

The Determination of Elements in Soil Samples with X Ray Fluorescence Spectrometry

Mixia Ma^{1,2}, Yan Mei³, Wenxiang Hu^{2*}

¹Beijing Union University, Beijing

²Xianghu Microwave Chemistry Union Laboratory in North China, Beijing Excalibur Space Military Academy of Medical Sciences, Beijing

³Beijing University of Technology, Beijing

Email: mixia107@163.com, ^{*}huwx66@163.com

Received: Aug. 1st, 2017; accepted: Aug. 28th, 2017; published: Aug. 31st, 2017

Abstract

The content of elements in soil was determined by X ray fluorescence spectrometry (XRF), and the results were analyzed and studied. The results show that the content of some metal and non-metal elements in soil is high, and the content of elements in soil is close to that of limestone soil.

Keywords

X Ray Fluorescence Spectrometry (XRF), Soil, Composition, Elements

X-射线荧光光谱压片法测定土壤中元素含量

马密霞^{1,2}, 梅燕³, 胡文祥^{2*}

¹北京联合大学, 北京

²北京神剑天军医学科学院华北祥鹤微波化学联合实验室, 北京

³北京工业大学, 北京

Email: mixia107@163.com, ^{*}huwx66@163.com

收稿日期: 2017年8月1日; 录用日期: 2017年8月28日; 发布日期: 2017年8月31日

摘要

利用X-射线荧光光谱压片法对土壤中元素的含量进行测定, 并对测定的结果进行分析研究。结果表明,

^{*}通讯作者。

土壤中金属与非金属含量都较高, 部分土壤元素含量比较接近于石灰岩土壤。

关键词

X-射线荧光光谱(XRF), 土壤, 成分, 元素

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

目前, 土壤中金属元素的测定方法包括: 化学分析法、光学分析法、电化学分析法、色谱分析法、原子吸收法、化学发光法等[1]。人们常常采用火焰原子吸收光谱(FAAS)、石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)、原子荧光光谱(AFS)、等离子体发射光谱(ICP)等方法进行土壤中重金属测定。这些方法都需要进行样品的预处理, 耗时较长等。

近年来, X-射线荧光光谱法(XRF)具有简单、快速、方便、无损等特点, 在分析测定元素方面应用越来越多, 使用范围越来越广, 包括地质、生物、食品、合金和表面镀层等领域都有广泛的应用[2] [3] [4]。XRF 分析法精密度高, 试样制备简单, 可以多元素同时定性或定量测定分析等。本文利用 X-射线荧光光谱, 结合低温烘干样品粉末压片法, 对土壤中多种元素的含量进行测定分析, 为环境土壤中元素含量的测定和土壤污染检测提供了可靠的分析方法[5] [6]。

2. 实验部分

2.1. 仪器

日本岛津公司的 XRF-1800 型 X-射线荧光光谱仪, 4 kW 高功率铈靶铍窗 X-射线光管, 上海盛力仪器有限公司 SL201 型半自动压样机, 最大压力 40 t, 玛瑙研钵。

2.2. 测量条件

X-射线荧光光谱仪的分析线选择最灵敏的特征谱线; 分析时间从轻元素 - 中等元素 - 重元素逐渐减少。各元素的测量条件见表 1。

2.3. 制样

土壤取自湖北省咸宁市咸安区官阜镇石子岭村, 将其放入 60℃~80℃恒温箱中烘干 2~3 d, 以确保样品完全干燥。称取干燥的土壤样品 20~30 g 粉碎, 用玛瑙研钵研磨成直径 70~80 μm 的细粉末备用。

将外径 41 mm、内径 35 mm、高 5 mm 的 PVC 塑料圆环放置于压样的磨具上, 称取 8 g 粒度为 75 μm 左右干燥的土壤样品粉末, 将其混匀置于塑料环中, 小心压实成圆锥状, 在 20 t, 25 兆帕压力下压成样片, 保压时间 25 s, 卸压, 取出后放入干燥器中待测。

