

# 土壤重金属镍元素的 X 射线荧光定量分析

章 炜 张玉钧 陈 东

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

**摘要** 利用 XLt793 重金属分析仪, 在实验室自然大气环境下获取土壤的 X 射线荧光, 通过 X 射线荧光光谱法定量分析了国家标准土壤样品中 Ni 元素的含量。实验研究了在最佳实验条件下土壤中 Ni 的 X 射线荧光特征分析谱线, 测定了 Ni 元素的直接校准曲线。实验结果表明, Ni 元素质量分数在  $(50 \sim 1000) \times 10^{-6}$  范围内, 元素含量与特征谱线强度之间具有较好的线性关系; 元素 Ni 强度分析测量的相对标准偏差(RSD)为 8.60%, 利用相同土壤类型进行定量分析的结果与标准值的相对偏差为 4.43%; 利用定标曲线对不同土壤类型进行定量分析, 元素测量浓度与标准值的相对偏差为 7.13%。

**关键词** 光谱学; 重金属; X 射线荧光; 定量分析; 定标曲线

中图分类号 O657.34 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP49.013002

## Quantitative Analysis of Nickel in Soil Samples Using X-Ray Fluorescence Spectroscopy

Zhang Wei Zhang Yujun Chen Dong

(Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

**Abstract** We quantitatively analyze the content of the element Ni in the Chinese national standard soil samples by the method of X-ray fluorescence spectroscopy using XLt793 metal analyzer in ambient environment of the laboratory. The direct calibration curve of Ni is measured by studying the characteristics of X-ray fluorescence of Ni in the optimal experimental conditions. The experimental results demonstrate that the relation between concentration [mass fraction  $(50 \sim 1000) \times 10^{-6}$ ] of Ni element and the intensity of the characteristic spectrum is well linear, and the relative standard deviation (RSD) of intensity measurement from the standard value is 8.60%. Using the soil samples of the same type the relative deviation of element analysis of concentration measurement from the standard value is 4.43%. Using calibration curves to analyze the different soil types, the relative deviation between the measured concentration and the standard value is 7.13%.

**Key words** spectroscopy; heavy metal; X-ray fluorescence; quantitative analysis; calibration curve

**OCIS codes** 300.6560; 340.7480; 040.7480; 160.3900

## 1 引 言

自 2009 年以来,我国已发生 30 多起特大重金属污染事件,国家已专门制定了《重金属污染综合防治“十二五”规划》,加强对重点区域重金属污染物排放的监管。土壤重金属污染物作为重金属污染监管重点之一,将受到更大关注。

目前,检测土壤重金属污染物的方法很多,如中子活化法(NAA)、火焰式原子吸收光谱法(FLAA)、石墨炉式原子吸收光谱法(GFAA)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱

收稿日期: 2011-08-11; 收到修改稿日期: 2011-09-15; 网络出版日期: 2011-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(60908018)和国家重大科技专项(2009ZX07420-008-005, 2008ZX07527-007)资助课题。

作者简介: 章 炜(1979—),男,博士研究生,主要从事 X 射线荧光环境监测技术方面的研究。

E-mail: wzhang@aiofm.ac.cn

导师简介: 张玉钧(1964—),男,博士,研究员,主要从事光学信息处理和环境光学等方面的研究。

E-mail: yjzhang@aiofm.ac.cn(通信联系人)

法(ICP-MS)和激光诱导等离子体发射光谱法(LIBS)等。但上述检测方法对土壤样品的采样、储存、预处理要求高,分析准备时间长,损坏样品,易造成土壤样品的二次污染<sup>[1~3]</sup>。因此,快速、原位、非破坏的土壤重金属检测技术得到快速发展。X射线荧光(XRF)光谱分析方法以其多组分同时分析、检测速度快、精度高和非损伤等优点,在土壤重金属分析领域快速发展<sup>[4]</sup>。

在土壤重金属分析中,基体效应是造成测量结果偏差的重要原因之一,其对低含量重金属元素的影响尤为明显。在测量过程中,必须依据元素的XRF光谱特性,研究具体的解决办法,提高分析结果的稳定性和准确度。本文针对土壤中Ni元素含量较低,且受Pb、Sb等元素干扰的特点,采用直接定标曲线的方法,研究土壤重金属元素XRF定量分析。

