

能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤中 铬和锰的干扰校正

倪子月¹, 陈吉文^{*1}, 刘明博², 廖学亮², 胡少成²

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081; 2. 钢研纳克检测技术有限公司, 北京 100094)

摘要: 使用能量色散 X 射线荧光光谱法(EDXRF)对土壤中的重金属元素进行检测基本都是针对国家标准中提到的 8 种重金属, 目前土壤中重金属锰的污染也引起了重视。实验采用 EDXRF 对土壤中的重金属铬和锰进行快速检测, 为了提高铬和锰测试结果的准确度, 用与之产生吸收增强效应和谱线干扰的元素对土壤中的铬和锰进行校正; 使用土壤标准样品绘制校准曲线, 校正前铬和锰的线性相关系数分别为 0.853 和 0.717, 校正后铬和锰的线性相关系数分别为 0.998 和 0.991, 线性明显变好。对一个土壤样品进行精密度考察, 铬和锰测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=11$)分别为 7.2% 和 0.66%。用能量色散 X 射线荧光光谱法对土壤样品中铬和锰进行检测, 结果与波长色散 X 射线荧光光谱法测定结果一致。

关键词: 能量色散 X 射线荧光光谱法; 土壤; 铬; 锰

文献标志码: A **文章编号:** 1000-7571(2016)10-0010-05

土壤中的铬主要来自于制革、印染、镀铬行业以及材料生产和含铬的污水灌溉^[1]。土壤中的铬过多时, 会使铬在植物体内蓄积, 长期食用含铬的食物, 人体会出现不同程度的皮肤和呼吸道系统病变^[2]。锰对植物光合作用、新陈代谢、促进生长、增强抗病性及增加产量均有作用, 但如果锰过量的话, 会对儿童神经系统产生影响^[3-4]。随着社会经济的快速发展, 土壤中重金属含量不断增加, 土壤重金属污染已成为普遍的环境问题^[5]。常用的土壤重金属检测方法有原子吸收光谱法^[6]、电感耦合等离子体质谱法^[7-8]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[9-10]、电化学方法^[11]等, 这些方法一般需要对样品进行前处理。使用能量色散 X 射线荧光光谱法对土壤中的重金属元素进行快速检测已有报道^[12-15], 但基本都是针对国家标准 GB 15618—1995《土壤环境质量标准》^[16]中的镉、汞、砷、铜、铅、铬、锌和镍 8 种重金属离子。本文使用能量色散 X 射线荧光光谱法对铬和标准中没有限定的锰进行检测, 并对其吸收

增强效应和谱线重叠效应进行校正, 校正后铬和锰的线性均有改善, 对土壤样品进行检测的准确性也得到提高。

1 实验部分

1.1 主要仪器与样品

能量色散 X 射线荧光光谱仪(钢研纳克检测技术有限公司); 铑靶光管(功率 50 W, 1.5 mA), Fast SDD 探测器(在 5.889 keV 处分辨率是 128 eV); XRF 样品杯(高度 22 mm, 直径 24 mm, Chemplex Industries); 玛瑙研钵; 标准筛。

土壤成分分析标准物质: GSS2(GBW07402)、GSS3(GBW07403)、GSS4(GBW07404)、GSS5(GBW07405)、GSS6(GBW07406)、GSS7(GBW07407)、GSS8(GBW07408)、GSS12(GBW07412); 水系沉积物成分分析标准物质: GSD-3a(GBW07303a)、GSD-5a(GBW07305a)、GSD-8a(GBW07308a)、GSD-10(GBW07310)、GSD-

收稿日期: 2016-01-18

基金项目: 科技部国家重大科学仪器设备开发专项(No. 2012YQ05007602)

作者简介: 倪子月(1988—), 女, 硕士生, 从事 X 射线荧光光谱领域的研究工作; E-mail: 807407542@qq.com

* 通讯联系人: 陈吉文(1971—), 男, 博士, 教授级高工, 研究方向为分析科学仪器设计开发; E-mail: chenjiwen@ncschina.com

11(GBW07311)、GSD-12(GBW07312);岩石成分分析标准物质;GSR-5(GBW07107)。

1.2 土壤样品处理

将采集的土壤样品混匀后用四分法缩分至约 100 g。缩分后的土样经风干后,除去土样样品中石子和动物残体等异物,之后将采集的土壤样品自然风干,用玛瑙研钵碾压,使样品通过 10 目(1 500 μm)的筛,除去砂砾,混匀。之后用玛瑙研钵研磨样品使之全部通过 100 目(150 μm)筛,混匀后^[17],称取 3 g 样品,放入样品杯中备用。

