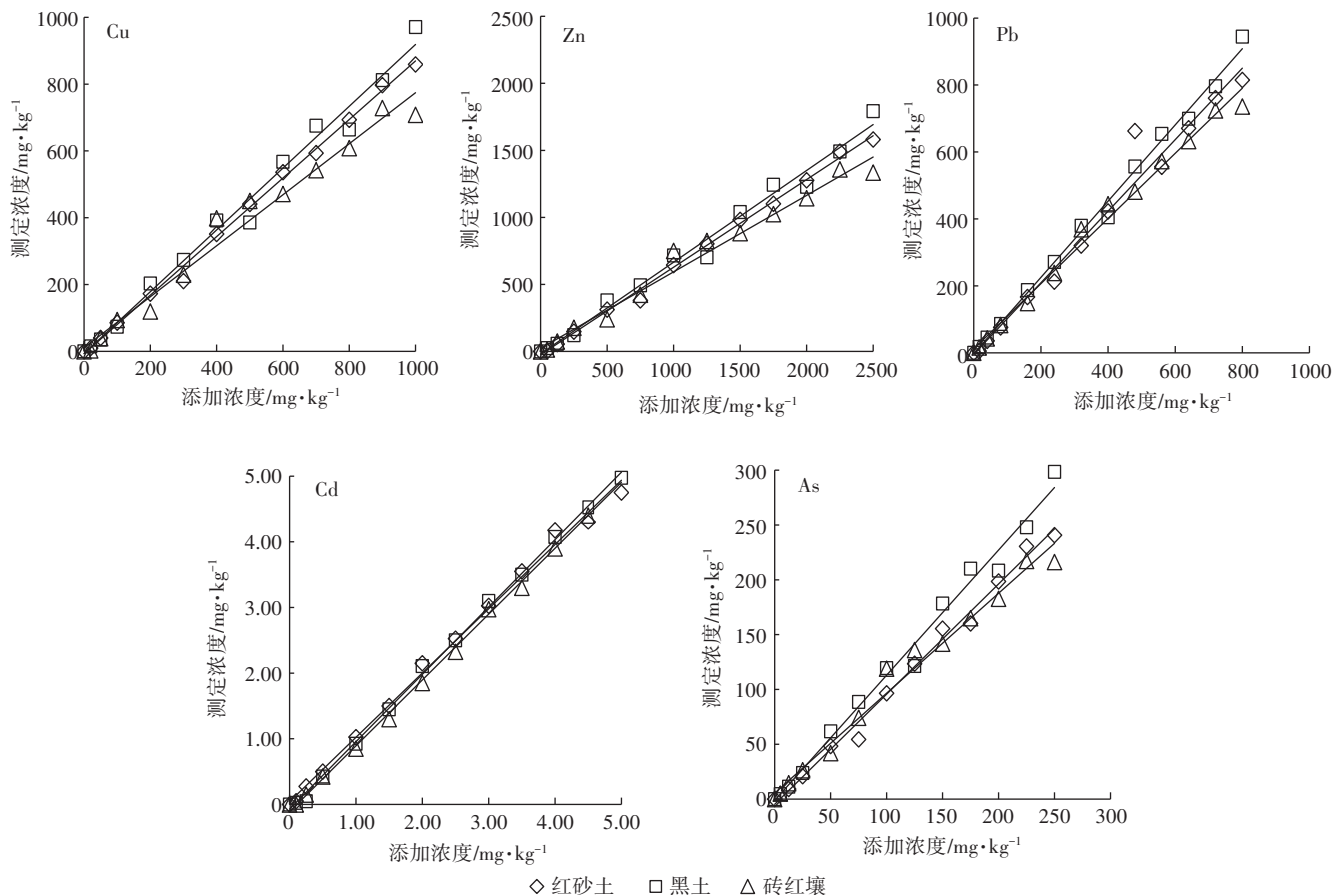


图2 不同土壤类型重金属添加浓度与HDXRF法测定值之间的线性关系

Figure 2 The linear relationships between added concentration and measured value by HDXRF spectrometry of heavy metals in different soil types

