

# 便携式 XRF 在污染地块土壤金属元素调查中的应用

杨正标,何青青,王珂,刘宁

(江苏省南京环境监测中心,江苏 南京 210013)

**摘要:**研究了便携式 X 荧光光谱仪(PXRF)测定土壤中砷、铅、铬、铜、锌和镍的性能,评估其检出限、精密度和准确度,探索了土壤水分和粒径对测定结果的影响程度,并与常规实验室分析方法测定结果进行比对。结果表明,PXRF 测定土壤中砷、铅、铬、铜、锌和镍的检出限为 5~15 mg/kg,标准物质测定结果的相对标准偏差(RSD)≤8.6%,相对误差在±15%以内。随着土壤水分含量的增加,各金属元素测定结果均呈下降趋势,而 RSD 有上升趋势。土壤粒径对测定结果的影响较小,随着土壤粒径减少,各金属元素测定结果的 RSD 略有下降趋势。PXRF 可以简单、快速地测定多种重金属元素,适用于污染地块重金属元素的现场实时监测。

**关键词:**便携式 X 荧光光谱仪;土壤;重金属;快速测定;现场实时调查

中图分类号:X833

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2023)01-0023-04

## Application of Portable X-ray Fluorescence Spectrometer in the Investigation of Contaminated Site

YANG Zheng-biao, HE Qing-qing, WANG Ke, LIU Ning

(Jiangsu Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

**Abstract:** The performance of portable X-ray fluorescence spectrometer (PXRF) for detecting As, Pb, Cr, Cu, Zn and Ni in soils was studied, including detection limit, precision and accuracy. The influence of soil moisture content and particle size on the PXRF determination results was explored. The detection results between PXRF and conventional laboratory detection methods were compared for further evaluation. The results showed that the detection limits of As, Pb, Cr, Cu, Zn and Ni were between 5 and 15 mg/kg, where the relative standard deviations of reference materials detection results were not greater than 8.6%, and the relative errors were within ±15%. With an increase in the soil moisture content, an overall decrease in the detection results of each element was observed, along with an increasing RSD. The soil particle size had little effect on the detection results, and with the decrease of soil particle size, the RSD showed a slightly decreasing trend. This work demonstrates that PXRF could be used for determination of various heavy metals in a simple and rapid way, which is suitable for on-site and real-time investigation of heavy metals in contaminated sites.

**Key words:** Portable XRF; Soil; Heavy metal; Rapid determination; On-site and real-time investigation

土壤是经济社会可持续发展的物质基础,关系人民群众的身体健康。当前,我国部分地区土壤环境质量不甚理想,已成为全面建成小康社会的短板之一,无机元素是土壤中的首要污染物<sup>[1]</sup>。实验室测定土壤中无机元素的分析方法主要有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法和 X 射线荧光光谱法(XRF),这些方法均需要对样品进行前

处理,耗时较长<sup>[2]</sup>。因此,便携式 X 射线荧光光谱(PXRF)、可见光-近红外反射光谱、激光诱导击穿光谱和电弧发射光谱等技术在土壤元素现场快速检测中具有重要的应用价值<sup>[3]</sup>。XRF 因其快速简便、可同时测定多元素、精密度和准确度好等优势,已广泛应用于土壤元素的快速筛查<sup>[4-6]</sup>。PXRF 可在现场直接测定土壤中的多种元素,其测定结果的精密度和准确度也较好,在污染地块调查、修复

收稿日期:2022-04-25;修订日期:2022-06-07

基金项目:江苏省环境监测科研基金资助项目(2115)

作者简介:杨正标(1979—),男,高级工程师,硕士,从事环境监测和质量管理工作。

效果评估和环境应急监测中极具应用前景<sup>[7-12]</sup>。PXRF 测定结果与实验室常规方法测定结果具有良好的相关性,但因其现场快速检测时易受土壤水分和粒径等因素影响,直接限制了其现场监测的适用性<sup>[7-15]</sup>。现在前人研究的基础上,进一步探索土壤水分和粒径等因素对 PXRF 现场监测的影响,以期使其更好地应用于污染地块的现场快速监测。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器与标准物质

