

水体中铬、镉和铅的 X 射线荧光光谱同时快速分析方法研究

甘婷婷^{1,2}, 赵南京^{1*}, 殷高方¹, 肖雪¹, 张玉钧¹, 章炜³, 刘建国¹, 刘文清¹

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 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, 安徽 合肥 230031
2. 皖江新兴产业技术发展中心, 安徽 铜陵 244000
3. 解放军陆军军官学院, 安徽 合肥 230031

摘要 以氢氧化钠和硫化钠为沉淀剂采用共沉淀法同时富集水体中的 Cr、Cd 和 Pb, 通过对 Cr(OH)₃, Cd(OH)₂ 和 PbS 沉淀均匀悬浮液抽滤以制成 Cr、Cd 和 Pb 均匀分布的薄膜样品并进行能量色散 XRF 光谱测量, 以实现水体中 Cr、Cd 和 Pb 的同时快速分析与检测。研究了富集过程中的反应时间和反应物摩尔比对薄膜样品 XRF 光谱强度的影响, 确定了富集过程的最佳反应条件为沉淀反应时间为 5 min, OH⁻ 与 Cr³⁺ 的最佳摩尔比为 5.0, OH⁻ 与 Cd²⁺ 的最佳摩尔比为 5.0, S²⁻ 与 Pb²⁺ 的最佳摩尔比为 2; 对富集后不同浓度的薄膜样品进行了均匀性检验, 富集区域 6 个不同位置荧光强度的相对标准偏差均小于 4.8%, 说明富集后的薄膜样品具有较好的均匀性; 将不同浓度薄膜样品的理论浓度值与 ICP-MS 方法测得的浓度值进行对比分析, 验证了该富集方法对水样中 Cr、Cd 和 Pb 的富集率均能达到 90% 以上; 根据薄膜样品的荧光强度与 ICP-MS 测得的浓度值, 建立了基于该富集方法的水体中 Cr、Cd 和 Pb 的 X 射线荧光光谱定量分析方法, Cr、Cd 和 Pb 校准曲线的线性相关系数分别为 0.997 3, 0.995 0 和 0.999 8, 当实际采集水样体积为 50 mL 时, Cr、Cd 和 Pb 的检出限分别为 7.4、29.6 和 8.5 μg · L⁻¹, 均低于《污水综合排放标准 GB 8978—1996》中 Cr、Cd 和 Pb 的最高允许排放浓度, 因此该方法能够实现工业生产及生活排放污水中 Cr、Cd 和 Pb 的同时快速分析与检测。该研究为基于 X 射线荧光光谱法的水体多种重金属同时快速在线监测提供依据。

关键词 X 射线荧光; 重金属; 共沉淀; 膜富集; 同时快速检测

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2017)06-1912-07

引言

近年来, 社会经济的快速增长和工业进程的快速发展, 使得我国环境污染问题越来越显著。其中由工业生产、燃煤排放及机动车尾气等产生的重金属污染已经严重威胁到我们周围的生态环境。重金属, 如铅、铬、镉以及类金属砷等, 具有不可降解性和生物富集性, 严重危害人体健康, 影响生物的生存和发展。因此, 能够实现环境中重金属快速准确检测, 对有效控制及预防重金属污染具有重要的现实意义。目前, 重金属检测方法主要有原子发射光谱法^[1-2]、原子吸收光谱法^[3]、电感耦合等离子体-质谱法^[4-5]、电感耦合等离子体-原子发射光谱法^[6-7]、紫外-可见分光光度法^[8]等。这些

方法虽然比较成熟, 准确度高, 但主要以现场采样、实验室分析为主, 需要复杂的前处理过程, 取样和分析耗时较长, 无法实现重金属的快速在线检测。

与上述方法相比, X 射线荧光(X-ray fluorescence, XRF)光谱法由于具有样品预处理简单, 对待测样品具有非破坏性, 分析速度快, 多种元素可同时检测等特点^[9-12], 已成为重金属快速、在线检测的有效手段。XRF 光谱法是通过产生高能 X 射线来激发待测样品, 使其产生特征次级 X 射线(也叫 X 射线荧光), 根据特征 X 射线荧光的波长或能量及荧光强度来对待测样品进行定性和定量分析^[13-14]。目前, 该方法已能实现大气及土壤重金属的快速、现场检测。但 XRF 光谱技术直接对水体重金属检测, 却因存在较高的 X 射线散射背景和较强的 X 射线吸收效应^[15], 导致较低的信

收稿日期: 2016-07-26, 修订日期: 2016-11-19

基金项目: 皖江新兴产业技术发展中心企业合作项目(ZNJX-15-01), 国家(863)计划项目(2013AA065502), 安徽省科技攻关计划项目(1501041119), 安徽省科技重大专项项目(15CZZ04125)资助

作者简介: 甘婷婷, 女, 1986 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所助理研究员 e-mail: ttgan@aiofm.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

