

单色激发高精度 XRF 技术在土壤汞检测中的应用^①

高志帆^{1,2}, 王晶晶², 毕德¹, 蒋奡松³, 罗休², 宋砨^{1,2*}

(1 江苏萤火虫环境科技有限公司, 南京 210046; 2 苏州佳谱科技有限公司, 江苏苏州 215004; 3 中国科学院南京土壤研究所, 南京 211135)

摘要: 本文采用风干、研磨、过筛、混匀和压实的制样方式, 利用单色激发高精度 X 射线荧光光谱(XRF)技术, 建立了土壤样品中痕量汞(Hg)的检测方法。选用 11 种土壤和沉积物有证标准物质绘制 Hg 元素校准曲线, 线性相关系数可达 0.997 6; 采用背景法和重复测定法测定土壤中 Hg, 其检出限可分别达到 0.05 mg/kg 和 0.2 mg/kg。参考 HJ780—2015 中规定的质控标准 $\Delta \text{lg} \omega$ 作为评估依据, 对 29 个不同土壤样品中 Hg 进行高精度 XRF 检测与实验室方法对比, 方法相关性可达 0.995, 其中 Hg 含量在 0.5 mg/kg 以上的样品准确度合格率大于 90%。相对于实验室测定方法, 单色激发高精度 XRF 技术在现场只需风干、研磨和过筛即可实现痕量 Hg 元素的快速精准检测, 是一种简单、快速、准确的现场检测方法。

关键词: 土壤; 汞; 单色聚焦; 基本参数法; 高精度 XRF

中图分类号: X171 文献标志码: A

Detecting Trace Mercury in Soil by Monochromatic Excitation High-precision XRF

GAO Zhifan^{1,2}, WANG Jingjing², BI De¹, JIANG Aosong³, LUO Xiu², SONG Wei^{1,2*}

(1 Jiangsu Firefly Environmental Technology Co., Ltd., Nanjing 210046, China; 2 Suzhou Jiapu Technology Co., Ltd., Suzhou, Jiangsu 215004, China; 3 Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China)

Abstract: In this study, a detection method for trace Hg in soil samples using a sample preparation process that included air drying, grinding, sieving, mixing, and compaction, combined with high-precision X-ray fluorescence (XRF) spectrometry using monochromatic excitation was established. Calibration curves for mercury were developed using 11 certified reference materials from soils and sediments, achieving a linear correlation coefficient of 0.997 6. The detection limits for Hg in soil were determined to be 0.05 mg/kg using the background method and 0.2 mg/kg using the repeated measurement method. Following the quality control standards outlined in HJ780—2015, a comparison between high-precision XRF measurements and laboratory methods was conducted on 29 different soil samples, yielding a correlation coefficient of 0.995. Notably, for samples exceeding 0.5 mg/kg of Hg content, the accuracy pass rate was over 90%. Compared to laboratory methods, the monochromatic excitation high-precision XRF technique allows for rapid and precise on-site detection of trace Hg with only air drying, grinding, and sieving required, making it a simple, fast, and accurate field testing method.

Key words: Soil; Mercury; Monochromatic; Fundamental parameter; High-precision XRF

汞(Hg)是自然界中一种常见的剧毒重金属, 人为来源的 Hg 大量排放进入农业生态系统, 已成为农田土壤和农产品中 Hg 污染的主要来源^[1]。土壤 Hg 含量过高不仅破坏作物根系结构, 还抑制作物生长, 从而影响产量和品质。此外, Hg 及其化合物具有极强的生物毒性^[2], 难以降解且易于富集, 生物体内的 Hg 会通过食物链进入人体, 对大脑、神经和肾脏系

统造成严重危害, 并可能引发慢性中毒。因此, 在重金属 Hg 等污染场地的污染状况调查、监测、评价和修复治理过程中, 准确、快速获取 Hg 浓度至关重要。目前, 我国在土壤 Hg 污染的现场快速监测能力明显不足。尽管“土十条”已正式发布数年, 但现有技术仍无法满足国家对土壤 Hg 污染防控和修复的要求, 成为国家土壤污染防治工作的一大瓶颈。

①基金项目: 国家重点研发计划项目(2022YFC3700804)资助。

* 通信作者(songwei@jp-scientific.com)

作者简介: 高志帆(1989—), 男, 河南南阳人, 博士, 工程师, 主要从事单色激发 XRF 光谱技术的研究与应用开发。E-mail: gao514692866@163.com

针对土壤中 Hg 的检测, 常用的方法有电感耦合等离子体质谱法^[3]、原子荧光法^[4-5]、冷原子吸收分光光度法^[6-7]、电感耦合等离子体发射光谱法^[8]、催化热解-冷原子吸收分光光度法^[9]及电化学分析法^[10]等, 这些实验室方法虽然灵敏度和精准度高, 但样品消解处理过程复杂、耗时费力, 无法实现 Hg 的现场快速检测。

