

便携式 X 射线荧光光谱法(PXRF)在肥料重金属快速检测中的应用^①

万梦雪^{1,2}, 胡文友^{1*}, 黄 标¹, 董騷睿³

(1 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; 2 中国科学院大学, 北京 100049; 3 南京市环境保护科学研究院, 南京 210013)

摘 要: 为了探讨一种简单快捷的肥料重金属含量测定方法, 本文采用便携式 X 射线荧光光谱仪(PXRF)测定了我国典型设施农业生产区肥料中 As、Pb、Cu、Zn 和 Cr 的含量, 并与常规实验室方法的测定值进行比较, 以验证 PXRF 法测定结果的准确性。结果表明: PXRF 对土壤标准物质中 As、Pb、Cu、Zn 的测定值与标准值之间的相对标准偏差和相对误差均小于 10%, 表明该仪器测定 As、Pb、Cu、Zn 的精密度和准确度较好; 肥料中重金属 PXRF 法测定的检出限均低于相应的国家或行业标准。当含量超过检出限时, 有机肥和无机肥中 As、Pb、Cu、Zn 和 Cr 常规实验室方法测定值与 PXRF 法测定值间均达到了极显著相关, R^2 在 0.70 ~ 0.99; PXRF 法的检测成本仅为常规仪器的 10% ~ 20%, 节省了前处理的时间和费用。因此, PXRF 法可用于肥料中重金属含量的快速检测与评价。

关键词: 便携式 X 射线荧光光谱仪; 肥料; 重金属; 精密度和准确度; 检测限; 快速测定

中图分类号: S19 文献标识码: A

随着我国城市化、工业化以及农业现代化对环境影响的加剧, 多种污染物不断在土壤中富集, 引起土壤质量恶化, 导致土壤生产力下降、农产品污染问题日益严重。土壤污染物质主要包括重金属、化学农药及其他人造化学品、放射性物质、病原菌等, 其中重金属污染尤为严重^[1]。土壤中重金属的来源除母质外, 主要来源于污水灌溉^[2]、污泥农用、固体废弃物、大气沉降^[3-4]、肥料和农药施用等, 而肥料施用是农田土壤重金属的主要来源之一。肥料的大量施用, 尤其是重金属含量较高的肥料的长期施用, 可导致重金属在土壤中不断积累, 再通过农作物吸收进入食物链, 对人体健康产生危害, 影响农业安全生产和农产品安全^[5-8]。因此快速检测和评价肥料中重金属的含量状况, 对指导肥料的合理施用, 促进化肥减量增效, 防治农田土壤重金属污染和保障农产品安全生产具有重要的现实和指导意义。

肥料中重金属含量测定传统方法需经过酸式消解或微波消解等过程, 尤其以硝酸、盐酸和高氯酸消解最为普遍, 然后采用电感耦合等离子体质谱法

(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、原子吸收分光光度法(AAS)和原子荧光光谱法(AFS)^[9-11]等进行测定。这些方法前处理复杂、步骤繁琐、耗时长、分析成本高, 而且存在二次污染, 对测试人员的身体健康也存在潜在危害。随着 X 荧光技术的发展以及仪器的小型化, 便携式 X 射线荧光光谱仪(portable X-ray fluorescence spectrometry, PXRF)可以快速测定土壤等环境样品中的重金属含量。该方法操作简单无需进行复杂的前处理, 对于固体、粉末、液体都可直接进行测定, 分析速度快、干扰小、检出范围宽, 已被广泛应用于地矿和环境等部门^[12-17], 但 PXRF 法在肥料重金属快速检测与评价中的应用还较少。若该方法元素的检测限低于相应的国家或行业标准, 且检测精度满足规定的要求, 则在肥料重金属含量的检测中具有较好的适用性和优势。

本研究采集了我国典型设施蔬菜基地的各种肥料样品, 用常规实验室方法和 PXRF 法测定了土壤标准物质和肥料中 As、Pb、Cu、Zn 和 Cr 的含量, 讨论了 PXRF 法的精密度和准确度, 分析了不同元素的