近。AFS与HDXRF法As测定结果的方程系数为1.194 3, HDXRF法测定值相对AFS测定值偏高。

2.3.2 典型污染区土壤HDXRF法与AAS/AFS法测定重金属全量结果的比较

(1) 滇西铅锌矿周边土壤样品的重金属全量结果比较

对于滇西铅锌矿周边土壤样品, HDXRF法测定值与传统AAS方法测定值表现出良好的相关性(图4), Cd、Pb、Zn的决定系数分别为0.994、0.934 5、0.953 8。Cd和Zn的方程系数分别为0.974 2和0.916 8, 均接近1, 说明HDXRF法与AAS法测定结果接近; Pb的方程系数为0.596 8, HDXRF法测定值相对AAS测定值明显偏低。

(2) 粤北铅锌冶炼厂周边土壤样品的重金属全量结果比较

对于粤北铅锌冶炼厂周边土壤, HDXRF法测定值与实验室AAS测定值间有良好的线性关系(图5), 其中Cd的测定结果最接近, 方程系数为1.048, 决定系数

为0.912 2; Cu、Zn、Pb的决定系数分别为0.668 8、0.830 8、0.802 2, 除Cu的浓度变化范围较窄, 拟合度较差外, 其他重金属元素的测定结果均具有较好的线性关系, 其中Zn的HDXRF法测定值较AAS法偏高, Cu、Pb的HDXRF法测定值较AAS法偏低。AFS与HDXRF测定As的决定系数为0.901 3, 方程系数为0.753 6, HDXRF法测定值与AFS测定值较为接近。

3 讨论

3.1 HDXRF性能测试

HDXRF法测定结果表明, 其精密度小于16%, 稳定性较高。标准物质的测定结果是Zn、Pb、As的误差较低, 平均误差在10%左右; Cu、Cd的误差较高, 平均误差在22%左右。整体上, HDXRF法测定土壤中Cu、Zn、Pb、Cd、As的稳定性高、准确度高, 其对Cd元素的检测下限为 $0.27 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 满足测定GB 15618 2017年征求意见稿农用地土壤中Cd元素最低限值。

