

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

赵 霞¹, 郑景明^{*1}, 司莉青¹, 孙海龙², 王 靖²

(1. 北京林业大学, 北京 100083; 2. 上海泽权仪器设备有限公司, 上海 200030)

摘要:便携式 X 射线荧光光谱法(PXRF)是测定土壤中元素含量的一种方法,但由于土壤中的水分含量会影响采用该方法的测试结果,因此需要对土壤中水分的影响进行实证研究。实验采用便携式 X 射线荧光光谱仪(PXRF)对不同含水量的土壤样品中有益元素(K、Ca、Fe、Mn)和有害元素(Cr、Ni、Zn、Pb、Cu)进行测试,探讨水分对于测试结果的影响,并将结果与电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)结果作比较。结果表明,PXRF 对于不同元素的敏感性不同,对于土壤样品中含量较大的 K、Ca、Fe、Mn 元素来说,样品中水分含量越大,元素含量的 PXRF 检测结果越小,且水分对于这几种元素的 PXRF 检测结果存在显著性影响,在含水量分别不超过 0、0.20、0.10、0.10 mL/g 时,PXRF 检测结果与 ICP-AES 测试值之间无显著差异;对于 Cr、Ni、Zn、Pb、Cu 几种含量较低的元素,PXRF 检测结果受水分影响相对较小,表现为先下降后基本不变,其中 Cr、Zn、Pb 元素检测结果在含水量分别不超过 0.20、0、0.10 mL/g 时,PXRF 检测值与 ICP-AES 结果无显著差异;Cu 元素的 ICP-AES 结果显著高于所有的 PXRF 测试值,且在含水量为 0~0.10 mL/g 之间,PXRF 检测值无显著差异,之后显著下降,但受水分的影响不再显著;Ni 元素含量的 PXRF 检测结果基本不受水分的影响,但含水量在 0~0.15 mL/g 时,Ni 元素的 PXRF 检测值显著高于 ICP-AES 结果。因此采用便携式 X 射线荧光光谱仪进行土壤中重金属的现场快速测定时,应注意土壤的水分条件。

关键词:便携式 X 射线荧光光谱(PXRF);土壤;水分;金属含量

文献标志码:A 文章编号:1000-7571(2018)07-0020-07

土壤是植物赖以生存的环境,含有的元素种类众多且形态各异^[1]。土壤中元素的构成和含量决定土壤的肥力和环境质量,其中包括植物生长所需的有益元素,也包括以重金属为代表的有害元素^[2]。早期我国土壤环境监测着重于土壤肥力的检测,近年来随着土壤中重金属污染状况加剧,有关部门将重心逐渐转向了对土壤环境污染的检测上,尤其是土壤中重金属污染^[3]。通过对土壤中重金属的快速有效测定,可以及时了解土壤的污染状况,进行合理的风险评估,评价环境修复效果^[4]。传统的实验室内对土壤元素检测的方法步骤繁琐,耗时费力,且需要使用大量的耗材和危险的化学试剂,处理不当容易导致二次污染,也不利于实施大规模土壤中重金

属的监测^[5-6]。因此,寻找一种简单快速、安全高效、可靠的土壤中元素检测的方法是十分必要的。

便携式 X 射线荧光光谱仪(PXRF)主要应用于土壤、矿产资源、污泥、石油化工产品、合金等固体废弃物的多种元素测定,尤其是重金属元素的测定^[4,7-8]。PXRF 的原理是通过一次 X 射线作为激发源照射试样,使试样中的元素被激发而引起内层电子的跃迁,产生 X 荧光射线,根据检测器输出的能量和强度来判断被测元素的种类和含量^[9]。其成本低,操作简单,对样品不需要进行破坏性的处理,具有分析速度快,可以同时测定多个元素,稳定性强,环保并且方便携带,可以原位检测和异位检测等特点^[5,8]。夏庆霖等^[10]使用 PXRF 原位检测岩心

收稿日期:2017-12-26

基金项目:北京城市污水处理厂污泥与园林绿化剩余物协同利用关键技术研发与示范项目(Z151100002115006)

