

X射线荧光分析法及其在环境监测中的应用

陈 达 王路杰 顾燕菲

浙江杭康检测技术有限公司 浙江 杭州 310000

摘 要: 本文通过对X射线荧光技术在水环境质量和空气微粒分析方面的研究, 对其在固体、液体、气体等环境样品的制备和定量方法, 如标准曲线法、标准添加法、内标法、散射线监控法、稀释法等进行了评述, 并对其在环境检测方面的研究进展进行了总结, 认为其在环境检测方面有着重要的应用价值。

关键词: X射线荧光分析法; 环境监测; 应用

X-ray fluorescence analysis method and its application in environmental monitoring

Chen Da, Wang Lujie, Gu Yanfei

Zhejiang Hangkang Testing Technology Co., Ltd., Zhejiang Hangzhou ,310000

Abstract: This article reviews the preparation and quantitative methods of X-ray fluorescence technology in solid, liquid, gas and other environmental samples, such as standard curve method, standard addition method, internal standard method, scattering line monitoring method, dilution method, and summarizes its research progress in environmental detection through research on water environmental quality and air particle analysis. It is believed that it has important application value in environmental detection.

Key words: X-ray fluorescence analysis method; Environmental monitoring; application

引言

X射线荧光法(XRF)在地质、冶金和科学研究等领域得到了广泛的应用。由于XRF仪器的灵敏度增加,使其定性定量分析变得更为简单,并且无需对样品进行消化,因此操作简单、快速。X射线荧光(XRF)技术已被广泛用于土壤、基质和固体垃圾等样品的来源分析,特别是在大气颗粒物来源解析中,有着巨大的发展潜力。

1 X射线荧光分析法概述

1.1 X射线荧光光谱仪的原理

x射线荧光是一种发生在原子内部的结构发生改变时产生的一种现象。我们知道,原子是由原子核和核外的电子构成的,当X射线辐射到原子内部时,其内部的电子将从原来的轨道中脱离出来,并在其表面形成一个电子空位,这时,位于高能电子壳中的电子将自发跃迁填充这个电子空位。因为在不同的电子壳层之间,会存在着能量差异,并以荧光(二次X射线)的形式被释放出来。而不同的元素,它们所发出的二次X射线的能量也会有差异。所以,如果能够测出荧光X射线的波长或者能量,就可以对元素的种类进行判断,对元素展开定性的分析。除此之外,荧光强度与元素在样品中的含量也有一定的联系,从而可以对元素展开半定量或定量分析。

1.2 x射线荧光光谱技术在环境监测中的作用

近几年,由于现代测试技术的进步,X-荧光技术在地质、有色、环保、冶金、商检、卫生、建筑等方面的应用越来越广泛。X射线荧光光谱(XRF)是一项发展已久的测试技术,可用于多种基质组分的测试,其测试精度、精密度及敏感性均可达到良好的测试效果,可满足实际应用的需求。

在当前的环境监测中,XRF是一种标准化的检测手段。本项目拟将x射线荧光光谱技术应用于区域地球化学样品的快速、准确、快速、准确和高精度的区域地球化学样品的分析,并研制出一套适用于区域地球化学数据处理的程序。在区内化学勘探需要测量的39个元素中,XRF能测量24~26个,超过60%。每一种设备每年都能测量上万个地质学样品。此外,利用X射线荧光光谱技术对地球化学样本进行多元元素定量分析的研究也取得了一定进展。该系统以XRF为主要测试手段,辅以其他测试手段,形成了较为完备的地球化学样品分析系统,并在我国推广使用,产生了明显的经济效益和社会效益。

2 X射线荧光分析法及其在环境监测中的应用

2.1 X射线荧光分析法在土壤分析中的应用

目前,由于大量的工业废气、废水和废渣的排放,以及化学农药和化肥的不当施用,造成了严重的土壤污染。2014

年《国家土壤环境质量普查报告》表明,我国土壤环境质量总体超标率为16.1%,其中人为污染占82.8%。重金属在土壤中迁移缓慢,降解困难,毒性大,不仅破坏了生态系统的稳定,而且还会引起作物的减产,并经食物链传播,对人类的健康构成了极大的威胁。对土壤中的重金属进行快速、准确的监测,并将其准确地反映出来,对于保护生态环境、保护人体健康等都有着十分重要的作用。

