

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^①

邝荣禧^{1,2}, 胡文友^{2*}, 何跃^{3,4}, 黄标², 祖艳群¹, 李元¹,
湛方栋¹, 邹小冷¹, 王豹⁵

(1 云南农业大学资源与环境学院, 昆明 650201; 2 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室(南京土壤研究所), 南京 210008; 3 环境保护部南京环境科学研究所, 南京 210042; 4 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室, 南京 210042; 5 云南农业大学国土资源科学技术工程研究中心, 昆明 650201)

摘要: 针对我国普遍存在的土壤重金属污染问题, 迫切需要开展土壤重金属的快速检测与评价方法研究。本文采用便携式 X 射线荧光光谱法(PXRF)和传统实验室方法对云南会泽铅锌矿区农田土壤 As、Pb、Cu 和 Zn 进行测定, 分析了 PXRF 法的应用效果。结果表明: PXRF 法测定的精密度与准确度满足我国农田土壤环境质量检测技术规范中规定的仪器检测要求; 土壤 As、Pb、Cu 和 Zn 的 PXRF 法测定值与传统实验室测定值具有良好的一致性, Pb、Cu 和 Zn 的决定性系数均大于 0.70; 基于 PXRF 法原位测定、PXRF 法异位测定和传统实验室测定结果的研究区土壤 As、Pb、Cu 和 Zn 具有相似的空间分布规律。可见, PXRF 法可用于矿区周边农田土壤 As、Pb、Cu 和 Zn 的快速检测、污染筛查与评价。

关键词: 便携式 X 射线荧光光谱法; 采矿区; 农田土壤; 重金属; 快速测定

中图分类号: X131

金属矿产资源的开发往往容易导致矿区周边农田土壤的重金属污染问题^[1-3], 对矿区周边农田土壤进行重金属污染状况调查时, 其含量的测定是重要的环节^[4]。当前, 土壤中重金属的传统实验室测定方法主要有以下几种: 原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光度法(AFS)和等离子发射光谱法(ICP)等^[5]。然而这些重金属的检测方法, 样品都需要经过王水消化或者混酸溶液的分解前处理过程, 具有过程复杂, 周期长, 费时费力, 测试分析费用高等缺点^[6-8]。因此, 寻找一种快速、稳定、可靠的土壤重金属检测方法, 对于矿区周边农田土壤重金属污染的快速评价与污染区筛查具有十分重要的意义。

便携式 X 射线荧光光谱法(portable X-ray fluorescence spectrometry method, PXRF)是一种快速有效的元素分析测试手段, 是国际标准化组织(ISO)的标准分析方法之一, 美国环境保护署(EPA)和职业安全与健康研究所(NIOSH)也将该方法作为其标准分

析方法^[9]。PXRF 法具有快速、可靠、便携、分析成本低等优点, 可以在不破坏土壤原有成分结构的基础上对土壤中包含重金属在内的 30 多种元素进行原位无损测定, 省去了传统测定方法的复杂前处理过程。目前, PXRF 法作为一种有效监测和研究土壤重金属污染的原位分析和评价方法, 已经被应用于地质、采矿和环境等部门^[10-16]。虽然国内外在 PXRF 法应用于土壤环境质量的快速诊断与评价方面做了大量研究工作, 但大多是基于 PXRF 法的实验室检测精度和效果研究, 对于野外原位实地检测和应用效果的研究相对较少。

本文应用 PXRF 法对云南会泽铅锌矿区周边农田土壤 As、Pb、Cu 和 Zn 进行快速检测, 结合原子吸收光谱法(AAS)与原子荧光光度计法(AFS)的测定结果, 分析了 PXRF 法的快速检测与评价效果。研究结果可为 PXRF 法用于土壤 As、Pb、Cu 和 Zn 等重金属污染的快速诊断与评价提供理论和参考依据。

基金项目: 国家自然科学基金项目(41101491)和国家自然科学基金云南联合基金项目(U1202236)资助。

* 通讯作者(wyhu@issas.ac.cn)