噪比,检出限达不到环境监测的要求,因此 XRF 光谱法在对水体重金属直接检测应用方面受到限制。很多研究学者采用物理或化学的前处理过程对水样中的重金属进行富集、浓缩,再进行 XRF 光谱检测。如 Oscar Gonzalez-Fernandez^[16] 等将含有金属的液体样品直接滴于滤膜上,采用蒸发干燥的方法实现采矿液体样品中金属元素的富集及 XRF 光谱法分析,但该富集方法因受液体表面张力的作用使得液体样品在滤膜上扩散不均匀,样品的富集面积不易控制,样品溶液易损失,均匀性较差;Melquiades 等^[17] 综述了以吡咯烷二硫代氨基甲酸铵(APDC)为螯合沉淀剂,通过不同 pH 条件下与不同金属离子生成螯合沉淀物,采用螯合沉淀法实现水体样品中金属离子的富集及 XRF 光谱法检测,但该方法难以实现相同条件下多种金属同时发生螯合作用,难以实现多种重金属元素同时检测;Karina Kocot 等^[18] 以二乙基二硫代氨基甲酸钠(DDTC)作为螯合剂,采用分散液液微萃取技术对水样中 Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Se 和 Pb 元素同时富集及 XRF 光谱检测,但该方法使用有机试剂,容易引起二次污染,前处理操作过程复杂,预处理时间长,难以实现水体多种重金属元素快速分析检测。

针对上述问题,本研究以氢氧化钠和硫化钠为沉淀剂,采用共沉淀法同时富集水体中的铬(Cr)、镉(Cd)和铅(Pb),通过对 Cr(OH)₃, Cd(OH)₂ 和 PbS 沉淀均匀悬浮液抽滤以制成 Cr, Cd 和 Pb 均匀分布的薄膜样品并进行能量色散 XRF 光谱测量与分析,研究了富集过程中沉淀反应时间和反应物摩尔比对薄膜样品 XRF 光谱强度的影响以确定最佳反应条件,并对富集后不同浓度薄膜样品的均匀性进行了检验;将不同浓度薄膜样品的理论浓度值与 ICP-MS 方法测得的浓度值进行对比分析,验证了该富集方法对水样中 Cr, Cd 和 Pb 的富集率;并建立了基于该富集方法的水体中 Cr, Cd 和 Pb 的 X 射线荧光光谱定量分析方法,以实现水体中 Cr, Cd 和 Pb 的同时快速分析与检测,为 X 射线荧光光谱法对水体多种重金属的同时快速在线监测提供依据。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

硝酸铅(Pb(NO₃)₂),分析纯,含量≥99.8%,天津市津北精细化工有限公司),硫化钠(Na₂S·9H₂O),分析纯,含量≥98.0%,天津市津北精细化工有限公司),硝酸铬(Cr(NO₃)₃·9H₂O),分析纯,含量≥99.0%,天津市光复精细化工研究所),氢氧化钠(NaOH),分析纯,含量≥96.0%,上海苏懿化学试剂有限公司),氯化镉(CdCl₂·2.5H₂O),分析纯,含量≥99.0%,天津市光复科技发展有限公司),实验用水为 Molecular 超纯水,尼龙微孔滤膜(孔径为 0.22 μm,直径为 47 mm,上海新亚净化材料厂)。

1.2 仪器

SHB-III G 型真空泵(郑州长城科工贸有限公司)、XT-Mul 型密闭式智能微波消解仪(上海新拓分析仪器科技有限公司)、PHS-3C 型精密 pH 计(上海雷磁仪器厂)、X Series 型电感耦合等离子体-质谱仪(美国 Thermo Scientific)、250

mL 微量砂芯过滤器(过滤杯底内口径为 12.0 mm,砂芯直径为 21 mm)。

X 射线荧光光谱分析仪(Amptek 公司),其激发源为 Mini-X 射线管,靶材为 Ag 靶,管前装有 2 片 10 mil 的 Al 初级滤光片,探测装置为硅漂移探测器(SDD-123),对 Fe 元素 K_α 特征谱峰测量的能量分辨率为 125 eV。

1.3 方法

1.3.1 标准溶液的配制

准确称取一定量的 Cr(NO₃)₃·9H₂O, CdCl₂·2.5H₂O 和 Pb(NO₃)₂ 并用去离子水分别配制成 100 mL 浓度为 0.01 mol·L⁻¹ 的 Cr³⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 标准储备液,用去离子水对标准储备液稀释以配制成一系列浓度 Cr³⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的标准工作液。

准确称取一定量的 NaOH 和 Na₂S·9H₂O 并用去离子水分别配制成 100 mL 浓度为 1×10⁻³ mol·L⁻¹ 的标准工作液,NaOH 和 Na₂S 标准工作液要现用现配,且 Na₂S 标准溶液要置于棕色试剂瓶中保存。