作者简介:赵 霞(1995—),女,硕士生,主要从事恢复生态与生物多样性研究;E-mail:411920180@qq.com

* 通讯联系人:郑景明(1971—),男,副教授,主要从事恢复生态与生物多样性研究;E-mail:zhengjm@bjfu.edu.cn

Fe 元素高含量部位结果与化学方法所得到的数据吻合较好。邝荣禧等^[11]采用 PXRF 法对已知元素浓度的土壤标准物中的 As、Pb、Cu、Zn 进行测定并与标准值比较,结果表明标准值与 PXRF 测定值之间呈极显著正相关关系。除此之外,董天宇等^[5]以电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)为基准,对土壤中 Cr、Cu、As、Pb 含量进行测定,把 PXRF 室内异位测定法结果与 ICP-AES 结果建立拟合方程并进行校准验证,充分验证了 PXRF 异位检测的实用性。

土壤样品组成复杂,土壤类型、水分含量、粒径组成等都会一定程度上影响 PXRF 的测试结果^[4,12-13]。尤其是在原位测定土壤中重金属时,不同天气条件下的土壤湿度变异较大,其影响不容忽视。同时,土壤中的重金属种类很多,不同重金属元素对土壤水分变异的响应规律可能不同,然而还没有看到太多相关的验证报告。因此探究土壤水分对于 PXRF 对多种元素测试结果的影响是很有必要的。本研究使用便携式 X 射线荧光光谱仪,测定在不同水分含量下的土壤样品中的元素含量,分析土壤中水分对于不同元素含量测试结果的影响,以指导 X 射线荧光光谱法对不同水分含量下土壤样品中元素的快速准确测定。

1 材料与方 法

1.1 材料与设备

土壤样品:供试土壤类型为黄潮土,取样时间为 2017 年 6 月 28 日,取自北京市大兴区桑马房村平原造林示范区表层土(0~20 cm)。土壤 pH 值为 7.01,电导率为 79.07 $\mu\text{S}/\text{cm}$,全氮、全磷质量分数分别为 3.16、3.43 mg/g。

仪器:DELTA PROFESSIONAL 4050 便携式 X 射线荧光光谱仪(美国 Olympus 公司),配有 Au 靶微型 X 射线激发源,采用 Peltier 半导体制冷的 SDD 探测器,探测器面积 25 mm²,可同时测定 38 种元素。

1.2 样品处理

将土壤样品带回实验室后经过自然风干,去除大的砂砾、石块、植物残体后过 10 目(2000 μm)筛,放在 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘干 48 h 后分成 4 份,作为 4 个重复的土壤样品。每份分成 11 小份,每小份 40 g,置于相同的培养皿上,分别加水 0、2、4、6、8、10、12、14、16、18、20 mL 后混合均匀,用保鲜膜封存完整,静置 2~3 h 待测。同时采用电感耦合等离子体原

子发射光谱法(ICP-AES)对原土壤样品进行测试。

1.3 样品测定

测定前用仪器自带的 316 合金片对仪器进行校准,使仪器处于最佳工作状态,仪器工作模式设置为土壤模式,采用的计算方式为康普顿标准化。将仪器探测窗口对准样品,每个样品测定 60 s(Beam1:15 s;Beam2:30 s;Beam3:15 s),测定次数设置为 4 次。测定后采用 PXRF 法专用的 Innov-X Delta Advanced PC 软件导出数据。

1.4 数据处理

根据公式(1)计算土壤样品含水量(C)。

$$C = \frac{V}{m} \quad (1)$$

式中:V 为每小份土壤样品中添加的水分含量, mL; m 为每小份土壤样品的质量,即 40 g。

本研究采用 kruskal 非参检验对不同含水量处理的数据的分布和中位数进行差异性检验,显著度水平设为 0.05。采用软件 R 3.4 进行数据分析和作图。

2 结果与分析

本研究对土壤中的 K、Ca、Fe、Mn、Cr、Ni、Zn、Pb、Cu 等 9 种元素进行分析。为了考察各元素的 PXRF 测试结果受水分的影响,将上述元素分为两大类:4 种有益金属元素(K、Ca、Fe、Mn)和 5 种有害重金属元素(Cr、Ni、Zn、Pb、Cu)。本次实验样品中有益元素含量比较高,有害重金属元素含量都较低,不同类型元素的测试结果受水分的影响不同,以下结果将按照不同的元素类型进行分析。