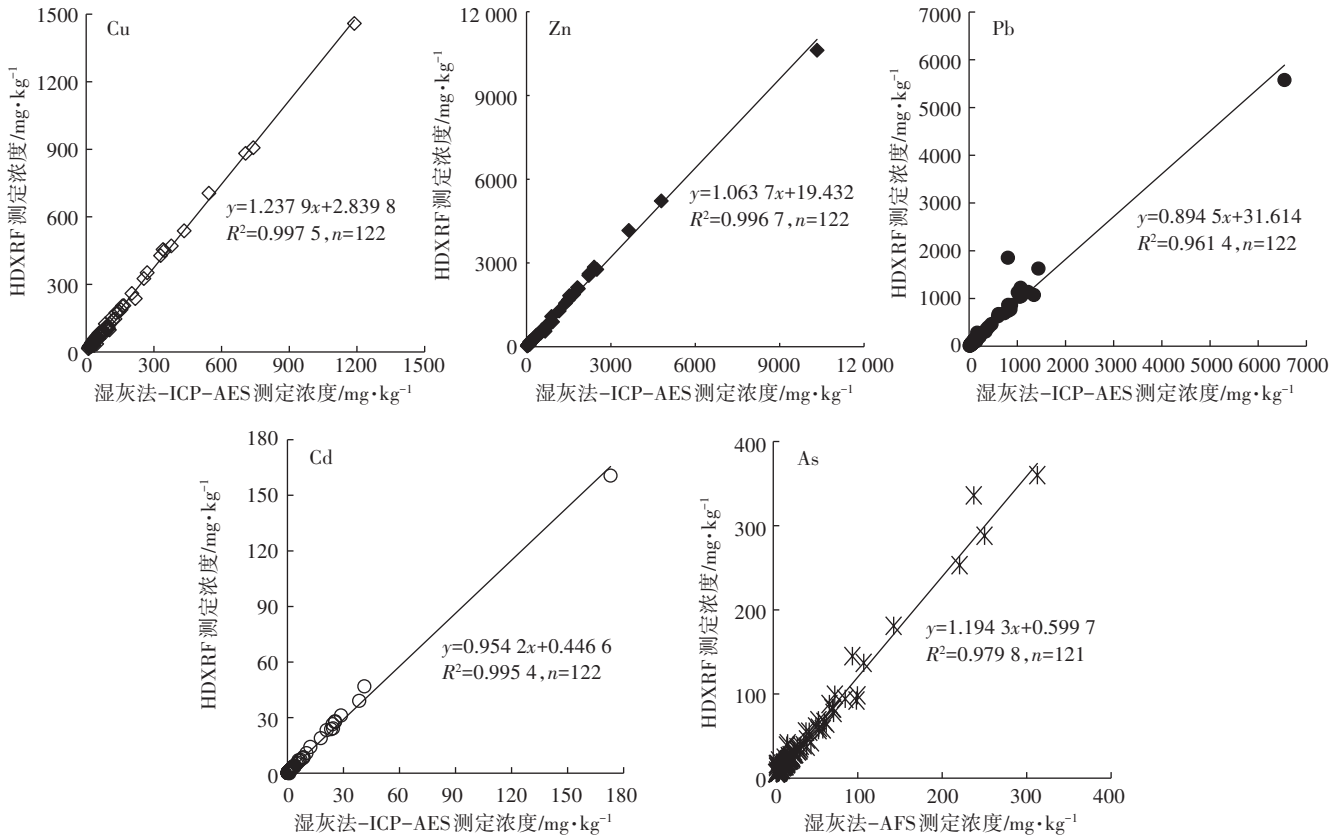


图3 HDXRF法与ICP-AES/AFS法测定重金属的相关性(全国典型污染土壤)

Figure 3 The correlation of heavy metals determined by HDXRF spectrometry and ICP-AES/AFS (Typical polluted soil samples over China)

3.2 土壤典型理化性质变化对测定结果相关性的影响

通常,粒径越小其土壤颗粒均一性也越高。本研究中,过100目的土样测定结果稳定性较好,而过200目和300目的土样测定结果的相对标准偏差变大,可能是样品粒度变化、矿物受X射线照射的概率及其衍射性能略有变化所致,有待进一步探讨。在实际样品测定中,如主要关注土壤中的Cd元素浓度,可将土壤样品研磨过200目筛进行测定;若关注土壤中Cu、Zn、Pb、Cd和As的浓度,将土壤样品研磨过100目筛进行测定即可。

土壤水分含量会影响样品的X射线吸收与衍射特征,从而影响测定结果。当土壤中含水量由8%增加到10%时,相对标准偏差明显增大,对测定结果影响较大。因此,在实际样品测定时,应保证土壤样品干燥。

未去除有机质与去除有机质土壤样品测定结果间有较好的线性关系,其决定系数较高,接近1。3种不同土壤类型的方程系数存在一定差异,同一土壤间不同元素的方程系数比较接近。有机质对HDXRF的测定存在影响,这与Shand等^[16]的研究结果一致。在

实际测定中,若需要精准的测定结果,则可根据不同类型土壤的方程常数进行校准。

3.3 土壤类型变化对测定结果相关性的影响

对于全国土壤样品,ICP-AES测定结果与HDXRF法测定值之间具有很好的线性相关关系,其决定系数均在0.96以上,其中Cu、Zn、Cd的决定系数甚至在0.99以上,且线性范围较宽;其方程的系数均接近1,说明HDXRF法测定结果准确度高。

对于滇西土壤样品,Pb元素的方程系数仅为0.5968,说明HDXRF测定Pb的结果明显偏低。AAS、HDXRF法测定滇西和粤北土壤样品,Pb的结果为HDXRF法测定值低于AAS测定值;Zn的结果为滇西样品的HDXRF法测定值稍偏低,而粤北样品的HDXRF法测定值偏高,这其中的原因需要进一步研究。Radu等^[17]研究AAS与XRF法测定结果有比较满意的相关性,As、Cu、Zn的决定系数分别为0.991、0.959、0.843。但该文的样品量较少,本文研究的样品量多,土壤性质变异较大。