## 2 实验条件

实验所用设备为尼通XLt793重金属分析仪,采用微型X射线管作为激发源,使用高性能的硅PIN探测器,激发源的电压/电流设为40 kV/50  $\mu$ A,测量时间设置为120 s。

土壤样品选用GBW07404,GBW07406标准土样。用电子天平称量标准土壤样品质量,将配制的不同已知浓度的硝酸镍溶液分别加入GBW07404样品中充分搅拌,经烘干、研磨后,将样品压入聚乙烯样品盒(直径30 mm,厚度30 mm)中。同时制备相同质量未添加硝酸镍的GBW07404,GBW07406标样各一份。

## 3 实验结果分析与讨论

### 3.1 分析谱线的选择

通常,重金属元素的XRF特征谱线可以选择K系和L系特征谱线。但是,对于GBW07404,GBW07406两种标准土壤样品,Ni元素含量较低,其特征谱线的选取非常关键。通过实验研究,Ni元素的 $L_{\alpha}$ 、 $L_{\beta}$ 荧光特征谱线能谱较低,分析平台难以探测; $K_{\alpha}$ (7.47 keV)、 $K_{\beta}$ (8.27 keV)特征谱线易分辨。图1给出了被测样品在7.2~8.6 keV能量谱范围内的光谱。图2给出同种土壤类型,三种不同Ni元素浓度的土壤样品谱线强度。理论上 $K_{\alpha}$ 、 $K_{\beta}$ 线均可作为Ni元素的分析谱线,但由于L层电子向K层跃迁的几率比其他电子层向K层的跃迁几率大,这样单位时间内辐射出 $K_{\alpha}$ 线的强度最大<sup>[5]</sup>,所以分析低含量Ni元素时, $K_{\alpha}$ 特征峰值大小相对稳定。从实际获取的Ni元素K系谱线可以看出, $K_{\beta}$ 特征谱线所受干扰较大,特征峰不明显,不易选作分析谱线,而 $K_{\alpha}$ 特征峰较为明显。因此,实验仅选取 $K_{\alpha}$ 作为分析谱线。

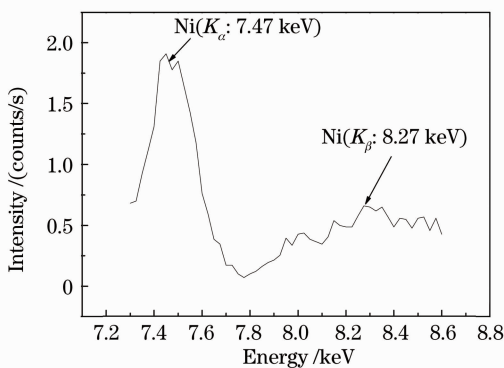


图1 土壤样品在7.2~8.6 keV能谱范围内的发射光谱  
Fig. 1 Emission spectrum of the soil sample between 7.2 and 8.6 keV

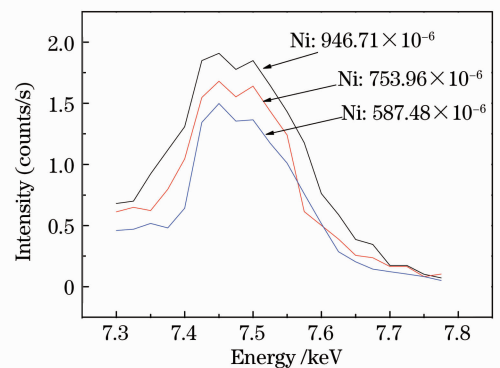


图2 土壤样品在7.3~7.8 keV能谱范围内的发射光谱  
Fig. 2 Emission spectrum of soil samples between 7.3 and 7.8 keV

### 3.2 定量分析

在XRF光谱分析中,对样品中某元素含量进行定量分析的方法较多,有基本参数法、经验影响系数法和实验校正法等<sup>[6,7]</sup>。由于土壤基体中所含元素较多,且颗粒度、表面效应等物理状态较为复杂,采用数学方法计算一次、二次荧光强度时所涉及参数多、计算复杂、受基体效应影响大。本文采用直接定标曲线法进行强度-浓度计算,该方法适用于有机或轻基体中少量或痕量元素分析<sup>[5]</sup>。