基金项目: 中国科学院南京土壤研究所“一三五”计划和领域前沿重点项目(ISSAASIP1629)、国家科技支撑计划项目(2015BAD05B04)和江苏省科技厅重大科技示范项目(BE2016812)资助。

* 通讯作者(wyhu@issas.ac.cn)

作者简介: 万梦雪(1992—), 女, 湖北襄阳人, 博士研究生, 主要从事土壤地球化学研究。E-mail: mxwan@issas.ac.cn

检测限,比较了两种方法的分析成本。研究结果可为 PXRF 法用于肥料中 As、Pb、Cu、Zn 和 Cr 的快速检测与评价提供参考。

1 材料与方法

1.1 PXRF 法的工作原理

当环境样品中元素的原子受到高能 X 射线照射时会发射出具有一定特征的 X 射线谱,特征谱线的波长与原子序数(Z)有关,谱线的强度与元素含量有关,因此通过测定谱线的波长,可知样品中所包含的元素,通过测定谱线的强度,可知样品中元素的含量,从而实现元素的定性和定量分析^[18-20]。

1.2 样品的采集与制备

本研究中的样品包括土壤成分分析标准物质和不同类型的肥料样品。由于没有肥料成分分析标准物质,故用土壤成分分析标准物质替代,本研究采用国土资源部地球物理地球化学勘测研究所制作的土壤成分分析标准物质 GSS-5 和 GSS-6。肥料样品主要采自不同设施农业生产区(江苏南京、江苏铜山和山东寿光)不同类型的肥料。这 3 个地区拥有大面积设施蔬菜生产基地,肥料的高量使用情况尤为普遍^[21-24]。采集的肥料为有机肥和无机肥两大类,其中有机肥样品 28 个,主要为鸡粪、猪粪、鸭粪、牛粪等畜禽粪便,无机肥样品 43 个,主要为复合肥、过磷酸钾、水溶肥料、硼肥、磷酸二铵等。将采集的有机肥样品在室内进行自然风干,磨碎,过 0.149 mm 筛,备用。无机肥样品直接磨碎,过 0.149 mm 筛,备用。

1.3 试验仪器与试剂

仪器:便携式 X 射线荧光光谱仪(PXRF)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)和原子荧光光度计(AFS-230E)。其中, PXRF 仪器由美国尼通公司生产,型号为 NITON XLt 960。该仪器主要由主机、探测器、X 射线管和 Delta PC 软件等软硬件组成。

主要试剂:As、Pb、Cu、Zn、Cr 标准储备溶液(1 000 mg/L);硝酸、盐酸、高氯酸和氢氟酸均为优级纯;实验室所用水均为去离子水。

1.4 试验方法与数据处理

PXRF 法测定:土壤成分分析标准物质的测定:直接用 PXRF 对土壤成分分析标准物质 GSS-5 和 GSS-6 进行 As、Pb、Cu、Zn 和 Cr 含量的测定,重复测定 7 次;肥料样品的测定:直接用 PXRF 对肥料样品进行 As、Pb、Cu、Zn 和 Cr 含量的测定,重复测定 3 次。PXRF 测定前,先将仪器进行系统自检,校正完毕后,将样品装入自封袋中,并放在 X

射线发射口,对其直接进行测试 2 min/次,读数,测得结果以 Excel 表格形式输出。

传统实验室分析:为了验证 PXRF 法的数据质量,同时还将肥料样品通过硝酸-高氯酸-氢氟酸-盐酸消化后,用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)对肥料中的 Pb、Cu、Zn、Cr 进行测定;将样品经过 1:1 王水消煮后,用原子荧光光度法(AFS)对肥料中的 As 进行测定。

