

便携式重金属快速检测仪(XRF)在农用地土壤重金属调查中的运用

杨晓晶, 贾志翔

云南省生态环境厅驻临沧市生态环境监测站, 云南 临沧

收稿日期: 2023年9月18日; 录用日期: 2023年10月19日; 发布日期: 2023年10月27日

摘要

便携式重金属快速检测仪X射线荧光光谱分析在农用地土壤重金属调查初步调查阶段可以作为一种重要技术手段, 为详细调查提供前期技术支持。

关键词

农用地土壤调查, 重金属, 快速检测(XRF)

Application of Portable Heavy Metal Rapid Detector (XRF) in Soil Heavy Metal Investigation in Agricultural Land

Xiaojing Yang, Zhixiang Jia

Ecological Environment Monitoring Station in Lincang City, Yunnan Provincial Department of Ecology and Environment's, Lincang Yunnan

Received: Sep. 18th, 2023; accepted: Oct. 19th, 2023; published: Oct. 27th, 2023

Abstract

X-ray fluorescence spectrometry analysis by portable heavy metal rapid detector can be used as an important technical means in the preliminary investigation stage of soil heavy metal investigation in agricultural land, providing preliminary technical support for detailed investigation.

Keywords

Agricultural Land Soil Survey, Heavy Metals, Rapid Detection (XRF)

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

便携式重金属快速检测仪 X 射线荧光光谱分析(X Ray Fluorescence) (以下简称 XRF)在突发环境污染事故应急监测中已经得到广泛运用并发挥了很好的效果,体现了无需前处理,现场测定简便、快速、测定金属元素多、量级达到 PPm 级的优点,同时也有部分元素准确度不高、元素相互干扰和叠加的不足,这与 XRF 的特性有关, XRF 是半定量和定性的测定仪器,原理为利用初级 X 射线光子激发待测物质的原子,使之产生荧光(次级 X 射线)而进行物质成分分析和化学态研究的方法。

针对 XRF 的特点,2020 年我们在“临沧市重点区域(流域)农用地重金属调查”项目中给与利用,与传统的调查方式比较有很大的优势,从调查结果来看也有起到了很好的效果。

“临沧市重点区域(流域)农用地重金属调查”项目涉及调查 4 条河流 12 户企业下游,43 个地块,面积 9962 亩,初步调查点位 1222 个[1],土壤调查分析项目共 9 项: pH 值、砷、镉、铬(总铬)、铜、铅、汞、镍、锌[2]。如果运用常规采样送化验室分析,一是初查时间太长,年内不能完成调查工作,二是经费高昂,现有 255 万资金还不够做初查。针对这一情况,我们制定科学、严密的技术路线和调查方案,在初步调查阶段运用 XFR 开展工作,在详细调查阶段采用现场采样实验室分析的传统方法进行结果判定,目前详细调查工作结束,详细调查面积为 9960 亩,采样点位 341 个,详细调查阶段地块的重金属污染状况的最终确定成果对初查阶段成果的科学性、准确性进行了充分验证。

下面就该调查项目的技术路线、运用 XFR 技术调查与传统采样实验室分析结果的比较、XRF 技术在农用地调查中运用的优势和不足、XRF 运用技术调查的展望进行论述。

2. 项目实施的技术路线

“临沧市重点区域(流域)农用地重金属调查”采用的技术路线如下图 1 所示。

该技术路线清晰表述在调查区域内开展的初步调查和详细调查过程(图 2)。在初步调查阶段采用 XRF 技术在实地测定点位土壤样品,只需在现场对样品进行简单的前处理,即采取 0 到 20 cm 深度的土壤样品,除去杂质、石子等,碾磨至 200 目以下粉粒[3],压实后用 XRF 仪器检测,得到该点的重金属数据;另取一份土样送实验室分析 pH,根据《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018 生态环境部、国家市场监督管理总局发布)中 pH 的范围值确定[4],评价初步调查每个点位、地块测得的砷、镉、铬、铜、铅、汞、镍、锌数据值,是否超过农用地土壤污染风险管控标准,以确定地块的土壤环境质量水平。