AFS测定土壤中的As,全国土壤样品和粤北土壤样品的方程系数分别为1.1943和0.7536,HDXRF法

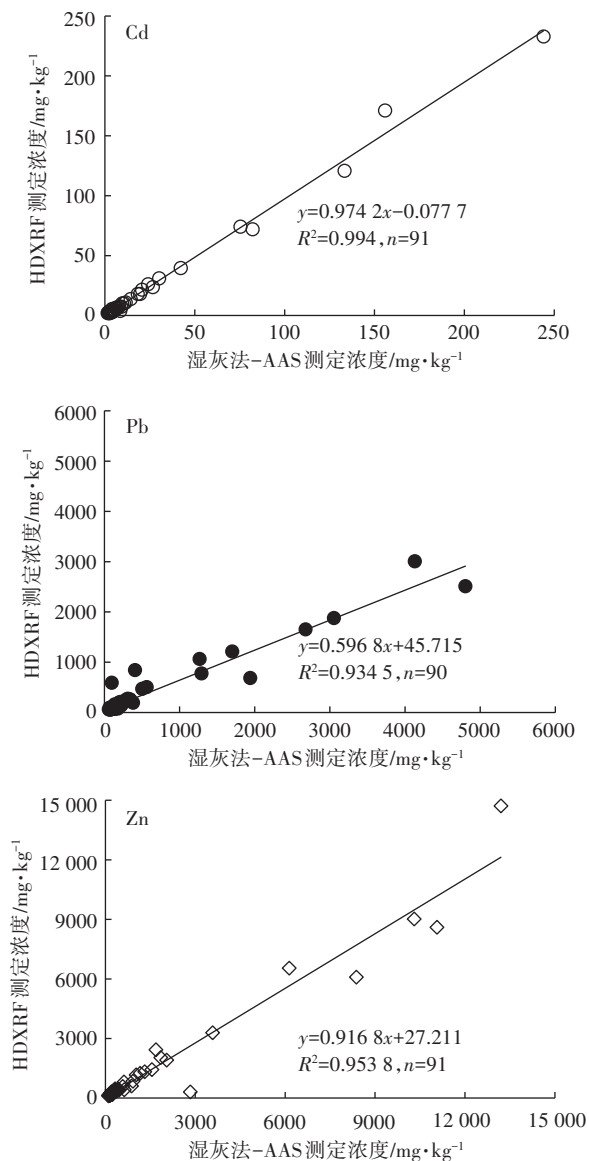


图4 HDXRF法与AAS法测定重金属的相关性(滇西污染土样)

Figure 4 The correlation of heavy metals determined

by HDXRF spectrometry and AAS

(Polluted soil samples from west of Yunan Province)

结果中全国土壤样品测定值偏高,而粤北样品测定值偏低,方程系数出现较大差异,其中的原因有待进一步研究;全国土壤样品的决定系数为0.9798,粤北土壤样品的决定系数为0.9013,两者决定系数较为接近。Parsons等^[18]研究FP-XRF法可有效用于土壤中As的测定。

比较测定结果发现,ICP-AES测定结果与HDXRF法测定结果间的线性相关关系更好。同时,比较ICP-AES法和AAS法两种测定方法,其中Cd的测定结果相近、准确度高、精密度好;相对ICP-AES法而言,AAS测定Cu、Zn、Pb的结果与HDXRF的相关性略

低,表明不同方法之间存在一定的系统误差,但各种方法测定结果之间仍存在较高的相关性,这在野外样品的重金属浓度速测中应该是可以接受的。

3.4 HDXRF技术的优缺点分析

与传统方法比,HDXRF法测定土壤中的重金属快速、安全、高效、成本低。传统实验室测定土壤中重金属的方法,主要有原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法、原子荧光光谱法等。这些方法均需经过王水或者混酸消解等前处理,过程复杂、周期长,对测试人员的身体健康存在潜在威胁,使用的仪器昂贵、分析成本高。便携式XRF仪不需要复杂的预处理、不需要消耗试剂,仪器简单易操作、周期短,也降低了样品检测的成本。

与普通PXRF比,HDXRF在重金属浓度较宽范围内,其测定准确度高、精密度好。尤其是HDXRF对Cd的检测下限低至 $0.27\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$,而普通PXRF的Cd检测限高,无法满足土壤环境质量标准Cd元素的限值要求。HDXRF在重金属浓度较窄范围内,其决定系数较高。说明HDXRF的适用性较强。

4 结论

本文采用HDXRF法测定实际农田土壤样品,研究了HDXRF测定土壤全量重金属的影响因素,如颗粒粒径、含水量、有机质、土壤类型等,比较了HDXRF法和传统实验室AAS法、AFS法及ICP-AES法的相关关系,取得的主要结果如下:

(1) HDXRF法测定重金属的稳定性高、准确度高、检测限低,尤其是对Cd元素的检测限低,其检测下限为 $0.27\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

(2) 土壤颗粒粒径对土壤重金属浓度测定结果存在影响,将土壤样品过100目筛时测定结果已较为理想;土壤水分对HDXRF法的测定结果影响较大,测定时应保证土壤样品干燥;有机质可影响HDXRF法测定,但可通过方程常数进行校准;土壤类型对HDXRF法测定无明显影响。

