

土壤重金属铅元素的 X 射线荧光光谱测量分析

张 荣, 张玉钧*, 章 炜, 陈 东, 余晓娅, 高彦伟

中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽省环境光学监测技术重点实验室,
中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

摘 要 在实验室条件下, 利用 NITON XLt793 型便携式 X 射线荧光光谱重金属分析仪测量并分析土壤中铅元素的 X 射线荧光光谱特性。分别以铅的 L_{α} (10.55 keV) 和 L_{β} (12.61 keV) 特征谱线作为分析线, 分析了不同基体元素对分析线的影响; 测定在不同铅浓度下的特征谱线强度变化。结果表明铅的质量分数在 $10 \times 10^{-6} \sim 1800 \times 10^{-6}$ 范围内, 元素的光谱强度与浓度之间呈现较好的线性关系; 建立了铅元素的定标曲线, 并计算得到铅的检出限为 7.89×10^{-6} 。

关键词 光谱学; X 射线荧光光谱; 重金属; 基体元素; 定量分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2013)02-0554-04

引 言

随着社会经济的快速发展和人口的不断增长, 环境保护和农业的可持续发展成为当今社会人类面临的重要课题。重金属是土壤中主要的无机污染物, 如在土壤中移动性很小, 不易被微生物降解, 通过食物链进入人体后, 潜在危害很大^[1]。铅是主要的重金属污染元素之一, 其长期蓄积于人体, 会严重危害神经、造血系统及消化系统, 对婴儿的智力和身体发育影响尤其严重。当今社会土壤重金属的污染严重危害了农业生态系统的良性循环和人类的生活环境, 因此, 了解重金属污染情况具有十分重要的意义^[2, 3]。

目前, 对重金属检测方法有电感耦合等离子体原子发射光谱法^[4]、原子吸收光谱法^[5, 6]、分光光度法等。这些方法比较成熟, 准确度高, 但对样品的处理较繁琐, 而且在使用处理过程中易损失或沾污, 且需要大量的化学试剂, 容易对环境造成二次污染。激光诱导击穿光谱法虽然能实现快速的分析, 但其稳定性和检测限有待提高^[7]。X 射线荧光光谱法具有样品预处理简单、非破坏性以及谱线简单等特点^[8]。张思冲等^[9], 韩平等^[10]都对土壤重金属铅元素进行了 X 射线荧光光谱分析, 但他们的检出限都高于本工作的 $7.89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。本工作利用 NITON XLt793 型便携式 X 射线荧光光谱重金属分析仪测量并分析土壤中铅元素的 X 射线荧光光谱特性, 采用校正曲线法对 X 射线荧光光谱数据进行分析研

究, 并分析了基体元素谱线对待测元素谱线强度的影响。

1 实验部分

1.1 仪器

美国 NITON XLt793 型便携式 X 射线荧光光谱重金属分析仪, 可同时测定元素 22 号钛(Ti)到 94 号钚(Pu)范围内的 25 种基本元素, 激发源为微型 X 射线管, 探测器使用高性能的 Si-PIN 探测器。测量时间为 120 s, 激发电压为 40 kV, 激发电流为 $50 \mu\text{A}$ 。

1.2 样品的制备

土壤样品取自合肥董铺岛西郊, 对其进行去除杂质、烘干、过筛、研磨后, 用电子天平称量土壤样品放入烧杯中; 配制已知浓度的硝酸铅溶液母液, 分别取不同体积的母液稀释后加入样品中充分搅拌, 然后烘干、研磨, 将样品装入聚四氟乙烯样品盒(厚度 25 mm, 直径 25 mm)中。

2 结果与讨论

2.1 光谱测量

实验中记录土壤样品 0~40 keV 能量谱范围内的 X 射线荧光特征光谱如图 1 所示, 铅元素的 K 系和 L 系 XRF 光谱主要有: K_{α} (74.96 keV), K_{β} (84.92 keV), L_{α} (10.55 keV), L_{β} (12.61 keV), 由于 Pb 元素的 K_{α} , K_{β} 荧光特征能