美国在很久以前就制定了有关的 XRF测试标准,并制定了相应的仪器操作规程。中国环保总局于1992年发表《土壤元素的近代分析方法》一书,对 X射线荧光技术用于土样分析时应注意的几个问题进行了阐述;自2003年以来,已有有关土样 XRF的研究报道。随着江苏省环境监测站在全国范围内使用 XRF技术进行土壤污染现状的调研,这一技术已被广泛应用于环境监测领域,并已成为一项重要的技术指标,例如:HJ780-2015(色散X荧光光谱技术)GB 15618-2018(农业用地)、GB36600-2018(农业用地)、沉积物(沉积物)、建设用地(建设用地)等。然而,在最近几年的土壤详细调查中,HJ780-2015并没有列入该方法。但因人员、设备等资源短缺,工期紧,任务重,使各个监测单位面临着很大的工作压力。

2.2 X射线荧光分析法在大气分析中的应用

由于工业的迅速增长。随着汽车持有量的不断增长以及非组织污染物排放的不断增多,加之原有的煤烟类污染,使我国的空气污染日益严峻。大气细颗粒是灰霾的重要成因,对人类的身体和生态环境有着重要的影响,其中细颗粒细颗粒的组成与来源一直是人们关注的焦点^[1]。

对大气颗粒物进行定量的研究,对其污染源的研究具有十分重要的意义。由于 XRF无需对样本进行任何前处理,可以消除样本中的杂质及元素损耗,且可以同时分析多个组分,因此被美国环境保护局(EPA)作为一种大气细颗粒物源解析的标准手段。目前,国内已将 XRF技术用于大气颗粒物的研究与应用,其中包括:1991年发表的《环境样本的 XRF技术》、2003年发表的《环境空气和废气监测分析方法》,相关标准有 HJ 830-2017(环境空气颗粒物中无机元素的测定波长色散X射线荧光光谱法)、HJ829-2017《环境颗粒物中无机元素的测定的 XRF技术》。

大气颗粒物标样是空气污染监测技术的关键材料,与 X射线荧光光谱(XRF)及相关仪器的开发、应用紧密相关。然而,针对 XRF应用的滤膜标样却鲜有报道,市场上的滤膜标样大多为单一标样,成本高、成分低,很难适应 XRF应用的需要。此外,由于滤膜标准试样的制备工艺比较复杂,导致实际试样中的微粒与实际试样中的微粒有一定的差别。所以,在进一步发展 XRF技术的时候,也要增加对标样的研究和资金投入,加速并改善标样的研发,扩大元素的浓度范围,减轻目前对标样的需要^[2]。

2.3 X射线荧光分析法在固体废物分析中的应用

固废中的重金属元素的测定,多是以硫酸-硝酸的混合液或醋酸的缓冲液作为浸出液,通过水平仪或倒置式的摇摆方式进行。提取提取物,经消化后,用 AFS、ICP-MS、ICP-MS等方法对其进行分析。这些方法都要经过预处理,所以操作起来比较麻烦,而且耗费的时间也比较长。而且在溶解、分离和转移的过程中,还会导致污染,并引起人们的错误。

水泥窑炉协同处置是实现各种固废减量化、资源化、无害化的重要手段。利用手持式 XRF光谱技术,可以对垃圾、水泥制品、烧成后的灰渣中的污染物进行分析,为垃圾的筛选、分类、控制产品的品质、控制污染等提供初步的判断资料。通过室内X-射线光谱技术,可以实现对水泥工业中固废的协同处理,以及对环境污染的控制与控制;在协同处置之后,可以利用 XRF技术,对烟气中的多种无机污染物展开实时的、在线的监测,并以此为基础,对废气的排放情况进行初步的判定,从而为制定相应的环保管理措施奠定基础^[3]。

2.4 X射线荧光分析法在线监测中的应用

尽管 X射线荧光光谱仪不需要对样本进行预处理。虽然具有分析速度快、结果准确等优点,但是在实际的土壤、水、大气等环境污染的检测中,大部分都需要把样本带到实验室,对其进行一些简单的分析,然后进行一些简单的分析,但是这一过程需要很长的时间,所以在很短的时间里就很难得到结果。由于对环境质量问题的关注,对环境样本的检测频率和检测效率都有了很大提高,因此,迫切需要一种可以对各种环境介质中的污染物进行快速、实时、持续的检测的技术手段,来实现对各种环境介质中的污染物的检测,为环境监管部门的决策提供必要的数据库。X射线荧光光谱技术在环境检测方面有着重要的应用,并对其进行了初步的分析。