2 结果与讨论

在能量色散 X 射线荧光光谱法中,待测元素谱峰的相对强度与含量之间有线性关系,因此可以对土壤中的重金属进行定量分析。由于土壤中重金属元素之间存在吸收增强效应和谱线重叠干扰效应,特别是土壤中含量较高的元素会对低含量元素的测定产生很大的影响,目标元素的谱峰可能会受到干扰,使得测定结果不准确。

2.1 吸收增强效应和谱线重叠干扰效应

2.1.1 元素间吸收增强效应

如图 1^[18]所示,并结合表 1^[18],以 Fe 和 Cr 元素为例对元素间的吸收增强效应进行说明。土壤中 Fe 的含量较高,FeK α 谱线的能量大于 Cr 的 K 系吸收限,可以激发 CrK α 线产生二次荧光,会对 Cr 的测量产生影响。Fe 的特征 X 射线被 Cr 吸收,这种效应称作吸收效应,而 Cr 的 X 射线荧光强度被土壤中 Fe 的特征 X 射线激发,这就是增强效应^[18]。

对于特定元素的谱线,元素 Fe 对元素 Cr 二次荧光的强度只与元素 Fe 的含量有关。而 Fe 的含量与谱峰强度又有一定的关系,因此可以通过 FeK α 谱线对 Cr 元素进行校正。对于土壤中的 Mn 来说,同样通过 Fe 的谱线进行吸收增强校正。

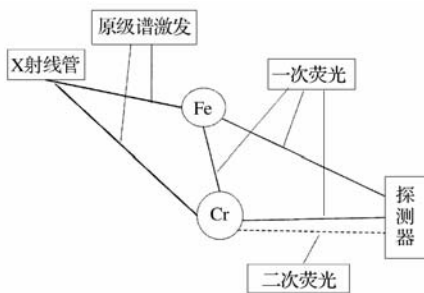


图 1 元素间的吸收增强效应

Fig. 1 Absorption enhancement effect between elements

表 1 元素 Ti、Mn、Cr、V 和 Fe 的谱线能量及吸收限

Table 1 Spectral energy and absorption edge of Ti,

元素 Element	K α 能量 Spectral energy of K α	K $\beta_{1,3}$ 能量 Spectral energy of K $\beta_{1,3}$	吸收限 Absorption edge
V	4.953	5.428	5.465
Cr	5.415	5.947	5.989
Mn	5.889	6.492	6.539
Fe	6.405	7.059	7.112
Ti	4.512	4.933	4.966

2.1.2 谱线重叠干扰效应

当其他元素与待测元素之间的谱线能量之差小于探测器的分辨率时,便会与待测元素产生谱线重叠干扰。对 Cr 元素来说,选择 CrK α 谱线进行定量分析。如表 1 所示,CrK α 与 VK $\beta_{1,3}$ 谱线能量之差为 13 eV,小于探测器的分辨率 128 eV,CrK α 与 VK $\beta_{1,3}$ 谱线会重叠在一起,即土壤中 V 的存在会对 Cr 的谱线测量产生干扰,需要对 V 的影响进行校正。由于 VK $\beta_{1,3}$ 与 VK α 的谱峰强度是有一定比例的^[18],可以用 VK α 校正 CrK α 谱线,而 VK α 与 TiK $\beta_{1,3}$ 谱线能量之差为 20 eV,小于探测器的分辨率 128 eV,用 TiK α 校正其对 VK α 谱线的干扰效应。因此,最终用 VK α 和 TiK α 对 Cr 谱线重叠干扰进行校正。

对于 Mn 的校正,MnK α 与 CrK $\beta_{1,3}$ 谱线能量之差为 58 eV,小于探测器的分辨率 128 eV,但对所用土壤样品分析可知,土壤中元素 Mn 的含量一般很高,元素 Cr 的含量相对较低,元素 Cr 对 Mn 的谱线重叠干扰影响较小,本文未予考虑。

2.2 校准曲线绘制

2.2.1 校正前后铬的校准曲线

在仪器最优条件下,选择 CrK α 作为分析线,用铈的康普顿峰作为内标,使用国家标准物质绘制校准曲线,如图 2 所示。

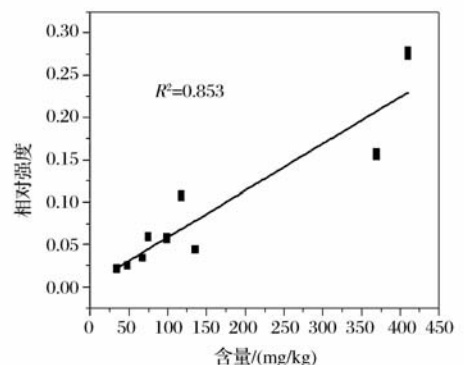


图 2 校正前铬的校准曲线

Fig. 2 Calibration curve of chromium before correction

使用 FeK_{α} 谱线、 VK_{α} 谱线与 TiK_{α} 对 Cr 的 K_{α} 峰进行校正, 校正后的校准曲线如图 3 所示。通过对比图 2 和图 3 可以发现, 校正后校准曲线的线性明显变好。

