

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^①

董天宇¹, 王海江^{1*}, John A Yunger², 李亚莉³, 任少亭⁴

(1 新疆生产建设兵团绿洲生态农业重点实验室/石河子大学农学院, 新疆石河子 832000; 2 伊利诺伊州长州立大学生物系, 芝加哥 60466;

3 新疆农业科学院土壤肥料与农业节水研究所, 乌鲁木齐 830091; 4 中国农业大学资源与环境学院, 北京 100193)

摘要: 采用分步取样法验证便携式 X 射线荧光光谱仪的实验室异位检测法的实用性, 以 ICP-AES 法为基准, 对土壤重金属 Cr、Cu、As、Pb 的含量进行测定, 试验中选用 70% 土壤样品建立一元线性校准模型, 30% 土壤样品进行校准模型的验证。结果表明, 便携式 X 射线荧光光谱仪实验室异位检测法的检出限分别为 Cr 17.7 mg/kg, Cu 10.4 mg/kg, As 5.4 mg/kg, Pb 6.2 mg/kg, 均低于国家土壤环境质量一级标准。对国内外标准物质进行多次重复测定, RPD 在 -8.9% ~ 7.9%, 说明仪器在异位测定重金属含量时具有较好的精密性与准确度。分析 PXRF 法与传统方法测定建立的拟合方程, 其决定系数分别为 0.817 3、0.787 0、0.673 3 和 0.722 1, 表明 PXRF 室内异位法可用于土壤重金属 Cr、Cu、As、Pb 的快速测定; 二次采样建立的验证模型 R^2 分别为 0.912 4、0.897 9、0.772 3、0.872 9, 逐渐靠近理想模型, 充分验证 PXRF 异位法的实用性和校准曲线的准确性, 可适用于农田土壤 Cr、Cu、As、Pb 的快速测定、污染筛查, 为土壤重金属速效测定提供有力依据; 但仪器在异位测定 As 元素时准确性降低, 建议异位测定时需进行数据校准。

关键词: X 射线荧光光谱仪; 异位; 土壤重金属; 快速检测; 线性回归

中图分类号: O675.3 **文献标识码:** A

随着全球农业经济化的快速发展, 农田土壤重金属超标所引起的环境污染问题受到了人类广泛关注^[1]。在对农田土壤进行重金属污染状况调查、评价修复效果、风险评估等环节中, 最为基础、关键的步骤为重金属含量的精准测定^[2]。这就要求各种检测手段向更高灵敏度、更高选择性、更方便快捷的方向发展^[3]。现阶段土壤重金属的传统实验室测定方法主要有以下几种: 强酸消解土壤, 采用火焰原子吸收光谱(FAAS)、石墨炉原子吸收法(GF-AAS)、电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)或等离子质谱(ICP-MS)等方法进行测定^[4]。其大多数都是将污染土样带回实验室, 用大型仪器进行含量测定, 这些方法虽然检测准确度高、精确度好, 但是前处理步骤繁琐。例如电热板加热消解、微波消解法等, 需要花费大量的人力、物力和时间, 测试步骤多, 容易产生误差。并且大量的化学实验还会产生“二次污染”, 有毒气体的排放还会对空气和人体造成危害。激光诱导击穿光谱法虽然能实现快速、简便的分析, 但高功率、高稳定的激光光源和准确的定量分析方法有待提高^[5]。所以, 针对土壤重金

属含量精准测定寻找一种简便、快速, 同时具有高稳定性、高准确性的测定方法是非常有意义的。

X 射线荧光光谱法(portable X-ray fluorescence spectrometry method, XRF)是一种测定时间短、稳定性强、易操作、提供数据及时的元素分析测试方法, 具有原位和异位多元素同时测定等特点, 是国际标准组织(ISO)的标准分析方法之一^[6-7]。该方法利用样品对 X 射线的吸收随样品中的成分及其含量而变化, 进行定性或定量测定样品中的成分^[8], 目前已广泛地应用于岩石、塑料、合金、土壤等物质的重金属检测^[9]。Kodom 等^[10]针对库马西市工业区的土壤重金属污染状况, 采用便携式 X 射线荧光光谱法, 测定了该地区的土壤重金属含量。Kodom 等^[11]使用 X 射线荧光光谱仪分析研究加纳卡马西速宾河沿岸的土壤重金属污染。陆安祥等^[12]应用便携式 X 射线荧光光谱原位测定法对北京、黑龙江、江苏、云南和新疆 5 个省区的典型土壤中重金属元素进行测定, 验证了便携式 X 射线荧光光谱法具有较好的准确度和精密度。