收稿日期: 2012-06-14, 修订日期: 2012-10-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(60908018), 安徽省科技计划项目(1206c0805012)资助

作者简介: 张 荣, 女, 1986 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生 e-mail: rzhang@aiofm.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: yjzhang@aiofm.ac.cn

谱所需能量较高,实验仪器难以检测到,如图 1 所示,所以实验分析时应从 L_{α} 、 L_{β} 谱线中选取。理论上, M 层电子向 L 层跃迁的几率比其他电子层向 L 层跃迁的几率大,这样单位时间内辐射出的 L_{α} 谱线强度应该大于 L_{β} 谱线的强度^[11]。由图 1 中可以看出, L_{α} 、 L_{β} 谱线的强度大小基本相等,这与理论结果不同。分析其原因是由于土壤中基体元素的影响。

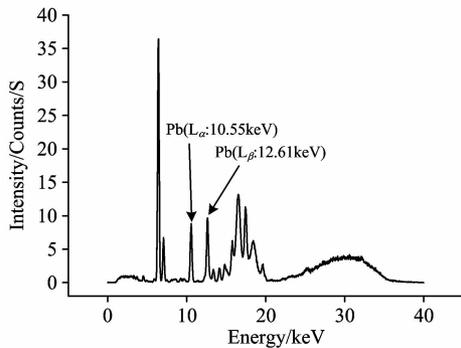


Fig. 1 X-ray fluorescence spectrum of the soil sample in the range of 0 and 40 keV

在选取元素分析线时,应避免土壤中基体元素的干扰。土壤中的基体元素主要有 Fe, Mn, Ca, Mg, Si, Sr, Cu, Cr, Rb, Zn, Co, As, 其中 As, Rb, Sr 的谱线对 Pb 元素的 L_{α} 、 L_{β} 谱线的干扰较大。图 2 给出了同种土壤类型不同 Pb 浓度的土壤样品 X 射线荧光光谱图,由图可以看出不同 Pb 浓度的光谱强度变化,在 Pb 浓度较低时, L_{α} 谱线的强度大于 L_{β} 谱线的强度,而在 Pb 浓度较高时, L_{β} 谱线的强度大于 L_{α} 谱线的强度。所以实验时分为 $0 \sim 100 \times 10^{-6}$ 和 $100 \times 10^{-6} \sim 1800 \times 10^{-6}$ 两个浓度区间讨论分析线的选择。

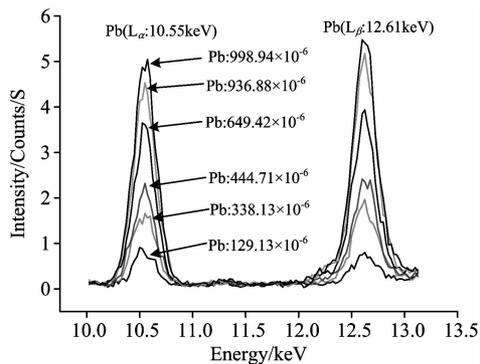


Fig. 2 X-ray fluorescence spectra of the soil sample in the range of 10.1 and 13.2 keV

2.2 定量分析

X 射线荧光光谱的定量分析是通过将测得的特征 X 射线荧光强度转换为浓度实现的,它主要受四种因素的影响,即

$$C_i = K_i I_i M_i S_i \quad (1)$$

式中, i 是待测元素; K 是校正因子,与 X 射线荧光光谱仪的仪器因子有关; I 是测得的待测元素特征 X 射线荧光纯强度; M 是基体效应; S 与样品的物理化学形态有关^[12]。

由于基体效应的存在,使元素的浓度和分析线强度之间的关系不是线性的。因此需要通过一些分析方法去消除,减小或校正基体效应,提高测量结果的精密度和准确度,这些分析方法主要有:校正曲线法,稀释法,薄样法,内标法,经验系数法,基本参数法等^[12]。本文采用校正曲线法对实验结果进行分析,其数学表达式^[11]为

$$C_i = E_i I_i + D_i \quad (2)$$

式中, E_i 和 D_i 分别代表曲线的斜率和截距, D 的单位是浓度, E 的倒数是方法的灵敏度, C_i 是待测元素 i 的浓度, I_i 是待测元素的强度。校正曲线法通常适用于基体变化较小的情况,如塑料等轻基体中的少量和痕量元素分析,经大稀释比稀释后试样中的次要成分分析,薄膜样品分析等^[12]。