方法比较:将 PXRF 法与 ICP-MS 及 AFS 法的测定结果进行比较,以检验 PXRF 法的测定精确度和准确度。

验证一种新方法是否可靠,主要看其稳定性指标(精密度)和准确性指标(准确度)^[25-26]。稳定性是指测量仪器的计量特性随时间不变的能力,准确性是指测量仪器的准确程度,即与真值的接近程度。因此,本文从精密度(相对标准偏差)和准确度(相对误差)两方面分析 PXRF 法的可靠性。计算公式为:

$$RSD = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2 / (n-1)}}{\bar{C}} \times 100 \quad (1)$$

式中:RSD 为相对标准偏差; C_i 为 PXRF 法的测定值; \bar{C} 为 PXRF 法测定的平均值; n 为测定样本数量。

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

式中:RE 为两种结果的相对误差,相对误差越趋近于 0,表明准确度越高; C_k 为标准物质的参考值; C_s 为标准物质的 PXRF 法测定值。

本文数据处理与分析在 Excel 2016 和 OriginPro 8.0 中完成。

2 结果与讨论

2.1 PXRF 法的可靠性

比较 PXRF 法测得的结果与参考值,可见 Cu、Zn 和 Cr 含量平均值均较参考值低,而 As、Pb 含量平均值在参考值上下波动。除 Cr 之外,其余元素准确度(用 RE 表征)在 $-1.9\% \sim 10.9\%$,精确度(用 RSD 表征)在 $1\% \sim 7\%$,均小于 10% ,表明该仪器测定 As、Pb、Cu、Zn 的精密度和准确度较好^[27-28],满足快速测定要求。而 Cr 测定结果的精密度和准确度相对较差,其原因有待进一步探讨。

2.2 PXRF 法的最低检测限

仪器检测限与样品基体关系密切,不同样品的组分和含量不同导致散射的背景强度不同,因此检测限也不同。比较 PXRF 法和常规实验室方法的测定值(表 2),

表 1 土壤标准物质的 PXRF 法测定结果及其相对标准偏差和相对误差
Table 1 Relative standard deviation and relative errors of soil standard materials detected by PXRF

标准物质	参数	重金属元素				
		As	Pb	Cu	Zn	Cr
GSS-5	测定值(mg/kg)	382.52	555.29	137.03	440.11	90.14
	参考值(mg/kg)	412	552	144	494	118
	RE (%)	7.2	-0.5	5	10.9	23.6
	RSD (%)	3	1	7	1	22
GSS-6	测定值(mg/kg)	224.26	306.41	354.83	89.34	67.59
	参考值(mg/kg)	220	314	390	97	75
	RE (%)	-1.9	2.4	9	7.9	9.8
	RSD (%)	2	2	3	2	19

表 2 PXRF 法和常规实验室方法测定有机肥和无机肥中重金属含量结果比较(mg/kg)
Table 2 Comparison between concentrations of heavy metals detected by PXRF and conventional laboratory analysis

肥料类型	特征值	As		Pb		Cu		Zn		Cr	
		AFS	PXRF	ICP-MS	PXRF	ICP-MS	PXRF	ICP-MS	PXRF	ICP-MS	PXRF
有机肥	样本数	28	16	28	25	28	27	28	27	28	12
	平均值	4.07	8.35	12.49	12.67	50.94	58.45	286.04	329.48	38.30	47.36
	最大值	18.3	23.81	34.6	33.8	160	176.36	678	774.36	108	80.79
	最小值	0.27	3.58	0.20	4.16	7.44	15.77	43.5	42.89	6.80	27.13
无机肥	样本数	43	29	42	13	43	16	43	28	43	11
	平均值	15.09	19.26	5.81	14.28	8.32	21.61	140.33	128.27	30.17	47.78
	最大值	260	211.67	51.2	52.13	26.5	29.28	1 609	1 420.16	245	314
	最小值	0.05	3.66	0.02	3.90	0.50	14.92	7.65	14.53	9.35	14.49