Santa VMW 型便携式 X 射线荧光光谱仪(美国 Olympus 公司);配备 8~50 kV 钨激励源、8 个滤光片、大区域 SDD 硅漂移探测器和 IP 64 防尘防水等级;ICE3000 型火焰原子吸收光谱仪(美国赛默飞世尔公司);AFS-8520 型原子荧光光谱仪(北京海光公司);水系沉积物成分分析标准物质 GBW07306(GSD-6)和 GBW07307(GSD-7)(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所);土壤成分分析标准物质 GBW07405(GSS-5)和 GBW07454(GSS-25)(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

### 1.2 样品采集与现场测定

采样时,首先用铁铲清除土壤表层的动植物残骸和石块等杂物,使土壤表面平整,竖直向下切割一个大于取土量的 20 cm 深土方立面。然后用木铲剔除铁铲接触的部分土壤,竖直向下切割约 1 kg 土壤样品,保持上下取样量基本一致,在牛皮纸或塑料膜上混匀土壤样品后放入自封袋压实待测。现场测定时,PXRF 探头窗口垂直于自封袋中的土壤样品表面,测定时间为 90 s,测定元素为砷、铅、铬、铜、锌和镍。

### 1.3 实验室分析测定

按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004)要求,将采集的土壤样品经风干、研磨,制备成为 100 目干燥土壤样品。按照《土壤和沉积物铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2019)测定铜、锌、铅、镍和铬元素质量分数,按照《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第 2 部分:土壤中总砷的测定》(GB 22105.2—2008)测定砷元素质量分数。新鲜土壤样品按照《土壤 干物质和水分的测定 重量法》(HJ 613—2011)测定水分含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 检出限

按照 1.2 节的现场测定方法,对新鲜土壤样品现场平行测定 7 次,计算测定结果的标准偏差( $S$ ),按照公式  $MDL = S \times t_{(n-1,0.99)}$  计算方法检出限 [在 99% 的置信区间,  $t_{(6,0.99)} = 3.143$ ],以检出限的 4 倍为定量限。砷、铅、铬、铜、锌和镍元素的方法检出限分别为 5,14,15,9,13 和 11 mg/kg,定量限分别为 20,56,60,36,52 和 44 mg/kg,定量限均低于《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 1518—2018)和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)土壤污染风险筛选值。

### 2.2 精密度和准确度

用 PXRF 对土壤和沉积物标准样品(GSD-6、GSD-7、GSS-5 和 GSS-25)平行测定 6 次,测定结果见表 1。

表 1 土壤和沉积物标准样品测定结果( $n=6$ )

元素	样品编号	参考值/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	测定均值/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	RSD/%	相对误差/%	
砷	GSD-6	13.6 ± 1.0	13.0	9.7	-4.4	
	GSD-7	84 ± 6	88.5	3.9	5.4	
	GSS-5	412 ± 16	422	1.9	2.5	
	GSS-25	12.9 ± 0.5	15.3	11.4	18.9	
铅	GSD-6	27 ± 4	19.3	17.5	-28.4	
	GSD-7	350 ± 17	341	3.4	-2.6	
	GSS-5	552 ± 29	548	2.3	-0.8	
铬	GSD-6	22 ± 1	16.7	15.9	-24.2	
	GSD-6	190 ± 15	197	3.7	3.5	
	GSD-7	122 ± 7	128	5.0	4.9	
GSS-5	GSS-5	118 ± 7	135	5.9	14.5	
	GSS-25	66 ± 4	71.2	6.7	7.8	
	铜	GSD-6	383 ± 12	361	1.6	-5.8
GSD-7		38 ± 2	38.8	6.0	2.2	
GSS-5		144 ± 6	138	4.2	-3.9	
GSS-25	GSS-25	23.6 ± 1.0	25.7	8.4	8.8	
	锌	GSD-6	144 ± 7	131	4.5	-8.9
		GSD-7	238 ± 12	228	3.1	-4.3
GSS-5		494 ± 25	470	1.5	-4.8	
GSS-25	GSS-25	66 ± 2	59.8	6.6	-9.3	
	镍	GSD-6	78 ± 5	71.0	5.9	-9.0
		GSD-7	53 ± 4	56.7	8.2	6.9
GSS-5		40 ± 4	43.0	8.6	7.5	
GSS-25	30 ± 1	32.7	9.4	8.9		