在一定浓度条件下,由实验可测出 Pb 元素的特征谱线的强度,但是由于基体效应的影响,其测量的峰位置、峰值大小存在一定偏差^[13]。因此,为了扣除光谱背景以及仪器自身因素的影响,得到特征峰的谱线净强度,实验选取高斯函数对不同浓度条件下的 Pb 元素的 L_{α} 和 L_{β} 谱线分别进行拟合,图 3 给出了 Pb 元素的测量谱线和高斯函数拟合谱线,由图中可以看出, L_{α} 谱线拟合的峰位置 10.547 keV 小于实际值 10.55 keV,这是由于 As 谱线的干扰; L_{β} 谱线拟合的峰位置 12.62 keV 大于实际值 12.61 keV,这是由于 Rb 谱线的干扰。

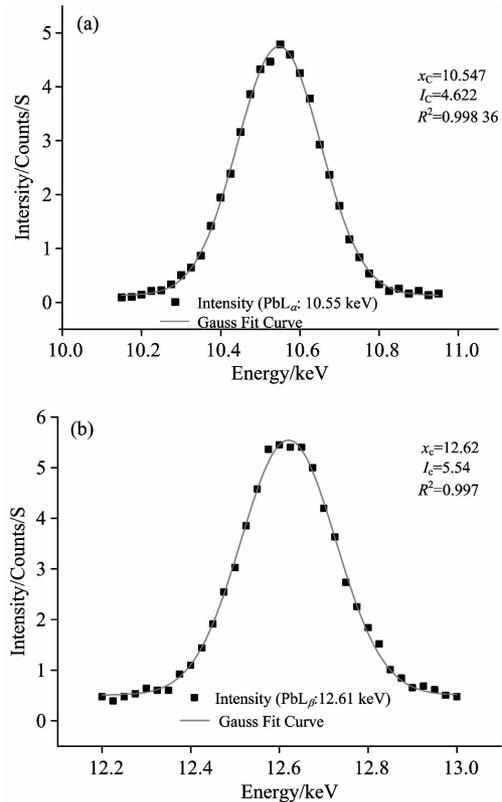


Fig. 3 Measured and Gaussian function fitting spectra of element lead in soil sample

图 4 给出了 Pb 元素的 X 射线荧光谱线强度随浓度的变化曲线,其中(a)和(b)是 $0 \sim 100 \times 10^{-6}$ 浓度范围强度随浓度

的变化曲线,由相关系数 0.961 6(L_{α})和 0.993 86(L_{β})可以看出选择 L_{β} 具有更好的线性关系;(c)和(d)是 $100 \times 10^{-6} \sim 1800 \times 10^{-6}$ 浓度范围强度随浓度的变化曲线,由相关系数 0.999 22(L_{α})和 0.998 36(L_{β})可以看出选择 L_{α} 具有更好的线性关系。分析其产生原因是土壤中基体元素浓度不同的影响,土壤基体中 As 浓度很低,在 Pb 的低浓度段($0 \sim 100 \times 10^{-6}$),As 的谱线对 Pb 元素的 L_{α} 谱线干扰较大,所以选择 Pb 元素的 L_{β} 谱线作为分析线时线性较好;在 Pb 的高浓度

段($100 \times 10^{-6} \sim 1800 \times 10^{-6}$),土壤基体中 As 浓度相对于 Pb 的浓度很低,而 Rb 的浓度相对于 As 较高,Rb 的谱线对 Pb 元素的 L_{β} 谱线干扰较大,所以选择 Pb 元素的 L_{α} 谱线作为分析线时线性较好。分析实验数据可得,对于受到基体元素干扰的分析线,分析元素浓度与基体元素浓度处于同数量级时,谱线干扰较大,所以实验分析时应选择分析元素浓度与干扰谱线元素浓度差别较大的分析线。