发现常规实验室方法测定的 As、Pb、Cu、Zn 和 Cr 含量的最小值均小于 PXRF 法测定的最小值,表明重金属含量太低, PXRF 法无法检测,其检测限高于常规实验室方法的检测范围。基于此,判定 PXRF 法检测有机肥中 As、Pb、Cu、Zn、Cr 含量的最低检测限分别为 3.58、4.16、15.77、42.89、22.13 mg/kg;无机肥中 As、Pb、Cu、Zn、Cr 含量的最低检测限分别为 3.66、3.90、14.92、14.53、14.49 mg/kg(表 3)。其中, As、Pb 含量的检测限较低,表明该仪器对肥料中 As、Pb 检测的灵敏度较高。所有元素最低检测限均小于相应的国家质量标准,表明该方法可用于肥料中重金属的快速检测,能快速判定肥料中重金属含量是否超标。其中有机肥中的 As、Pb、Cr 参照《有机肥料标准(NY525—2012)》^[29]进行评价;无机肥参照《肥料中砷镉铅铬汞生态指标(GB/T23349—2009)》^[30]进行评价;由于肥料中的 Cu 和 Zn 均无限量标准,因此参照《土壤环境质量标准(GB15618—1995)》^[31]中的一级标准进行评价。

2.3 PXRF 法与常规实验室方法测定结果的比较

通过比较 PXRF 法和常规实验室方法的测定结果发现(表 2),有机肥中 Cu 和 Zn 含量最大值与平均

值均超出《土壤环境质量标准(GB15618—1995)》^[31]中的一级标准,其中 Zn 含量最高。无机肥中 As、Pb、Zn 和 Cr 含量的最大值均大于相关标准,且 Zn 含量均值超过相应标准。肥料中 As、Pb 和 Cr 含量均出现超标现象。肥料中 As、Pb、Cu、Zn 和 Cr 含量最大值与最小值之间差异很大,说明不同肥料中重金属含量的变异性较大,因此,快速检测和查明不同肥料中重金属含量状况,及时选择重金属含量不超标肥料进行施用,防控肥料的长期大量施用导致的土壤重金属污染和累积,具有重要的现实指导意义。

表 3 PXRF 仪器检出限和相关参考标准
Table 3 Detection limits of PXRF and relative reference standards

重金属元素	检出限(mg/kg)		参考标准(mg/kg)		
	有机肥	无机肥	有机肥 ^[29]	无机肥 ^[30]	土壤(一级) ^[31]
As	3.58	3.66	≤15	≤50	≤15
Pb	4.16	3.90	≤50	≤200	≤35
Cr	22.13	14.49	≤150	≤500	≤90
Cu	15.77	14.92			≤35
Zn	42.89	14.53			≤100

2.4 PXRF 法与常规实验室方法测定值的相关性

为了验证 PXRF 法快速测定肥料重金属的可行

性,本文以肥料样品的常规实验室方法测定值为横坐标, PXRF 法测定值为纵坐标(图 1、图 2),用 OriginPro 8.0 绘制散点图,并计算出两者的线性相关方程及相关系数。从图 1 可知,有机肥中 As、Pb、Cu、Zn 和 Cr 的常规实验室方法测定值与 PXRF 法测定值之间呈极显著相关性,决定系数分别为 0.701、0.926、0.949 和 0.864,满足快速检测需求。从图 2 可知,无机肥测定中,除 Cu 和 Cr 含量较低,低于 PXRF 法检测限而出现数据紊乱只能进行定性分析外,As、Pb 和 Zn 的常规实验室方法测定值与 PXRF 法测定值之间均达到极显著相关,决定系数分别为 0.962、0.971、0.987,满足快速测定需求。

0.926、0.949 和 0.864,满足快速检测需求。从图 2 可知,无机肥测定中,除 Cu 和 Cr 含量较低,低于 PXRF 法检测限而出现数据紊乱只能进行定性分析外,As、Pb 和 Zn 的常规实验室方法测定值与 PXRF 法测定值之间均达到极显著相关,决定系数分别为 0.962、0.971、0.987,满足快速测定需求。