国内外在便携式 X 射线荧光光谱法应用于土壤

基金项目: 国际科技合作项目(2015DFA11660)、兵团科技项目(2014AB002)和石河子大学校级项目(RCZX201522)资助。

* 通讯作者(whj-219@163.com)

作者简介: 董天宇(1990—), 男, 新疆石河子人, 硕士研究生, 主要从事土壤环境质量评价方面的研究。E-mail: 515447038@qq.com

环境质量调查与评价方面做了大量工作,但大多数是基于 PXRF 的野外原位实测法的研究效果,而对于 PXRF 的实验室异位检测法的实用性以及准确度研究少有报道。以电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)为基准,应用美国 Innov-X Delta 型便携式 X 射线荧光光谱仪对新疆土壤中主要重金属污染元素 Cr、Cu、As、Pb 进行实验室异位检测^[13],建立其测定值的线性回归校准模型,对 X 射线荧光光谱仪数据进行校正、模型验证,来探究该方法的实用性,旨在为 X 射线荧光光谱异位检测土壤中的重金属提供指导和依据。

1 材料与方法

1.1 测定仪器

美国 Innov-X Delta DPO4000 型便携式 X 射线荧光光谱重金属分析仪,激发源为高性能微型直板电子 X 射线管,X 光管靶材 Au,功率 4 W, SDD 探测器,探测器面积 30 mm²,激发电压为 10~50 KV,激发电流为 50 μ A,热电制冷。三光束 Soil 模式,测定时间为(Beam1, 30 s; Beam2, 60 s; Beam3, 90 s),可以测定 Na(11)~U(92) 之间的 31 种元素,可自动存贮检测数据和光谱图。外带实验室样品测试架、聚乙烯样品杯:直径 31 mm,高 40 mm,并带有固定麦拉膜的颈圈,麦拉膜为 X 射线分析专用薄膜,厚度 8 μ m。

1.2 样品采集与处理

供试土壤样品采自新疆石河子垦区莫索湾灌区 147 团基本棉田。共分 2 次进行土壤采样,第一次取样时间为 2015 年 10 月,取土样 35 个,按 1~35 进行编号;第二次取样时间为 2015 年 11 月,取土样 15 个,按 36~50 编号,采样土层为耕层(0~20 cm),共采集土壤样品 50 个。两次取样均采用完全随机法(避免边际效应),周边 1 km 没有污染源。在采样、样品保存过程中采用非金属容器,避免样品污染。样品带回实验室后经过自然风干,去除砂砾、石块等杂物,用木棒擗碎使之全部过 18 目尼龙筛,再进一步擗碎过 100 目尼龙筛,置于自封袋中保存待测。

1.3 测定方法

ICP-AES 法:土壤样品 1~35 号和 36~50 号 4 种重金属 Cr、Cu、As、Pb 的含量测定均采用硝酸-盐酸-氢氟酸-高氯酸联合消解后,利用 ICP-AES (电感耦合等离子体发射光谱仪)测定。确保分析结果的可靠性和准确性,全程按照国家标准执行,分析过程中加入国家标准土壤样品(GSS-21)进行质量控制,并设置 3 个重复与 3 个空白对照。

PXRF 实验室异位测定法:将处理好的第一次土

壤样品(1~35 号)和第二次土壤样品(36~50 号)用槌杵压实后封存在聚乙烯样品杯中,均由 X 射线专用麦拉膜封存完整,样品制备完成后,置于仪器检测台上进行测试。覆盖麦拉膜的一面对准仪器探头窗口,每个样品测定时间为 90 s,每个样品做 3 个平行样测定,测得数据通过 PXRF 法专用的 Innov-X Delta Advanced PC 软件以 Excel 表格的形式输出。测定前仪器需用自带的 316 合金片将仪器校准,使仪器处于最佳工作状态。