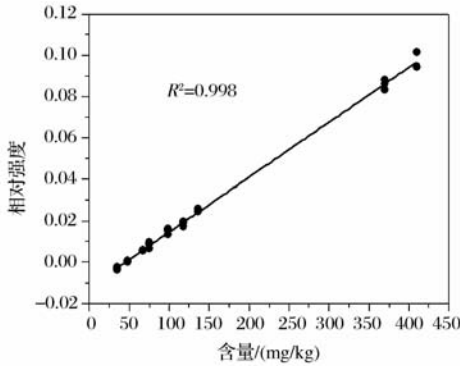


图 3 校正后铬的校准曲线

Fig. 3 Calibration curve of chromium after correction

2.2.2 校正前后锰的校准曲线

选择锰 K_{α} 谱线作为分析线, 同样使用标准物质绘制校准曲线, 如图 4 所示。

对于 Mn 的 K_{α} 来说, 使用 FeK_{α} 谱线进行校正, 校正后的校准曲线如图 5 所示, 可以看出校正以后, Mn 的校准曲线线性变好。

2.3 准确度和短期精密度试验

用能量色散 X 射线荧光光谱法对实际土壤样品中铬和锰进行测量, 每个样品测量 3 次, 取 3 次测量的平均值, 以波长色散 X 射线荧光光谱法 (WDXRF) 测得结果作为参考值^[19-20], 测试结果见表 2。从表 2 可以得出: 校正后, 使用能量色散 X 射线荧光光谱法对土壤中铬检测的相对误差的绝

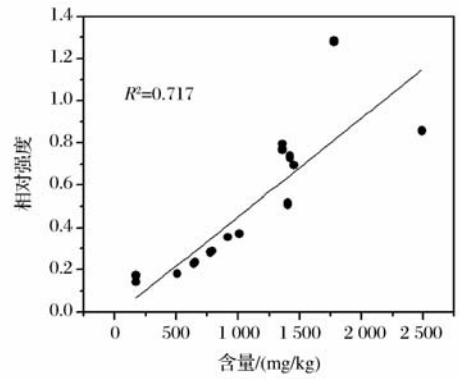


图 4 校正前锰的校准曲线

Fig. 4 Calibration curve of manganese before correction

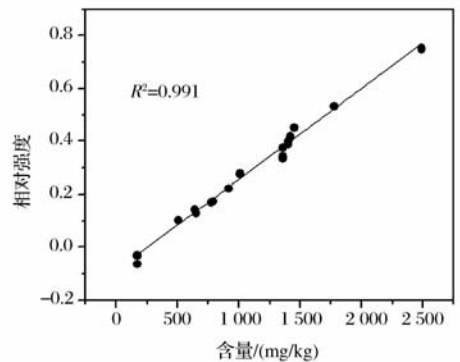


图 5 校正后锰的校准曲线

Fig. 5 Calibration curve of manganese after correction

对值不大于 12.7%, 对锰检测相对误差的绝对值不大于 7.7%。可见, 本法测定结果与 WDXRF 结果基本一致, 校正后的相对误差总体比校正前小, 测试结果准确度较好, 满足快速检测的需求。