近年来, 国内外在 X 射线荧光光谱(XRF)技术针对土壤重金属的现场快速检测应用中开展了大量的研究工作^[11-12], 主要集中于 Cd、Pb、As、Ti、Cr、Fe、Ni、Cu、Zn、Sn 等重金属含量的快速检测与应用^[13-14], 而对痕量 Hg 鲜少关注。朱梦杰^[15]利用单色激发 X 射线荧光光谱仪对 Hg 的检出限为 0.62 mg/kg, 对标准样品 GSS-18 及 GSS-20 测试的精密度分别为 30.4% 和 27.7%; 史绵红^[16]研究中单色激发 X 射线荧光光谱仪对 Hg 的检出限为 0.9 mg/kg, 对实际土壤样品(Hg 含量 2.37 mg/kg)测试精密度为 20%, 相对误差为 -40%。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》^[17]和 DB 61/T 1580—2022《土壤和沉积物 无机元素的测定能量色散 X 射线荧光光谱法》^[18]等国内 XRF 技术标准规定了除 Hg 以外的多种重金属元素的测定方法。美国标准 ASTM D8064—2016^[19]规定 Hg 的检测范围为 2 ~ 100 mg/kg。上述研究及标准均表明当前技术下的单色激发 X 射线荧光光谱仪性能无法满足农用地土壤污染风险管控标准(GB15618—2018)^[20]中 Hg 筛选值为 0.5 mg/kg 的准确检测需求。鉴于此, 本文拟选用适用于 Hg 元素激发的钼靶单色激发高精度 X 射线荧光光谱技术(HPXRF), 提出利用高斯函数与洛伦兹函数的叠加进行实际元素 X 射线荧光信号峰的

拟合, 并通过最小二乘法优化拟合方程, 以尽可能减小全谱拟合信号与实际谱图信号之间的差异, 从而降低谱线干扰效应。此外, 本文采用基本参数法对样品中所有元素进行增强吸收效应的校正, 针对土壤中痕量 Hg 的检出限、精密度和准确度等技术参数进行深入研究, 旨在为土壤 Hg 的现场快速检测提供参考。

1 材料与方法

1.1 仪器与样品

单色激发高精度 X 射线荧光重金属元素分析仪(EI300, 江苏萤火虫环境科技有限公司和苏州佳谱科技有限公司联合研制), 配有 LiF 双曲面聚焦晶体, 钼靶材的侧窗 X 射线管, 最高激发电压 50 kV, 最大工作电流 1 mA, Fast SDD 硅漂移探测器(分辨率 125 eV); 便携式土壤烘干和研磨装置; 双通道原子荧光光谱仪(BAF-2000, 北京宝德仪器有限公司); JOANLAB 混匀仪(群安实验仪器有限公司)。

标准样品: Hg 标准液体样品(GNM-SHG-002-2013)、钨标准液体样品(GSB 04-1760-2004)、24 种元素混合液体标准样品(GSB 04-1767-2004), 均来自国家有色金属及电子材料分析测试中心; 土壤标准样品 GSS-1(GBW07401)、GSS-4(GBW07404)、GSS-5(GBW07405)、GSS-7(GBW07407)、GSS-16(GBW07430)、GSS-17(GBW07446)、GSS-29(GBW07385)、NIST-2711a、NIST-2710a; 沉积物标准样品 GSD-7a (GBW 07307a)、GSD-8a(GBW07308a)、GSD-11(GBW07311)、GSD-12(GBW07312)、GSD-30(GBW07381)、GSD-31 (GBW07382)、GSD-32(GBW07383)、GSD-33 (GBW 07384)。土壤标准样品和沉积物标准样品中 Hg 含量见表 1。

表 1 标准物质中汞含量(mg/kg)
Table 1 Mercury contents in reference materials

标准物质	Hg 含量	标准物质	Hg 含量
GSS-1	0.032 ± 0.004	GSD-11	0.072 ± 0.009
GSS-4	0.59 ± 0.05	GSD-12	0.056 ± 0.006
GSS-5	0.294 ± 0.03	GSD-30	0.148 ± 11
GSS-7	0.061 ± 0.6	GSD-31	0.0862 ± 5.5
GSS-16	0.46 ± 0.05	GSD-32	0.266 ± 24
GSS-17	(0.007)	GSD-33	0.0631 ± 3.5
GSS-29	0.15 ± 0.02	NIST-2710a	9.88 ± 0.21
GSD-7a	1.68 ± 0.27	NIST-2711a	7.42 ± 0.18
GSD-8a	0.024 ± 0.005		

实际土壤样品为 TR-1、TR-2、TR-3、TR-4、TR-5、TR-6、TR-7、TR-8、TR-9 和 GZ-1, 样品由中国科

学院南京土壤研究所提供, 背景土壤样品为花园土 BJ-1。

1.2 样品制备与测试

按照 HJ/T166—2004《土壤环境监测技术规范》^[21]样品制备方法, 土壤样品经风干、研磨、过筛、混匀后取 1.5 g 样品置于土壤专用样品杯中, 放入压杆用力按压, 压实即可, 保证膜表面平整无褶皱。