2.1 水分对于 K、Ca、Fe、Mn 元素检测结果的影响

K、Ca、Fe、Mn 元素的 ICP-AES 实验室检测结果见表 1。

表 1 K、Ca、Fe、Mn 元素的 ICP-AES 检测结果
Table 1 Determination results of K, Ca, Fe, Mn using ICP-AES mg/kg

项目 Item	K	Ca	Fe	Mn
最大值	20089.5	39050.8	19201.2	478.8
最小值	17499.3	36918.1	18805.5	411.5
中值	18507.2	34521.9	19037.8	429.3

各元素的 PXRF 检测结果随着水分含量的增加而表现出来的变化趋势见图 1,其中每个箱子的大小代表每组数据的分散程度,箱体的上横线表示数据的上四分位数,箱体的下横线表示数据的下四

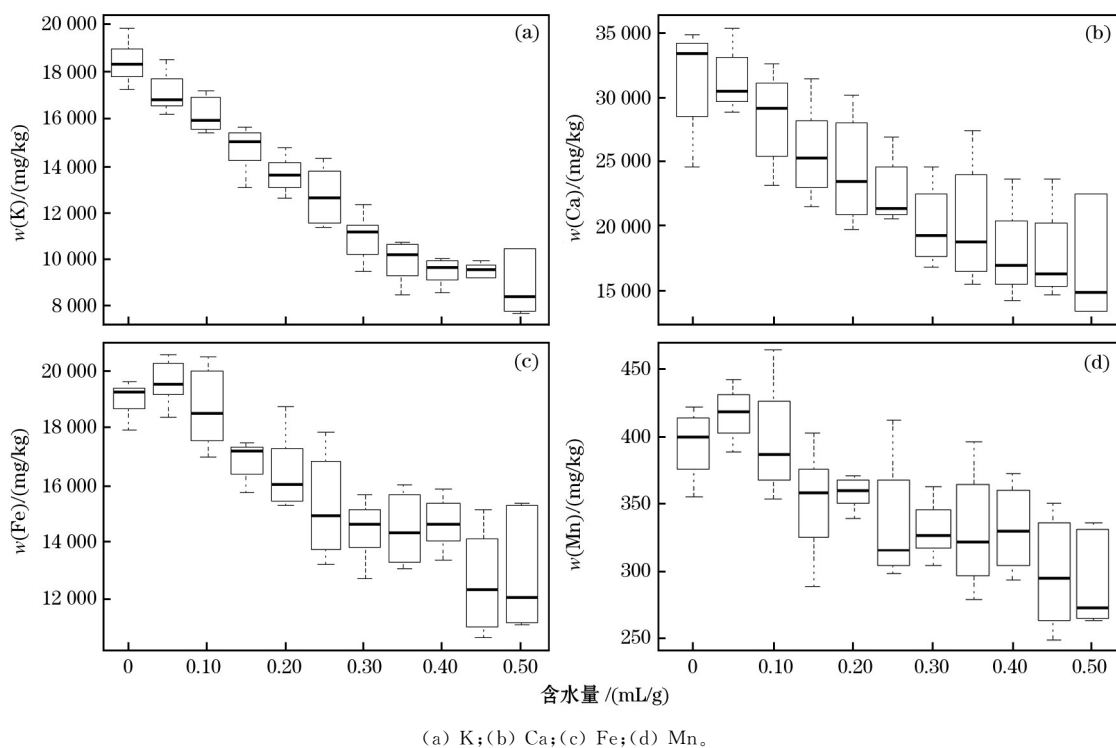


图 1 不同含水量对 K、Ca、Fe、Mn 的 PXRF 检测结果的影响

Fig. 1 Effect of water content on the test results of K, Ca, Fe and Mn by PXRF

分位数,中间横线表示中位数,即同一图中箱体越大,说明数据相对越分散。可见 4 种元素的 PXRF 检测结果受水分含量的影响效果相似,都随着水分含量的增加而呈下降趋势。