1.3.2 铬、镉和铅的富集

分别取上述不同浓度的 Cr³⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 标准工作液 10 mL 于 50 mL 小烧杯中,按摩尔比为 n_{OH}:n_{Cr}=5:1, n_{OH}:n_{Cd}=5:1 和 n_S:n_{Pb}=2:1,分别取相应体积的 NaOH 和 Na₂S 标准工作液,缓慢滴加到上述小烧杯中并搅拌均匀,待反应 5 min 后,将生成的 Cr(OH)₃, Cd(OH)₂ 和 PbS 沉淀均匀悬浮溶液通过微量砂芯过滤器进行抽滤,使沉淀均匀富集在尼龙微孔滤膜上,然后将滤膜转移至表面皿上,于 40 °C 烘箱中烘干 20 min,即可制得 Cr, Cd 和 Pb 的薄膜样品,以实现 Cr, Cd 和 Pb 的富集。

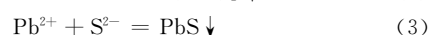
1.3.3 XRF 光谱测量

在 X 射线管的工作电压为 40 kV,工作电流为 20 μA,探测器的测量累计时间为 120 s,脉冲成型时间为 6.4 μs,增益为 47.47,样品距离 X 射线管和探测器水平基线 1 cm 的实验条件下,对上述制备好的薄膜样品进行 XRF 光谱测量。XRF 光谱的能量范围为 0~30 keV。

2 结果与讨论

2.1 反应条件选择

Cr(OH)₃, Cd(OH)₂ 和 PbS 均为难溶化合物,且溶解积较低[其中 Cr(OH)₃: K_{sp}=6×10⁻³¹, Cd(OH)₂: K_{sp}=2.5×10⁻¹⁴, PbS: K_{sp}=8×10⁻²⁸],因此采用共沉淀法通过向含有 Cr, Cd 和 Pb 的水溶液中加入沉淀剂 NaOH 和 Na₂S,使溶液中的 Cr³⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 与 OH⁻ 和 S²⁻ 分别发生反应生成 Cr(OH)₃, Cd(OH)₂ 和 PbS 沉淀而析出并均匀悬浮于溶液中[如式(1)~式(3)所示],通过对悬浮液进行抽滤,制成 Cr, Cd 和 Pb 均匀分布的薄膜样品,实现对水样中 Cr, Cd 和 Pb 的富集。



Cr, Cd 和 Pb 薄膜样品的能量色散 XRF 光谱如图 1 所

示,从图 1 可以看出在能量为 5.41, 5.95, 10.55, 12.61, 23.11 和 26.14 keV 位置处分别为 Cr 元素的 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 特征谱峰, Pb 元素的 $L\alpha$ 和 $L\beta$ 特征谱峰, Cd 元素的 $K\alpha$ 和 $K\beta$ 特征谱峰。在原子内部,因 L 层电子向 K 层跃迁的概率要比其他电子层向 K 层跃迁的概率大,同理 M 层电子向 L 层跃迁的几率比其他电子层向 L 层跃迁的概率大,因此三种元素的 α 系特征谱峰荧光强度大于 β 系特征谱峰荧光强度。本研究中选择 Cr 元素 $K\alpha$, Pb 元素 $L\alpha$ 和 Cd 元素的 $K\alpha$ 特征谱峰进行分析研究,以提高方法的灵敏度。

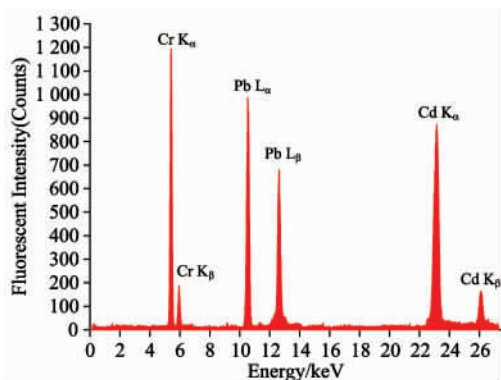


图 1 Cr, Cd 和 Pb 薄膜样品的能量色散 XRF 光谱图
Fig. 1 Energy dispersion XRF spectrum of Cr, Cd and Pb thin film sample

2.1.1 反应时间

分别取 10 mL 浓度为 $55.44 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Cr (NO_3)₃, $50.04 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CdCl₂ 和 $15.10 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 Pb(NO_3)₂ 标准溶液,按比例分别加入 NaOH 及 Na₂S 发生沉淀反应,经不同反应时间后对沉淀均匀悬浮液抽滤并烘干,进行 XRF 光谱测量。因式(1)~式(3)的沉淀生成是个快速过程,阴阳离子接触立即发生反应,进行成核及生长^[19],而过长的反应时间会使生成的沉淀微粒发生团聚,容易形成大块絮状沉淀并沉降,抽滤后不易形成均匀的薄膜样品,因此该富集方法沉淀的反应时间不宜过长。研究了沉淀在反应时间为 5 min 以内时薄膜样品荧光强度随沉淀反应时间的变化情况,结果如图 2 所示。