直接定标曲线法的基本原理是:选取与样品物理化学形态类似的多个标样,测定其中分析元素特征谱线的 X 射线强度。根据标样中分析元素的化学值和测得的强度制作定标曲线。未知样品中元素的含量根据测定的 X 射线强度从定标曲线中求取。其定标曲线的表达式为<sup>[5]</sup>

$$W_i = aI_i + b,$$

式中  $W_i$  为被测元素的化学值;  $I_i$  为被测元素  $i$  的 XRF 强度;  $a$ 、 $b$  为校准曲线常数,  $a$  包含了许多物理和仪器因素。

在一定浓度条件下, Ni 元素的  $K_\alpha$  特征谱线的强度值明显,但由于受基体效应、信号统计涨落等因素影响,其测量的峰位置、峰值大小均存在一定偏差。因此,为了扣除仪器自身因素、干扰元素及背景的影响,获取特征峰位置处的谱线净强度大小,需要对测得的元素特征分析谱线进行一定的拟合处理。实验分别选用了高斯函数和洛伦兹函数<sup>[5,8]</sup>对不同浓度条件下的 Ni 元素  $K_\alpha$  线进行拟合,结果显示洛伦兹函数对谱线拟合后得到的谱线峰值强度高于实际测量的最大值,增加了背景效应对测量结果的影响,因此实验选用高斯函数对特征峰加以拟合。图 3 给出了 Ni 元素的  $K_\alpha$  测量谱线和高斯函数拟合谱线。

为提高仪器测量的准确度,一方面将测量时间设置为 120 s,另一方面增加测量次数。表 1 给出土壤样品中 Ni 元素谱线强度测量的相对标准偏差(RSD),说明通过累加作用可以减小测量过程中由于光谱的不稳定性及测量条件变化对分析精度的影响。

表 1 土壤样品中 Ni 元素( $K_\alpha$ : 7.47 keV)谱线强度 6 次测量的相对标准偏差

Tabel 1 RSD of Ni ( $K_\alpha$ : 7.47 keV) spectral intensity by 6 measurements in soil samples

Sample	1	2	3	4	5	6	Average	RSD/%
GBW07404	1.8061	1.7626	1.7525	1.7437	1.8219	1.7681	1.7758	8.60

根据实验数据拟合得到土壤样品中 Ni 元素定量分析的定标曲线,图 4 给出了 Ni 元素  $K_\alpha$  谱线的定标曲线。线性拟合结果的相关系数达到 0.99444,说明在  $(100 \sim 1000) \times 10^{-6}$  的质量分数范围内,土壤样品中 Ni 元素的荧光  $K_\alpha$  特征谱线满足线性关系,且线性相关性好。

设置与上述样品相同的测量条件,对未添加硝酸镍的 GBW07404, GBW07406 两标准样品进行测量,获得 Ni 元素的  $K_\alpha$  特征谱线强度。利用图 4 定标曲线反演得到这两种国家标准土壤样品中 Ni 元素的含量。表 2 列出了对应标样中 Ni 元素的测量强度、浓度及其与标准浓度的偏差。

实验得到的两种标准样品测量值的相对标准偏差存在差异,主要是由于基体特征不同所造成的。由于样品制样过程相同,基体的物理特征影响基本相似,影响基体效应的因素主要是不同基体对 Ni 元素的吸收-增强效应存在差异。在 GBW07404 样品定标曲线测定过程中,每种试样中所含 Ni 元素对原级、次级 X 射线的吸收-增强效应变化均一致,绘制的定标曲线能较好地去除基体吸收-增强效应的影响。而采用该定标曲线分析 GBW07406 基体样品时,由于基体组成不同,元素间的吸收-增强效应也存在差异,而定标曲线无法对该基体效应的变化进行校正,所以测量结果的相对标准偏差较大。

但从测量结果的相对标准偏差可以看出,在 XRF 光谱测量中,直接定标曲线法适用于低浓度条件下土

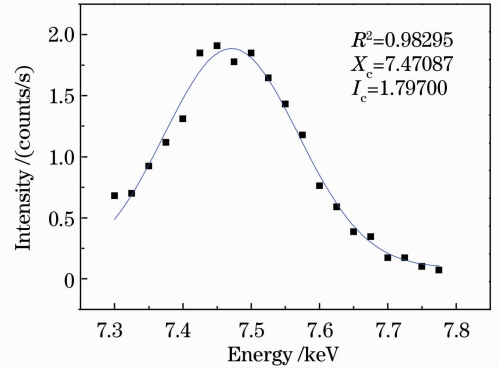


图 3 土壤样品中 Ni 元素的  $K_\alpha$  测量谱线和高斯函数拟合谱线

Fig. 3 Measured  $K_\alpha$  and Gaussian function fitting spectrum of element Ni in soil sample