因背景土壤中 Hg 含量通常不到 0.1 mg/kg, 低于仪器定量下限, 所以本文采用 GZ-1 Hg 污染样品与背景土壤样品 BJ-1 以不同比例混合配制梯度 Hg 含量样品。以总质量 5 g 作为基准, 以 0.1、0.2、0.25、0.3、0.35、0.55、0.6、0.7、0.8、0.9、1.21、1.5、2.1、2.7、3.0 g 的梯度称重 GZ-1 样品, 其余用 BJ-1 样品补充至 5 g, 则可实现 Hg 元素浓度梯度为 0.3~10 mg/kg 的样品(SW-1~SW-15), 然后每个配置好的样品用专门的混匀设备混匀。

进行样品测试时, 将样品杯置于单色激发高精度 X 射线荧光光谱仪的样品腔中, 关闭安全门, 选择仪器中土壤分析曲线进行测试, 测试时间为 300 s。

1.3 校准曲线建立

使用 11 个土壤和沉积物标准样品(GSS-1、GSS-4、GSS-5、GSS-7、GSS-17、GSD-7a、GSD-8a、GSD-11、GSD-12、NIST-2711a、NIST-2710a), 每个样品平行测试 2 次, 单次测试时间 300 s, 取平均值作为检测结果, 建立校准曲线, Hg 标准值与测定值线性关系如图 1 所示。绝对系数 $R^2=0.9976$, 曲线范围为 0.024~9.8 mg/kg。

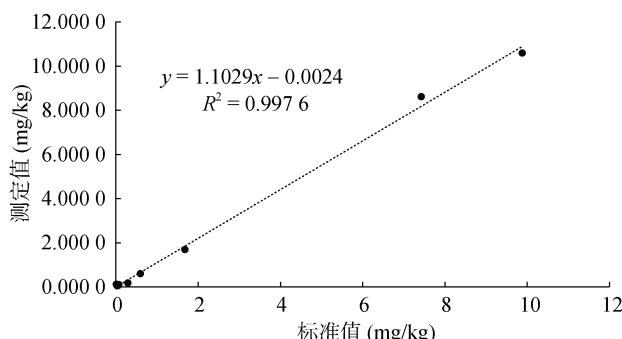


图 1 Hg 元素校准曲线
Fig.1 Mercury calibration curve

1.4 方法检出限

XRF 方法检出限确定的经典实验方法有谱峰背景法^[22]和重复测定法^[23]两种。谱峰背景法测试仪器检出限, 根据目标元素谱峰背景计数标准偏差计算, 公式为:

$$DL = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{R_b}{T_b}} \quad (1)$$

式中: DL 为仪器检出限, 以空白信号标准变差的 3 倍计算; S 为单位含量的计数率(cps); R_b 为背景计数率(cps); T_b 为背景的测量活时间(s)。

重复测定法计算公式为:

$$DL = t_{(n-1, 0.99)} \times SD \quad (2)$$

式中: SD 为 n 次测试结果的标准偏差; t 为自由度 n-1 置信度 99% 时 t 分布值(单侧), 当 n=11 时, $t=2.764$ 。

1.5 方法精密度和正确度

选取梯度 Hg 含量的土壤标准样品进行测试, 每个样品连续测试 7 次, 单次测试时间 300 s。其中, 精密度通过相对标准偏差考察, 正确度则通过 7 次测试平均值与标准值的相对误差及环境部门 HJ780—2015^[17]标准中规定的 $\Delta \lg \omega$ 准则进行评估。HJ780—2015^[17] 以 $\Delta \lg \omega$ (土壤标样认定值与测试结果常用对数差值的绝对值)作为评估依据, 计算公式如下:

$$\Delta \lg \omega = |\lg \omega_{\text{基准值}} - \lg \omega_{\text{测试值}}| \quad (3)$$

根据此质控标准, 含量大于 3 倍检出限且小于 1% 时, $\Delta \lg \omega \leq 0.10$ 即为合格; 含量在检出限 3 倍以内时, $\Delta \lg \omega \leq 0.12$ 即为合格。

本文参照该标样正确性是否合格的评估方法对 Hg 含量的正确性测试结果进行评估。测定值与有证标准物质的相对误差要求见表 2。

表 2 国家有证标准物质正确度要求

Table 2 Correctness requirements for national certified reference materials

含量范围	准确度 $\Delta \lg \omega$
检出限 3 倍以内	≤ 0.12
检出限 3 倍以上	≤ 0.10
1%~5%	≤ 0.07
>5%	≤ 0.05

由于实际 Hg 污染的土壤样品往往存在不均匀性, 所以针对实际 Hg 污染样的准确性测试需先对样品的 Hg 元素分布的均匀性进行测试, 确保样品均匀达标后采用标准 HJ680—2013《土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法》^[5]方法进行 Hg 元素含量的检测。