1.4 数据处理

光谱仪采用 Innov-X Delta Advanced PC 软件,其余的数据统计以及相关分析使用 Excel 2003 和 SPSS 13.0 软件。

2 结果与讨论

2.1 仪器检出限

检出限和样品的基体有关,不同的样品因其组分和含量不同,散射的背景强度也不同,检出限也不同。根据 IUPAC 分光化学分析分会 1976 年所采纳(Kaiser 1947)的检出限定义:把获得空白值标准偏差 3 倍所对应的含量规定为检出限^[14]。取清洁无污染的 27 号土壤样品,用便携式 X 射线荧光光谱仪重复测定 9 次,取其标准偏差的 3 倍计算出各重金属元素的检出限(表 1),分别为 Cr 17.7 mg/kg, Cu 10.4 mg/kg, As 5.4 mg/kg, Pb 6.2 mg/kg(表 1)。其中 Cr 的检出限最高,说明该仪器对该土壤中的 Cr 检测灵敏度较低。所有元素最低定性检出限均小于国家土壤环境质量标准一级土壤标准值和该区域元素背景值^[15-16],说明便携式 X 射线荧光光谱仪精密度较好,可用于此区域土壤 Cr、Cu、As、Pb 重金属污染的快速检测。

表 1 仪器检出限和土壤质量标准(mg/kg)

元素	检出限	土壤环境质量标准			新疆土壤背景值
		一级	二级	三级	
Cr	17.7	90	150	400	49.3
Cu	10.4	35	50	400	26.7
As	5.4	15	20	40	11.2
Pb	6.2	35	250	500	19.4

2.2 便携式 X 射线荧光光谱仪的准确度

选用 Innov-X Delta DPO4000 型便携式 X 射线荧光光谱分析仪 Beam3 模式(Soil)测定标准土样,国外标土为 NIST2710a 和 NIST2711a;国内标土为土壤成分分析标准物质 GBW07426 与 GBW07450,分别采自新疆北部土壤、新疆石河子垦区多年耕作的农田土壤,土壤类型为灰钙土。通过分析土壤成分分析标准物质中的重金属标准值与 PXRF 室内异位法测定

值之间的差异,来验证 PXRF 异位法的准确度。从表 2 结果可以看出,国外用于控制便携式 X 射线荧光光谱仪的标土质量浓度值大体高于中国标土元素的浓度值。针对 Cr、Cu、As、Pb 4 种重金属而言,PXRF 异位法的测定值与标准值相近,准确度 (RPD) 在 $-8.9\% \sim 7.9\%$ 范围内,相对百分比差异在 $\pm 10\%$ 以

表 2 PXRF 法测量标准样品结果

标准土样	参数	测试结果 (mg/kg)			
		Cr	Cu	As	Pb
NIST2710a	标准值	23.3	34.2	15.4	55.2
	测定值	25.1	32.4	16.5	50.3
	RPD (%)	7.7	-5.3	7.1	-8.9
NIST2711a	标准值	52.3	140.0	107.0	14.0
	测定值	47.7	142.3	113.6	15.1
	RPD (%)	-8.8	1.6	6.2	7.9
GBW07426	标准值	59.0	29.0	12.2	19.0
	测定值	60.2	30.8	11.8	17.8
	RPD (%)	2.0	6.2	-3.3	-6.3
GBW07450	标准值	55.0	24.0	9.7	17.0
	测定值	54.2	23.3	10.1	18.1
	RPD (%)	-1.5	-2.9	4.1	6.5

内,结果表明 PXRF 异位法在测定土壤 Cr、Cu、As、Pb 的过程中具有较好的准确度及实用性,能得到可靠的检测结果。Kilbride 等^[17]比较了便携式 X 射线荧光与 ICP-OES 测试土壤中重金属的结果,本文结果与之类似。

2.3 PXRF 室内异位法测定值的校准模型建立与验证

2.3.1 PXRF 室内异位法测定值的校准模型建立 为了减小 PXRF 异位法测定值与 ICP-AES 法测定值的偏差,即拟合 PXRF 异位法测定值的校准曲线,以传统 ICP 法为基准,将 1~35 号土壤样品分别用 PXRF 异位法和 ICP-AES 法测定,对比分析基于这两种方法下的 Cr、Cu、As、Pb 4 种重金属元素的含量,作线性相关性分析,建立 PXRF 法的校准模型(图 1)。分析表明两种检测方法在 4 种土壤重金属的测定结果中均存在较好的线性相关,拟合优度显著,决定系数 (R^2)分别为 0.817 3、0.787 0、0.673 3 和 0.722 1,相关性程度依次为 $\text{Cr} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{As}$,由此证明 PXRF 室内异位法可用于土壤重金属 Cr、Cu、As、Pb 的快速测定。