根据初步调查的成果,在超标重金属元素砷、铬、铅、铜、锌的地块,确定为开展详细采样调查的重点关注区域,设置采样点位进行采样送实验室分析[5],确定的地块数 39 个,采样点位 344 个,技术路线如下图 3。

初步调查与详细调查实验室分析比较,重金属 8 个项目汞、镉、镍的测定误差较大,铜、砷、铅、锌、铬 5 个元素在一个数量级内,具有可比性,在调查地块中确定的污染元素基本一致,污染水平(用风险筛选值、风险管控制判定)也基本一致。详细调查成果进一步验证了初步调查的结论。

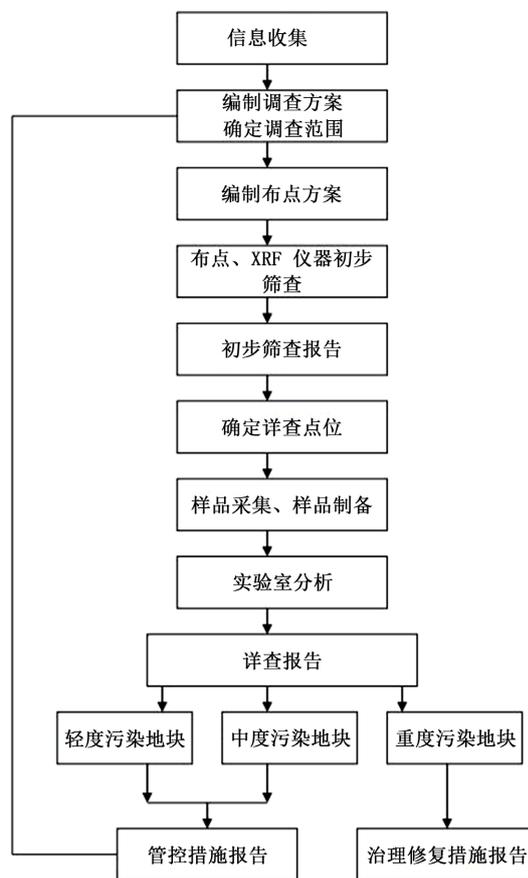


Figure 1. Technology roadmap
图 1. 技术路线图

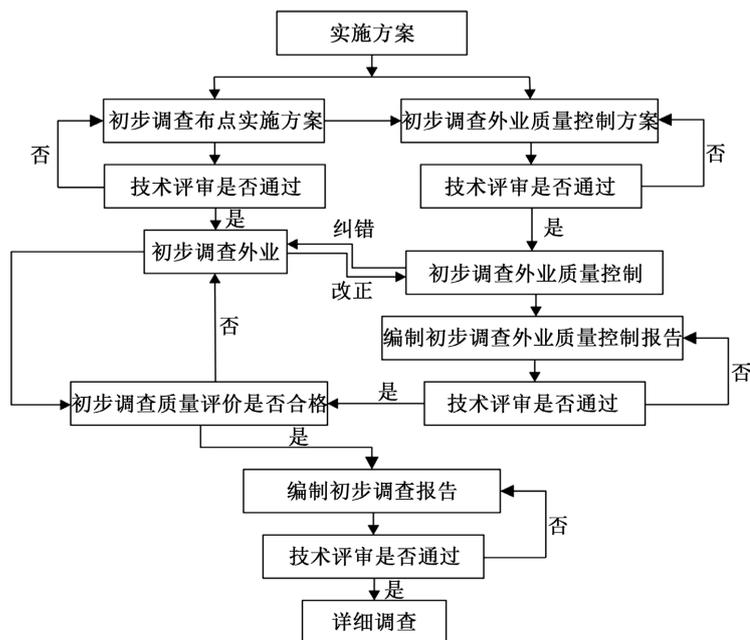


Figure 2. Field work and quality control procedures in the preliminary investigation stage
图 2. 初步调查阶段外业工作及质量控制工作程序