由表 1 可见,PXRF 测定土壤中砷、铅、铬、铜、锌和镍的重现性均较好,6 次测定结果的相对标准

偏差(RSD)为 1.5% ~ 17.5%,说明 PXRF 测定精密度良好;相对误差为 -28.4% ~ 18.9%,说明 PXRF 准确度良好。4 种标准样品中个别元素测定值低于定量限,测定结果偏差较大,剔除这部分测定结果,其余测定结果的 RSD 为 1.5% ~ 8.6%,相对误差均在  $\pm 15\%$  范围内,说明 PXRF 仪测定土壤中的金属元素精密度好,准确度高,适用性强。

### 2.3 水分对测定结果的影响

相关研究表明,土壤水分会影响样品的 X 射线吸收和衍射特征,干扰测定结果,进而影响 PXRF 现场快速测定的适用性<sup>[8,10-11,13-14]</sup>。为研究土壤水分对 PXRF 测定精密度和准确度的影响,采集某污染地块土壤,按 1.3 节方法制备成土壤样品。混匀后分取 5 份土壤样品,每份 100 g,分别加入 0,10,20,30 和 40 g 蒸馏水,配制成水分含量分

别为 0,10%,20%,30% 和 40% 的土壤样品。每份样品充分混匀后放入自封袋压实待测,按照 1.2 节方法分别测定每份土壤样品中的砷、铅、铬、铜、锌和镍元素质量分数,测定结果见图 1。并以干燥土壤样品测定结果为基准进行归一化处理,结果见表 2。

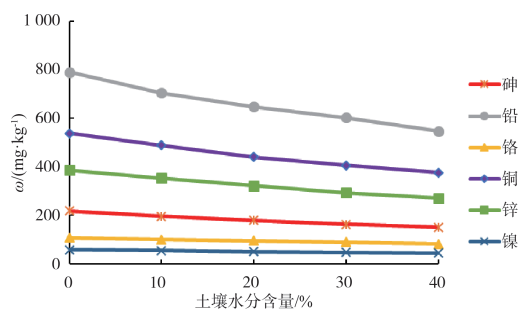


图 1 土壤元素测定结果与水分含量关系

表 2 水分对土壤测定结果的影响

元素	干燥土壤		10% 水分		20% 水分		30% 水分		40% 水分	
	测定均值	RSD/%	测定均值	RSD/%	测定均值	RSD/%	测定均值	RSD/%	测定均值	RSD/%
砷	1.00	3.4	0.90	5.0	0.82	4.3	0.75	5.2	0.69	5.8
铅	1.00	3.1	0.89	3.7	0.82	4.1	0.76	4.4	0.69	5.0
铬	1.00	3.0	0.93	3.3	0.88	3.5	0.82	4.8	0.75	6.1
铜	1.00	3.7	0.91	4.2	0.82	4.2	0.75	4.1	0.70	5.1
锌	1.00	3.2	0.91	4.1	0.83	3.6	0.76	4.5	0.70	5.0
镍	1.00	6.0	0.93	8.1	0.87	9.4	0.81	8.7	0.76	10.8

由图 1 和表 2 可见,土壤中水分对测定结果有较大影响,随着水分含量增加,土壤中各元素测定结果均呈下降趋势,其中砷、铅、铜和锌下降较明显,铬和镍下降稍缓,说明土壤中水分会使测定结果产生负偏离,且对不同元素测定结果的影响也有所不同,与文献<sup>[8,11,13-14]</sup>基本一致。同时,随着土壤水分含量的增加,各元素测定结果的 RSD 有变大趋势,由 3.0% ~ 6.0% 逐步增加至 5.0% ~ 10.8%,与文献<sup>[10]</sup>相符。土壤中水分对测定结果的影响可能由于水分对 X 射线有一定吸收,使特征峰荧光强度下降,导致测定结果偏低;此外,土壤水分增加相当于稀释了待测元素,使单位质量土壤样品中的待测元素质量分数降低<sup>[8]</sup>。因此,PXRF 测定干燥土壤样品的精密度和准确度更好,现场测定时,如果土壤中水分含量较高,可在干燥后测定或估算水分的影响程度。