从图 2 可以看出,对于 Cr, Cd 和 Pb 薄膜样品,在反应时间为 0~0.5 min 内,荧光强度随反应时间的增加而快速上升,说明在 0~0.5 min 内,溶液中的 Cr³⁺ 与 OH⁻, Cd²⁺ 和 OH⁻ 及 Pb²⁺ 与 S²⁻ 均处于快速反应形成沉淀的成核和生长阶段,沉淀微粒的粒径快速增大,致使通过抽滤富集到滤膜上的 Cr, Cd 和 Pb 元素浓度不断增加;在反应时间为 0.5~3 min 内,荧光强度随反应时间的增加变为缓慢上升,尤其是 Cd 元素上升较平缓,说明在 0.5~3 min 内,溶液中的 Cd²⁺ 与 OH⁻ 大部分已成核反应完全,但形成的 Cd(OH)₂ 沉淀微粒仍处于缓慢生长阶段,粒径缓慢增大并通过抽滤使富集到滤膜上的 Cd 元素浓度有所增加;而在该时间内,溶液中的 Pb²⁺ 与 S²⁻ 及 Cr³⁺ 与 OH⁻ 仍处于快速反应形成沉淀的成核和生长阶段,沉淀微粒的粒径增大速度也较快,因此通过抽滤富集到滤膜上的 Pb 和 Cr 元素浓度随反应时间的延

长而逐渐增大,相应的荧光强度也逐渐增大;当反应时间在 3~5 min 时, Cd 元素荧光强度变化不大,说明在该时间内,溶液中的 Cd²⁺ 和 OH⁻ 反应生成 Cd(OH)₂ 已达反应平衡阶段,通过抽滤富集到滤膜上的 Cd 元素浓度变化不大,因此相应的荧光强度也保持恒定。而在该反应时间内, Pb 和 Cr 元素的荧光强度随反应时间的延长仍有所增大,但与 0.5~3 min 时间段内相比,增加的速率更为缓慢,说明该时间段内, Cr³⁺ 与 OH⁻ 反应生成 Cr(OH)₃ 沉淀及 Pb²⁺ 与 S²⁻ 反应生成 PbS 沉淀仍没有达到最终的反应平衡状态,但溶液中的 Cr³⁺ 与 OH⁻ 及 Pb²⁺ 与 S²⁻ 大部分已成核反应完全,正处于 Cr(OH)₃ 沉淀及 PbS 沉淀微粒缓慢生长阶段,因此通过抽滤富集到滤膜上的 Cr 和 Pb 元素的浓度随沉淀反应时间的延长有稍许的增加,相应的荧光强度也有稍许的增大。当反应时间超过 5 min 后,实验中发现 Cr 和 Pb 元素荧光强度相对比较恒定,但 PbS 会随时间的延长微粒间发生团聚而形成大块絮状沉淀并发生沉降,影响薄膜样品的均匀性,因此采用共沉淀法同时富集水样中 Cr, Cd 和 Pb 制备薄膜样品的最佳反应时间为 5 min。

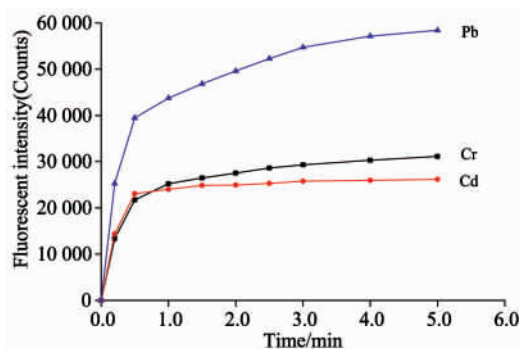


图 2 反应时间对 Cr, Cd 和 Pb 薄膜样品荧光强度的影响
Fig. 2 The influence of reaction time to fluorescence intensity of Cr, Cd and Pb thin film sample

2.1.2 反应物摩尔比

采用共沉淀法制备 Cr, Cd 和 Pb 薄膜样品, Cr³⁺ 与 OH⁻, Cd²⁺ 与 OH⁻ 及 Pb²⁺ 与 S²⁻ 的反应物比例对溶液中 Cr³⁺, Cd²⁺ 和 Pb²⁺ 的沉淀反应程度及滤膜上 Cr, Cd 和 Pb 元素的富集量有重要影响。在 OH⁻ 与 Cr³⁺ 的摩尔比分别为 3, 3.25, 3.5, 3.75, 4, 4.5, 5 和 6, OH⁻ 与 Cd²⁺ 的摩尔比分别为 2, 2.25, 2.5, 2.75, 3, 3.5, 4 和 5, 及 S²⁻ 与 Pb²⁺ 的摩尔比分别为 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5 和 4, 沉淀反应时间为 5 min 的条件下,研究了不同反应物比例制得的薄膜样品中 Cr, Cd 和 Pb 元素特征谱峰荧光强度的变化情况,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,对于 Pb 元素,随着 S²⁻ 与 Pb²⁺ 的摩尔比的增加,荧光强度先增大后减小,在摩尔比由 1 增加到 2 时,荧光强度急剧增大,在摩尔比为 2 时,荧光强度达到最大值,说明 S²⁻ 与 Pb²⁺ 摩尔比为 2 时,溶液中的 S²⁻ 与 Pb²⁺ 反应生成 PbS 沉淀较完全,此时通过抽滤富集在滤膜上的 Pb 元素含量最大。当摩尔比大于 2 时,荧光强度随摩尔比的增大反而下降,说明通过抽滤富集到滤膜上的 PbS 沉淀随着 S²⁻ 与 Pb²⁺ 摩尔比的增大而减少,这是由于此时溶