对于 K、Ca、Fe、Mn 这几种含量较高的元素,样品中含水量越大,元素含量的 PXRF 检测结果越小,且水分对于元素含量的 PXRF 检测结果存在显著性影响,可能是由于这几种元素在样品中含量较高,受

水分影响的效果更明显。

由每个元素的非参检验结果可知(表 2),在含水量为 0 时,K 元素含量的 PXRF 检测值与 ICP-AES 测试结果无显著差异,当有水分影响时,K 元素含量的 PXRF 检测值随着水分含量的增加显著下降,但相邻两个处理之间无显著差异;当水分含量为 0.05 mL/g 时,Ca 元素含量的 PXRF 检测值与 ICP-AES 测试值无显著差异,且含水量为 0~0.20 mL/g

表 2 水分对 K、Ca、Fe、Mn 元素的 PXRF 与 ICP-AES 测试结果的差异性分析

Table 2 Effect of water content on the test results of K, Ca, Fe and Mn using PXRF and ICP-AES

方法 Method	含水量 Water content/(mL/g)	$w(K)/$ (mg/kg)	$w(Ca)/$ (mg/kg)	$w(Fe)/$ (mg/kg)	$w(Mn)/$ (mg/kg)
ICP-AES		18507.2 a	34521.9 a	19037.8 a	429.3 a
	0	18311.5 ab	33323.5 b	19252.0 ab	398.5 abcd
	0.05	16799.0 bc	30418.0 ab	19559.5 a	418.0 ac
	0.10	15897.0 cd	29066.0 b	18494.0 abc	386.5 abc
	0.15	15020.0 de	25174.5 bc	17169.0 cd	357.5 bdef
	0.20	13599.0 e	23458.0 bcd	15982.5 bcde	359.0 bde
PXRF	0.25	12647.5 ef	21281.5 cd	14881.0 cde	314.5 cdef
	0.30	11207.0 fg	19255.0 cd	14555.5 ef	325.0 def
	0.35	10218.5 g	18667.5 cd	14252.5 def	320.5 bdef
	0.40	9693.5 g	16968.0 d	14596.0 def	328.5 ef
	0.45	9548.5 g	16312.0 d	12273.5 f	294.0 f
	0.50	8439.0 g	14765.5 cd	11512.5 ef	272.0 f

注:同列不同字母代表有显著性差异($P < 0.05$)。

时,PXRF 各检测值之间无显著差异,后显著下降;对于 Fe 元素来说,在含水量未超过 0.10 mL/g 时,水分对于 PXRF 检测元素的含量没有显著影响,且与 ICP-AES 结果无显著差异,当含水量达到 0.15~0.25 mL/g 时,Fe 元素的 PXRF 检测值显著下降但无显著差异,之后随着含水量的增加,Fe 元素含量继续下降,但都无显著性差异;Mn 元素与 Fe 元素相似,在含水量达到 0.10 mL/g 时,Mn 元素的 PXRF 检测值与 ICP-AES 测试结果无显著差异,且含水量在 0.15~0.35 mL/g 时,PXRF 检测值相对于 ICP-AES 测试值显著下降,但处理之间没有差异。