3. 结果与讨论

3.1. 样品的基体效应及颗粒效应

由于土壤样品均为无机元素, 分析时间是从轻元素 - 中等元素 - 重元素逐渐减少。待测元素与标准

Table 1. Conditions of the XRF instrument
表 1. X-射线荧光光谱仪器工作条件

元素	分析线	晶体	光管电压 U/kV	光管电流 I/kA	探测器	PHA	角度 2 θ (°)	分析时间 T/s
钾 K	KK α	LiF	40	95	FPC	25-75	136.69	20
钙 Ca	CaK α	LiF	40	95	FPC	25-75	113.09	20
硫 S	SK α	Ge	40	95	FPC	15-65	110.6	40
镁 Mg	MgK α	TAP	40	95	FPC	25-75	45.1	80
磷 P	PK α	Ge	40	95	FPC	15-65	140.9	40
钠 Na	NaK α	TAP	40	95	FPC	20-85	55.1	80
硅 Si	SiK α	PET	40	95	FPC	15-75	108.7	40
铝 Al	AlK α	PET	40	95	FPC	15-75	144.5	40
铁 Fe	FeK α	LiF	40	95	SC	25-75	57.5	20
锰 Mn	MnK α	LiF	40	95	SC	25-75	62.9	20
锌 Zn	ZnK α	LiF	40	95	SC	25-75	41.7	20
铷 Rb	RbK α	LiF	40	95	SC	25-75	26.5	20
锆 Zr	RbK α	LiF	40	95	SC	25-75	22.55	20
钡 Ba	BaL α	LiF	40	95	FPC	25-75	87.17	20
钛 Ti	TiK α	LiF	40	95	FPC	25-75	86.14	20
银 Ag	AgK α	LiF	40	95	SC	25-75	16.0	20
镉 Cd	CdK α	LiF	40	95	SC	25-75	15.3	20
铬 Cr	CrK α	LiF	40	95	SC	25-75	69.4	20
钴 Co	CoK α	LiF	40	95	SC	25-75	52.8	20
铅 Pb	PbL β	LiF	40	95	SC	25-75	28.3	20
镍 Ni	NiK α	LiF	40	95	SC	25-75	48.7	20
锡 Sn	SnL α	LiF	40	95	FPC	25-75	126.8	20
铜 Cu	CuK α	LiF	40	95	SC	25-75	45.0	20
锶 Sr	SrK α	LiF	40	95	SC	25-75	25.2	20
汞 Hg	HgK α	LiF	40	95	SC	25-75	35.9	20

的基体成份一致，因而元素间的相互干扰小，分析结果出现较小误差，可以忽略不计，因此元素之间的基体效应较小；另外，为消除颗粒效应的影响，应严格控制样品粒度，由于土壤样品粉末粒度为 75 μm 左右，颗粒效应亦不明显，这样测试的准确率大为提高。

3.2. 样品的测试结果与分析

XRF 土壤样品成分测定结果见表 2 和表 3。表 2 中土壤样品成分含量(%)以元素氧化物形式表示，表 3 以元素的百分含量(%)表示(除表 2 以外的元素)。

表 2 和表 3 中涉及到的 GBW07401 (GSS1-16)是国家标准物质——土壤成分分析标准物质(简称土壤成分分析标准物质) 16 种土壤的数据，也是与土壤样品中成分比较的依据。为了将测试结果和土壤成分分析标准物质中的含量进行比较，表 2 中的数据采用元素氧化物百分含量(%)表示；表 3 中的数据采用元素百分含量(%)。

将表 2 中氧化物含量(%)，和土壤成分分析标准物质对比显示，土壤样品中 SiO_2 、 Al_2O_3 的含量(%)

Table 2. Comparison of the oxide content (%) of soil samples and GBW07404 (GSS-4)
表 2. 土壤样品与土壤成分分析标准物质元素氧化物 GSS-4 含量(%)的比较

元素氧化物	元素氧化物百分含量 (%)	GBW07404(GSS-4)* 石灰岩土壤 元素氧化物百分含量(%)	GBW07425(GSS-11)* 辽河平原 元素氧化物百分含量(%)
SiO ₂	69.12%	50.95 ± 0.14	69.42 ± 0.28
Al ₂ O ₃	16.48%	23.45 ± 0.19	13.14 ± 0.06
Fe ₂ O ₃	9.44%	10.30 ± 0.11	4.21 ± 0.06
K ₂ O	1.82%	1.03 ± 0.06	1.98 ± 0.07
MgO	1.00%	0.49 ± 0.05	-0.9
Na ₂ O	0.17%	0.11 ± 0.02	1.33 ± 0.03
CaO	0.14%	0.26 ± 0.04	1.20 ± 0.04

*国家标准物质土壤成分分析标准物质。

Table 3. Element content of soil samples (%) comparison with GSS4 data
表 3. 土壤样品的元素含量(%)及其与国标 GSS4 数据比较