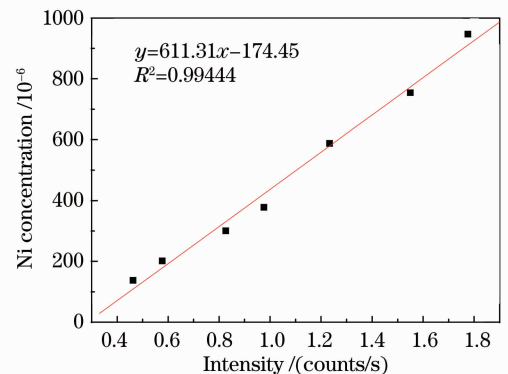


图 4 Ni 元素  $K_\alpha$  谱线的定标曲线(标准土壤样品)

Fig. 4 Calibration curve of the Ni  $K_\alpha$  spectrum (the standard soil sample)

壤样品中 Ni 元素的测量。

表 2 标准土壤中 Ni 元素( $K_{\alpha}$ :7.47 keV)测量强度、测量浓度(质量分数)及与标准浓度的相对偏差

Table 2 Measurement intensity, measurement concentration (mass fraction) and RSD between measurement concentration and standard concentration of element Ni in standard soil samples

	Measured intensity	Measured concentration / $10^{-6}$	Standard concentration / $10^{-6}$	RSD /%
GBW07404	0.39571	66.836	64( $\pm 5$ )	4.43
GBW07406	0.37932	56.781	53( $\pm 4$ )	7.13

## 4 结 论

利用 XRF 光谱分析技术对国家标准土壤中 Ni 元素的含量进行了实验研究,对分析线的选取、Ni 元素特征谱线强度与浓度间的校准关系、反演不同类型样品中 Ni 元素浓度等进行了分析,并得出以下结论:1)对于低含量测试样品,选取 Ni 的  $K_{\alpha}$ (7.47 keV)特征谱线作为分析线较为合适;2)在一定的浓度范围内,可得到元素强度-浓度的线性定标曲线,并可得到较为准确的测量结果;3)定标曲线对于样品中低含量(大于检测限)元素的测量仍然有效;4)在相同的实验条件下,采用定标曲线对相同和不同土壤基体进行元素定量分析,其相对标准偏差存在差异。

## 参 考 文 献

- 1 N. E. Sanderson, E. Hall, J. Clark *et al.*. Glow discharge mass spectrometry—a powerful technique for the elemental analysis of solids[J]. *Mikrochim. Acta*, 1987, **1**: 275~290
- 2 R. S. Pomery, J. D. Kolczynski, J. V. Sweedler *et al.*. Analysis of microgram amounts of particulate material by simultaneous multiwavelength AES[J]. *Mikrochim. Acta*, 1989, **3**: 347~353
- 3 Lu Anxiang, Qin Xiangyang, Wang Jihua *et al.*. Determination of Cr, Zn, As and Pb in soil by X-ray fluorescence spectrometry based on a partial least square regression model[C]. IFIP AICT, 2011, 563~568
- 4 T. Radu, D. Diamond. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques[J]. *J. Hazard. Mater.*, 2009, **171**(1-3): 1168~1171
- 5 Liang Yu. Spectral Analysis Foundation of X-Ray Fluorescence [M]. Beijing: Science Press, 2007  
梁 钰. X 射线荧光光谱分析基础[M]. 北京: 科学出版社, 2007
- 6 Ji Ang, Tao Guangyi, Zhuo Shangjun *et al.*. X-Ray Fluorescence Spectral Analysis [M]. Beijing: Science Press, 2003  
吉 昂, 陶光仪, 卓尚军等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003
- 7 J. W. Criss, L. S. Birks. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry empirical coefficients versus fundamental parameters[J]. *Anal. Chem.*, 1968, **40**(7): 1081~1086
- 8 Xie Zhongxin, Zhao Zongling, Zhang Yubin *et al.*. X-Ray Spectral Analysis [M]. Beijing: Science Press, 1982  
谢忠信, 赵宗铃, 张玉斌等. X 射线光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 1982