作者简介: 邝荣禧(1988—), 男, 江西赣州人, 硕士研究生, 主要从事土壤重金属污染修复方面的研究。E-mail: thkuang@163.com

1 材料与方 法

1.1 研究区概况

会泽县位于云南省东北部,地理位置 $103^{\circ}03' \sim 103^{\circ}55'E$, $25^{\circ}48' \sim 27^{\circ}04'N$, 平均海拔 2 120 m, 气候温和, 雨量充沛, 年均气温 $12.6^{\circ}C$, 年均降雨量 858.4 mm, 属温带山地半潮湿气候^[17]。其铅锌矿是川滇黔铅锌成矿区的大型富铅锌矿床的一个典型代表。作为我国有名的土法炼锌集散地,会泽的采矿历史最早可追溯到西汉时期^[18]。长期的没有任何环保措施的冶炼条件,导致矿区周边土壤中 As、Pb、Zn 等重金属高度积累^[19]。

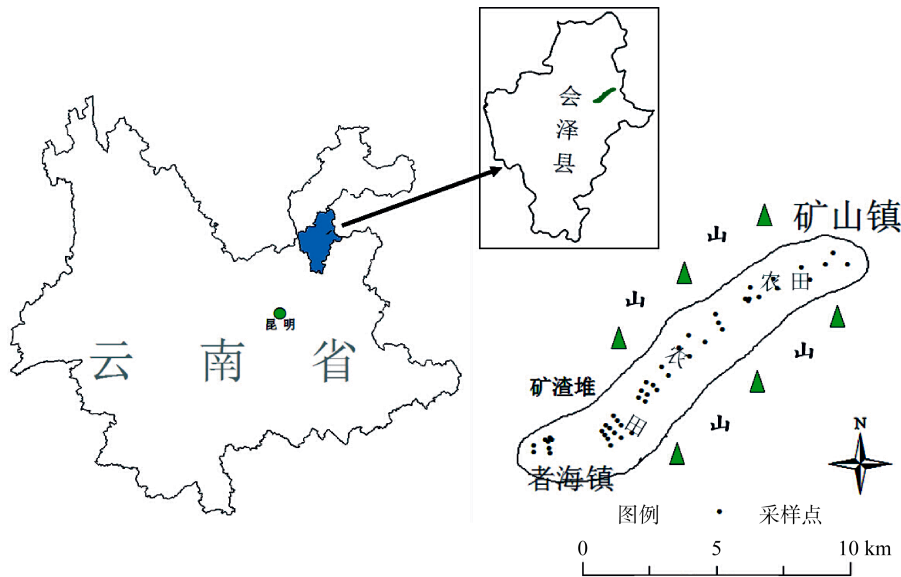


图 1 研究区位置及采样点分布示意图

Fig. 1 Location of study area and distribution of sampling sites

PXRF 法测定: 土壤成分分析标准物质的测定: 用 PXRF 法直接对土壤成分分析标准物质(GSS1 ~ GSS8)进行 As、Pb、Cu、Zn 含量的测定; 土壤样品的 PXRF 法原位测定: 在采样点现场将装有土壤样品的自封袋放在 X 射线发射口, 使用 PXRF 仪直接测定样品中 As、Pb、Cu、Zn 的含量; 土壤样品的 PXRF 法异位测定: 将风干研磨过 0.25 mm 筛后的土壤样品在实验室使用 PXRF 仪测定其 As、Pb、Cu、Zn 含量。在 PXRF 法测定前, 便携式 X 荧光光谱仪需统一用仪器配套的标准片进行校准, 每个样品做 3 个平行样测定, 时间均为 90 s/个, 测得数据通过 PXRF 法专用的软件以 Excel 表格的形式输出。

传统实验室分析: 对于土壤样品中的 Pb、Cu、Zn 3 种重金属, 在经 HCl-HF-HNO₃-HClO₄ 四酸消解后, 采用原子吸收光谱法(AAS)上机测定; 土壤中 As 在经过 1:1 王水消化后, 采用原子荧光光度法

1.2 土壤样品采集、处理与分析

供试土壤取自云南省曲靖市会泽县矿山镇到者海镇之间山谷中的农田($103^{\circ}36' \sim 103^{\circ}43' E$, $26^{\circ}33' \sim 26^{\circ}38' N$), 从山谷上坡的矿山镇向下坡的者海镇依次随机布点采样, 共计 42 个土壤采样点(图 1)。在每个采样点周围随机采集 5 个深度为 0 ~ 20 cm 的农田耕层土壤混合, 按四分法取 1.0 kg 为土壤样品, 采样过程中用 GPS 准确记录采样点位置, 便携式 X 射线荧光光谱法(PXRF)原位测定后, 所有土样带回实验室, 经室内自然风干, 剔除植物残体和石块, 研磨后过 0.25 mm 筛备用。