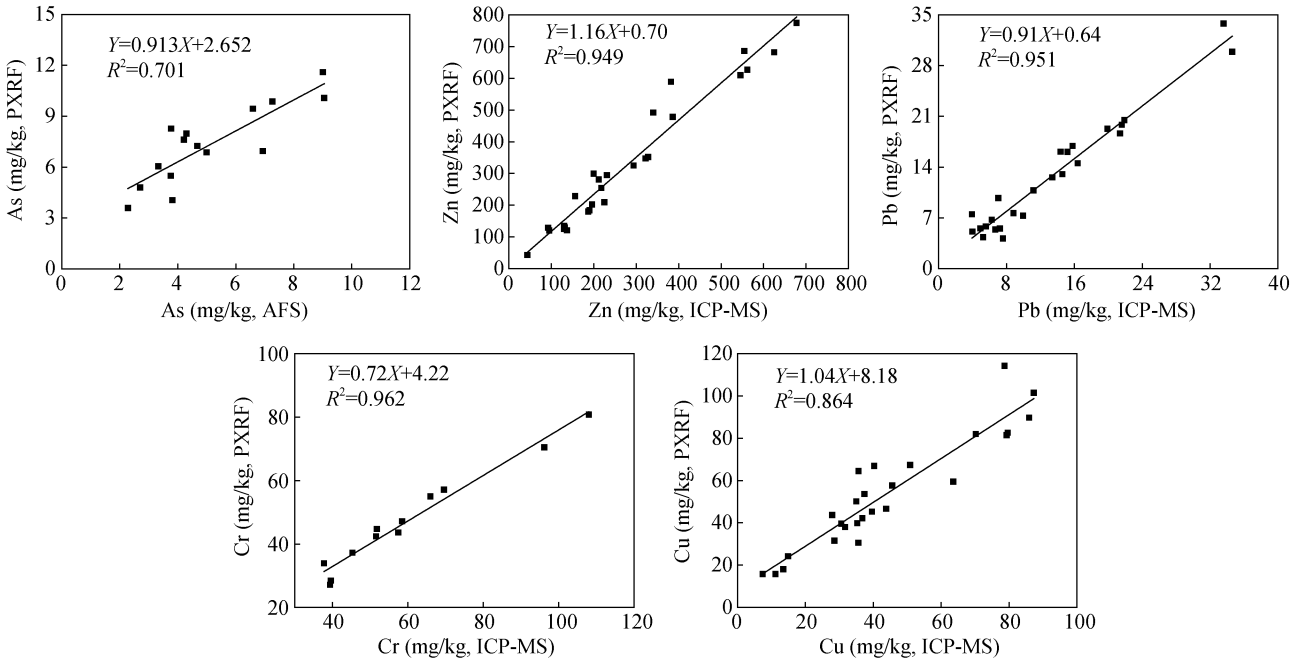


图 1 有机肥中重金属含量的 PXRF 法和常规实验室方法测定值之间的相关性

Fig. 1 Correlation between concentrations of heavy metals in organic fertilizers detected by PXRF and conventional laboratory analysis