液中的 S^{2-} 过量, 其与 PbS 沉淀会继续反应生成硫代酸盐 PbS_2^{2-} [如式(4)所示], 而此硫代酸盐具有可溶性, 使得生成的 PbS 沉淀被溶解而减少, 因此随着 S^{2-} 与 Pb^{2+} 摩尔比的不断增大, 通过抽滤富集到滤膜上的 PbS 沉淀随之减少, 荧光强度有所降低。因此采用该方法富集液体中的 Pb 元素制备薄膜样品, S^{2-} 与 Pb^{2+} 的最佳摩尔比为 2。

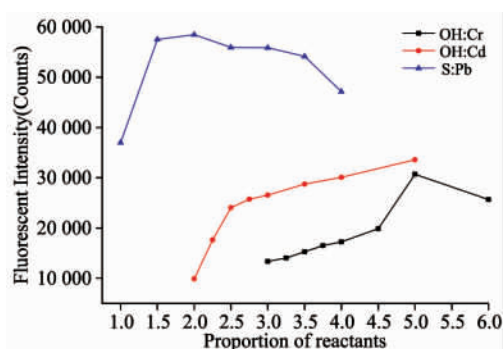
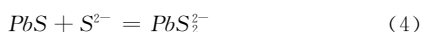


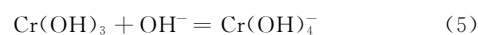
图 3 不同反应物比例对 Cr, Cd 和 Pb 薄膜样品荧光强度的影响

Fig 3 The influence of reactant ratio to fluorescence intensity of Cr, Cd and Pb thin film sample

对于 Cd 元素, 荧光强度随 OH^- 与 Cd^{2+} 摩尔比的增加而逐渐增大, 并且摩尔比在 2~2.5 之间荧光强度增加的速度比摩尔比在 2.5~5 之间增加的速度快, 这是因为稍过量的 OH^- 有利于促进溶液中的 Cd^{2+} 与 OH^- 向 $Cd(OH)_2$ 沉淀

方向反应, 并且摩尔比为 2~2.5 时溶液中的离子浓度较摩尔比为 2.5~5 时要低, 更有利于 Cd^{2+} 与 OH^- 的快速结合。因此采用该方法富集液体中的 Cd 元素制备薄膜样品, OH^- 与 Cd^{2+} 的最佳摩尔比为 5.0。

对于 Cr 元素, 荧光强度随 OH^- 与 Cr^{3+} 的摩尔比的增加而增大, 到摩尔比为 5.0 时, 荧光强度有最大值, 说明在 OH^- 与 Cr^{3+} 的摩尔比为 5.0 时, 溶液中的 OH^- 与 Cr^{3+} 反应生成 $Cr(OH)_3$ 沉淀较完全, 此时通过抽滤富集在滤膜上的 Cr 元素浓度最大。而 OH^- 与 Cr^{3+} 的摩尔比增加到 6.0 时, 荧光强度值与摩尔比为 5.0 时相比有所降低, 这是因为生成的 $Cr(OH)_3$ 沉淀会与溶液中过量的 OH^- 在强碱性条件下发生配合反应, 如式(5)所示, 促使 $Cr(OH)_3$ 沉淀溶解, 因此通过抽滤富集到滤膜上的 Cr 元素浓度减少, 荧光强度降低, 因此采用该方法富集液体中的 Cr 元素制备薄膜样品, OH^- 与 Cr^{3+} 的最佳摩尔比为 5.0。



2.2 薄膜样品均匀性检验

对于富集后的薄膜样品, 选择富集区域不同的 6 个位置进行 XRF 光谱测量, 根据 Cr 元素 $K\alpha$, Pb 元素 $L\alpha$ 和 Cd 元素 $K\alpha$ 特征谱峰荧光强度的相对标准偏差(RSD), 来判断薄膜样品的均匀性。不同浓度 Cr, Cd 和 Pb 薄膜样品荧光强度的相对标准偏差值如表 1 所示, 从表 1 中可以看出, 对于质量厚度浓度分别在 4~550 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ 之间的不同浓度 Cr, Cd 和 Pb 薄膜样品, 相对标准偏差均小于 4.8%, 尤其是 Cd 元素, 相对标准偏差均小于 2.1%。说明采用该富集方法制得的 Cr, Cd 和 Pb 薄膜样品的均匀性较好。