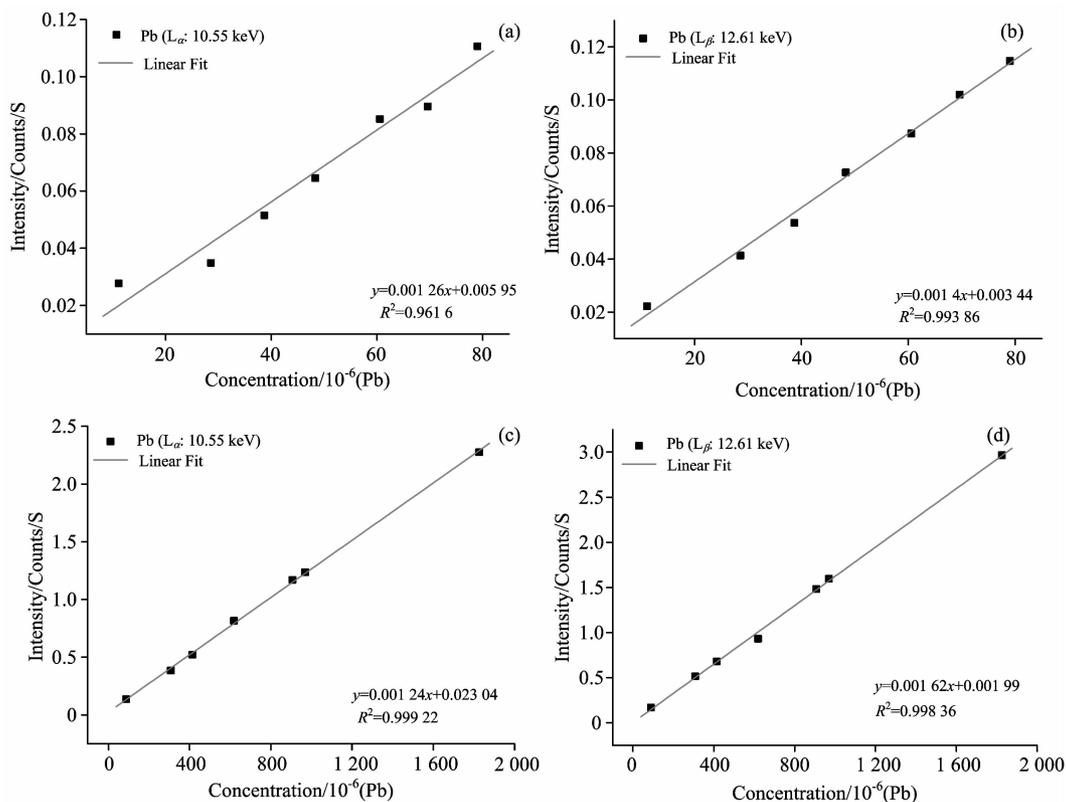


Fig. 4 Relationship between XRF intensity of lead and concentration

根据 IUPAC 分光化学分析分会 1976 年所采纳(Kaiser 1947)的检出限定义:把获得空白标准偏差 3 倍所对应的含量规定为检出限^[14]。X 射线荧光分析检出限的表达式为

$$C_L = \frac{3S_0}{m} \quad (3)$$

式中, C_L 为检出限; m 为灵敏度,在光谱化学分析法中为光谱强度对浓度的变化率; S_0 为空白值的标准偏差,在光谱化学分析法中为背景信号的标准偏差^[14]。选择 Pb 的 L_{β} 谱线作为分析线, $S_0=0.00368$, $m=0.0014$, 计算得 $C_L=7.89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 即 Pb 的检出限为 $7.89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

3 结论

利用 X 射线荧光光谱法对土壤中铅元素进行了实验研究,从光谱的测量,基体元素的影响,分析线的选取,浓度与强度之间的关系等方面进行了分析,得出了以下结论:(1)在不同的浓度段,由于不同基体元素浓度的影响,Pb 元素的 L_{α} , L_{β} 谱线受到的干扰不同;(2)对于受到基体元素干扰的分析线,分析元素浓度与基体元素浓度处于同数量级时,谱线干扰较大;(3)根据谱线强度与浓度的关系,建立定标曲线,得到 Pb 元素的检出限为 $7.89 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