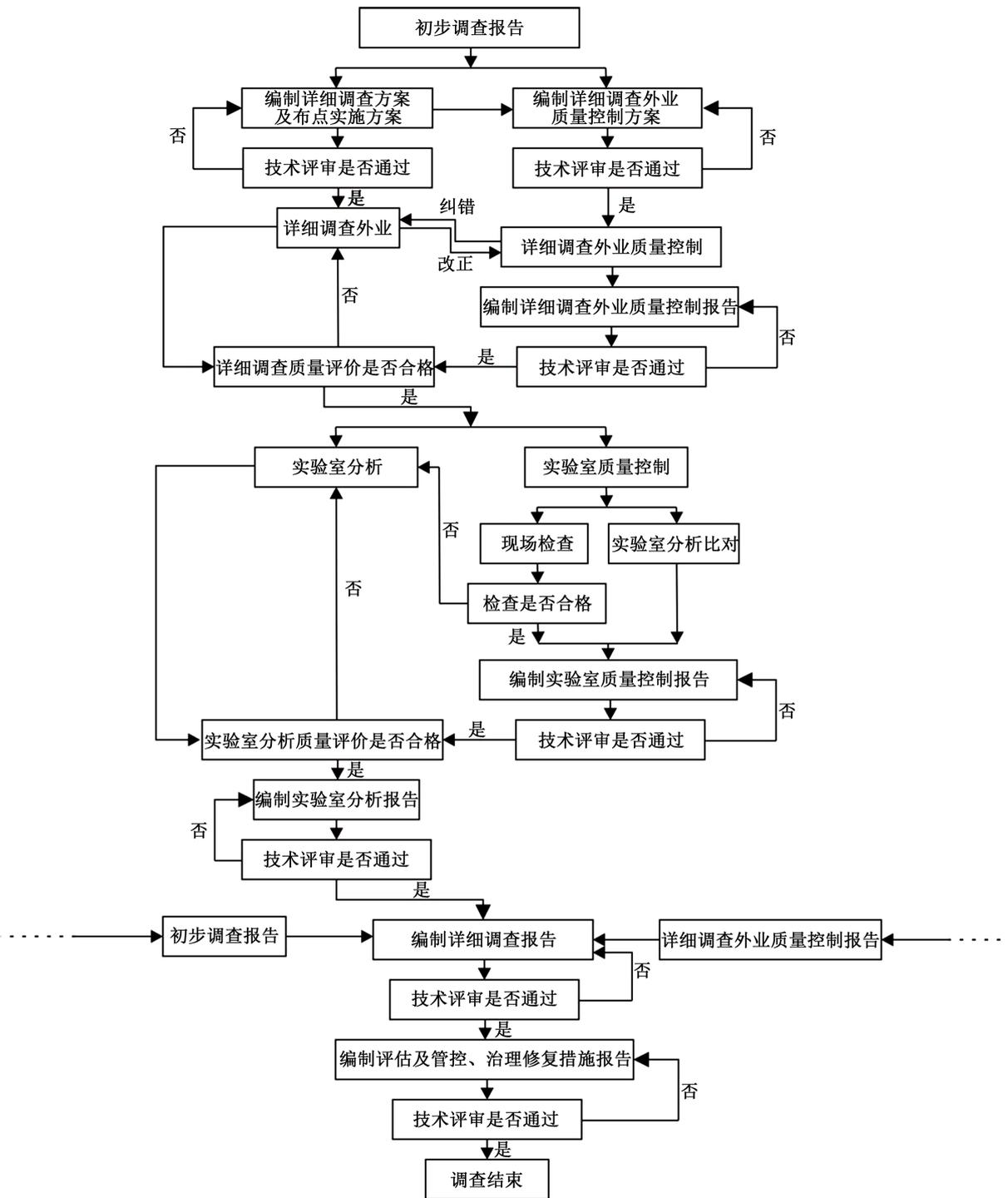


Figure 3. Technical roadmap of detailed investigation phase work
图 3. 详细调查阶段工作技术路线图

3. 运用 XRF 技术初步调查评价成果与详查实验室分析的结果评价成果比较

“临沧市重点区域(流域)农用地重金属调查”项目的调查方法是在初步调查阶段利用 XRF 技术确定各地块的测试分析项目与《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018 生态环