根据气溶胶动力学的基本原理,采用微尘切割机对不同尺寸的气溶胶进行了分选,并采用 X射线荧光法对其进行在线分析。利用EHM-100空气中的重金属元素测定装置,在江苏省昆山市地区进行了长达半年多的时间的在线测定,并与室内测定法进行了比较,得出了很好的相关结论。采用本仪器可以实现对28个样品进行长期、无人值班的自动化检测,而且检测下限低,灵敏度高,仪器维修简便。为了满足大气中 Pb、Cr和 Cd等元素的实时检测要求,开发了一种以 XRF为基础的大气中 Pb、Cr和 Cd等元素的在线检测仪器。它的工作稳定性好,可对20余种元素进行同步测定,检测下限低,非破坏性快速,使用方便,维护费用低廉,在野外有很好的应用前景。利用 X射线荧光光谱技术,构建适合于烟尘中重金属-Pb联用的在线检测装置,并将其应用于烟尘中 Pb联用的研究。

2.5 X射线荧光分析法在应急监测中的应用

在人类社会生活日趋活跃的背景下,环境风险持续增加,并呈现出突发环境污染事件频发的趋势。由于其环境状况复杂多变、突发、无法控制、无法预知等特点,给人们的

生活、生活、生活带来极大的安全隐患。只有对应急监测工作的效率进行提升,才能为环境监测及管理部门赢得提出应急预案的宝贵时间,从而能够在最短的时间内进行应对处理,从而最大限度地减少事故对环境和社会造成的危害。

该仪器具有体积小、操作简便、谱线简单、无损伤、无污染等优点,能够实现对土壤中多种重金属的同步检测,已被列入2018版《环保标准》课题。将 XRF 技术应用于环境突发事件的现场、现场、现场等多个方面,可以极大地提高环境突发事件的监控工作效率。通过对土壤中 Cu, Zn, As, Pb, Cr 的 XRF 型微量元素分析仪与国标法的比较,发现微量元素分析仪具有良好的精度,但 Cr 的含量有一定的变化。应用此装置对突发环境污染事件进行监控,可以快速定位污染物和污染范围,对现场进行预测分析。采用手提式 XRF 法对土壤中 Cu、Pb、Zn、Cr、As 进行了测定,并对土壤中 Cu、Pb、Zn、Cr、As 的含量进行了分析。在此基础上,利用该仪器对土壤中的标样进行分析,进一步检验该仪器具有良好的精度、精度、快速、简便等特点,从而进一步提升该仪器在土壤中的应用。本项目拟采用现场和室内两种方法,通过现场和室内试验,研究 PXRF 方法对 53 种不同类型的土样中 Cu、Pb、Zn、Cr、Ni 和 As 的影响,并通过与原子吸收光

谱和黄光光谱分析方法的对比,验证 PXRFs 方法更适合于土壤中 Cu, Pb, Zn, Cr, Ni, As 等的分析方法。本文对几种型号的手持式 XRF 仪器进行了测定比较,并对其工作特性进行了研究。同时,还讨论了手持式 XRF 测定法应用于土壤环境监测时应注意的几个问题。

结束语

伴随着科学技术的不断发展, XRF 的分析精度、灵敏度和准确度得到了不断的提升,它的检测极限也在不断地降低,它已经不再只是一种用于岩矿、区域化探的分析方法,而是逐步被应用到了环境分析中。由于不破坏样品,且方法简单、快速、准确,且成本低廉,因而得到了人们的广泛认可。随着环境检测工作的不断增加, XRF 技术的优越性也日益突出。

参考文献

- [1]王玉红,姚桂莲. X射线荧光分析法在地质分析领域应用新进展[J]. 西部探矿工程,2021,20(6):128-131.
- [2]张亚涛,秦岭. X射线荧光分析法测定烧结砖中废渣掺量的探讨[J]. 砖瓦,2022(7):14-16.
- [3]石文静,刘少玉. 土壤中硒元素的X射线荧光分析法[J]. 环境保护与循环经济,2020(11):58-60.