(3) HDXRF法测定结果接近实验室ICP-AES的测定结果,说明HDXRF法是一种有效快速检测农田土壤中Cu、Zn、Pb、Cd和As的定量分析方法,并且HDXRF仪可有效测定土壤中的全量Cd,这是以往手持式XRF所不能做到的,具有一定的优势。

(4) 相对传统实验室测定方法,HDXRF法只需风干、研磨等简单的样品前处理即可实现农田土壤重金属全量的准确、快速检测。

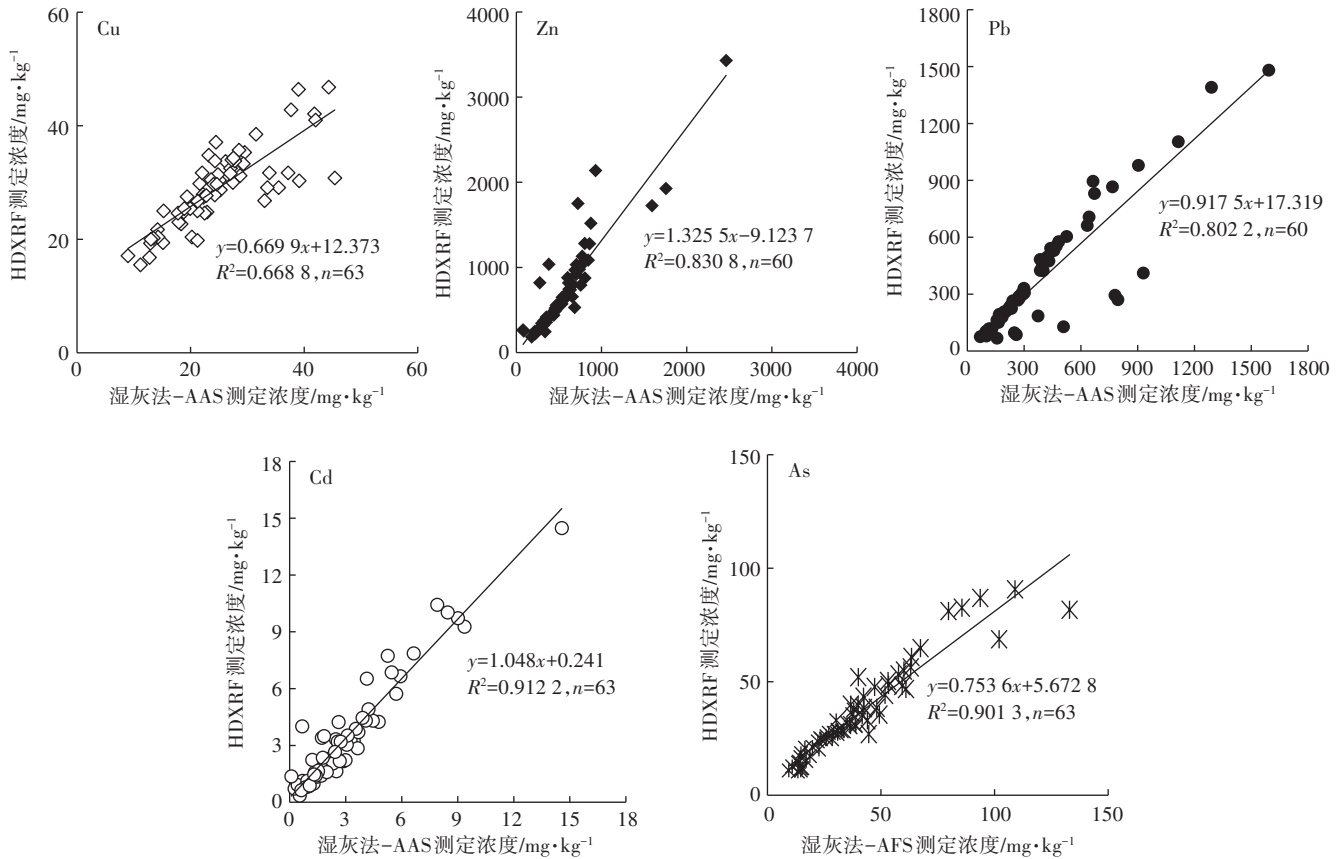


图5 HDXRF法与AAS/AFS法测定重金属的相关性(粤北污染土样)

Figure 5 The correlation of heavy metals determined by HDXRF spectrometry and AAS/AFS (Polluted soil samples from north of Guangdong Province)

参考文献:

- [1] 环境保护部, 国土资源部. 全国土壤污染状况调查公报[R]. 2014-04-17.
Ministry of Environmental Protection and Ministry of Land and Resources. Report on the national soil contamination survey[R]. Accessed 2014-04-17.
- [2] 黄益宗, 郝晓伟, 雷鸣, 等. 重金属污染土壤修复技术及其修复实践[J]. 农业环境科学学报, 2013, 32(3): 409-417.
HUANG Yi-zong, HAO Xiao-wei, LEI Ming, et al. The remediation technology and remediation practice of heavy metals-contaminated soil [J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2013, 32(3): 409-417.
- [3] 黄启厅, 周炼清, 史舟, 等. FPIXRF——偏最小二乘法定量分析土壤中的铅含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(05): 1434-1438.
HUANG Qi-ting, ZHOU Lian-qing, SHI Zhou, et al. Analysis of lead in soil with partial least square regression (PLS) method and field portable X-ray fluorescence (FPXRF) analyzer[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(05): 1434-1438.
- [4] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999: 370-396.
BAO Shi-dan. Agriculture chemical analysis of soil[M]. Beijing: China Agriculture Press, 1999: 370-396.
- [5] 曹发明. XRF分析技术在土壤重金属检测中的应用研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014.

- CAO Fa-ming. Application study of X-ray fluorescence analysis technology in element of heavy metals analysis in soil[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014.
- [6] Liang J H, Liu P P, Chen Z, et al. Rapid evaluation of arsenic contamination in paddy soils using field portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2018, 64(2): 345-351.
- [7] Stockmann U, Cattle S R, Minasny B, et al. Utilizing portable X-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis[J]. *Catena*, 2016, 139: 220-231.
- [8] 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.
ZHANG Rong, ZHANG Yu-jun, ZHANG Wei, et al. Measurement and analysis of lead in soil using X-ray fluorescence spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(2): 554-557.
- [9] 韩平, 王纪华, 陆安祥, 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.
HAN Ping, WANG Ji-hua, LU An-xiang, et al. Analysis of heavy metal in soil with portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3): 826-829.
- [10] 陆安祥, 王纪华, 潘立刚, 等. 便携式X射线荧光光谱测定土壤中Cr, Cu, Zn, Pb和As的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(10): 2848-2852.
LU An-xiang, WANG Ji-hua, PAN Li-gang, et al. Determination of

- Cr, Cu, Zn, Pb and As in soil by field portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(10): 2848-2852.
- [11] 邝荣禧, 胡文友, 何跃, 等. 便携式X射线荧光光谱法(PXRF)在矿区农田土壤重金属快速检测中的应用研究[J]. *土壤*, 2015, 47(3): 589-595.
- KUANG Rong-xi, HU Wen-you, HE Yue, et al. Application of portable X-ray fluorescence (PXRF) for rapid analysis of heavy metals in agricultural soils around mining area[J]. *Soils*, 2015, 47(3): 589-595.
- [12] Sacristán D, Rossel R A V, Recatalá L. Proximal sensing of Cu in soil and lettuce using portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Geoderma*, 2016, 265: 6-11.
- [13] Brent R N, Wines H, Luther J, et al. Validation of handheld X-ray fluorescence for in situ measurement of mercury in soils[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1): 768-776.
- [14] 王豹, 余建新, 黄标, 等. 便携式X射线荧光光谱仪快速监测重金属土壤环境质量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(6): 1735-1740.
- WANG Bao, YU Jian-xin, HUANG Biao, et al. Fast monitoring soil environmental qualities of heavy metal by portable X-ray fluorescence spectrometer[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(6): 1735-1740.
- [15] 彭杰, 周清, 张杨珠, 等. 有机质对土壤光谱特性的影响研究[J]. *土壤学报*, 2013, 50(3): 517-524.
- PENG Jie, ZHOU Qing, ZHANG Yang-zhu, et al. Effect of soil organic matter on spectral characteristics of soil[J]. *Acta Pedologica Sinica*, 2013, 50(3): 517-524.
- [16] Shand C A, Wendler R. Portable X-ray fluorescence analysis of mineral and organic soils and the influence of organic matter[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 143: 31-42.
- [17] Radu T, Diamond D. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 1168-1171.
- [18] Parsons C, Grabulosa E M, Pili E, et al. Quantification of trace arsenic in soils by field-portable X-ray fluorescence spectrometry: Considerations for sample preparation and measurement conditions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2013, 262: 1213-1222.