

水系沉积物中有害元素的分析

XRF-003

摘要：为贯彻“中华人民共和国环境保护法”和“中华人民共和国海洋环境保护法”，防止和控制海洋沉积物污染，保护海洋生物资源和其他海洋资源，有利于海洋资源的可持续利用，维护海洋生态平衡，保障人体健康。GB18668-2002 海洋沉积物质量标准规定了相关重金属等的限量标准。本质量标准中涉及的重金属污染物包括总 Cd、总 Hg、总 As、总 Cu、总 Pb、总 Cr、总 Zn 等。我们尝试对其中 As、Pb、Cr、Cu、Zn 以及生活中常见的 V、Co、Mn、Ni 等九种重金属元素使用波长色散 X 射线荧光光谱仪进行了分析。

关键词：沉积物 X 射线荧光分析 重金属 有害元素

引言：为贯彻“中华人民共和国环境保护法”和“中华人民共和国海洋环境保护法”，防止和控制海洋沉积物污染，保护海洋生物资源和其他海洋资源，有利于海洋资源的可持续利用，维护海洋生态平衡，保障人体健康。GB18668-2002 海洋沉积物质量标准规定了相关重金属等的限量标准。本质量标准中涉及的重金属污染物包括总 Cd、总 Hg、总 As、总 Cu、总 Pb、总 Cr、总 Zn 等。我们尝试对其中 As、Pb、Cr、Cu、Zn 以及生活中常见的 V、Co、Mn、Ni 等九种重金属元素使用波长色散 X 射线荧光光谱仪进行了分析。

X 射线荧光分析 (XRF) 在众多元素分析领域已经得到了广泛的应用。因其具有方便、快捷的特点，灵敏度也可以满足相关元素限量要求，X 射线荧光光谱分析已经成为企业进行质控及产品分析的必备手段。本试验中，我们验证了波长色散 X 射线荧光在沉积物具体如下：

中的应用。我们利用市售土壤标样和沉积物标样对相关重金属元素进行了方法试验，结合国标 GB18668-2002 中规定的限量标准，评估了 XRF 仪器的适用性。同时，该仪器可以在分析有害元素的同时对常量元素进行测试，提高一次分析的有用范围。

在 GB18668-2002 中，按照海域的不同使用功能和环境保护目标不同，海洋沉积物质量分为三类。

第一类适用于海洋渔业水域、海洋自然保护区、珍稀与濒危生物自然保护区、海水养殖区：海水浴场、人体直接接触沉积物的海上运动或娱乐区、与人类食用直接有关的工业用水区。

第二类适用于一般工业用水区、滨海风景旅游区。

第三类适用于海洋港口水域、特殊用途的海洋开发作业区。

质量分数 (10^{-6})	As	Cu	Zn	Cr	Pb	Cd*	Hg*
I	20	35	150	80	60	0.5	0.2
II	65	100	350	150	130	1.5	0.5
III	93	200	600	270	250	5.0	1.0

注：* 含量过低，不适合本方法分析

实验部分

1.1 标准样品

根据有害元素限量要求，选择国标土壤标样以及水系沉积物标样 18 个，综合绘制工作曲线。标样中各限量元素含量表略。

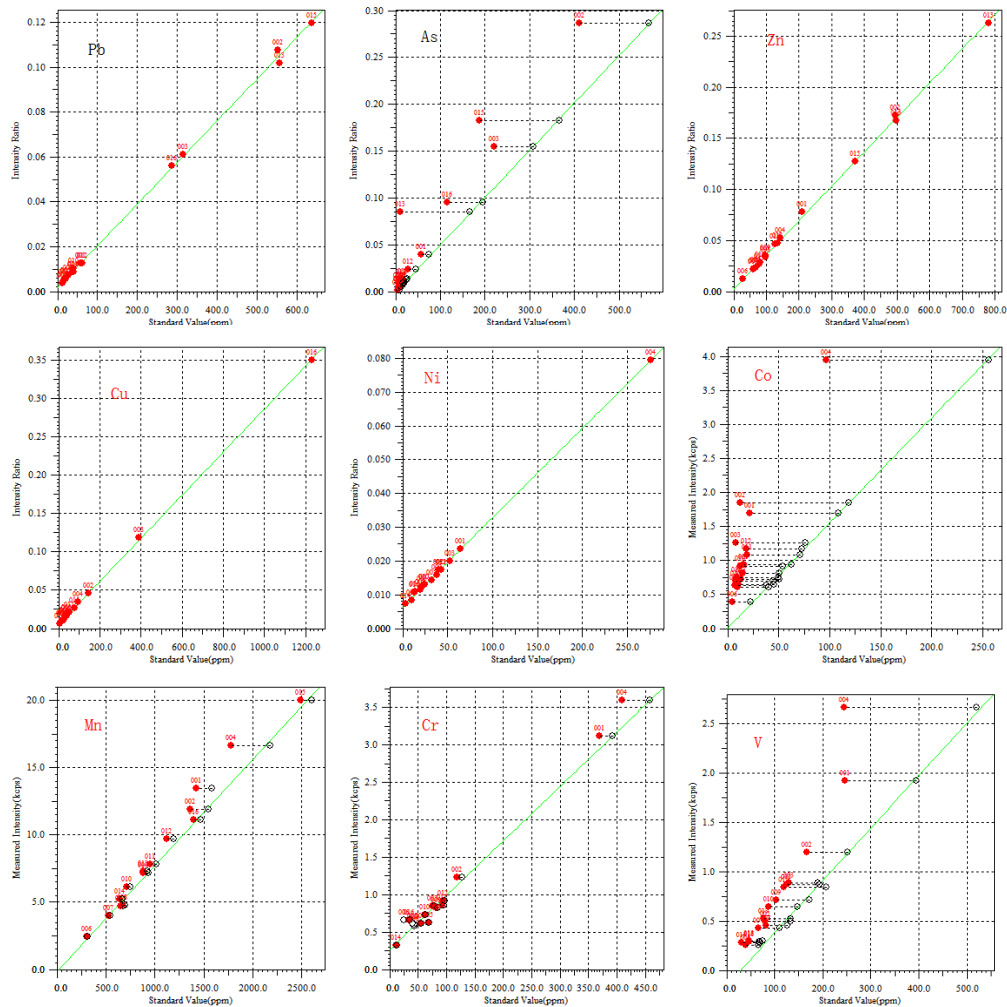
1.2 分析条件

岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，端窗 Rh 靶管，面罩 30mm 直径，粉末压片机，粉碎机等。