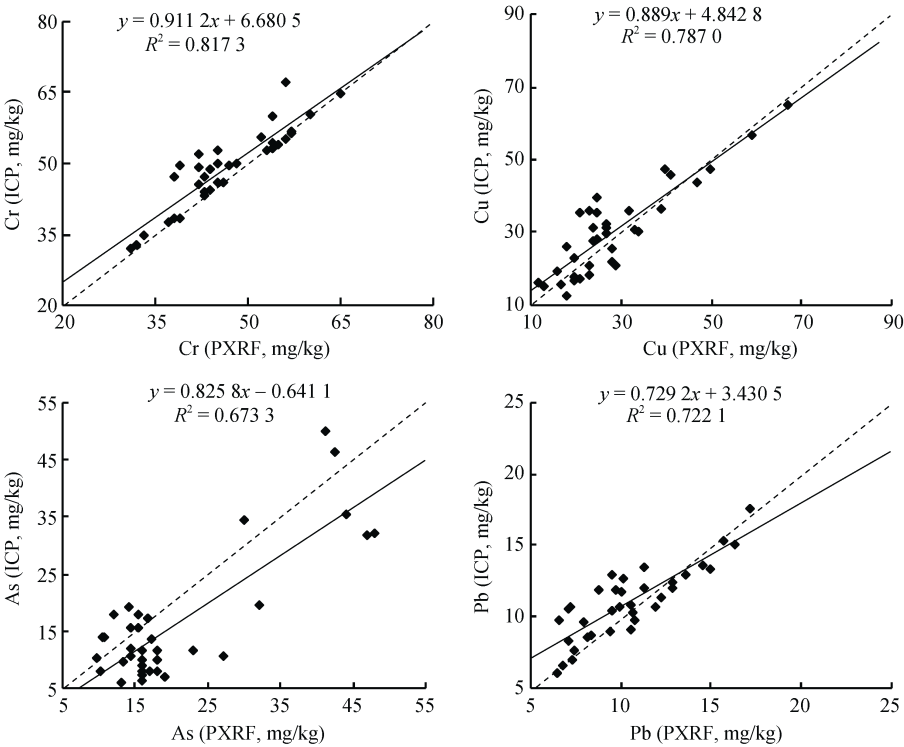


图 1 PXRF 法测定值校准模型

结合理想模型($y = x$),对比分析校准曲线的斜率,发现 Cr、Cu、Pb 3 种重金属元素的 PXRF 室内异位测定值大体低于 ICP-AES 测定值;从方程截距得知,当土壤重金属含量低于某一浓度时,PXRF 异位法可能检测不到。As 则相反。所以利用校准曲线

方程,PXRF 异位法检测值将可以逐渐靠近理想模型,减少与 ICP-AES 法之间的偏差。

2.3.2 PXRF 室内异位法测定值的校准模型验证 为了验证 PXRF 异位法校准曲线的使用效果,是否能缩小 PXRF 异位法与 ICP 法之间的偏差,经过二次采样,

选取 36~50 号 15 个土壤进行模型验证分析。用本研究的两种方法先分别对 15 个土壤样品进行 Cr、Cu、As、Pb 4 种重金属含量的测定,再将 PXRF 异位法所测得的数据用线性回归方程进行校准,用 ICP 法检测值和校准后的 PXRF 异位法检测值重新建立一元线性回归模型方程。

如图 2 所示,与理想模型相比,验证曲线逐渐靠近原点,斜率更加接近于 1,表明经过校准模型校准

后, PXRF 异位法与 ICP 法的检测值偏差减小,精度得到提高。验证模型的确定系数分别为 0.912 4、0.897 9、0.772 3、0.872 9,呈极显著的线性关系,拟合优度显著提高,进一步证明便携式 X 射线荧光光谱仪可用于土壤重金属 Cr、Cu、As、Pb 4 种重金属的含量检测。相比较而言,验证模型 As 元素的 R^2 最小,说明便携式 X 射线荧光光谱仪在快速测定 As 元素时,准确性略低于 Cr、Cu、Pb 3 种重金属元素。

