

土壤中有害元素的分析 XRF Analysis of harmful element in soil

摘要：为了防止土壤污染，保护生态环境，国标 GB15618-1995 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 和 Ni 八种重金属。由于限量值较低，相应的监测方法均为湿化学分析方法。湿化学分析法具有最佳的准确度、灵敏度和稳定性，但应对大批量检测时检测速度往往很难跟上。X 射线荧光分析 (XRF) 在元素分析领域已经得到了广泛的应用。已经成为企业进行自查及筛选分析的必备手段。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。我们尝试在土壤分析领域开拓 XRF 仪器的应用。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 GB15618-1995 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。

关键词：土壤 X 射线荧光分析 重金属 有害元素

1. 实验部分

在 GB15618-1995 中，根据土壤应用功能和保护目标，将土壤质量分为三类，相应标准分三级，分别规定了重金属元素的最高含量。具体如下：

质量分数(10^{-6})	As	Cd	Hg	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
一级	15	0.2	0.15	35	100	40	90	35
二级	25~40	0.3~0.6	0.3~1	50~200	200~300	40~60	150~300	250~300
三级	30~40	1	1.5	400	500	200	300~400	500

1.1 标准样品

根据有害元素限量要求，选择国产土壤标样 8 个，日本 NIST 土壤标样 2 个，综合绘制工作曲线。标样中各限量元素含量表如下：

质量分数(10^{-6})	As	Cd	Hg	Cu	Zn	Ni	Cr	Pb
GBW07404	58±6	0.35	0.59	40±3	210±13	64±5	370±16	58±5
GBW07405	412±16	0.45	0.29	144±6	494±25	40±4	118±7	552±29
GBW07406	220±14	0.13	0.072	390±14	97±6	53±4	75±6	314±13
GBW07407	4.8±1.3	0.08	0.061	97±6	142±11	276±15	410±23	14±3
GBW07408	12.7±1.1	0.13	0.017	24.3±1.2	68±4	31.5±1.8	68±6	21±2
GBSZ 50012-88	10.0±1.0	0.041	0.019	27.6±0.5	63.5±3.5	33.6±1.6	75.9±4.6	24.6±1.0
GBSZ 50013-88	15.9±1.3	0.044	0.112	29.4±1.6	89.3±4.0	33.7±2.1	98.0±7.1	33.3±1.3
GBSZ 50014-88	11.4±0.7	0.083	0.021	26.3±1.7	69.1±3.5	32.8±1.7	70.4±4.9	22.6±1.7
NIST2710	626±38	21.8	32.6±1.8	2950±130	6952±91	14.3±1	39	5532±80