2 结果与讨论

2.1 影响因子校正

XRF 的定量分析是通过将测得的特征 X 射线荧光强度转换为浓度实现的^[24], 在转换过程中受到谱线重叠干扰和基体效应等因素影响。

谱线重叠干扰是指在光谱分析中, 不同元素或同种元素不同能级跃迁所产生的谱线能量非常接近时发生重叠而导致结果出现偏差的现象。例如 Hg 的分析谱线为 La_1 和 $\text{L}\beta_1$, 能量分别为 9.99 keV 和 11.82 keV, 会受到 $\text{As}-\text{K}\beta_1-11.73$ keV、 $\text{Ge}-\text{Ka}_1-9.88$ keV、 $\text{Br}-\text{Ka}_1-11.91$ keV、 $\text{W}-\text{L}\beta_2-9.95$ keV、 $\text{Zn}-\text{K}\beta_1-9.57$ keV、 $\text{Pb}-\text{La}_1-10.55$ keV 等的谱线干扰, 还会受到土壤中含量较高的 Fe、Ca 叠加峰

(10.09 keV) 的干扰(图 2)。当样品中 Zn、As、Pb 等元素含量达到 g/kg 量级时, 即使软件校正也会明显抬高 Hg 元素的检出下限至 mg/kg 量级。

由图 3 可知, 修正前线性绝对系数 R^2 为 0.9894, 修正后 R^2 为 0.9983; 图 3 右下角为横坐标范围为 0~0.6 mg/kg 区域的放大图, 经干扰元素 Zn、As、Pb 对 Hg 元素含量修正后, Hg 元素含量标准值与 XRF 测定值线性相关性有明显改善。

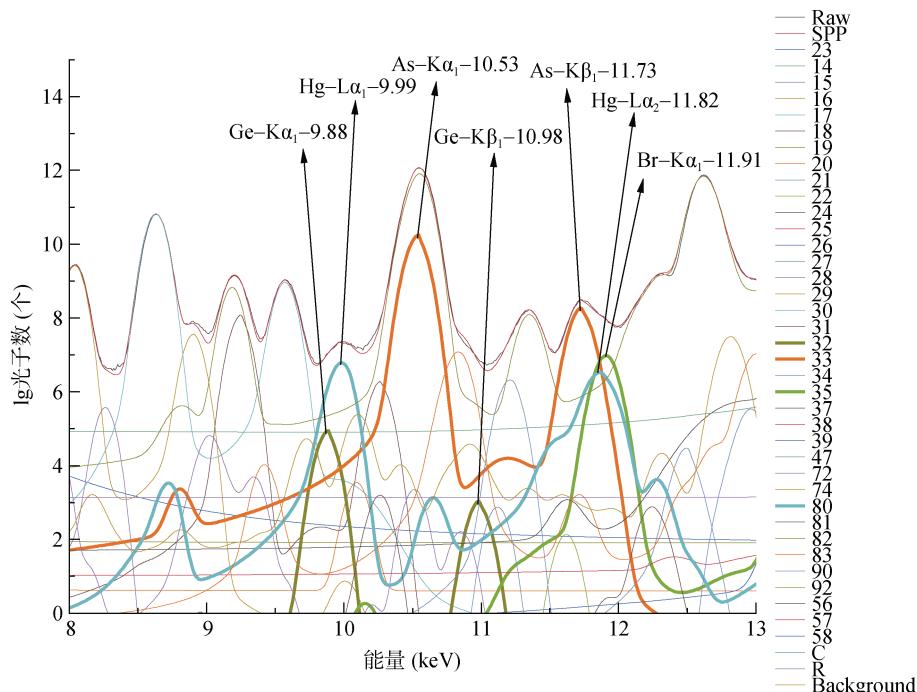


图 2 土壤标准样品 NIST-2711a 中 Hg 元素和重叠干扰元素及特征峰位置
Fig. 2 Locations of Hg elements, overlapping interfering elements and characteristic peaks in NIST-2711a

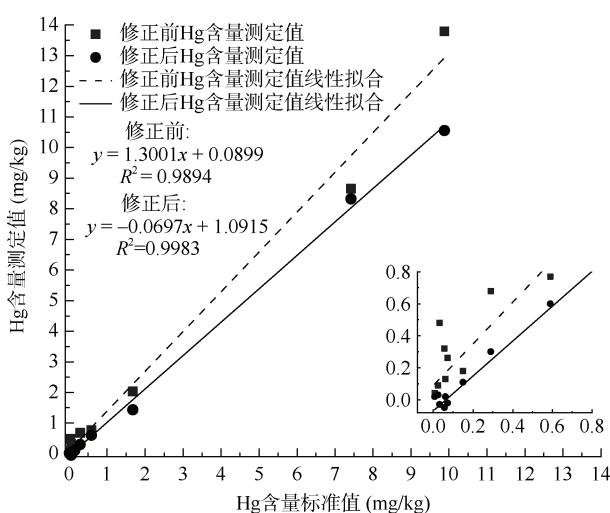


图 3 对干扰元素 Zn、As 和 Pb 校正前后的 Hg 含量测定值比较

Fig. 3 Comparison of Hg contents before and after correction of interfering elements Zn, As and Pb