境部、国家市场监督管理总局)中的风险筛选值(表 1)作对比, 初步判定其重金属含量是否超过风险筛选值, 以此作为对各个地块土壤重金属污染现状的分析评价标准, 以确定地块的土壤环境质量。在此基础上确定详细调查的方案并采用传统的采样送实验室分析[6], 结合初步调查成果再对各地块进行最终评价。

传统的调查方法是初步调查采取实地采样送实验室分析, 初步判断地块的污染区域、污染因子和程度, 进行评判后制定详细调查方案, 再进行二次采样送实验室分析, 结合初步调查成果再对各地块进行最终评价。

比较方法为采用《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618-2018 生态环境部、国家市场监督管理总局)中的风险筛选值《表 1 农用地土壤污染风险筛选值(基本项目)》(以下简称风险筛选值)进行评价, 即同时用风险筛选值对运用 XRF 技术初步调查结果和详查实验室分析的结果进行评价, 有一个及其以上的重金属项目超过风险筛选值的地块就判定为该地块为污染地块。现就本次调查项目两种调查方法在调查区域各地块污染判别的差异程度进行比较。

文中采用“临沧市重点区域(流域)农用地重金属调查”项目的 43 个地块进行比较, 土壤调查分析项目共 9 项: pH 值、砷、镉、铬(总铬)、铜、铅、汞、镍、锌。见表 1。

Table 1. Comparison of the differences in pollution discrimination between the two survey methods in various areas of the survey area

表 1. 两种调查方法在调查区域各地块污染判别的差异程度比较

调查方法	运用 XRF 技术初步调查成果	详查实验室分析的评价结果	运用 XRF 技术初步调查成果准确性(%)	是否具有可比性
确定的污染因子	砷、铬(总铬)、铜、铅、锌、汞	砷、镉、铬(总铬)、铜、铅、汞、镍、锌	-	-
确定的污染地块数(8 个项目)	31	33	93.9	是
确定的砷污染地块数	24	28	85.7	是
确定的镉污染地块数	0	22	0	否
确定的铬(总铬)污染地块数	2 (12\13#)	3	66.7	是
确定的铜污染地块数	13	19	68.4	是
确定的铅污染地块数	17	9	-188	否
确定的锌污染地块数	12	15	80	是
确定的汞污染地块数	4	2	-200	否
确定的镍污染地块数	0	11	0	否

由表 1 数据比较, 共 43 个地块中运用 XRF 技术初步调查有 31 个地块在风险筛选值以上, 详细调查实验室分析的评价结果有 33 个地块在风险筛选值以上, 总体上二者具有一定的可比性。根据本次的调查分析来看, 砷、铬、锌、铜可比性较强, 汞、铅可比性次之, 镉、镍没有可比性; XRF 技术的运用具有一定的局限性, 如对镉、镍的测定由于其它元素的干扰和叠加的影响, 测定数据完全失真, 不能用于指导镉、镍调查。

二者的效益比较见下表 2:

Table 2. Comparison of cost and efficiency of two survey methods
表 2. 两种调查方法的成本及效率比较

调查方法	初步调查面积和点位数(亩、个)	详细调查面积和点位数(亩、个)	初步调查成本(万元)	详细调查成本(万元)	调查总成本(万元)	初步调查时间(天)	详细调查时间	调查总时间(天)	方法优劣
A	9956 亩 1222 个点位	9956 亩 344 个点位	61	198	259	60	100	160	优
B	9956 亩 1222 个点位	9956 亩 344 个点位	611	198	809	180	100	280	一般

为方便表述, 设“初步调查 XRF 技术 + 详细调查采样送实验室分析”调查方法为 A, “初步调查和详细调查均采样送实验室分析”调查方法为 B。

由此可见 A 调查方法节约资金成本和时间, B 调查方法资金消耗太大(是 A 调查方法的 3.1 倍), 时间过长(是 A 调查方法的 1.75 倍)。

4. XRF 技术在农用地调查中运用的优势和不足

就“临沧市重点区域(流域)农用地重金属调查”项目而言, 调查区域广(5 个县 2 个流域 3 条河流), 地块数多(43 个)、面积大(9962 亩)、初步调查点位量大(1222 个点位)、资金紧缺(259 万), 要完成这项调查任务, 有很大的困难, 如果采用传统的调查方法是无法完成的。我们对调查区域内污染企业及其特征污染因子进行认真分析, 采用 XRF 技术做初步调查、采样送实验室分析做详细调查的方案, 开展调查工作, 目前该调查工作已基本结束, 取得了很好的效果。下面就 XRF 技术在农用地调查中的运用优缺点进行分析:

4.1. 优势方面

适用于大区域范围的初步调查, 能充分体现操作简便、测定项目多、快速读取数据、调查时间短、效率高、成本低的优势。XRF 对砷、铬、锌、铜测定与实验室分析比较具有可比性, 对详细调查具有很好的指导作用。在 2020 年云南省重点行业企业场地调查中也使用 XRF 现场指导采样, 充分发挥 XRF 技术的作用。

4.2. 不足方面

受样品物理状态的影响较大, 如样品的湿度、粗细程度、压实程度、含有机物多少都会影响测定结果, 测定人员要经过一定的培训, 熟练掌握测定技能, 才能测定出相对准确的数据; 如果土壤样品湿度较大, 需采样风干后测定; 受测定时间的影响也较大, 多数元素测定时间在 60 秒就基本出稳定数据, 少部分元素要 120 秒才能稳定出数据, 个别元素如铊要 10 分钟才能稳定出数据; XRF 对土壤中低浓度镉、镍的测定基本不感应, 不具有参考价值。对汞、铅的测定只是半定量的, 有参考价值, 但不具有指导作用。

5. XRF 技术在农用地调查中的展望

在国内 XRF 技术 20 年前已经广泛运用在地质勘探上, 作为协助手段被地质部门高度认可, XRF 已经是各地地质勘探部门必备的仪器[7]。生态环境部门为加强对土壤、固体废物的调查, 也在近 10 年陆续配备 XRF 仪器, 一般只是作为突发环境事故的应急监测的设备使用, 运用在土壤调查中还很少, 主要是受 XRF 仪器局限性限制。但是作为被地质勘探部门认可的 XRF 仪器, 在生态环境领域土壤调查中 XRF 技术运用的恰当也是能发挥很大作用的。

近几年生态环境部门加大了对土壤环境管理的力度, 但是对土壤环境质量的情况掌握还不全面, 主要受限于人员、资金的不足, 短期内这些是无法改善的, 就目前情况, 我们只能在技术上改进。

在涉重企业及其周边、下游区域土壤重金属调查中采取运用 XRF 技术开展初步调查, 再根据初步调查成果制定详细调查方案, 进行采样送实验室分析, 最后形成调查成果, 运用这种方式可以最大程度节约时间、成本, 最终调查成果也是科学、准确的。该调查方法在今后农用地土壤重金属调查中应该具有很好的前景。

参考文献

- [1] 李明辉, 高海英, 赵恒. 农用地土壤污染调查中采样和布点方法[J]. 农业与技术, 2023, 43(11): 31-33.
- [2] 国家环境保护总局. HJ/T166-2004 土壤环境监测技术规范[S]. 北京: 中国环境出版社, 2004.
- [3] 周渊海, 章程, 等. 农用地土壤环境监测、现场采样、制备及注意事项分析[J]. 科技与创新, 2021(6): 136-137. <https://doi.org/10.15913/j.cnki.kjycx.2021.06.055>
- [4] 国家市场监督管理总局生态环境部. GB 15618-2018 土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行) [S]. 2018.
- [5] 云南省环境保护厅. 云南省农用地土壤污染状况详细调查作业指导书[Z]. 2018-01-15.
- [6] 刘家存. 农用地土壤污染详查外部质量控制与质量备注[J]. 山西农经, 2020(7): 103-104. <https://doi.org/10.16675/j.cnki.cn14-1065/f.2020.07.053>
- [7] 杨迎康, 饶正华, 李淑慧, 等. 农业现场快速检测仪器的研究与应用[J]. 农业工程, 2020, 10(2): 21-25.