### 2.4 粒径对测定结果的影响

许多研究者探索了土壤粒径对 PXRF 测定结

果精密度的影响,鲜见土壤粒径对测定结果准确度影响的文献报道。为研究土壤粒径对 PXRF 测定结果精密度和准确度的影响,采集某污染地块土壤样品,经风干、研磨,制备成为 1.70,0.83,0.25,0.15 和 0.075 mm 粒径的干燥土壤样品,按照 1.2 节现场测试方法分别测定每份土壤样品中的砷、铅、铬、铜、锌和镍元素质量分数,并以 1.70 mm 粒径干燥土壤样品测定结果为基准进行归一化处理,结果见表 3。由表 3 可见,不同粒径土壤样品中各元素测定结果基本一致,说明土壤粒径对 PXRF 测定结果的准确度影响较小。随着土壤粒径减小,各元素测定结果的 RSD 均在  $\pm 10\%$  范围内,0.15 mm 粒径以下土壤样品测定结果的精密度均较好,与文献<sup>[8,10-13,15]</sup>的研究结果基本一致。

### 2.5 现场调查应用

应用 PXRF 在 2 个污染地块中开展调查监测,首先,按 1.2 节应用 PXRF 现场测定土壤中各元素

表 3 粒径对土壤测定结果的影响

元素	1.70 mm		0.83 mm		0.25 mm		0.15 mm		0.075 mm	
	测定均值	RSD/%	测定均值	RSD/%	测定均值	RSD/%	测定均值	RSD/%	测定均值	RSD/%
砷	1.00	9.6	0.98	7.0	1.04	5.0	1.02	2.6	1.03	3.4
铅	1.00	7.4	1.01	5.4	0.99	4.2	0.97	3.1	0.98	2.5
铬	1.00	8.6	1.07	5.8	0.98	4.1	1.00	2.7	1.02	3.0
铜	1.00	8.2	0.98	6.7	1.06	5.2	0.98	3.7	0.97	2.6
锌	1.00	7.6	0.98	5.5	1.03	3.2	1.02	4.7	1.06	2.2
镍	1.00	13.0	1.03	9.3	1.02	7.1	0.99	6.0	1.01	5.0

的质量分数,按 1.3 节用实验室常规方法测定土壤水分和各元素质量分数,并进行结果比对。其次,根据水分含量按 2.3 节中的偏离数据,采用内插法换算 PXRF 测定结果,并再次与实验室测定结果进行比对。

地块 A 存在砷、铜和锌污染,土壤水分含量较低,在现场采用 PXRF 对 10 个实际样品进行 6 次平行测定,RSD 为 3.5% ~ 18.2%,与实验室测定结果的相对误差为 -17.4% ~ 4.2%,平均值为 -7.5%。土壤水分含量为 2.6% ~ 8.3%,根据水分含量换算 PXRF 测定结果后,再次与实验室测定结果进行比对,相对误差为 -9.7% ~ 8.0%,平均值为 -2.6%。换算前后 PXRF 测定结果与实验室

测定结果的一致性均较好,而换算后的 PXRF 测定结果准确度略有提高,2 个典型实际样品的测定结果见表 4。

地块 B 存在砷、铅和锌污染,土壤水分含量较高,在现场采用 PXRF 对 10 个实际样品进行 6 次平行测定,RSD 为 2.2% ~ 13.6%,与实验室测定结果的相对误差为 -34.3% ~ -10.2%,平均值为 -23.7%,准确度较低。土壤水分含量为 19.0% ~ 31.2%,根据水分含量换算 PXRF 测定结果后,再次与实验室测定结果进行比对,相对误差为 -15.6% ~ 3.1%,平均值为 -4.9%。换算后 PXRF 测定结果准确度大幅提高,2 个典型实际样品的测定结果见表 4。