(AFS)测定。为了确保分析结果的可靠性和准确性, 每批样品、每个项目均有 3 个标准样、3 个平行的全程空白同步测定。

1.3 PXRF 法检测效果的评价方法

为了检验 PXRF 法检测结果的可靠性, 对 PXRF 方法的精密度和准确度进行分析, 验证仪器准确度、精密度。根据美国环境保护署的标准方法, 分别采用相对标准偏差和相对误差 2 个指标来评价仪器的准确度和精密度, 该方法符合评价指标应尽可能简化的原则^[20]。计算公式如下:

$$RSD = \frac{SD}{\bar{X}} \times 100 = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 / (N-1)}}{\bar{X}} \times 100 \quad (1)$$

式中: X_i 为 PXRF 法的测定值; \bar{X} 为 PXRF 法测定的总体样本平均值; N 为测定样本数量, SD 为分析样本的标准偏差, RSD 为分析样本的相对标准偏差。

$$RPD = \frac{C_s - C_k}{C_k} \times 100 \quad (2)$$

式中： C_k 标准物质的标准值， C_s 为标准物质的 PXRF 法测定值， RPD 为两种结果的相对误差，该值越趋向于 0，则拟合度约好。数据点越接近于 1:1 连线，则拟合度越高。为了获得 PXRF 法与传统实验室分析方法测定重金属含量的相关性，用 Sigmaplot 12.5 对数据进行了相关性分析，获得决定系数。一般认为，在相关性分析中，当决定系数大于 0.70 时即可认为显著性相关^[21-22]。

1.4 数据处理

土壤重金属含量的相关性作图采用 Sigmaplot 12.5 软件，研究区位置和采样点分布图采用 ArcGIS 9.3 软件作图，土壤重金属空间分布图在 ArcGIS 9.3 的地统计模块中采用克里格(Kriging)插值法进行作图，其他数据处理与统计分析在 Excel2003 中完成。

表 1 土壤标准物质中重金属标准值与 PXRF 法测定值比较

Table 1 Comparison of heavy metal concentrations certified in the certified reference material (GBW07405) and the values measured by PXRF

重金属	标准方法		PXRF 法		RPD (%)	RSD (%)
	平均值 (mg/kg)	标准差	平均值 (mg/kg)	标准差		
As	412	16	383	11	7.0	2.9
Pb	552	29	555	18	-0.5	3.2
Cu	144	6	137	10	4.9	7.3
Zn	490	25	445	14	9.2	3.2

2.2 土壤标准物质中重金属标准值与 PXRF 法测定值之间的相关性分析

为了验证 PXRF 法的测定结果，选取 8 个已知重金属浓度的土壤成分分析标准物质作为因变量，PXRF 法测定值作为自变量，作线性相关性方程(图 2)。相关性分析结果表明，土壤 As、Pb、Cu 和 Zn 含量的标准值与 PXRF 法测定值之间呈现极显著正相关关系($P < 0.001$, $n=8$)，决定系数(R^2)分别为 0.998、0.999、0.997 和 0.997，可见 PXRF 法测定值与标准物质标准值在统计上处于 99% 的置信水平^[24]。

2.3 土壤重金属 PXRF 法测定值与传统实验室测定值的相关性分析

通过比较分析土壤重金属的 PXRF 法测定值与传统实验室测定值之间的相关性(图 3)可以发现，土壤中 As、Pb、Cu 和 Zn 的传统实验室测定值与 PXRF 法原位、异位测定值均具有良好的相关性，其中，传统实验室测定与 PXRF 法原位测定的 As、Pb、Cu 和 Zn 含量的决定系数分别为 0.584 6、0.676 4、0.725 5 和 0.849 7，与 PXRF 法异位测定的 As、Pb、Cu 和 Zn 含量的决定系数分别为 0.524 2、0.727 2、0.818 9