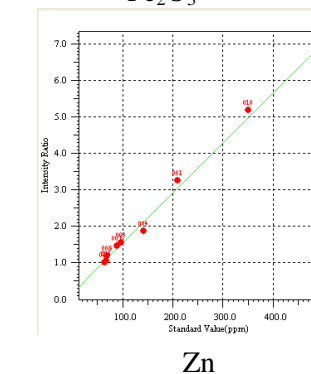
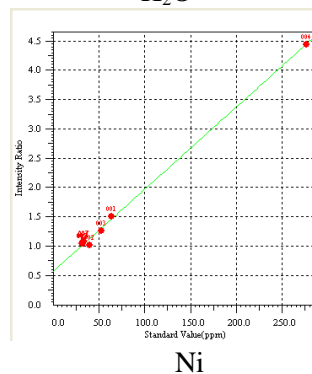
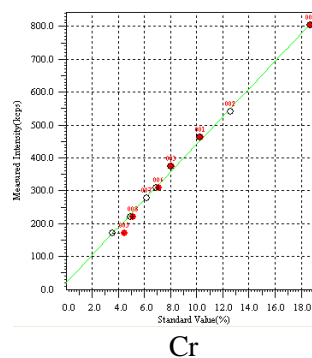
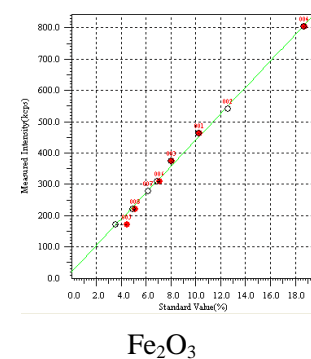
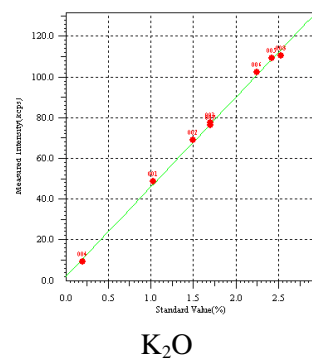
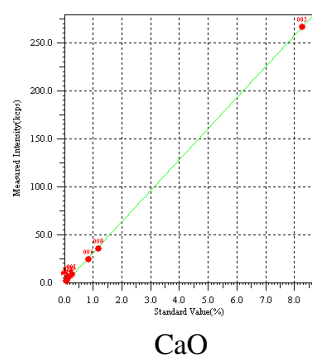
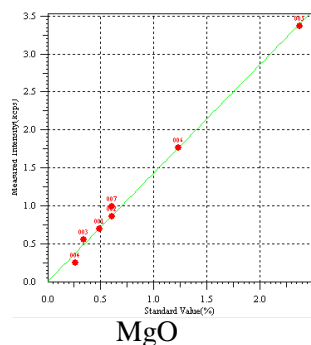
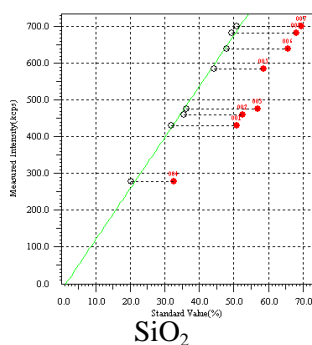
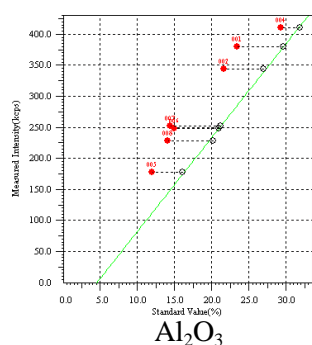
1.2 分析条件

岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，端窗 Rh 管，面罩 20-30mm 直径，粉末压片机，粉碎机。

元素	靶	电压	电流	滤光片	狭缝	晶体	检测器	PHA	峰角度
Cr	Rh	45KV	95mA		STD	LiF200	SC	20-80	69.36
Ni	Rh	45KV	95mA		STD	LiF200	SC	20-80	48.67
Cu	Rh	45KV	95mA		STD	LiF200	SC	20-80	45.00
Zn	Rh	45KV	95mA		STD	LiF200	SC	20-80	41.80
Pb	Rh	45KV	95mA		STD	LiF220	SC	20-80	40.30
As	Rh	45KV	95mA		STD	LiF200	SC	20-80	34.00
Hg	Rh	45KV	95mA	Ni	STD	LiF200	SC	20-80	35.91
Cd	Rh	45KV	95mA	Zr	STD	LiF200	SC	20-80	15.31

2. 结果与讨论

2.1 工作曲线示意

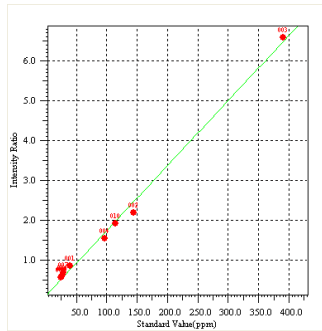


岛津企业管理(中国)有限公司

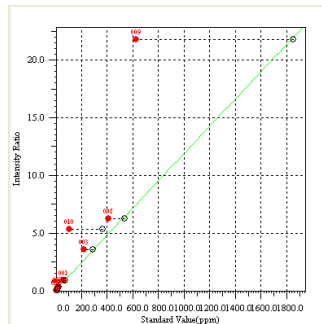
大型分析仪器部

北京 北京市朝阳区朝外大街16号 中国人寿大厦14F 邮政编码 100020
 上海 上海市淮海西路570号 红坊G栋401-403 邮政编码 200052
 广州 广州市流花路109号之9 达宝广场703-706 室 邮政编码 510010