表 4 现场调查实际样品比对结果

地块	元素	样品	实验室测定值/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	现场测定			换算结果		
				测定值/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	RSD/%	相对误差/ %	水分/%	换算值/ ( $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ )	相对误差/ %
地块 A	砷	实样 1	486	468	4.3	-3.7	5.0	493	1.4
		实样 2	35.9	33	9.4	-8.1	4.3	34	-3.9
	铅	实样 1	42	38	14.8	-9.5	5.0	40	-4.3
		实样 2	23	20	18.2	-13.0	4.3	21	-8.7
	铬	实样 1	71	74	9.2	4.2	5.0	77	8.0
		实样 2	60	62	8.8	3.3	4.3	64	6.5
	铜	实样 1	2 360	2 220	5.0	-5.9	5.0	2 325	-1.5
		实样 2	186	168	4.1	-9.7	4.3	175	-6.0
	锌	实样 1	422	390	3.5	-7.6	5.0	408	-3.2
		实样 2	85	79	6.5	-7.1	4.3	82	-3.3
镍	实样 1	28	26	13.2	-7.1	5.0	27	-3.8	
	实样 2	32	29	15.9	-9.4	4.3	30	-6.6	
地块 B	砷	实样 3	109	83	5.8	-23.9	21.5	103	-5.9
		实样 4	132	96	5.6	-27.3	29.0	127	-3.9
	铅	实样 3	790	598	5.2	-24.3	21.5	737	-6.7
		实样 4	884	608	6.4	-31.2	29.0	794	-10.2
	铬	实样 3	108	97	7.2	-10.2	21.5	111	3.1
		实样 4	113	94	4.7	-16.8	29.0	114	0.7
	铜	实样 3	77	63	7.5	-18.2	21.5	78	1.0
		实样 4	82	59	8.6	-28.0	29.0	78	-5.0
	锌	实样 3	387	309	4.8	-20.2	21.5	377	-2.6
		实样 4	842	625	2.2	-25.8	29.0	815	-3.2
镍	实样 3	39	32	10.6	-17.9	21.5	37	-4.7	
	实样 4	39	28	8.3	-28.2	29.0	34	-12.0	

(下转第 51 页)

- [12] 李娟,章勇,丁曦宁. 热脱附/气相色谱法测定空气中含硫化物[J]. 环境监测管理与技术,2009,21(6):44-46.
- [13] 姜玲,宋晓娟,李海燕,等. 罐采样-低温浓缩-气相色谱-质谱法同时测定环境空气中 116 种挥发性有机物[J]. 环境监控与预警,2021,13(3):24-30.
- [14] 胡冠九,高占敏,陈素兰,等. 食品企业周边空气中异味挥发性有机物测定方法比较[J]. 环境监控与预警,2017,9(5):1-4.
- [15] 徐聪,王亚敏,张玮玮,等. 预浓缩与 GC-SCD/MS 联用测定燃料电池车用氢气中超痕量多形态硫化物和甲醛[J]. 石油学报(石油加工),2021,37(6):1440-1451.
- [16] ASTM International. Standard test method for determination of trace hydrogen sulfide, carbonyl sulfide, methyl mercaptan, carbon disulfide and total sulfur in hydrogen fuel by gas chromatography and sulfur chemiluminescence detection: ASTM D7652-11[S]. United States,2011.
- [17] MICHAEL L D,ARUL M,SAM B,et al. A novel method for measuring trace amounts of total sulphur containing compounds in hydrogen[J]. Journal of Chromatography A, 2015, 1375:140-145.
- [18] AUE W A, SUN X Y. Quenching in the flame photometric detector[J]. Journal of Chromatography, 1993, 641(2):291.
- [19] 环境保护部. 固定污染源废气 甲硫醇等 8 种含硫有机化合物的测定 气袋采样-预浓缩/气相色谱-质谱法:HJ 1078—2019[S]. 北京:中国环境科学出版社,2020.
- [20] 路万军,胡建民,于永良,等. 硫化学发光检测器氢中毒的研究[J]. 广州化工,2016,44(7):139-146.