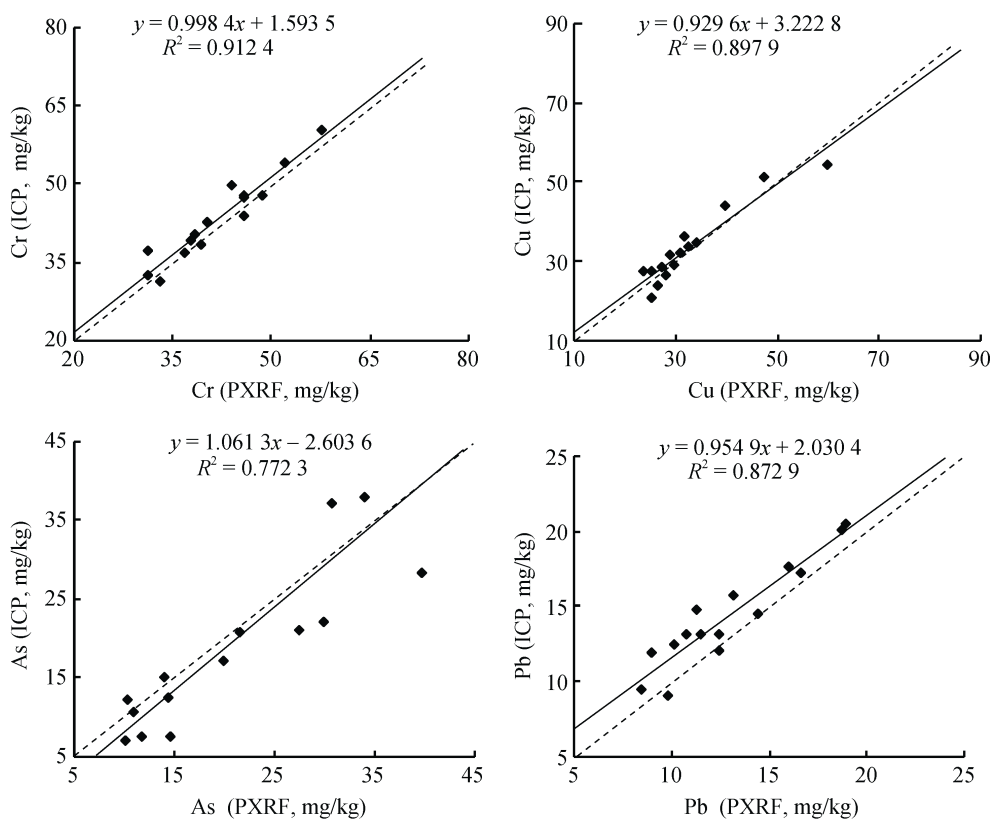


图 2 PXRF 法测定值校准模型的验证

3 结论

1) Innov-X Delta DPO4000 型便携式 X 射线荧光光谱重金属分析仪对 Cr、Cu、As、Pb 4 种重金属元素的最低检出限分别为:17.7、10.4、5.4、6.2 mg/kg,均低于国家土壤环境质量一级标准和该区土壤重金属元素背景值。

2) 通过建立校准模型分析发现,光谱法与 ICP 法具有很好的相关性,模型中 PXRF 异位法与 ICP-AES 法检测结果吻合度较高。因此,便携式光谱法可用于 Cr、Cu、As、Pb 重金属含量的快速测定。但 Cr、Cu、Pb 3 种重金属检测值的 PXRF 法略低于传统实验室法,而 As 相反。因此将 PXRF 室内异位法的检测值代入线性方程校正后,可以进一步提高便携

式异位光谱法的准确度和精确度。

3) 验证模型 R^2 分别为 0.912 4、0.897 9、0.772 3、0.872 9,斜率与截距得到优化,较接近理想模型,校准后的检测结果与传统实验室 ICP-AES 检测结果呈极显著正相关关系。通过二次采样的 36~50 号土壤样品组建的验证模型可以充分证明 PXRF 异位法的实用性和校准曲线的高准确性。但是为了取得更准确的检测结果,便携式 X 射线荧光光谱仪对 As 的检测结果需要进行模型校准。

参考文献:

- [1] Martinuzzi S, Rachel B M, McIntyre P B. Threats and opportunities for freshwater conservation under future land use change scenarios in the United States[J]. Global Change Biology, 2014, 20(1): 113-124