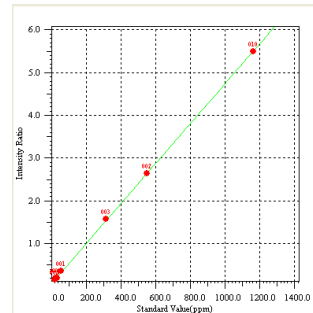
电话 (010) 8525-2365 传真 (010) 8525-2327
 电话 (021) 2201-3881 传真 (021) 2201-3800
 电话 (020) 8710-8619 传真 (020) 8710-8698



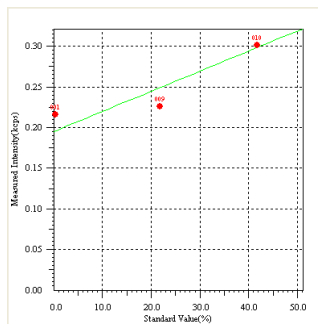
Cu



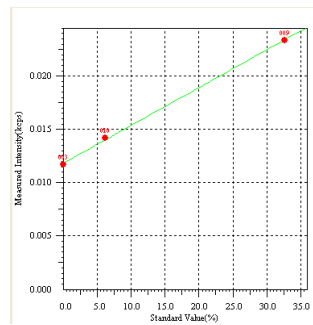
As



Pb



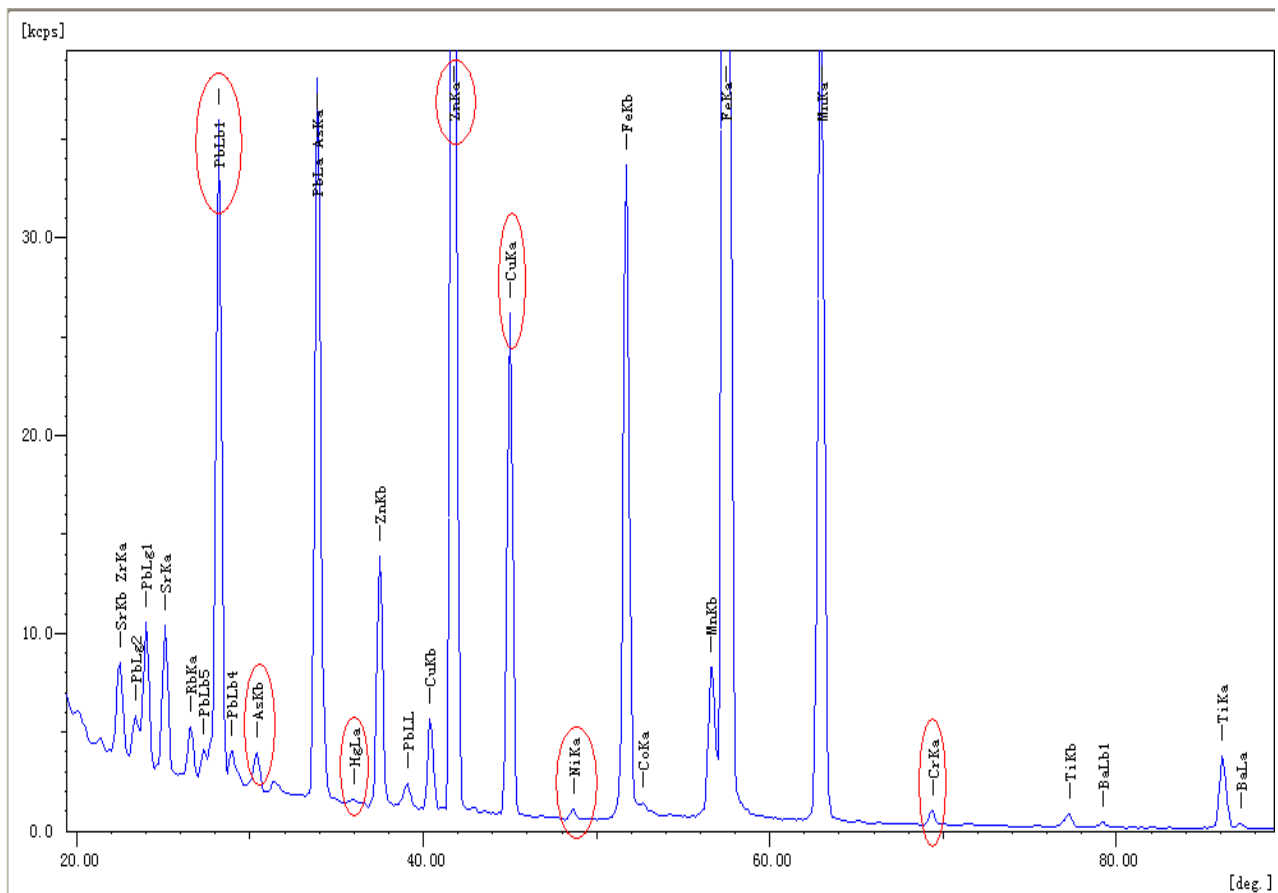
Hg



Cd

2.2 样品的定性谱图

样号:2710号



岛津企业管理(中国)有限公司 大型分析仪器部

北京 北京市朝阳区朝外大街16号 中国人寿大厦14F 邮政编码 100020 电话 (010) 8525-2365 传真 (010) 8525-2327
 上海 上海市淮海西路570号 红坊G栋401-403 邮政编码 200052 电话 (021) 2201-3881 传真 (021) 2201-3800
 广州 广州市流花路109号之9 达宝广场703-706 室 邮政编码 510010 电话 (020) 8710-8619 传真 (020) 8710-8698

2.3 稳定性测试：

Sample	土壤有害元素测试稳定性 (mg/L)							
	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Hg	Cd
2711	300.3	32.8	117.3	366.6	185.4	1166.6	13.2	41.9