表 2 校正前后土壤中铬和锰的测量结果对比

Table 2 Comparison results of chromium and manganese in soils

元素 Element	校正 Correction	项目 Item	样品 1 Sample 1	样品 2 Sample 2	样品 3 Sample 3	样品 4 Sample 4	样品 5 Sample 5	样品 6 Sample 6
Cr	校正前	WDXRF 测定值/(mg/kg)	65.2	67.6	64.8	70.9	58	165.8
		EDXRF 测定值/(mg/kg)	57.0	57.8	55.5	59.5	53.3	137.0
		误差/(mg/kg)	-8.2	-9.8	-9.3	-11.4	-4.7	-28.8
		相对误差/%	-14.4	-17.0	-16.8	-19.2	-8.8	-21.1
	校正后	EDXRF 测定值/(mg/kg)	58.9	60.0	60.9	68.6	54.9	165.0
		误差/(mg/kg)	-6.3	-7.6	-3.9	-2.3	-3.1	-0.8
		相对误差/%	-10.8	-12.7	-6.5	-3.4	-5.7	-0.5
Mn	校正前	WDXRF 测定值/(mg/kg)	588.8	847.8	514.3	631.7	533.7	1 015.2
		EDXRF 测定值/(mg/kg)	628.6	748.0	576.5	649.4	597.9	1 043.2
		误差/(mg/kg)	39.8	-99.8	62.2	17.7	64.2	28.0
		相对误差/%	6.3	-13.3	10.8	2.7	10.7	2.7
	校正后	EDXRF 测定值/(mg/kg)	571.9	787.3	479.6	615.0	522.3	971.4
		误差/(mg/kg)	-16.9	-60.5	-34.7	-16.7	-11.4	-43.8
		相对误差/%	-3.0	-7.7	-7.2	-2.7	-2.2	-4.5

对一个土壤样品分别独立测量 11 次,Cr 和 Mn 的测试结果如表 3 所示,校正后 Cr 和 Mn 的相对标准偏差(RSD)分别为 7.2%和 0.66%,稳定性较好。

3 结语

采用能量色散 X 射线荧光光谱法快速检测土壤中的重金属铬和锰,并用与之产生吸收增强效应

和干扰的元素进行校正。校正后铬和锰的线性相关系数分别为 0.998 和 0.991。对土壤实际样品进行检测,以波长色散 X 射线荧光光谱法测得的结果作为参考值,对测量结果进行评估。结果发现,通过吸收增强校正和谱线重叠干扰校正后,测量结果准确度较好。该方法前处理简单快捷,可以对土壤中的锰和铬进行快速检测。

表 3 短期精密度试验 (n=11)

Table 3 The experiments of the short-term precision

项目 Item	Cr	Mn
EDXRF 测定值/(mg/kg)	59.6,65.3,54.2,59.6,57.8,63.2 54.7,57.8,54.4,51.5,55.7	476.1,478.4,476.6,476.8,484.8,478.7 481.0,479.9,484.0,480.7,475.2
平均值/(mg/kg)	57.6	479.3
SD/(mg/kg)	4.1	3.1
RSD/%	7.2	0.66

参考文献:

[1] 吴昊. 重金属铬污染土壤治理方法研究进展[J]. 农业科技与装备,2015(8):8-10.
WU Hao. Research progress of soil controlling methods for heavy metal chromium pollution[J]. Agricultural Science & Technology and Equipment,2015(8):8-10.

[2] 郑向群,郑顺安,李晓辰. 叶菜类蔬菜土壤铬(Ⅲ)污染阈值研究[J]. 环境科学学报,2012,32(12):3039-3044.
ZHENG Xiang-qun, ZHENG Shun-an, LI Xiao-chen. Pollution threshold value of soil chromium (Ⅲ) for leafy vegetables[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32 (12):3039-3044.

[3] 王满苹,曹百穹,王顺,等. 激光诱导击穿光谱检测土壤中重金属 Pb 和 Mn 的试验研究[J]. 河南农业大学学报,2014,48(5):648-652.
WANG Man-ping, CAO Bai-qiong, WANG Shun, et al. Research of determination of heavy metals lead and manganese in soil samples by using a laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Henan Agricultural University,2014,48(5):648-652.

[4] 张盟,古桂雄,颜崇淮. 铅和锰对儿童神经系统毒性及联合毒性的研究进展[J]. 中国妇幼健康研究,2014,25(5):906-907.
ZHANG Meng, GU Gui-xiong, YAN Chong-huai. Research progress on lead and manganese toxicity and joint toxicity on children nervous system[J]. Chinese Journal of Woman and Child Health Research,2014,25(5):906-907.

[5] 李广云,曹永富,赵书民,等. 土壤重金属危害及修复措施[J]. 山东林业科技(Journal of Shandong Forestry Science and Technology),2011(6):96-101.

[6] 许海,邵婉晨,李光辉,等. 沪宁高速公路(常州段)两侧农田土壤重金属污染状况检测评价[J]. 江苏农业学报,2009,25(1):123-126.
XU Hai, SHAO Wan-chen, LI Guang-hui, et al. Assessment of heavy metal pollution in roadside soils along Shanghai-Nanjing highway (Changzhou Section) [J]. Jiangsu Journal of Agricultural Sciences, 2009, 25 (1): 123-126.