表 1 不同浓度 Cr, Pb 和 Cd 薄膜样品 6 个不同位置处荧光强度的相对标准偏差值

Table 1 Relative standard deviation of fluorescence intensity at six different location in Cr, Pb and Cd thin film sample with different concentrations

编号	Cr		Pb		Cd	
	浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$	RSD/%	浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$	RSD/%	浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$	RSD/%
1	5.495	2.16	4.845	4.62	4.956	1.75
2	10.990	4.13	9.690	3.04	9.913	1.99
3	16.486	3.27	14.535	2.30	14.869	1.25
4	21.981	3.95	19.380	4.54	24.782	1.51
5	32.971	4.02	29.071	3.19	34.695	1.87
6	54.952	3.00	48.451	2.84	49.564	1.79
7	76.933	1.87	67.831	4.75	99.128	2.02
8	109.904	0.98	96.902	2.31	148.691	1.39
9	164.856	1.01	145.353	0.38	198.255	0.99
10	219.808	3.04	193.804	1.22	247.819	1.74
11	329.711	3.52	290.705	2.20	346.947	1.25
12	439.615	2.81	387.607	2.58	495.638	1.27
13	549.518	1.02	484.509	2.50	693.846	1.56

2.3 富集率检验

取不同浓度的 Cr^{3+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} 标准溶液 10 mL, 在 OH^- 与 Cr^{3+} 摩尔比为 5.0、 OH^- 与 Cd^{2+} 摩尔比为 5.0、 S^{2-} 与 Pb^{2+} 摩尔比为 2, 沉淀反应时间为 5 min 条件下, 采用共沉淀法制备不同浓度 Cr, Cd 和 Pb 薄膜样品, 并将理论浓度

值与 ICP-MS 方法测得的浓度值进行对比分析, 验证该富集方法对水样中 Cr, Cd 和 Pb 三种元素的富集率, 结果如表 2 所示。从表 2 可以看出不同浓度薄膜样品中 Cr, Pb 和 Cd 富集率的最小值分别为 91.72%, 90.08% 和 90.39%, 富集率均能达到 90% 以上, 说明采用该方法能够实现水样中 Cr,

表 2 不同浓度薄膜样品中 Cr, Pb 和 Cd 元素的富集率

Table 2 Enrichment rate of Cr, Pb and Cd element in thin film sample with different concentration

编号	Cr 浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$			Pb 浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$			Cd 浓度/ $(\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2})$		
	理论	ICP-MS	富集率/%	理论	ICP-MS	富集率/%	理论	ICP-MS	富集率/%
1	10.682	9.797	91.72	20.662	18.612	90.08	15.501	14.011	90.39
2	75.030	71.266	94.98	100.629	92.464	91.89	120.060	111.748	93.08
3	150.818	140.603	93.23	210.624	196.509	93.30	228.577	215.257	94.17
4	268.122	266.284	99.31	448.247	421.592	94.05	346.947	335.945	96.80
5	476.243	469.355	98.55	756.746	716.068	94.62	695.591	680.884	97.84

Pb 和 Cd 三种元素的同时富集。

2.4 XRF 光谱法定量分析

对于薄膜样品, XRF 光谱分析的基体效应可忽略不计, 且被分析元素的浓度与荧光强度具有线性关系, 其数学表达式如式(6)所示

$$I_i = a \times c_i + b \quad (6)$$

式中 i 为被分析元素, a 和 b 为校准曲线的斜率和截距, c_i 为被分析元素的浓度, I_i 为被分析元素的荧光强度。

本文分别以 Cr, Cd 和 Pb 元素的 $K\alpha$, $K\alpha$ 和 $L\alpha$ 特征谱峰为研究对象, 将表 2 中不同浓度 Cr, Cd 和 Pb 薄膜样品测得的 XRF 光谱经空白背景扣除后, 对元素特征谱峰进行积分, 以总的荧光计数代表荧光强度, 以 ICP-MS 的测量结果为样品的标准浓度值, 建立 Cr, Cd 和 Pb 三种元素的校准曲线, 结果如图 4—图 6 所示。从图 4—图 6 可以看出, 三种元