- [2] 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
- [3] Chakaborty S, Weindorf D C, Michaelson G J, et al. In-situ differentiation of acidic and non-acidic tundra via portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry[J]. Pedosphere, 2016, 26(4): 549–560
- [4] Zheng R, Zhao J L, Zhou X. Land use effects on the distribution and speciation of heavy metals and arsenic in coastal soils on Chongming Island in the Yangtze River Estuary[J]. Pedosphere, 2016, 26(1): 74–84
- [5] 侯冠宇, 王平, 佟存柱. 激光诱导击穿光谱技术及应用研究进展[J]. 中国光学, 2013(4): 490–500
- [6] 黄启厅, 周炼清, 史舟. FPXRF—偏最小二乘法定量分析土壤中的铅含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2009(5): 1434–1438
- [7] 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
- [8] Peinado F M, Ruano S M, González M G B, et al. A rapid field procedure for screening trace elements in polluted soil using portable X-ray fluorescence (PXRF)[J]. Geoderma, 2010, 159(1): 76–82
- [9] Pillay A E. Analysis of archaeological artefacts: PIXE, XRF or ICP-MS? [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2001, 247(3): 593–595
- [10] Kodom K, Preko K, Boamah D. X-ray fluorescence (XRF) analysis of soil heavy metal pollution from an industrial area in Kumasi, Ghana[J]. Soil and Sediment Contamination: An International Journal, 2012, 21(8): 1006–1021
- [11] Kodom K, Wiafe-Akenten J, Boamah D. Soil heavy metal pollution along Subin River in Kumasi, Ghana; using X-ray fluorescence (XRF) analysis[J]. Powder Diffraction, 2010, 24(2): 101–108
- [12] 陆安祥, 王纪华, 潘立刚. 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, 10: 2848–2852
- [13] 穆叶赛尔·吐地, 吉力力·阿布都外力, 姜逢清. 天山北坡土壤重金属含量的分布特征及其来源解释[J]. 中国生态农业学报, 2013(7): 883–890
- [14] Gorce J P, Roff M. Immediate screening of lead exposure in the workplace using portable X-ray fluorescence[J]. Journal of Occupational and Environmental Hygiene, 2016, 13(2): 102–111
- [15] 国家环境保护局. 土壤环境质量标准(GB 15618–1995)[S]. 北京: 标准出版社, 1995
- [16] 章海波, 骆永明, 李远, 等. 中国土壤环境质量标准中重金属指标的筛选研究[J]. 土壤学报, 2014, 51(3): 429–438
- [17] Kilbride C, Poole J, Hutchings T R. A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses[J]. Environmental Pollution, 2006, 143(1): 16–23

Practicality Validation of Portable X-ray Fluorescence for Ex-situ Measuring Soil Heavy Metals in Laboratory

DONG Tianyu¹, WANG Haijiang^{1*}, John A Yunger², LI Yali³, REN Shaoting⁴

(1 The Key Laboratory of Oasis Eco-agriculture, Xinjiang Production and Construction Group/College of Agronomy of Shihezi University, Shihezi, Xinjiang 832000, China; 2 Biology Department, Governors State University, Chicago 60466, USA; 3 Research Institute of Soil, Fertilizer and Agricultural Water Conservation, Xinjiang Academy of Agricultural Sciences, Urumqi 830091, China; 4 College of Resources and Environmental Sciences China Agricultural University, Beijing 100193, China)

Abstract: The feasibility of the portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometer in ex-situ measuring soil heavy metals in the laboratory was determined by comparison of the traditional ICP-AES method. 70% of soil samples were used to establish the linear calibration models of soil Cr, Cu, As and Pb concentrations and the remaining 30% of soil samples were used to validate the established calibration models. The results showed that the detection limits of PXRF were 17.7 mg/kg for Cr, 10.4 mg/kg for Cu, 5.4 mg/kg for As, and 6.2 mg/kg for Pb, respectively, all are below the national 1st standards for soil environmental quality. The reference materials from China and abroad were measured iteratively, and the residual predictive deviation ranged from –8.9% to 7.9%, which indicated PXRF has better precision and accuracy in measuring soil heavy metal content. The R^2 of the fitted curves between PXRF and ICP methods were 0.817 3, 0.787 0, 0.673 3 and 0.722 1, respectively, all reached the significant level, which suggested PXRF can ex-situ rapidly measure soil Cr, Cu, As and Pb contents in laboratory. The R^2 values of calibration models established by resampling were 0.912 4 for Cr, 0.897 9 for Cu, 0.772 3 for As, and 0.872 9 for Pb, respectively, which were gradually close to the ideal models and fully validated the feasibility of PXRF and the accuracy of the calibration curves. In general, PXRF can ex-situ rapidly determining soil Cr, Cu, As and Pb as well as contamination screening. However, a calibration curve must be established when using PXRF in measuring soil As in the laboratory because of the lower of measure accuracy.

Key words: X-ray fluorescence spectrometer; Ex-situ; Soil heavy metal; Rapid determination; Linear regression