2 结果与讨论

2.1 PXRF 法测定的精密度与准确度分析

通过分析土壤标准物质中重金属标准值与 PXRF 法测定值之间的差异，可以验证 PXRF 法的准确度、精密度及适用性^[23]。在用土壤成分分析标准物质(GBW07405)来检验 PXRF 法的准确度和精确度的测定结果中，PXRF 法测得的标准物质 As、Cu 和 Zn 平均值略低于标准值(表 1)；与之相反，Pb 测得的平均值略高于标准值。准确度(RPD)在 $-0.5\% \sim 9.2\%$ 范围内，精确度(RSD)在 $2.9\% \sim 7.3\%$ 范围内，As、Pb、Cu 和 Zn 的相对百分比差异和相对标准差都在 $\pm 20\%$ 以内，表明 PXRF 法在测定土壤 As、Pb、Cu 和 Zn 的过程中准确度和精确度良好^[14]，符合美国环境保护署和我国农田土壤环境质量检测技术规范中规定的仪器检测准确度和精密度要求^[24-25]。

和 0.863 1。PXRF 法原位测定结果跟 PXRF 法异位测定结果存在一定的差异，总体来看，PXRF 法异位测定，即研磨、风干后的土壤样品测定的结果与传统实验室测定结果相关性更好。在利用 PXRF 法测定土壤重金属的过程中，土壤粒径、含水量、土壤质地等因素均可能会对 PXRF 法的测定结果产生一定的影响^[13, 26]。因此，除了 As 可能因为土壤中 As 含量相对较低，PXRF 法测定的相应值较低，引起一定偏差，其决定系数低于 0.70 外，Pb、Cu 和 Zn 的传统实验室测定值与 PXRF 法测定值均具有显著的相关性。可见，PXRF 法可用于土壤 Pb、Cu 和 Zn 的快速检测与分析。

2.4 PXRF 法测定值与传统实验室测定值的空间分布比较

根据记录的采样点坐标位置，结合每个对应点土壤中 As、Pb、Cu 和 Zn 的 PXRF 法原位、异位测定值及传统实验室测定值，利用 ArcGIS 中的地统计分析功能，进行克里格空间插值分析^[27-29]，得到矿区周边农田土壤重金属含量的空间分布图(图 4)。从图 4 中可以看出，受矿渣堆及附近冶炼厂的影响，采样区西南侧靠近矿渣堆附近的农田土壤 As、Pb、Cu 和