元素	元素百分含量 (%)	元素含量 (μg/g)	石灰岩土壤(GSS4) 元素含量(μg/g)	元素含量近似值 (μg/g)	备注
钛 Ti	1.7783%	17,783.00	10,800 ± 310	10,800 ± 310	石灰岩土壤(GSS4)
硫 S	0.2608%	2608.00	180 ± 36	*	无
磷 P	0.1121%	1121.00	695 ± 28	1150 ± 39	砖红壤(GSS-7)
锆 Zr	0.2089%	2089.00	500 ± 42	*	无
钡 Ba	0.1616%	1616.00	213 ± 20	1210 ± 65	黄棕壤(GSS-3)
锰 Mn	0.1073%	1073.00	1420 ± 75	1420 ± 75	石灰岩土壤(GSS4)
铷 Rb	0.0629%	629.00	75 ± 4	237 ± 8	黄色红壤(GSS-6)
锌 Zn	0.0443%	443.00	210 ± 13	494 ± 25	黄红壤(GSS-5)
银 Ag	0.1356%	1356.00	0.070 ± 0.011	*	无
镉 Cd	0.0660%	660.00	0.35 ± 0.06	*	无
铬 Cr	0.0352%	352.00	370 ± 16	370 ± 16	石灰岩土壤(GSS4)
钴 Co	0.0249%	249.00	22 ± 2	*	无
铅 Pb	0.0201%	201.00	58 ± 5	314 ± 13	黄色红壤(GSS-6)
镍 Ni	0.0201%	201.00	64 ± 5	276 ± 15	砖红壤(GSS-7)
锡 Sn	0.0196%	196.00	5.7 ± 0.9	*	无
铜 Cu	0.0176%	176.00	40 ± 3	144 ± 6	黄红壤(GSS-5)
锶 Sr	0.0110%	110.00	77 ± 6	155 ± 7	暗棕壤(GSS-1)
汞 Hg	0.0000%	0.00	0.59 ± 0.05		无

*表示 XRF 测定的土壤元素含量数值远高于相近土壤的国标。

比较接近于 GBW07425 (GSS-11)*即辽河平原的土壤；而其余元素氧化物的含量(%)比较接近于 GBW07404(GSS4)*石灰岩土壤(MgO 的含量相差较大)。

将表 3 中的土壤样品成分的元素含量以 μg/g 表示,并与 GBW07404 (GSS4)数据进行比较,可以看出,本土壤样品有些成分接近石灰岩土壤(备注的内容指的是其左侧一列数据所属的土壤类型)。本测试中因检出限的原因未检出银。从表 3 中还可以看出,带*部分说明在土壤成分分析标准物质数据中未找到相近数

据,即无相符合的土壤类型,说明表3中部分元素含量远超出土壤成分分析标准物质含量(汞在本实验中未检测出来)。

表2和表3中金属元素和非金属元素含量和土壤成分分析标准物质对比显示,除了汞以外,所测得金属元素和非金属元素含量均较高,这和取样地点的半山坡地形有很大关系,故土壤中元素含量接近于石灰岩土壤;土壤样品中含有丰富的铁元素和锰元素,铁元素在人体中具有造血功能,还在血液中起运输氧和营养物质的作用,因此食用本土壤中种植的粮食或蔬菜,可以起到一定的补铁作用。锰元素可防止动脉粥样硬化,缺乏锰元素时可引起生长迟缓、骨质疏松和运动失常等。另外,湖北省咸宁市盛产竹笋、桂花等天然植物,它们适宜生长在半山坡元素含量丰富的土壤中,富含磷、铁、钙等多种微量元素,是难得的纯天然食品。

4. 展望

用 X-射线荧光光谱压片法分析测定了咸宁土壤样品中的元素氧化物和元素含量(%),结果显示,土壤样品中含有多种金属和非金属元素。除了汞以外,所测得金属元素和非金属元素含量均较高;土壤样品中的主要成分氧化硅和氧化铝的含量接近于石灰岩土壤 GBW07404 (GSS4)的数据,其余元素的测定结果均比土壤成分分析标准物质的含量高,有的远远大于标准数值。选择合适的植物种类在上述土壤中进行种植,或者开发可以利用土壤成分的有益植物,如:咸宁黑茶、竹笋、桂花等,对改善土壤结构,保证土壤质量,发展当地经济有非常重要的实际意义。

参考文献

- [1] 吴健生,宋静,郑茂坤,等. 土壤重金属全量监测方法研究进展[J]. 东北农业大学学报, 2011, 42(5): 133-139.
- [2] 梅燕,马密霞,聂祚仁. X 射线荧光光谱法对玻璃上膜层厚度及成分含量的测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(12): 3408-3410.
- [3] 马密霞,梅燕,胡文祥. X 射线荧光光谱压片法测定四种蔬菜的成分[J]. 分析化学进展, 2017, 7(2): 126-130.
- [4] 梅燕,马密霞,聂祚仁. X 射线荧光光谱压片法测定六种花瓣粉末的成分[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(7): 1969-1971.
- [5] 韩平,王纪华,陆安祥,等. 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.
- [6] 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.

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2574-4127, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>
期刊邮箱: cc@hanspub.org