基体效应是指样品的化学组成和物理、化学状态的变化对待测元素的特征 X 荧光强度所造成的影响, 大致可分为元素间吸收增强效应和物理、化学效应。土壤和沉积物样品组成复杂, 其中 Fe、Ca 等土壤主要成分的含量如有较大差异, 会对 Hg 测定产生基体效应影响, 通过基本参数法可以较大程度地校正基体效应的影响。参与 Hg 元素基体效应校正及谱线重叠干扰的元素见表 3, 谱线重叠干扰元素分析线及能量见表 4。

为应对谱线重叠干扰和基体效应, 采用高斯函数与洛伦兹函数的叠加函数拟合实际元素的 X 射线荧

表 3 参与 Hg 元素基体效应校正和谱线重叠干扰的元素
Table 3 Elements involved in correction of Hg element matrix effects and overlapping interference of spectral lines

分析谱线	参与基体校正的元素	谱线重叠干扰元素
La_1 、 $\text{L}\beta_1$	Si、Ca、Fe、Cu、Zn、 $\text{Ge}-\text{Ka}_1$ 、 $\text{As}-\text{K}\beta_1$ 、 Pb	$\text{Br}-\text{Ka}_1$ 、 $\text{W}-\text{L}\beta_2$

表 4 谱线重叠干扰元素分析线及能量(keV)
Table 4 Analysis lines and energies (keV) of spectral line overlapping interfering elements

分析谱线	As	Ge	Br	Ca	Fe	W	Hg
K α_1	10.53	9.88	11.91	3.69	6.40		
K β_1	11.73	10.98	13.30				
L α_1					8.40	9.99	
L β_1					9.67	11.82	
L β_2						9.95	

光信号峰, 通过最小二乘法对拟合方程进行优化使全谱拟合信号与实际谱图信号之间差异最小来尽可能消除谱线干扰效应。采用基本参数法对样品中所有元素进行增强吸收效应的校正。谱峰拟合公式模型如下:

$$f(x) = A e^{-\left(\frac{x-k}{w}\right)^2} + \frac{2}{\pi} \frac{c}{4(x-b)^2 + c^2} + o \quad (4)$$

式中: $f(x)$ 为元素荧光谱某一条谱线的分布函数; x 为能量(keV); k 为该条谱线的中心能量(keV); w 为谱线宽度; c 为谱线半高全宽参数; o 为常数项。

通过数学模型获得待测元素的强度和浓度值的关系, 数学模型如下:

表 5 HPXRF 检出限及土壤环境标准值(mg/kg)
Table 5 Detection limit of HPXRF and soil environmental standard value

元素	HPXRF 检出限	HPXRF 测定下限	农用地 筛选值	农用地 管制值	建设用地 筛选值	建设用地 管制值
Hg	0.05 ^① /0.2 ^②	0.5/0.6	0.5	2	8	33

注: ①背景法测定检出限值; ②重复测定法测定检出限值。农用地土壤污染风险筛选值及管制值选用 GB15618—2018^[19]中最小值; 建设用地土壤污染风险筛选值和管制值选用 GB36600—2018^[25]中较为严格的第一类用地值。

从表中可以看出, 使用谱峰背景法测定的 Hg 元素检出限为 0.05 mg/kg, 使用重复测定法测定的检出限为 0.2 mg/kg, 其测定下限分别为 0.5 mg/kg 和 0.6 mg/kg, 等于和略大于农用地 Hg 元素土壤风险筛选值 0.5 mg/kg, 小于农用地风险管制值和建设用地筛选值。

2.3 方法精密度和正确度试验

通过对标准物质 GSS-29、GSS-16、GSD-7a 和 NIST-2711a 连续重复测试 7 次, 统计算相对标准偏差(RSD)和相对误差(RE), 结果见表 6。

表 6 精密度和正确度试验结果 (n=7)
Table 6 Precision and accuracy of test results

样品	标准值(mg/kg)	RSD(%)	RE(%)
GSS-29	0.15 ± 0.02	27.23	36.19
GSS-16	0.46 ± 0.05	20.77	-0.93
GSD-7a	1.68 ± 0.27	4.53	-7.99
NIST-2711a	7.42 ± 0.18	1.70	11.50

由表 6 可知, HPXRF 测定 Hg 元素 RSD 范围为

$$I_{F_i} = \frac{1}{\sin \varphi_{in}} I_{of} I_0 D_i G_F W_i (PJ\omega)_i \quad (5)$$

$$\tau_{F_i} \frac{1 - e^{-\rho t(\mu_0 / \sin \varphi_{in} + \mu_i / \sin \varphi_{out})}}{(\mu_0 / \sin \varphi_{in} + \mu_i / \sin \varphi_{out})}$$

$$I_{C/R} = \frac{1}{\sin \varphi_{in}} I_{of} I_0 D_i G_{C/R} \tau_{C/R} \quad (6)$$

$$\frac{1 - e^{-\rho t(\mu_0 / \sin \varphi_{in} + \mu_i / \sin \varphi_{out})}}{(\mu_0 / \sin \varphi_{in} + \mu_i / \sin \varphi_{out})}$$

$$\sum W_i = 1 \quad (7)$$

式中: I_{F_i} 为待测元素特征荧光强度(cps); φ_{in} 为入射光角度(°); φ_{out} 为出射光角度(°); I_{of} 为入射光修正系数; I_0 为入射光强(cps); D_i 为探测器参数; G_F 为几何因子; W_i 为待测元素的含量; $(PJ\omega)_i$ 为待测元素的荧光产额、谱线分数、吸收限跃迁因子的乘积; τ_{F_i} 为吸收截面(cm²/g); μ 为样品的质量吸收系数(cm²/g); ρt 为面密度(g/cm²); τ_C 为 Compton 散射截面(cm²/g); τ_R 为 Rayleigh 散射截面(cm²/g)。