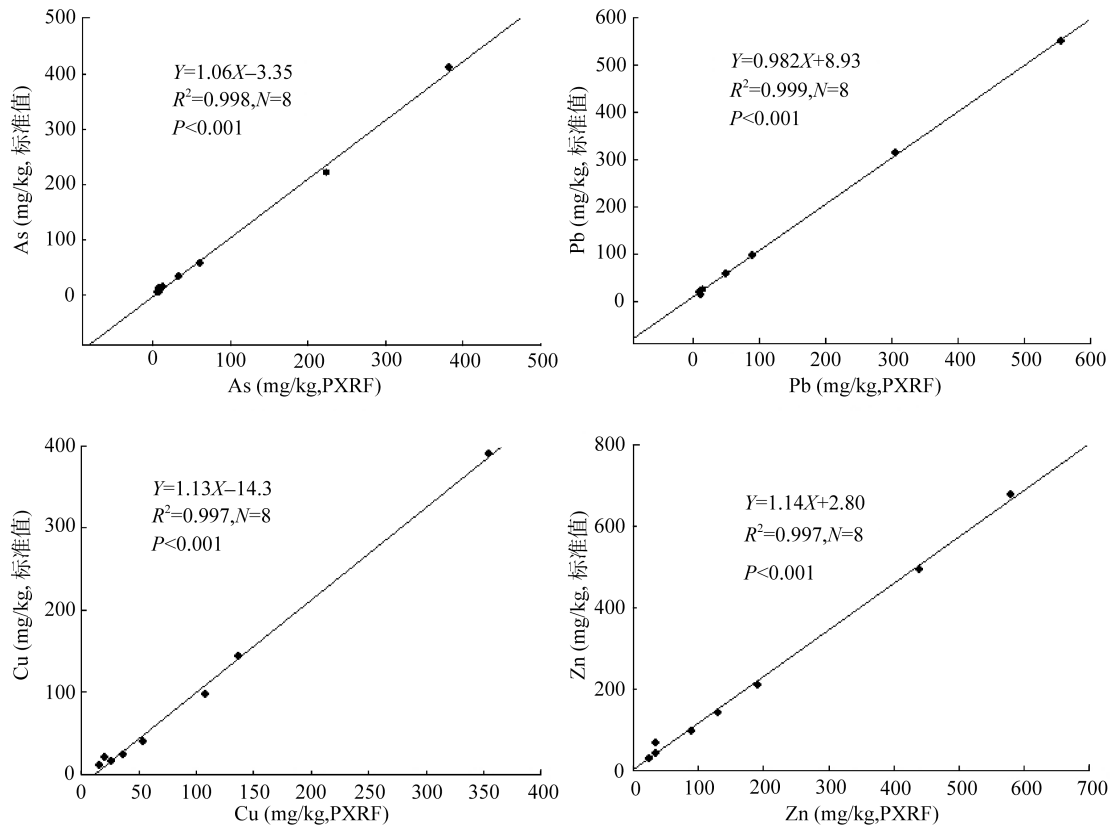


图 2 土壤标准物质中重金属的标准值与 PXRF 法测定值之间的相关性

Fig. 2 Correlations between heavy metal concentrations certified in the certified reference material and the values measured by PXRF

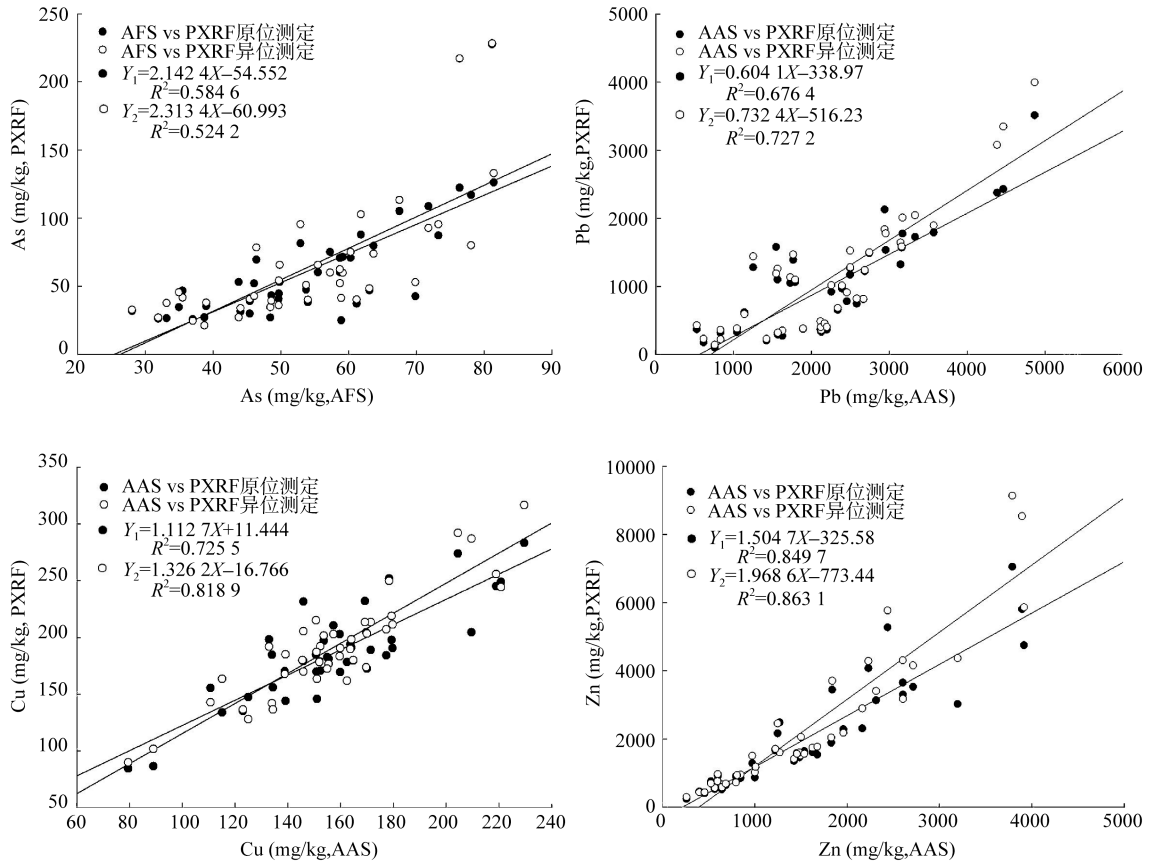


图 3 土壤重金属的 PXRF 法原位、异位测定值与传统实验室测定值之间相关性

Fig. 3 Correlations between concentrations of heavy metals measured by in situ PXRF, ex situ PXRF and laboratory analysis