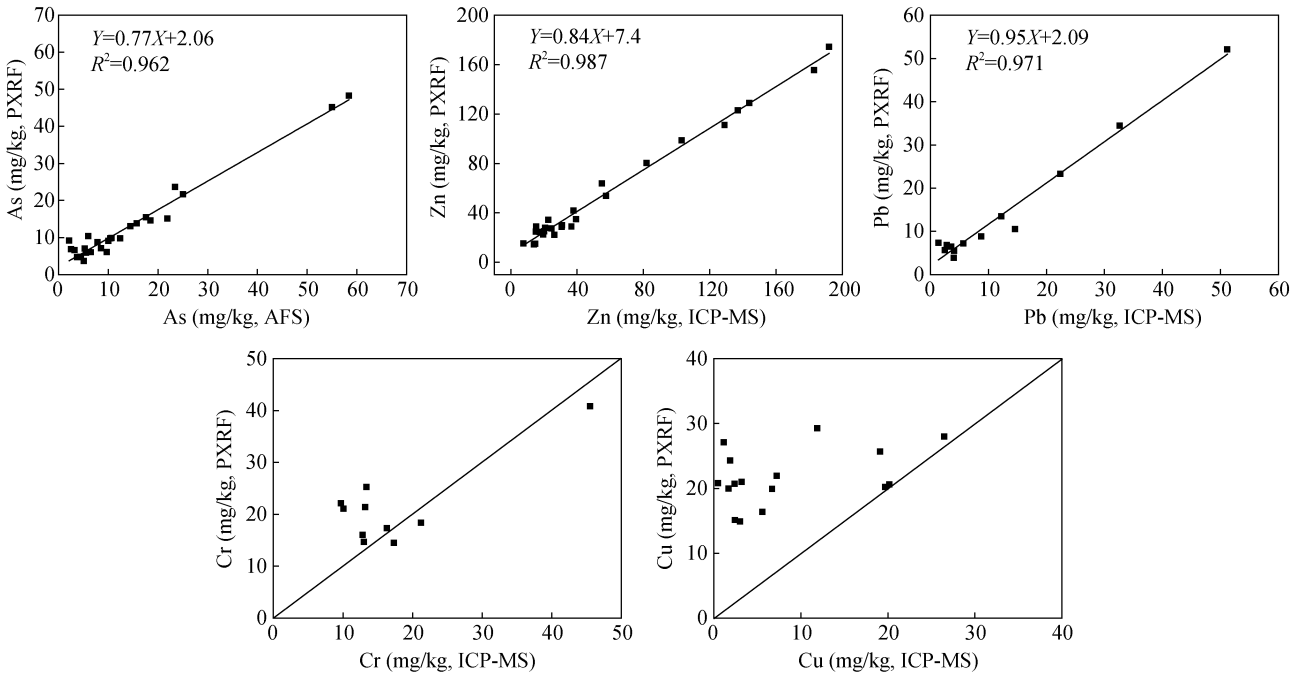


图 2 无机肥中重金属含量的 PXRF 法和常规实验室方法测定值之间的相关性

Fig. 2 Correlation between concentrations of heavy metals in inorganic fertilizers detected by PXRF and conventional laboratory analysis

表 4 常规实验室方法和 PXRF 法的分析成本和时间比较
Table 4 Comparison of cost and time between conventional laboratory analysis and PXRF

比较项目	常规实验室方法	PXRF 法
样品前处理		
研磨	需要	需要
消解	需要	不需要
耗时	24 h 以上	无
试剂使用	高氯酸、氢氟酸、盐酸、硝酸等强酸	无试剂
所需前处理设备	研钵、天平、电热板、微波消解仪、通风橱、纯水机	研钵
是否便于携带	否	是
是否能用于野外现场检测	否	是
是否需要实验室	是	否
仪器成本	50 万 ~ 150 万	20 万 ~ 30 万

将 PXRF 法测定的肥料重金属数据与常规实验室方法测定数据进行对比发现,两种方法测定的 As、Pb、Zn 含量之间显著相关,两种方法测定的有机肥中 Cu 和 Cr 含量显著相关,其线性方程斜率基本接近于 1 且接近于原点,说明 PXRF 法测定值与常规实验室方法测定值基本相符,满足快速检测需求。而无机肥中 Cu 含量低于 20 mg/kg, Cr 含量低于 40 mg/kg 时, PXRF 法结果具有较高的不确定性,只能对其进行定性和半定量分析。PXRF 法所测元素最低检测值均低于相关国家或行业标准,且标准值之上两种方法的相关性较好,表明该方法能有效地应用于肥料重金属含量快速检测,并及时判定其重金属含量是否超标,为土壤重金属污染的源头调查与防控提供技术手段。