2.2 检出限

使用背景法测试检出限, 以 10 倍检出限计测定下限; 使用重复测定法测试检出限, 以 3 倍检出限计测定下限, 结果见表 5。

1.70% ~ 27.23%, 样品中 Hg 含量越高测试结果的精密度结果越好; 相对误差范围在 -0.93% ~ 36.19%, 排除 Hg 含量小于检测方法测定下限的 GSS-29 样品, 其余样品偏差基本可控制在 10% 以内(NIST-2711a 样品有高含量 Pb 1 400 mg/kg、Zn 414 mg/kg 等元素干扰)。

2.4 实际土壤样品分析

土壤环境监测的误差由采样误差(SE)、制样误差(PE)和分析误差(AE)3 部分组成^[21], 通常情况下采样误差>制样误差>分析误差。由于 Hg 元素的污染物在土壤中分布存在较严重的不均匀性, 为确保实际配制土壤样品的均匀性, 首先对配制样品 SW-1 ~ SW-15 进行均匀度测试, 在均匀性可接受的基础上, 对方法在实际土壤样品的精密度和正确度进行测试。

2.4.1 实际土壤样品均匀度 对配制的每个土样分别进行 5 次 XRF 平行性测试, 以 Fe、Ni、Hg、Pb 为代表元素, 通过计算 5 次测试结果的相对标准偏差(表 7)评估其均匀度。

表 7 配置土壤样品均匀度试验结果
Table 7 Uniformity test results of configured soil samples

元素	SW-1		SW-2		SW-3		SW-4		SW-5	
	平均值	RSD(%)								
Fe	3.85	1.05	3.96	0.68	3.94	2.18	4.07	0.56	4.10	1.91
Ni	42.76	0.75	43.47	0.81	44.31	1.22	46.22	0.93	46.90	0.40
Hg	0.50	59.79	0.95	9.94	1.06	17.15	1.09	9.35	1.21	7.16
Pb	21.68	2.37	21.63	1.51	21.58	1.06	22.44	1.69	21.89	3.19
元素	SW-6		SW-7		SW-8		SW-9		SW-10	
	平均值	RSD(%)								
Fe	4.39	1.64	4.43	1.18	4.59	0.48	4.71	0.71	4.84	0.90
Ni	50.52	1.48	51.02	2.10	53.75	1.68	54.86	0.41	56.36	1.35
Hg	1.62	10.09	1.99	9.99	2.24	6.36	2.77	10.71	2.85	11.33
Pb	22.06	3.45	22.12	2.23	22.03	1.67	22.17	0.62	22.70	2.26
元素	SW-11		SW-12		SW-13		SW-14		SW-15	
	平均值	RSD(%)								
Fe	5.19	1.25	5.58	1.79	6.23	0.97	7.08	0.52	7.34	1.49
Ni	62.36	1.73	67.44	1.92	77.31	1.11	87.25	1.81	91.59	2.00
Hg	3.79	7.34	5.13	10.83	7.15	11.73	9.07	10.00	9.96	10.12
Pb	22.47	3.80	22.48	1.68	22.37	1.61	23.38	0.81	22.93	2.05

由表 7 可知, Fe、Ni 元素的 RSD 在 2% 以内, Pb 元素的 RSD 在 4% 以内, 表明样品的主要成分已经混合均匀。15 个样品中除了 SW-1 样品 Hg 元素的 RSD 是 59.79% 以外, 其余样品中 Hg 的相对标准偏差均在 18% 以内。参照 HJ/T 166—2004《土壤环境监测技术规范》^[21]第 13 章中平行双样测定结果允许误差范围(表 8), 除 SW-1 样品以外, 其余样品 Hg 的 RSD 均在合格范围内, 表明样品的 Hg 均匀度在可接受范围内。

表 8 土壤监测平行双样测定值的精密度允许误差^[21]

Table 8 Precision tolerance errors of parallel two-sample measurements for soil monitoring

检测元素	样品含量范围		精密度 室内相对标准偏差(%)
	(mg/kg)		
Ni	<20	±30	
	20~40	±25	
	>40	±20	
Hg	<0.1	±35	
	0.1~0.4	±30	
	>0.4	±25	
Pb	<20	±30	
	20~40	±25	
	>40	±20	