2.2 水分对于 Cr、Ni、Zn、Pb、Cu 元素检测结果的影响

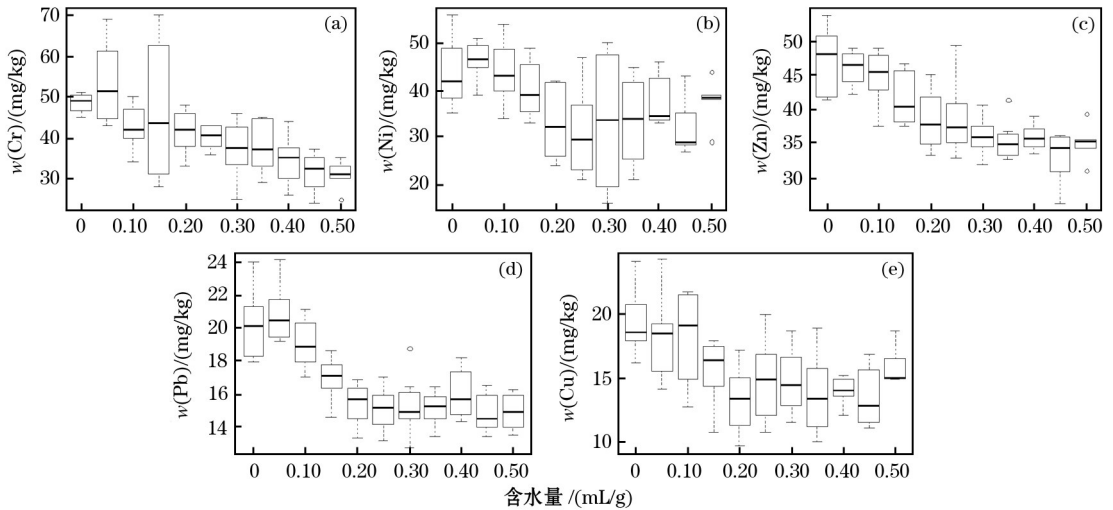
Cr、Ni、Zn、Pb、Cu 5 种元素的 ICP-AES 测试结果见表 3。

表 3 Cr、Ni、Zn、Pb 和 Cu 元素的 ICP-AES 检测结果
Table 3 Determination results of Cr, Ni, Zn, Pb and Cu using ICP-AES mg/kg

项目 Item	Cr	Ni	Zn	Pb	Cu
最大值	80.9	33.9	65.8	25.9	34.8
最小值	59.4	16.2	52.8	19.8	31.2
中值	53.8	30.8	52.2	22.5	32.1

5 种元素的 PXRF 结果受水分影响的变化趋势与上述 4 种元素(K、Ca、Fe、Mn)有所不同(图 2)。表现为先下降,后基本不变。

对于 Cr、Ni、Zn、Pb、Cu 这几种含量较低的重金属元素,可能是由于元素本身在土壤中的含量较低,受水分影响较小,且 Ni 元素基本不受水分的影响,可以认为元素在土壤中含量越高越容易受到水分的



(a) Cr; (b) Ni; (c) Zn; (d) Pb; (e) Cu.

图 2 水分对于 Cr、Ni、Zn、Pb 和 Cu 的 PXRF 检测结果的影响

Fig. 2 Effect of water content on the test results of Cr, Ni, Zn, Pb and Cu by PXRF

影响。

具体分析含水量对 Cr、Ni、Zn、Pb、Cu 5 种元素的 PXRF 和 ICP-AES 结果,发现当含水量为 0.05 mL/g 和 0.15 mL/g 时,Cr 元素的 PXRF 测试结果与 ICP-AES 结果无显著差异,但含水量不超过 0.20 mL/g 时,各处理 PXRF 测试结果受水分的影响不显著。含水量达到 0.25 mL/g 时,PXRF 检测值显著下降,但在 0.25~0.40 mL/g 之间,PXRF 各测试值之间没有显著性差异,随着含水量增加,仪器的测试值继续下降。Zn 元素只有在含水量为 0 时,PXRF 测试值与 ICP-AES 结果无显著差异,随着水分含量的增加,PXRF 测试值显著下降,含水量在达到 0.05~0.25 mL/g

时,各检测值之间无显著差异。含水量在不超过 0.10 mL/g 时,Pb 元素的 PXRF 检测值与 ICP-AES 结果无显著差异,之后受水分的影响,PXRF 检测值显著下降,但无显著差异。Cu 元素含量的 ICP-AES 结果显著高于所有的 PXRF 测试值,且 PXRF 测试值在含水量不超过 0.10 mL/g 时,基本无显著差异,之后随着水分含量的增加,PXRF 测试值显著下降,但彼此之间无显著差异。Ni 元素含量的 PXRF 检测值基本不受水分含量的影响,但当含水量不超过 0.15 mL/g 时,PXRF 测试值显著大于 ICP-AES 实验结果,当含水量不小于 0.20 mL/g 时,Ni 元素 PXRF 检测值与 ICP-AES 测试值无显著差异(表 4)。