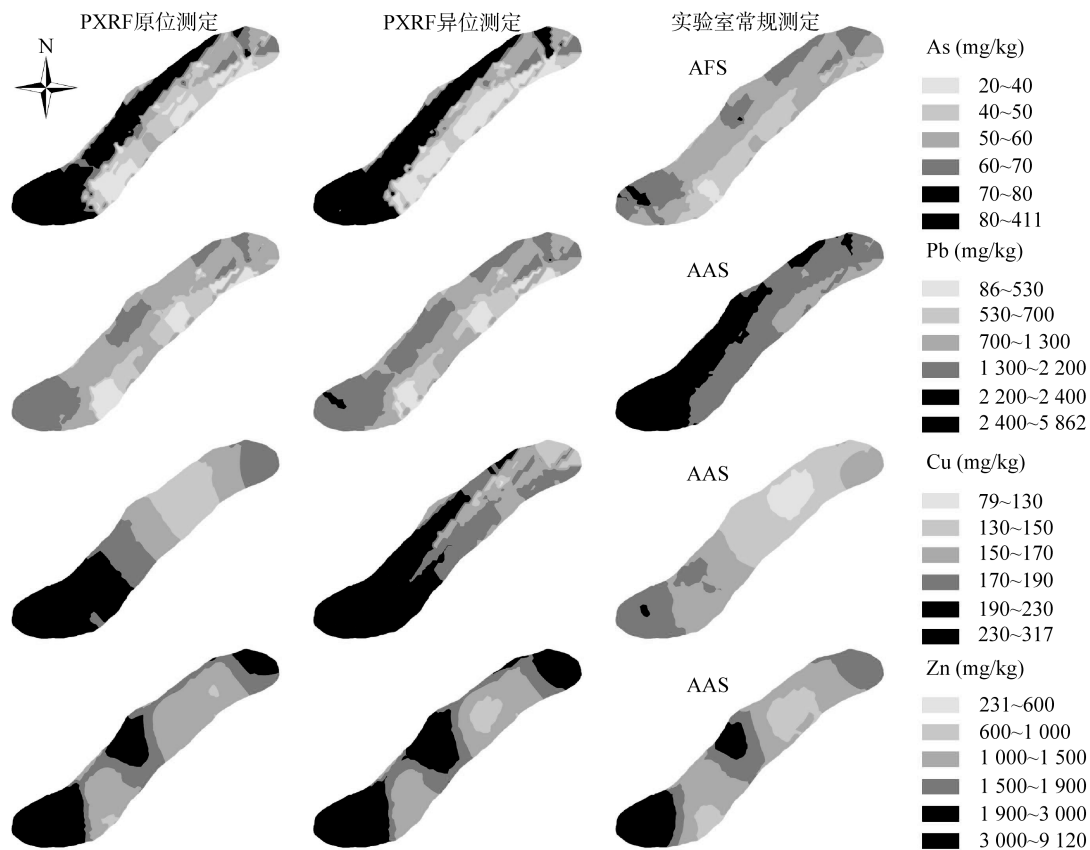


图 4 矿区周边土壤重金属 PXEF 法原位、异位测定值及传统实验室测定值的空间分布

Fig. 4 Spatial distributions of concentrations of As, Pb, Cu and Zn in soils measured by in situ PXRF, ex situ PXRF and laboratory analysis