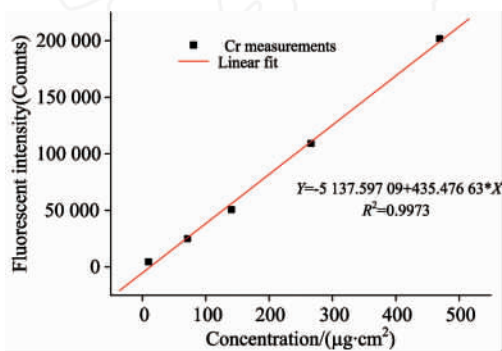


图 4 Cr 元素的校准曲线

Fig 4 The calibration curve of Cr element

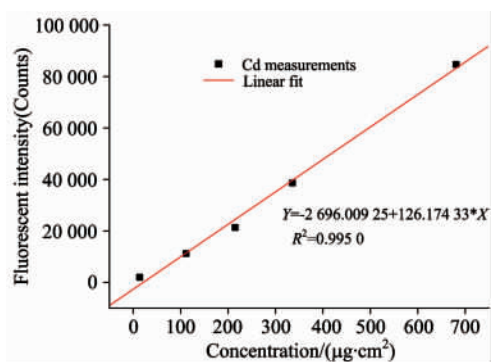


图 5 Cd 元素的校准曲线

Fig 5 The calibration curve of Cd element

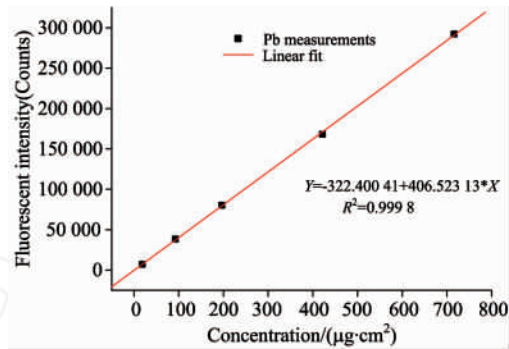


图 6 Pb 元素的校准曲线

Fig 6 The calibration curve of Pb element

素的校准曲线分别为 $I_{Cr} = 435.47663 \times c_{Cr} - 5137.59709$, $I_{Cd} = 126.17433 \times c_{Cd} - 2696.00925$ 和 $I_{Pb} = 406.52313 \times c_{Pb} - 322.40041$, 线性相关系数 r^2 分别为 0.9973, 0.9950 和 0.9998。由此可见 Cr, Cd 和 Pb 薄膜样品的质量厚度浓度和荧光强度之间具有非常好的线性关系。

以 3 倍空白滤膜样品 10 次 XRF 光谱测量的标准偏差 S_0 与校准曲线斜率 a 的比值来表示 XRF 光谱分析方法的检出限 ($LOD = 3S_0/a$), 其中空白滤膜样品在 Cr 元素 $K\alpha$ 、Cd 元素 $K\alpha$ 和 Pb 元素 $L\alpha$ 特征谱峰位置处 10 次测量荧光强度的标准偏差分别为 47.2018, 54.9728 和 51.0365, 则 Cr, Cd 和 Pb 三种元素的质量厚度浓度检出限分别为 0.3252, 1.3071 和 0.3766 $\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$, 因薄膜样品中重金属富集区直径 (D) 为 1.2 cm, 以实际采集水样体积 (V) 为 50 mL 计算, 则根据式(7)

$$LOD_{\text{水体}} = \frac{LOD_{\text{薄样}} \times S}{V} = \frac{LOD_{\text{薄样}} \times \pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2}{V} \quad (7)$$

将上述薄膜样品质量厚度浓度检出限转换为水体样品中 Cr, Cd 和 Pb 三种元素的检出限分别为 7.4, 29.6 和 8.5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 均低于《污水综合排放标准 GB 8978—1996》中 Cr, Cd, Pb 三种元素的最高允许排放浓度。综上分析可知以 NaOH 和 Na_2S 为沉淀剂, 采用共沉淀法富集水体样品中的 Cr, Pb 和 Cd 并进行 XRF 光谱测量, 能够实现并应用于工业生产及生活排放的污水中 Cr, Pb 和 Cd 的同时快速分析与检测。

3 结论

以氢氧化钠和硫化钠为沉淀剂, 采用共沉淀法研究了水

体中 Cr, Cd 和 Pb 的 X 射线荧光光谱同时快速分析方法。通过对 $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ 和 PbS 沉淀均匀悬浮液抽滤制成 Cr, Cd 和 Pb 均匀分布的薄膜样品并进行能量色散 XRF 光谱测量, 确定了富集过程中沉淀反应时间和反应物摩尔比的最佳反应条件; 该富集方法对水样中 Cr, Cd 和 Pb 的富集率均能达到 90% 以上, 当实际采集水样体积为 50 mL 时, 采用

该富集方法的水体中 Cr, Cd 和 Pb 的 X 射线荧光光谱定量分析的检出限分别为 7.4, 29.6 和 8.5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 均低于《污水综合排放标准 GB 8978—1996》中 Cr, Cd 和 Pb 的最高允许排放浓度, 能够实现并应用于工业生产及生活排放的污水中 Cr, Cd 和 Pb 的同时快速分析与检测。