表 4 水分对于 Cr、Ni、Zn、Pb 和 Cu 元素含量仪器检测结果的影响

Table 4 Effect of water content on the test results of Cr, Ni, Zn, Pb and Cu using PXRF and ICP-AES

方法 Method	含水量 Water content/(mL/g)	$w(\text{Cr})/$ (mg/kg)	$w(\text{Ni})/$ (mg/kg)	$w(\text{Zn})/$ (mg/kg)	$w(\text{Pb})/$ (mg/kg)	$w(\text{Cu})/$ (mg/kg)	
ICP-AES		53.8 a	30.8 a	52.2 a	22.5 a	32.1 a	
	0	49.0 b	42.0 bc	48.1 ab	20.1 ab	18.5 b	
	0.05	51.5 abc	46.5 c	46.4 b	20.5 a	18.4 bc	
	0.10	42.0 bcde	43.0 bc	45.5 bc	18.9 abc	19.0 bcd	
	0.15	43.5 abcde	39.0 bc	40.4 bcd	17.1 bcd	16.4 cd	
	0.20	42.0 bcde	32.0 abc	37.7 bcde	15.6 d	13.4 d	
	PXRF	0.25	40.5 cd	29.5 abc	37.4 bcde	15.1 d	14.8 bcd
		0.30	37.5 bcde	33.5 abc	35.9 cde	14.9 bd	14.5 cd
		0.35	37.0 cde	34.0 abc	34.9 de	15.2 d	13.3 cd
		0.40	35.0 cde	34.5 bc	35.7 cde	15.6 cd	14.0 d
0.45		32.5 de	29.0 ab	34.4 e	14.5 d	12.9 d	
	0.50	31.0 e	38.5 abc	35.3 de	14.9 d	15.0 bcd	

注: 同列不同字母代表有显著性差异($P < 0.05$)。

3 结果讨论

本研究发现, PXRF 检测值相对于实验室方法 ICP-AES 测定值仍存在一些偏差, 基本表现为 ICP-AES 所测得数据高于 PXRF 测试值(Ni 除外), 这是由于样品的差别处理所致。PXRF 检测时样品粒径大、质地疏松、分布不均匀, 加上水分的影响, 较之实验室结果所测得的元素含量理应偏低^[14]。在含水量较低(0~0.15 mL/g)时, Ni 元素 PXRF 测试值显著高于 ICP-AES 结果, 与陈渊等^[15]采用便携式 X 射线荧光光谱仪快速测定土壤中的几种金属元素得到的 Ni 相对偏差较大的结果类似。本实验同时发现在含水量较低的情况下, 几种元素 PXRF 检测值与 ICP-AES 测试值无显著性差异, 证明便携式 X 射线荧光光谱仪替代常规分析方法分析重金属是可行的。

其次, 样品中的水分会影响 PXRF 的测试结果, 并且对于大部分金属元素的影响都是随着水分含量的增加, PXRF 所测试样品中的金属含量随之减小。这与杨桂兰等^[12]得到的同一土壤样品随着含水量的增加, PXRF 检测值减小的结果相符。分析原因可能因为一方面是由于水分会影响土壤样品的均一性并且会“稀释”土壤样品中的重金属, 另一方面是水分会吸收或削弱 X 射线的强度, 加大 X 射线的散射, 从而减小了特征峰强^[12], 使得 PXRF 仪器检测器输出信号的强度减弱。

4 结语

便携式 X 射线荧光光谱仪测试速度快, 试样制

备简单, 有效地提高了工作效率。而且其可以直接测定固体样品, 不需要使用强酸将其分解转化为液体样品, 同时也不需要任何化学试剂, 是一种无损检测方法。但土壤样品的复杂性, 使 PXRF 的快速测定应用受到了挑战, 本研究结果也说明 PXRF 的测试结果会受到样品不同处理方式的影响, 并验证了水分对于其测试结果存在影响, 以及仪器对于不同元素的敏感程度不同。在测试中应遵从仪器的测试规则, 满足样品所需条件, 在野外进行原位测试时, 应尽量选择天气久晴不雨、地表干燥的时间进行, 从而保证测试结果的准确性。