References

- [1] Julie Markus. Environment International, 2001, 27: 399.
- [2] WANG Jin-da, LIU Jing-shuang, YU Jun-bao, et al(王金达, 刘景双, 于君宝, 等). China Environmental Science(中国环境科学), 2003, 23(3): 300.
- [3] Chon H T, Kim K W, Kim J Y. Environmental Geochemistry and Health, 1995, 17: 139.

- [4] YANG Zhi-juan, HAO Jing-wu, YAO Jian, et al(杨稚娟, 郝景吴, 姚健, 等). Henan Chemical(河南化工), 2006, 23(9): 43.
- [5] Tanja Radu, Dermot Diamond. Journal of Hazardous Materials, 2009, 171: 1168.
- [6] WU Jin-jian(吴金建). Fujian Analysis and Testing(福建分析测试), 2005, 14(3): 2228.
- [7] XU Hong-guang, GUAN Shi-cheng, FU Yuan-xia, et al(许洪光, 管士成, 傅院霞, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2007, 34(4): 577.
- [8] LIU Yan-de, WAN Chang-lan, SUN Xu-dong, et al(刘燕德, 万常澜, 孙旭东, 等). Laser and Infrared(激光与红外), 2011, 41(6): 605.
- [9] ZHANG Si-chong, ZHOU Xiao-cong, YE Hua-xiang, et al(张思冲, 周晓聪, 叶华香, 等). Chinese Agricultural Science Bulletin(中国农学通报), 2009, 25(13): 230.
- [10] HAN Ping, WANG Ji-hua, LU An-xiang, et al(韩平, 王纪华, 陆安祥, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2012, 32(3): 826.
- [11] JI Ang, TAO Guang-yi, ZHUO Shang-jun, et al(吉昂, 陶光仪, 卓尚军, 等). XRF Spectral Analysis(X射线荧光光谱分析). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003. 111, 135.
- [12] ZHUO Shang-jun, TAO Guang-yi, HAN Xiao-yuan(卓尚军, 陶光仪, 韩小元). X-Ray Fluorescence Spectra of the Fundamental Parameter Method(X射线荧光光谱的基本参数法). Shanghai: Shanghai Science and Technology Press(上海: 上海科学技术出版社), 2010. 35.
- [13] LIANG Yu(梁钰). Spectral Analysis Foundation of XRF(X射线荧光光谱分析基础). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2007. 86, 62, 189.
- [14] LIANG Gou-li, DENG Sai-wen, WU Xiao-jun, et al(梁国立, 邓赛文, 吴晓军, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2003, 23(4): 291.

Measurement and Analysis of Lead in Soil Using X-Ray Fluorescence Spectroscopy

ZHANG Rong, ZHANG Yu-jun*, ZHANG Wei, CHEN Dong, YU Xiao-ya, GAO Yan-wei

Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Anhui Province Laboratory of Environment Optics Monitoring Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract The present paper analyzed the characteristics of X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) of metal element lead in soil using the NITON XLt793 portable X-ray fluorescence spectra of heavy metal analyzer under laboratory conditions. The characteristic spectral lines of L_{α} (energy: 10.55 keV) and L_{β} (energy: 12.61 keV) with different matrix elements were selected respectively for lead in the experiment. By measuring the intensities of the characteristic spectral line with different Pb concentration, the results demonstrate that the relation between concentration [mass fraction $10 \times 10^{-6} \sim 1800 \times 10^{-6}$] of Pb element and the intensity of the characteristic spectrum is well linear. The calibration curve of Pb was plotted based on the different concentration measurement results, and the limit of detection of 7.89×10^{-6} was obtained for Pb in soil.

Keywords Spectroscopy; X-ray fluorescence spectroscopy; Heavy metal; Matrix elements; Quantitative analysis

(Received Jun. 14, 2012; accepted Oct. 20, 2012)

* Corresponding author