元素	靶	电压	电流	狭缝	晶体	检测器	PHA	峰角度
Cr	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	69.36
Cu	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	45.00
Zn	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	41.80
Pb	Rh	40KV	95mA	STD	LiF220	SC	20-80	40.30
As	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	34.00
V	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	76.94
Mn	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	62.97
Ni	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	48.67
Co	Rh	40KV	95mA	STD	LiF200	SC	20-80	52.80

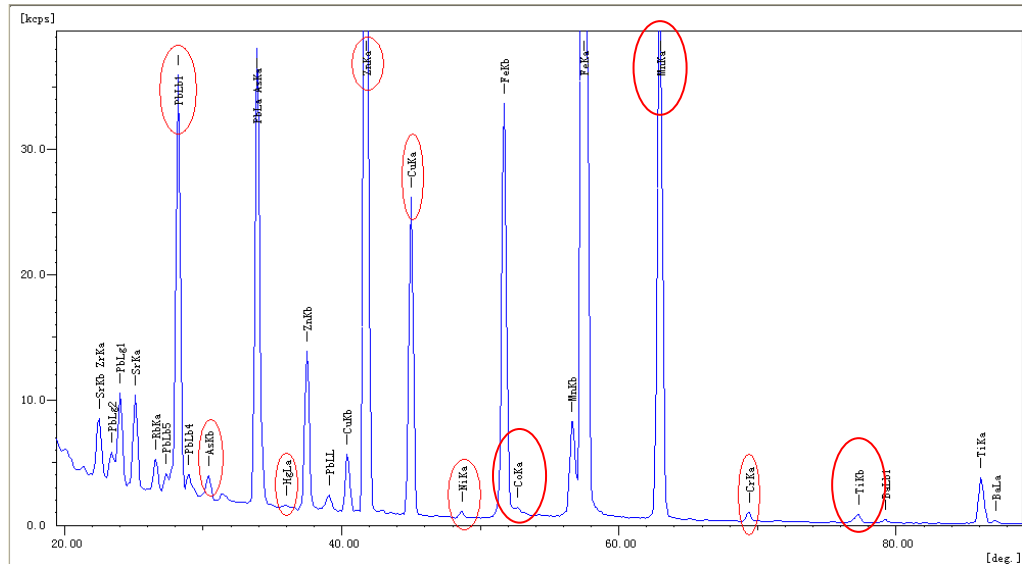
结果与讨论

2.1 工作曲线示意



As、Co、Mn、Cr、V 考虑了元素之间的重叠影响。

2.2 样品的定性谱图（示例）



2.3 稳定性准确度测试：（非工作曲线标样）（mg/Kg）

Sample	Pb	As	Zn	Cu	Ni	Co	Mn	Cr	V
ESS3	31.9	18.9	89.3	25.9	32.3	24.9	891.0	95.4	115.4
ESS3	31.7	17.3	88.8	24.6	32.2	24.5	892.9	92.7	115.7
ESS3	30.0	20.0	88.7	26.6	33.4	24.6	884.1	96.8	109.9
ESS3	33.4	19.0	90.2	27.5	31.7	24.2	894.9	96.0	117.4
ESS3	28.7	20.8	88.6	26.2	31.1	24.9	882.3	92.0	116.5
ESS3	33.0	17.5	89.9	25.9	32.7	26.8	883.0	94.7	113.9
ESS3	30.9	20.2	89.6	25.9	33.2	25.9	893.5	93.6	112.2
ESS3	29.7	19.7	87.9	25.5	31.2	25.5	884.6	95.4	115.3
ESS3	28.9	18.9	88.5	24.8	32.0	24.1	888.9	97.3	116.4
ESS3	31.6	18.0	90.4	26.5	32.8	25.7	888.5	95.0	116.5
ESS3	28.9	18.9	89.6	26.2	32.8	22.7	888.1	96.5	112.3
数量	11	11	11	11	11	11	11	11	11
均值	30.8	19.0	89.2	26.0	32.3	24.9	888.4	95.0	114.7
标称值	33.3	15.9	89.3	29.4	33.7	22.0	819.0	98.0	116.0
偏差	2.5	-3.1	0.1	3.4	1.4	-2.9	-69.4	3.0	1.3
标准偏差	1.7	1.1	0.8	0.8	0.7	1.1	4.4	1.7	2.3
C.V.(%)	5.4	5.8	0.9	3.1	2.3	4.3	0.5	1.8	2.0
检测限	5.1	3.3	2.4	2.4	2.1	3.3	13.2	5.1	6.9

注：检测限以较低含量的标准偏差的3倍估算

■ 结论

从稳定性测试和准确度分析可以看出，As、Pb、Cr、Cu、Zn 以及常见的 V、Co、Mn、Ni 等九种重金属元素相对偏差在 6% 以内，估测检测限可以满足标准要求，对于提高分析效率，减少分析任务压力非常有效。其他一些常见元素如 Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Fe 等也可以进行管理分析。