Zn 含量明显高于其他区域，其中 As、Zn 尤为明显；而靠近矿山镇附近的农田土壤 As、Pb、Cu 和 Zn 的含量也明显高于周边农田。表明，采矿作业这种高强度的人为活动明显增加了周边农田土壤中重金属的积累。另有研究表明，矿山开采作业、尾矿的分化和雨水淋溶、污染大气降尘等因素均能对矿区周边农田土壤重金属积累起到一定的作用^[30-31]。研究区土壤中 As、Pb、Cu 和 Zn 的 PXEF 法原位、异位测定值与传统实验室测定值在空间上呈现了相似的分布规律，表明，PXRF 法可用于矿区周边农田土壤 As、Pb、Cu 和 Zn 含量的快速检测、污染区筛查与评价。

3 结论

便携式 X 射线荧光光谱法(PXRF)是一种有效的快速检测与评价矿区周边农田土壤 As、Pb、Cu 和 Zn 的定量分析方法，且 PXRF 法异位测定的结果更接近于传统实验室分析结果，表明土壤样品通过风干、研磨等简单样品处理可以明显提高 PXRF 法测定结果的准确性。结合传统实验室方法的验证和 GIS 空间分析手段，PXRF 法可用于区域土壤 As、Pb、Cu 和 Zn 的快速检测、污染区筛查与评价。

参考文献：

- [1] 宋雁辉, 钟正燕, 李红梅, 王宏宾. 云南个旧多金属矿区农田土壤-作物系统重金属污染现状——以乍甸镇为例[J]. 安全与环境学报, 2012, 12(1): 138-146
- [2] 徐友宁, 柯海玲, 赵阿宁, 刘瑞平, 张江华. 小秦岭某金矿区农田土壤重金属污染评价[J]. 土壤通报, 2007, 38(4): 732-736
- [3] 涂常青, 温欣荣, 张镜, 杨期和, 王开峰. 硫化铜矿区周边农田土壤重金属污染及其生态危害评价[J]. 土壤通报, 2013, 44(4): 987-992
- [4] 周启星, 宋玉芳. 污染土壤修复原理与方法[M]. 北京: 科学出版社, 2004: 175-178
- [5] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京: 中国农业出版社, 1999: 370-396
- [6] Burt R, Wilson MA, Mays MD. Major and trace elements of selected pedons in the USA[J]. Journal of Environmental Quality, 2003, 32(6): 2 109-2 121
- [7] 李海峰, 王庆仁, 朱永官. 土壤重金属测定两种前处理方法的比较[J]. 环境化学, 2006, 25(1): 108-109
- [8] 王本伟, 胡文友, 黄标, 陈效民. 便携式 X 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
- [9] U.S. EPA. Field portable x-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment, Method 6200. 1998