PXRF 可以快速测定土壤中重金属含量, 判断土壤污染状况。本实验所测试的土壤样品中重金属含量都较小, 属于未污染土壤, 所以样品中的养分元素受水分影响相对较大, 而重金属测试结果受水分的影响相对较小, 尤其 Ni 元素基本无显著变化。本实验采用的方法是异位检测, 但是近些年来, 有毒重金属引起的环境污染问题受到了广泛关注, 需要一种快速方便的了解现场土壤污染状况的方法。便携式 X 射线荧光光谱仪就是一种有望代替传统实验室测试方法的选择, 可以做到大范围、长时间的检测土壤污染和修复状况, 为大规模土壤环境监测提供强有力的技术支持。

参考文献:

- [1] 龚子同, 黄标, 欧阳洮. 我国土壤地球化学及其在农业生产中的意义[J]. 地理科学, 1998, 18(1): 1-8.
GONG Zi-tong, HUANG Biao, OUYANG Tao. Pedogeochemistry of China and its significance in agriculture[J]. Scientia Geographica Sinica, 1998, 18(1): 1-8.

- [2] 王玉军,欧名豪.徐州农田土壤养分和重金属含量与分布研究[J].土壤学报,2017,54(6):1438-1450.
WANG Yu-jun, OU Ming-hao. Contents and distribution of soil nutrients and heavy metal elements in farmlands of Xuzhou[J]. Acta Pedologica Sinica, 2017, 54(6): 1438-1450.
- [3] 周建军,周桔,冯仁国.我国土壤重金属污染现状及治理战略[J].中国科学院院刊,2014,29(3):315-320.
ZHOU Jian-jun, ZHOU Ju, FENG Ren-guo. Status of China's heavy metal contamination in soil and its remediation strategy[J]. Chinese Academy of Sciences, 2014, 29(3): 315-320.
- [4] 冉景,王德建,王灿,等.便携式 X 射线荧光光谱法与原子吸收/原子荧光法测定土壤重金属的对比研究[J].光谱学与光谱分析,2014,34(11):3113-3118.
RAN Jing, WANG De-jian, WANG Can, et al. Comparison of soil heavy metals determined by AAS/AFS and portable X-ray fluorescence analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(11): 3113-3118.
- [5] 董天宇,王海江,John A Younger,等.便携式 X 射线荧光光谱仪实验室异位检测法的实用性研究[J].土壤,2017,49(4):853-857.
DONG Tian-yu, WANG Hai-jiang, John A Younger, et al. Practicality validation of portable X-ray fluorescence for ex-situ measuring soil heavy metals in laboratory[J]. Soils, 2017, 49(4): 853-857.
- [6] 王本伟,胡文友,黄标,等.便携式 X 射线荧光光谱(PXRF)测定法在农田土壤重金属分析中的应用[J].矿物岩石地球化学通报,2012,31(5):522-526.
WANG Ben-wei, HU Wen-you, HUANG Biao, et al. Application of portable X fluorescence spectrometry (PXRF) in analysis of heavy metals in farmland soil[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2012, 31(5): 522-526.
- [7] 李强,张学华.手持式 X 射线荧光光谱仪测定富钴结壳样品中锰铁钴镍铜锌[J].岩矿测试,2013,32(5):724-728.
LI Qiang, ZHANG Xue-hua. Determination of Mn, Fe, Co, Ni, Cu and Zn in cobalt-rich crusts by portable X-ray fluorescence spectrometer[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5): 724-728.
- [8] 蒋晓光,周蕾,褚宁,等.X 射线荧光光谱分析硫化铜矿及其精矿的进展[J].冶金分析,2017,37(7):23-30.
JIANG Xiao-guang, ZHOU Lei, CHU Ning, et al. Progress on X-ray fluorescence spectrometric analysis of copper sulfide ore and its concentrate[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(7): 23-30.
- [9] 刘燕德,万常斓,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):605-609.
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): 605-609.
- [10] 夏庆霖,成秋明,陆建培,等.便携式 X 射线荧光光谱技术在泥河铁矿岩心矿化蚀变信息识别中的应用[J].地球科学—中国地质大学学报,2011,36(2):337-340.
XIA Qing-lin, CHENG Qiu-ming, LU Jian-pei, et al. Application of portable XRF technology to identification of mineralization and alteration along drill in the nihe iron deposit[J]. Earth Science—Journal of China University of Geosciences, 2011, 36(2): 337-340.
- [11] 邝荣禧,胡文友,何跃,等.便携式 X 射线荧光光谱法(PXRF)在矿区农田土壤重金属快速检测中的应用研究[J].土壤,2015,47(3):589-595.
KUANG Rong-xi, HU Wen-you, HE Yue, et al. Application of portable X-ray fluorescence (PXRF) for rapid analysis of heavy metals in agricultural soils around mining area[J]. Soils, 2015, 47(3): 589-595.
- [12] 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.
YANG Gui-lan, SHANG Zhao-cong, LI Liang-jun, et al. Application of portable-XRF spectrometry for rapid determination of common heavy metals in soil[J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(8): 1586-1591.
- [13] 陆安祥,王纪华,潘立刚,等.便携式 X 射线荧光光谱测定土壤中 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.
- [14] 王立前,向峰.便携式 X 射线荧光光谱仪的实测比对与应用[J].环境科学导刊,2012,31(5):97-101.
WANG Li-qian, XIANG Feng. Testing, comparison and application of portable X-ray fluorescence spectrometer [J]. Environmental Science Survey, 2012, 31(5): 97-101.
- [15] 陈渊,张洁,庄园.便携式 X 射线荧光光谱仪快速测定土壤中多种金属元素[J].环境科学与管理,2013,38(3):121-123.
CHEN Yuan, ZHANG Jie, ZHUANG Yuan. Measurement of various metal elements in soil sample by portable X-ray fluorescence spectrometry [J]. Environmental Science and Management, 2013, 38(3): 121-123.