2.5 PXRF 法与常规实验室方法的检测时间和成本

实验室仪器分析方法测定肥料中重金属含量,消解是最常用的前处理方法,其方法有酸式消解法、干式灰化法和溶剂提取法,混合酸消解是实验中最常见的前处理方法,如硝酸-高氯酸-氢氟酸-盐酸消化^[32-33],消解过程十分繁琐,耗时长,分析成本高,且需要测试人员具备较多的相关专业基础知识。而 PXRF 法测定肥料中重金属含量无需前处理且测试时间短,不存在二次污染,对测试人员无健康危害,且操作简单。常规实验室分析方法的仪器购买成本约 50 万 ~ 150 万,是 PXRF 法仪器成本的 3 倍 ~ 7 倍,而 PXRF 法除仪器购买成本之外基本无需其他试剂费和分析费,且满足 As、Pb、Cu、Zn 和 Cr 等多种重金属元素的同时测定,大大降低了检测时间和分析成本,省时省力的测试方法使得其测试结果更具有时效性。

3 结论

PXRF 法测定肥料中重金属含量无需前处理,且

测定时间短、成本低,是一种简便快捷、省时省力的重金属快速检测方法。该法测定的 As、Pb、Cu、Zn 和 Cr 结果与常规实验室方法测定结果之间具有较好的相关性,元素的检测限低于相应的国家或行业标准,且检测限之上测定精确,表明该方法对肥料中重金属含量的测定具有较好的适用性,能满足肥料中 As、Pb、Cu、Zn 和 Cr 等重金属含量的快速检测与评价要求,可作为肥料中重金属快速检测与污染筛查的技术手段。

参考文献:

- [1] 陈卫平, 杨阳, 谢天, 等. 中国农田土壤重金属污染防治挑战与对策[J]. 土壤学报, 2018, 55(2): 1-12
- [2] 韩晋仙, 马建华, 魏林衡. 污灌对潮土重金属含量及分布的影响——以开封市化肥河污灌区为例[J]. 土壤, 2006, 38(3): 292-297
- [3] 司徒高华, 王飞儿, 何云峰, 等. 燃煤电厂周边土壤中汞的分布和累积研究进展[J]. 土壤, 2016, 53(3): 419-428
- [4] 张乃明. 大气沉降对土壤重金属累积的影响[J]. 生态环境学报, 2001, 10(2): 91-93
- [5] 陈芳, 董元华, 安琼, 等. 长期肥料定位试验条件下土壤中重金属的含量变化[J]. 土壤, 2005, 37(3): 308-311
- [6] 李本银, 汪鹏, 吴晓晨, 等. 长期肥料试验对土壤和水稻微量元素及重金属含量的影响[J]. 土壤学报, 2009, 46(2): 281-288
- [7] 汪开英, 王福山, 周斌, 等. 畜禽粪肥对土壤和农产品重金属残留的影响[J]. 中国畜牧杂志, 2010, 46(16): 34-37
- [8] 王美, 李书田. 肥料重金属含量状况及施肥对土壤和作物重金属富集的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2014, 20(2): 466-480
- [9] Fifield F W, Haines P J. Environmental Analytical Chemistry[M]. London, UK: Blackie Academia & Professional, 1997
- [10] Weindorf D C, Bakr N, Zhu Y. Chapter one—advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications[J]. Advances in Agronomy, 2014, 128:1-45