2.4.2 实际土壤样品精密度 在配制样品中挑选 Hg 元素具有明显梯度的 6 个样品(SW-1、SW-2、

SW-5、SW-8、SW-12、SW-13), 每个样品重复测定 7 次, 单次测试时间 300 s, 计算测定值的相对标准偏差 (RSD), 计算结果如表 9 所示。

表 9 六种实际土壤样品的精密度试验结果 (n=7)

Table 9 Precision test results of 6 actual soil samples

样品	含量(mg/kg)	RSD(%)
SW-1	0.51	12.72
SW-2	0.98	14.24
SW-5	1.16	5.23
SW-8	1.57	8.07
SW-12	2.28	4.85
SW-13	8.13	1.56

由表 9 可见, 对 Hg 元素含量测定值的 RSD 为 1.56%~12.72%, 含量在 0.51 mg/kg 和 0.98 mg/kg 的 RSD 结果较大, 分别为 12.72% 和 14.24%。

2.4.3 实际土壤样品正确度 选取 29 个土壤和沉积物样品(5 个未参与标准曲线的土壤和沉积物标准样品, 9 个实际土壤样品, 15 个配制样品)进行正确度测试。其中土壤与沉积物标准样品、实际土壤样品单次取样测试两遍取平均值, 配制土壤样品每个样品取样 3 次且每次测两遍的平均值作为该样品的最终检测值, 实际土样和配制样品的基准值为样品单次取样的微波消解/原子荧光法(MW-AFS)测试值。

HPXRF 测定值与基准值(标样认定值或实际样品原子荧光测试值)的相关性如图 4 所示, 线性关系 $R^2=0.995$ 。

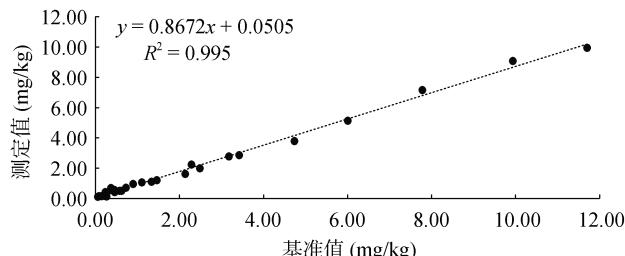


图 4 样品中 Hg 含量 HPXRF 测定结果与认定值和 MW-AFS 测试值相关性

Fig.4 Correlation between Hg contents determined by HPXRF with identified value or determined by MW-AFS in samples

根据 $\Delta \lg \omega$ 质控判据考察本文目标元素 Hg 测定正确度, 大部分样品均能满足定量分析要求(表 10)。29 个参与评估的样品中, Hg 含量范围为 0.06 ~ 11.70 mg/kg。其中 17 个样品 Hg 含量大于 0.5 mg/kg, 除样品 SW-6 的 $\Delta \lg \omega$ 略大于 0.10($\Delta \lg \omega=0.12$)以外, 其余 16 个样品均合格, 合格率为 94.11%; 在 Hg 含量低于 0.5 mg/kg 的 12 个样品中则只有 5 个样品

的测试偏差合格。因此, 本方法适用于 Hg 含量达 0.5 mg/kg 及以上的土壤样品中 Hg 的快速精准测定。

3 结论

1) 钼靶材料单色激发 XRF 技术测定 Hg 具有较高的检测灵敏度和精准度, 其检测下限可达到 0.05 ~ 0.2 mg/kg, 可满足农用地 Hg 污染风险筛选值 0.5 mg/kg 的检测要求, 可完全满足农用地 Hg 元素管制值 2 mg/kg 和建设用地风险筛选值 8 mg/kg 的检测要求, 给土壤痕量级 Hg 元素的快速检测提供了一个有效的技术手段。

2) 单色激发 XRF 技术在测定只有 Hg 单一污染的样品时, 通过采用样品多次充分混匀和多点测试取平均值的方法, 其与实验室方法的相关性可达 0.99, 具备定量精准分析的能力, 具备土壤 Hg 污染现场快速检测的实际应用价值。但 Hg 元素的检测容易受到 Zn、As、Pb 等元素的干扰影响, 在遇到复合土壤重金属污染时, 需注意和验证在其他元素干扰下 Hg 的检测性能再进行实际检测工作。

表 10 土壤样品正确度评估结果
Table 10 Results of correctness evaluation of soil samples

样品	基准值	测定值	$\Delta \lg \omega$	样品	基准值	测定值	$\Delta \lg \omega$
GSS-16	0.46	0.42	0.04	SW-1	0.58	0.50	0.06
GSD-30	0.15	0.14	0.01	SW-2	0.90	0.95	-0.03
GSD-31	0.09	0.15	-0.23	SW-3	1.11	1.06	0.02
GSD-32	0.27	0.13	0.32	SW-4	1.34	1.09	0.09
GSD-33	0.06	0.12	-0.26	SW-5	1.46	1.21	0.08
TR-1	0.45	0.57	-0.10	SW-6	2.14	1.62	0.12
TR-2	0.38	0.55	-0.17	SW-7	2.48	1.99	0.10
TR-3	0.24	0.39	-0.21	SW-8	2.29	2.24	0.01
TR-4	0.23	0.25	-0.04	SW-9	3.18	2.77	0.06
TR-5	0.21	0.17	0.08	SW-10	3.43	2.85	0.08
TR-6	0.73	0.71	0.01	SW-11	4.74	3.79	0.10
TR-7	0.37	0.69	-0.26	SW-12	6.01	5.13	0.07
TR-8	0.62	0.49	0.10	SW-13	7.78	7.15	0.04
TR-9	0.24	0.42	-0.25	SW-14	9.93	9.07	0.04
				SW-15	11.70	9.95	0.07