- [10] Palmer PT, Jacobs R, Baker PE. Use of field-portable XRF analyzers for rapid screening of toxic elements in FDA-regulated products[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2009, 57(7): 2 605–2 613
- [11] Peinado FM, Ruano SM, Gonzalez MGB. A rapid field procedure for screening trace elements in polluted soil using portable X-ray fluorescence (PXRF) [J]. *Geoderma*, 2010, 159(1/2): 76–82
- [12] 李玉璞, 于庆凯. X 射线荧光光谱分析法在土壤样品多元素分析中的应用[J]. *环境科学与管理*, 2010, 35(3): 99–102
- [13] 陆安祥, 王纪华, 潘立刚, 韩平, 韩莹. 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): 2 848–2 852
- [14] 韩平, 王纪华, 陆安祥, 马智宏, 潘立刚. 便携式 X 射线荧光光谱分析仪测定土壤中重金属[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(3): 826–829
- [15] 陈素兰, 胡冠九, 周春宏, 陈波, 章勇, 范迪富, 廖启林. X 射线荧光光谱法测定土壤及底泥中多种元素[J]. *环境监测管理与技术*, 2006, 18(4): 15–18
- [16] McLaren TI, Guppy CN, Tighe MK. A Rapid and nondestructive plant nutrient analysis using portable X-Ray fluorescence[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2012, 76(4): 1 446–1 453
- [17] 王宏镛, 文传浩, 谭晓勇, 王映雪, 段昌群. 云南会泽铅锌矿矿渣废弃地植被重建初探[J]. *云南环境科学*, 1998, 17(2): 43–46
- [18] 云南省曲靖地区志编纂委员会. 曲靖地区志(3)[M]. 云南: 云南人民出版社, 1995: 227
- [19] 杨元根, 刘丛强, 吴攀, 张国平. 贵州赫章土法炼锌导致的土壤重金属污染特征及微生物生态效应[J]. *地球化学*, 2003, 32(2): 131–138
- [20] Melquiades FL, Appoloni CR. Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2004, 262(2): 533–541
- [21] Bernick MB, Getty D, Prince G. Statistical evaluation of field-portable X-Ray-fluorescence soil preparation methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1995, 43(1/2): 111–116
- [22] Kalnicky DJ, Singhvi R. Field portable XRF analysis of environmental samples[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 83(1/2): 93–122
- [23] Hu WY, Huang B, Weindorf DC. Metals analysis of agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Bulletin of Environmental Contamination Toxicology*, 2014, 92(4): 420–426
- [24] U.S. EPA. XRF technologies for measuring trace elements in soil and sediment. Niton XLt 700 Series XRF Analyzer, Innovative technology verification report EPA/540/R-06/004 (2006). US EPA. 2006
- [25] 中华人民共和国农业部. 农田土壤环境质量监测技术规范(NY/T395-2000) [S]. 北京: 中华人民共和国农业部, 2000
- [26] 谭和平, 高杨, 吕昊, 张玉兰, 孙羽婕. 土壤重金属 X 射线荧光光谱非标样测试方法研究[J]. *生态环境学报*, 2012, 21(4): 760–763
- [27] 张超兰, 李忠义, 邓超冰. 铅锌矿区农田土壤重金属的统计分析及其空间分布研究[J]. *上海环境科学*, 2009, 28(6): 253–257
- [28] 李瑞平, 姜咏栋, 李光德, 周楠楠, 于冲, 候存东. 基于 GIS 的农田土壤重金属空间分布研究——以山东省泰安市为例[J]. *山东农业大学学报(自然科学版)*, 2012, 43(2): 232–238
- [29] 陈玉东, 王火焰, 周健民, 赵永存. 黑龙江省海伦市农田土壤重金属分布特征及污染评价[J]. *土壤*, 2012, 44(4): 613–620
- [30] 李忠义, 张超兰, 邓超冰, 顾明华, 李磊, 刘敏, 李勤峰. 铅锌矿区农田土壤重金属有效态空间分布及其影响因子分析[J]. *生态环境学报*, 2009, 18(5): 1 772–1 776
- [31] 刘灵飞, 龙健, 万洪富, 李娟. 贵州喀斯特山区锦冶炼厂对农业土壤污染特征的影响及风险评价[J]. *土壤*, 2013, 45(6): 1 036–1 047

Application of Portable X-ray Fluorescence (PXRF) for Rapid Analysis of Heavy Metals in Agricultural Soils Around Mining Area

KUANG Rong-xi^{1,2}, HU Wen-you^{2*}, HE Yue^{3,4}, HUANG Biao², ZU Yan-qun¹, LI Yuan¹,
ZHAN Fang-dong¹, ZOU Xiao-leng¹, WANG Bao⁵

(1 *College of Resources and Environment, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China*; 2 *Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China*; 3 *Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Environmental Protection, Nanjing 210042*; 4 *State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing 210042*; 5 *Science and Technology Engineering Research Center of Land and Resources, Yunnan Agricultural University, Kunming 650201, China*)

Abstract: In view of the increasing soil metal contamination in China, it is urgent to develop fast and accurate analytical method for heavy metal detection. In this paper, portable X-ray fluorescence (PXRF) was employed for determination of As, Pb, Cu and Zn concentrations in agricultural soils around a mining area in Huize, Yunnan Province. The results indicated that: 1) The accuracy and precision of PXRF were able to meet with the national procedural regulations regarding the environment quality monitoring of soil. 2) Concentrations of heavy metals in soils measured by PXRF were consistent with those measured by the conventional laboratory method and the coefficients of Pb, Cu, and Zn concentration measured by PXRF and laboratory analysis were generally above 0.70. 3) Spatial distribution patterns of As, Pb, Cu and Zn in soils in study area were similar based on the detection results by in situ PXRF, ex situ PXRF and conventional laboratory method. In general, PXRF is a valuable tool for rapid detection and identification of “hotspots” of As, Pb, Cu, and Zn pollution in agricultural soils around mining areas.

Key words: Portable X-ray Fluorescence (PXRF); Mining area; Agricultural soils; Heavy metals; Rapid detection