(上接第 26 页)

综上所述,土壤水分含量对 PXRF 现场测定结果有较大影响。水分含量低的土壤样品,PXRF 现场测定结果准确度较高;水分含量高的土壤样品,PXRF 现场测定结果大多低于实验室测定结果,准确度较低。而根据水分含量换算后的 PXRF 测定结果,准确度则大幅提高。因此,对于水分含量高的土壤样品,需要充分估算水分对监测结果的影响,从而提高 PXRF 现场监测结果的准确性,避免误判。

### 3 结语

研究了 PXRF 现场快速测定土壤中砷、铅、铬、铜、锌和镍的性能,检出限为 5~15 mg/kg,定量限均低于农用地和建设用土壤污染风险筛选值。标准物质测定结果  $RSD \leq 8.6\%$ ,相对误差在  $\pm 15\%$  以内,精密度好,准确度高。土壤粒径对测定结果准确度影响较小,而随着土壤粒径减小,测定结果的精密度逐步变好。土壤水分含量会使测定结果产生较大负偏离,精密度变差,实际测定中需要充分估算水分对监测结果的影响。PXRF 可以简单、快速地测定多种重金属元素,适用于污染地块重金属元素污染的现场实时监测。

#### [参考文献]

- [1] 杨正标,徐荣,何青青,等. 南京市主城区土壤环境质量调查及生态风险评估研究[J]. 环境科学与管理,2021,46(6):175-179.
- [2] 胡冠九,陈素兰,王光. 中国土壤环境监测方法现状、问题及

建议[J]. 中国环境监测,2018,34(2):10-19.

- [3] 俞越明,万梦雪,胡文友,等. 基于光谱技术的土壤多参数快速检测进展与展望[J]. 环境监控与预警,2020,12(3):26-32.
- [4] 胡明情. XRF 法检测土壤重金属的影响因素[J]. 环境监控与预警,2016,8(2):23-24,27.
- [5] 姜欣. PXRF、XRF、AAS 及 ICP-AES 测定土壤样品中重金属元素的对比研究[J]. 污染防治技术,2019,32(3):30-34.
- [6] 陈素兰,王霞,陈波. 污染土壤中铅的测定方法对比[J]. 环境监控与预警,2018,10(5):33-35.
- [7] 邓飞,朱梦杰,郁斯怡,等. 便携式 XRF 在土壤重金属监测中的应用研究综述[J]. 科技视界,2019(22):85-87.
- [8] 杨桂兰,商照聪,李良君,等. 便携式 X 射线荧光光谱法在土壤重金属快速检测中的应用[J]. 应用化工,2016,45(8):1586-1591.
- [9] 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.
- [10] 张志鹏,孙东,曹楠,等. 便携式 XRF 在快速评价矿区土壤修复效果中的应用探索[J]. 四川环境,2019,38(4):156-160.
- [11] 段雪梅,张燕波,文军,等. 便携式 XRF 土壤重金属检测仪在环境应急监测中的应用探讨[J]. 环境监测管理与技术,2017,29(3):49-52.
- [12] 陈亮明. 探究便携式 XRF 土壤重金属检测仪在环境应急监测中的应用[J]. 绿色环保建材,2019(7):25-26.
- [13] 朱梦杰. 便携式 XRF 测定仪在土壤检测中的应用及其影响因素[J]. 中国环境监测,2019,35(6):129-137.
- [14] 赵霞,郑景明,司莉青,等. 水分对于便携式 X 射线荧光光谱仪测定土壤中元素含量的影响[J]. 冶金分析,2018,38(7):20-26.
- [15] 单伟,郑云云. 某地区土壤 XRF 快速检测与实验室检测对比结果分析[J]. 轻工科技,2021,37(7):65-66.

栏目编辑 谭艳 周立平