- [11] 赵颖, 马强, 周桦, 等. 利用 ICP-MASS 研究有机培肥土壤重金属淋溶特征[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(11): 3200-3203
- [12] 王本伟, 胡文友, 黄标, 等. 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
- [13] 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
- [14] 王豹, 余建新, 黄标, 等. 便携式 X 射线荧光光谱仪快速监测重金属土壤环境质量[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6): 1735-1740
- [15] Hu W Y, Huang B, Weindorf D C, et al. Metals analysis of agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2014, 92: 420-426
- [16] 董天宇, 王海江, John AY, 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
- [17] 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
- [18] 梁钰. X 射线荧光光谱分析基础[M]. 北京: 科学出版社, 2007
- [19] 文宏明. X 射线荧光分析中的相关技术研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2010
- [20] U.S. EPA. Method 6200: Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment[Z]. <http://www.epa.gov/osw/hazard/testmethods/sw846/pdfs/6200.pdf>, 2007
- [21] 宋金茜, 朱权, 姜小三, 等. 基于 GIS 的农业土壤重金属风险评价研究——以南京市八卦洲为例[J]. 土壤学报, 2017, 54(1): 81-91
- [22] 杨岚钦, 黄标, 毛明翠, 等. 南京设施蔬菜生产系统的可持续性研究——基于经济和社会管理层面[J]. 土壤, 2014, 46(4): 737-741
- [23] 杨明. 铜山县蔬菜产业竞争优势分析及发展对策[D]. 南京: 南京农业大学, 2006
- [24] 叶茂新. 山东寿光蔬菜产业现状分析及可持续发展的策略研究[D]. 陕西杨凌: 西北农林科技大学, 2012
- [25] Melquiades F L, Appoloni C R. Application of XRF and field portable XRF for environmental analysis[J]. Journal of Radioanalytical & Nuclear Chemistry, 2004, 262: 533-541
- [26] 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
- [27] Bernick M B, Donna G, Prince G, et al. Statistical evaluation of field-portable X-ray fluorescence soil preparation methods[J]. Journal of Hazardous Materials, 1995, 43: 111-116
- [28] Kalnicky D J, Singhvi R. Field portable XRF analysis of environmental samples[J]. Journal of Hazardous Materials, 2001, 83: 93-122
- [29] 中华人民共和国农业部. 有机肥料标准: NY 525—2012[S]. 北京: 中国标准出版社, 2012
- [30] 中华人民共和国质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 肥料中砷、镉、铅、铬、汞生态指标: GB/T 23349—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009
- [31] 国家环境保护局. 土壤环境质量标准: GB 15618—1995[S]. 北京: 中国标准出版社, 1995
- [32] 刘高, 李铭, 凌小芳. 肥料生态指标调查及农作物中重金属含量超标可能性分析[J]. 化肥工业, 2016, 43(5): 13-16
- [33] 庄云, 武小净, 李德成, 等. 安徽省皖南烟区灌溉水体和肥料重金属含量研究[J]. 土壤, 2013, 45(1): 190-192

Application of Portable X-ray Fluorescence (PXRF) for Rapid Determination of Heavy Metals in Fertilizers

WAN Mengxue^{1,2}, HU Wenyu^{1*}, HUANG Biao¹, DONG Lurui³

(1 Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 210008, China; 2 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3 Nanjing Research Institute of Environmental Protection, Nanjing 210013, China)

Abstract: In order to explore a simple and rapid method for determination of heavy metals in fertilizers, the application of portable X-ray Fluorescence (PXRF) for determination of As, Pb, Cu, Zn and Cr in fertilizers from typical greenhouse vegetable production areas in China was evaluated. The concentrations of the selected heavy metals determined by PXRF and conventional laboratory analysis were compared to verify its feasibility. The results showed that: 1) The relative standard deviation and relative error between the PXRF measured values and the values of the standard materials were less than 10%, with the good precision and accuracy. 2) The determined limits of heavy metals in fertilizers using PXRF were lower than relative standard values. When the heavy metal contents were above the detection limits, the values of As, Pb, Cu, Zn and Cr in organic fertilizers and inorganic fertilizers detected by PXRF and laboratory analysis had significant correlations, with the R^2 between 0.70 and 0.99. 3) The cost of PXRF is only 10% – 20% of conventional laboratory analysis, with no pretreatment time and the cost of laboratory analysis. In general, PXRF is a valuable tool for rapid detection of heavy metals in fertilizers and identification of the fertilizers with the heavy metals exceeded the relative quality standards.

Key words: Portable X-ray fluorescence spectrometer; Fertilizers; Heavy metals; Precision and accuracy; Detection limit; Rapid determination