References

- [1] Zhao Y, Li Z H, Ross A, et al. *Spectrochimica Acta Part B*, 2015, 112: 6.
- [2] Zhang Z, Wang Z, Li Q, et al. *Talanta*, 2014, 119: 613.
- [3] Michael A, Alfred K A, Nafisatu Z, et al. *Environ Monit Assess*, 2014, 186: 8499.
- [4] Shih T T, Hsieh C C, Luo Y T, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2016, 916: 24.
- [5] Shih T T, Hsu I H, Chen S N, et al. *Analyst*, 2015, 140: 600.
- [6] Ozcan, Mehmet M, Juhaimi A L, et al. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(4): 2372.
- [7] Zhao J H, Yan X, Zhou T Y, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30: 1920.
- [8] Fernanda G L, Medeiros B, Alexandra A P, et al. *Reactive and Functional Polymers*, 2015, 97: 37.
- [9] Ye H J, Liao X F, Guo S L, et al. *Advanced Materials Research*, 2012, 518-523: 1510.
- [10] YE Hua-jun, GUO Sheng-liang, JIANG Xue-jiao, et al(叶华俊, 郭生良, 姜雪娇, 等). *Chinese Journal of Scientific Instrument(仪器仪表学报)*, 2012, 33(5): 1161.
- [11] Glen D O, Mark E N, Julie V M. *Analytical Chemistry*, 2015, 87: 4933.
- [12] FANG Zhe, CHEN Ji-wen, HU Shao-cheng, et al(方哲, 陈吉文, 胡少成, 等). *Metallurgical Analysis(冶金分析)*, 2016, 36(2): 1.
- [13] Antosz F J, Xiang Y, Diaz A J, et al. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2012, 62: 17.
- [14] Peng Y Z, Huang Y M, Yuan D X, et al. *Chinese J Analytical Chemistry*, 2012, 40(6): 877.
- [15] ZHAI Lei, ZHAN Xiu-chun(翟磊, 詹秀春). *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chem. Anal.)(理化检验-化学分册)*, 2016, 52(3): 360.
- [16] Oscar G F, Eva M, Ignacio Q. *Spectrochimica Acta Part B*, 2009, 64: 184.
- [17] Melquiades F L, Parreira P S, Yabe M J, et al. *Talanta*, 2007, 73: 121.
- [18] Karina K, Beata Z, Rafal S. *Spectrochimica Acta Part B*, 2012, 73: 79.
- [19] DONG Yu-lin(董玉琳). *Guizhou Chemical Industry(贵州化工)*, 2001, 26(3): 32.

Study on Simultaneous and Rapid Analysis Method of X-Ray Fluorescence Spectrum for Determination of Chromium, Cadmium and Lead in Water

GAN Ting-ting^{1,2}, ZHAO Nan-jing^{1*}, YIN Gao-fang¹, XIAO Xue¹, ZHANG Yu-jun¹, ZHANG Wei³, LIU Jian-guo¹, LIU Wen-qing¹

1. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Key Laboratory of Optical Monitoring Technology for Environment, Anhui Province, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. Wanjiang Center for Development of Emerging Industrial Technology, Tongling 244000, China
3. Army Officer Academy of PLA, Hefei 230031, China

Abstract Coprecipitation method was adopted for simultaneous enrichment Cr, Cd and Pb in water by using sodium hydroxide and sodium sulfide as precipitant. The precipitation homogeneous suspension of $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{Cd}(\text{OH})_2$ and PbS was filtered to prepare uniform Cr, Cd and Pb thin film samples. The energy dispersive XRF spectra of thin film samples were measured in order to realize simultaneous and rapid analysis and determination of Cr, Cd and Pb in water. The influence of reaction time and molar ratio of reactants in the process of enrichment to the XRF spectrum intensity of thin film samples was studied. The precipitation reaction time for 5 min, the best mole ratios of OH^- with Cr^{3+} for 5.0, OH^- with Cd^{2+} for 5.0, and S^{2-} with Pb^{2+} for 2.0 were the optimum reaction conditions. The homogeneity of thin film samples with different concentrations after enrichment was tested. All the relative standard deviations of fluorescence intensity at six different positions at enrichment area were less than 4.8%, which indicates that all the thin film samples are in good uniformity. The theoretical concentration of thin film sam-

ples with different concentrations was compared with measured concentration with ICP-MS method, which confirms that the enrichment rate of this enrichment method for Cr, Cd and Pb in water can reach more than 90%. According to the fluorescence intensity of the thin film samples and the concentration measurements with ICP-MS, the quantitative analysis method of X-ray fluorescence spectrum for Cr, Cd and Pb in water based on the above enrichment was established. The linear correlation coefficients of Cr, Cd and Pb calibration curve were 0.997 3, 0.995 0 and 0.999 8, respectively. When the volume of actually collecting water sample for 50ml, the detection limits of Cr, Cd and Pb were 7.4, 29.6 and 8.5 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, respectively. All the detection limits are lower than the maximum allowable emission concentration of Cr, Cd and Pb in (Integrated wastewater discharge standard GB 8978—1996). So this method can realize the simultaneous and rapid analysis and determination of Cr, Cd and Pb in the discharged wastewater of industrial production and life. This study provides a basis for simultaneous and rapid on-line monitoring of a variety of heavy metals in water for X-ray fluorescence spectrometry.

Keywords X-ray fluorescence; Heavy metal; Coprecipitation; Film enrichment; Simultaneous and rapid detection

(Received Jul. 26, 2016; accepted Nov. 19, 2016)

* Corresponding author