3) 单色激发高精度 XRF 技术只需土壤风干、研磨和过筛即可实现对痕量 Hg 的定量分析, 其设备可便携并采用电池提供电源, 是一种简单、有效、快速、准确的现场检测方法。

我国土壤基质种类繁多且差异大, 这些差异会对单色激发高精度 XRF 技术对痕量 Hg 元素的分析结果产生影响, 选择有代表性的土壤基质类型, 通过实际 Hg 元素污染土壤与加标样品相结合的方式, 建立

软件数据库与校准模型, 会明显提升单色激发 XRF 技术在多种类型土壤下的检测性能, 使得该技术可以更广泛与高效地应用于土壤中 Hg 等重金属元素的快速检测工作。

参考文献:

[1] 王梅, 黄标, 孙维侠, 等. 强烈人为作用下城镇周围汞的空间变异及其积累迁移规律[J]. 土壤学报, 2011, 48(3): 506~515.

[2] Devlin J, Schwartz M. Neuropathic itch syndrome associated with mercury toxicity[J]. Clinical Toxicology, 2013, 51(7): 643–644.

[3] 杨永建, 夏莎莎, 李红华, 等. 微波消解-ICP-MS 法测定土壤中的汞[J]. 中国测试, 2022, 48(10): 46–50.

[4] 王玉云, 赵兵. 环境监测中王水水浴、微波消解——原子荧光法测定土壤中砷和汞的方法探究[J]. 四川环境, 2018, 37(6): 102–107.

[5] 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法: HJ 680—2013[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2013.

[6] 郑锦辉. 土壤中总汞与总砷的检测方法综述[J]. 广东化工, 2013, 40(10): 137–138.

[7] 国家环境保护总局. 土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法: GB/T 17136—1997[S]. 北京: 中国标准出版社, 1997.

[8] 周斌, 钱园凤, 潘仪超. 土壤重金属检测方法研究进展[J]. 种子科技, 2016, 34(7): 25–26, 28.

[9] 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物 总汞的测定 催化热解-冷原子吸收分光光度法: HJ 923—2017[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2017.

[10] Jena B K, Raj C R. Gold nanoelectrode ensembles for the simultaneous electrochemical detection of ultratrace arsenic, mercury, and copper[J]. Analytical Chemistry, 2008, 80(13): 4836–4844.

[11] 梅雪, 刘鸿雁, 吴龙华, 等. 基于 HDXRF 和 ICP-MS 的黔西北土壤重金属空间分布及影响因素研究[J]. 土壤, 2023, 55(2): 399–408.

[12] 黄标, 胡鹏杰, 胡文友, 等. 江苏省重金属污染农用地安全利用与高效修复示范模式[C]//中国化学会第一届农业化学学术讨论会论文集. 扬州, 2019: 45.

[13] 沈亚婷, 李迎春, 孙梦荷, 等. 波长与能量色散复合式 X 射线荧光光谱仪特性研究及矿区土壤分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(7): 2216–2224.

[14] 杏艳, 田渭花, 刘锦华, 等. 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中 19 种元素[J]. 环境化学, 2022, 41(10): 3182–3195.

[15] 朱梦杰. 便携式 XRF 测定仪在土壤检测中的应用及其影响因素[J]. 中国环境监测, 2019, 35(6): 129–137.

[16] 史绵红, 余晶京, 陈晋, 等. 基于双曲面弯晶技术的便携式 X 射线荧光光谱仪快速测定土壤中(类)金属元素的含量[J]. 理化检验-化学分册, 2024, 60(4): 386–393.

[17] 中华人民共和国环境保护部. 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: HJ 780—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2015.

[18] 陕西省市场监督管理局. 土壤和沉积物 无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法: DB 61/T 1580—2022 [S]. 陕西: 陕西省市场监督管理局, 2022.

[19] ASTM International. Standard test method for elemental analysis of soil and solid waste by monochromatic energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using multiple monochromatic excitation beams: ASTM D8064—2016[OL]. West Conshohocken, PA: ASTM International, 2016.

[20] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行): GB15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.

[21] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2004[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.

[22] 罗立强, 詹秀春, 李国会. X 射线荧光光谱分析[M]. 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2015: 95–97.

[23] 中华人民共和国环境保护部. 环境监测 分析方法标准制修订技术导则: HJ 168—2010[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.

[24] 吉昂, 陶光仪, 卓尚军, 罗立强. X 射线荧光光谱分析. 北京: 科学出版社, 2003: 154.

[25] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行): GB36600—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.