2711	292.8	33.6	118.2	363.4	184.3	1164.4	5.7	41.4
2711	294.9	36.4	112.3	374.5	180.8	1171.9	3.1	43.2
2711	293.8	36.4	112.7	361.9	188.7	1145.2	9.5	40.5
2711	294.9	30.0	117.5	375.2	191.4	1165.6	9.6	42.7
2711	299.5	35.7	115.3	367.6	185.4	1168.3	2.7	40.4
AVE	296.0	34.2	115.6	368.2	186.0	1163.7	7.3	41.7
STD	3.1	2.5	2.6	5.6	3.6	9.4	4.2	1.1
RSD (%)	1.1	7.4	2.2	1.5	2.0	0.8	57.2	2.8

3. 结论

从工作曲线和稳定性测试可以看出，Hg/Cd 两个元素仅仅能进行筛选测试，当含量明显高出定量限时，可以进行分析。以其提高分析效率，减少分析任务量。其他几个重金属元素都可以达到定量分析的要求。



岛津企业管理(中国)有限公司 大型分析仪器部

北京 北京市朝阳区朝外大街16号 中国人寿大厦14F 邮政编码 100020 电话 (010)8525-2365 传真 (010)8525-2327
上海 上海市淮海西路570号 红坊G栋401-403 邮政编码 200052 电话 (021)2201-3881 传真 (021)2201-3800
广州 广州市流花路109号之9 达宝广场703-706 室 邮政编码 510010 电话 (020)8710-8619 传真 (020)8710-8698