[7] 全继宏,刘真贞,郑明明,等. 碰撞池 ICP-MS 测定土壤中的 V、Cr、Mn、Fe[J]. 环境科学与技术,2015,38(6P):524-526.
QUAN Ji-hong, LIU Zhen-zhen, ZHENG Ming-ming, et al. Determination of V, Cr, Mn, Fe in soil by collision cell inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Environment Science & Technology, 2015, 38(6P):524-526.

[8] 黄薇,符式锦,王旭日,等. 微波消解-ICP-MS 测定土壤及植物中硒的含量[J]. 广州化工,2014,42(23):146-148.
HUANG Wei, FU Shi-jin, WANG Xu-ri, et al. Determination of selenium in soil and plant by microwave digestion-ICP-MS[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42(23):146-148.

[9] 张鹤鹤,陈功锡,袁志忠,等. ICP-OES 法测定酒鬼酒生态工业园区土壤中 6 种重金属元素[J]. 湖南师范大学自然科学学报(Journal of Natural Science of Hunan Normal University),2013,36(3):52-55.

[10] 孙晓慧,李章,刘希良. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤和水系沉积物中 15 种组分[J]. 冶金分析,2014,34(11):56-60.
SUN Xiao-hui, LI Zhang, LIU Xi-liang. Determination of fifteen components in soil and stream sediment by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

after microwave digestion[J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(11): 56-60.

- [11] 王志强, 王辉, 张志豪, 等. 基于电化学和虚拟仪器的土壤重金属检测系统研究[J]. *农业机械学报*, 2015, 46(1): 119-126.

WANG Zhi-qiang, WANG Hui, ZHANG Zhi-hao, et al. Detection system of heavy metals in soil based on electrochemistry and virtual instrument[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2015, 46(1): 119-126.

- [12] 高志军, 陈静, 陈浩凤, 等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定硅酸盐和铝土矿中主次组分[J]. *冶金分析*, 2015, 35(7): 73-78.

GAO Zhi-jun, CHEN Jing, CHEN Hao-feng, et al. Simultaneous determination of major and minor components in silicate and bauxite by X-ray fluorescence[J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(7): 73-78.

- [13] 刘燕德, 万常澜, 孙旭东, 等. X射线荧光光谱技术在重金属检测中的应用[J]. *激光与红外*, 2011, 41(6): 605-611.

LIU Yan-de, WAN Chang-lan, SUN Xu-dong, et al. Application of X-Ray fluorescence spectrometer technique in detection of heavy metal[J]. *Laser & Infrared*, 2011, 41(6): 605-611.

- [14] 陆安祥, 王纪华, 潘立刚, 等. 便携式X射线荧光光谱法测定土壤中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.

- [15] 黄秋鑫, 孙秀敏. 粉末标准XRF法检测土壤中的重/类金属[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(9): 92-98.

HUANG Qiu-xin, SUN Xiu-min. Determination of heavy metals in soil using powder calibration and X-Ray fluorescence spectrometry [J]. *Environment Science & Technology*, 2014, 37(9): 92-98.

- [16] 国家环境保护局, 国家技术监督局. GB 15618—1995 土壤环境质量标准[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995.

- [17] 环境保护部. HJ 491—2009 土壤总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.

- [18] 吉昂, 陶光仪, 卓尚军, 等. X射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003.

- [19] 国家技术监督局. GB/T 14506. 28—93 硅酸盐岩石化学分析方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.

- [20] 环境保护部. HJ 780—2015 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散X射线荧光光谱法(发布稿)[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.

Interference correction of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of chromium and manganese in soil

NI Zi-yue¹, CHEN Ji-wen^{*1}, LIU Ming-bo², LIAO Xue-liang², HU Shao-cheng²

(1. Central Iron and Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

2. NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing 100094, China)

Abstract: The heavy metal elements in soil, which were determined by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (EDXRF), usually meant eight heavy metals mentioned in national standard. At present, the pollution of soil by metal element manganese has attracted much attention. Chromium and manganese in soil was rapidly determined by EDXRF. In order to enhance the measurement accuracy of chromium and manganese, they were corrected using the elements which had absorption enhancement effect and spectral interference. The calibration curve was prepared using the standard sample of soil. The linear correlation coefficient for chromium and manganese was 0.853 and 0.717 before correction, respectively, while it increased to 0.998 and 0.991 after correction. The linearity was significantly improved. The precision test was conducted using one soil sample. The relative standard deviation (RSD, $n = 11$) was 7.2% and 0.66%, respectively. The content of chromium and manganese in soil sample was determined by EDXRF, and the results were consistent with those obtained by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry.

Key words: energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry; soil; chromium; manganese