Influence of water content on the determination of elements in soil by portable X-ray fluorescence spectrometry

ZHAO Xia¹,ZHENG Jing-ming^{*1},SI Li-qing¹,SUN Hai-long²,WANG Jing²

(1. Beijing Forestry University, Beijing 100083, China;2. Shanghai Zeal Quest Equipments, Shanghai 200030, China)

Abstract: The portable X-ray fluorescence spectrometry (PXRF) is one of methods for the determination of elemental content in soil. However, the determination results can be affected by the water content in soil. Therefore, the empirical study about the influence of water content in soil should be conducted. The beneficial elements (K, Ca, Fe and Mn) and harmful elements (Cr, Ni, Zn, Pb and Cu) in soil samples with different water contents were analyzed using portable X-ray fluorescence spectrometer (PXRF). The influence of water content on determination results was discussed. The results were compared to those obtained by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES). It was found that PXRF had different sensitivities to different elements. For the elements with high content in soil sample such as K, Ca, Fe and Mn, the measured results of elemental content by PXRF decreased with the increase of water content in soil. Moreover, the water content showed significant influence on the measured results by PXRF. When the water content was not higher than 0, 0.20, 0.10 and 0.10 mL/g, there was no significant difference between the analysis results by PXRF and ICP-AES, respectively. For the elements with relatively low content in soil such as Cr, Ni, Zn, Pb and Cu, the analysis results of PXRF was slightly affected by the water content. The analysis results firstly decreased and then were almost changeless with increasing water content in soil. When the water content was not higher than 0.20, 0 and 0.10 mL/g, the analysis results of Cr, Zn and Pb had no significant difference between PXRF and ICP-AES, respectively. For Cu, all ICP-AES results were much higher than PXRF results. When the water content was in range of 0-0.10 mL/g, there was no significant difference for analysis results by PXRF. After that, the analysis results greatly decreased, but the influence of water content was not significant any more. The PXRF results of Ni were basically not affected by the water content. But they were much higher than the ICP-AES results when the water content was in range of 0-0.15 mL/g. Therefore, the water conditions in soil should be considered during the rapid determination of heavy metals in soil by PXRF in the field.

Key words: portable X-ray fluorescence spectrometry (PXRF); soil; water; metal content