

陈春霏, 洪欣, 王晓飞, 等. X射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中的锰[J]. 岩矿测试, 2020, 39(5): 777-784.

CHEN Chun-fei, HONG Xin, WANG Xiao-fei, et al. Determination of Manganese Content in Soils and Sediments by X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(5): 777-784.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201905300077】

## X射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中的锰

陈春霏<sup>1</sup>, 洪欣<sup>1</sup>, 王晓飞<sup>2</sup>, 苏荣<sup>1</sup>, 梁晓曦<sup>1</sup>, 何宇<sup>1</sup>, 卢秋<sup>1</sup>, 田艳<sup>1</sup>

(1. 广西壮族自治区生态环境监测中心, 广西南宁 530028;

2. 湖北理工学院环境科学与工程学院, 湖北黄石 435003)

**摘要:** X射线荧光光谱法(XRF)是测定土壤和沉积物中锰的重要方法,具有制样简单、非破坏性测定、检测速度快等优点。目前用于建立工作曲线的土壤和沉积物标准物质的锰含量最高为2490mg/kg,采用XRF法测定受污染土壤和沉积物中的锰含量时易超出工作曲线测定范围。本文将锰标准溶液定量加入到土壤标准物质中,制备锰含量更高的校准样品,工作曲线的测定上限范围由2490mg/kg提高至3780mg/kg。该方法测定不同含量标准物质中锰含量的结果均在认定值范围内,实际样品的加标回收率为97.8%~108.3%,高含量锰的实际样品测定值与电感耦合等离子体发射光谱法测定值的相对偏差小于5.7%,相对标准偏差(RSD)小于0.4%( $n=7$ )。实验结果表明该法测定锰含量高的土壤和沉积物的准确度和精密度良好。

**关键词:** X射线荧光光谱法; 加标回收; 锰; 土壤; 沉积物

**要点:**

(1) 将锰标准溶液定量加入到土壤标准物质中以制备更高浓度的校准样品。

(2) 利用锰标准溶液制备的校准样品均匀性好,基体改变小。

(3) 该方法适用于土壤和沉积物中高含量锰的测定。

**中图分类号:** O657.31; S151.93; O614.711

**文献标识码:** B

锰是植物和人体健康生长所必需的一种微量元素,在许多酶系统中起着重要作用,因此对土壤和沉积物中锰含量的监测尤为重要<sup>[1-3]</sup>。目前土壤和沉积物中锰的常见测定方法有原子吸收光谱法(AAS)<sup>[4]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)<sup>[5]</sup>、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[6]</sup>、X射线荧光光谱法<sup>[7]</sup>等。采用AAS、ICP-OES、ICP-MS分析时均需对样品进行消解,操作较为繁琐且不可避免地使用强酸,在预处理过程中容易造成样品的损失或者被污染。应用XRF法测定土壤中的锰具有制样简单、非破坏性测定、快速等优点,

从而被广泛研究和应用<sup>[8]</sup>。国内外均相应制定了多个基于XRF分析土壤的标准,如美国EPA 6200方法,我国生态环境保护部发布的HJ 780—2015、原国土资源部发布的DZ/T 0279.1—2016等。研究人员在关于应用XRF测定锰准确度的影响因素以及测量方法的建立、实际应用等方面进行不断的探索,进一步推动了XRF技术的发展<sup>[9-11]</sup>。

然而随着工业化进程的不断加快,矿产资源的开采及其冶炼排放、长期对土壤进行污水灌溉和污泥施用等原因,造成土壤污染日趋严重。基于XRF法分析污染地块中的重金属元素时,常出现

收稿日期: 2019-05-30; 修回日期: 2019-09-30; 接受日期: 2020-06-04

基金项目: 广西自然科学基金项目“基于砷、镉污染农田安全利用的生态修复研究”(2015GXNSFEA139001); 广西自然科学基金项目“西江流域水环境重金属污染机制与调控”(2013GXNSFEA053001); 广西土壤污染与生态修复人才小高地项目

作者简介: 陈春霏, 硕士, 工程师, 从事环境监测分析和环境科研工作。E-mail: gxhjccf@126.com。

污染物浓度超出工作曲线测定上限的情况。为解决标准物质缺乏的问题,研究者通常将高含量的矿石成分分析标准物质与土壤和水系沉积物标准物质混合配置校准样品,测定样品中的微量元素<sup>[12-13]</sup>。若参考该方法制备校准样品测定土壤中的锰时,存在校准样品和待测样品的基体不完全匹配的现象,且当待测样品的含量非常高时,无法通过上述方法配制合适的校准样品。

本文通过在土壤标准物质中定量加入锰标准溶液以制备高含量的校准样品,并且通过调节标准溶液的加入量可实现不同浓度的校准样品制备。将校准样品参与 XRF 工作曲线的建立并进行样品中锰的测定,采用该法制备的校准样品均匀性良好且对 Mn K $\alpha$  发射谱线的  $2\theta$  角没有造成很大影响,实现了土壤和沉积物中高含量锰的测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和主要装置

Axios mAX 型波长色散 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司);iCAP6300 型电感耦合等离子体发射光谱仪(美国 ThermoFisher 公司)。

PM400 型土壤研磨仪(德国莱驰公司);ZHY401B/601B 型压片机(北京众合创业科技发展有限公司);FD-1A-50 型冷冻干燥机(北京博医康实验仪器有限公司);MARS6 型微波消解仪(美国培安公司);VORTEX3 型漩涡振荡器(德国艾卡);SHA-BA 型水浴恒温振荡器(金坛市易晨仪器制造有限公司)。

波长色散 X 射线荧光光谱仪测量条件如下:选取 Mn 的 K $\alpha$  线为分析线,光管电压为 60kV,光管电流为 60mA,选用 300 $\mu$ m 的准直器、LiF200 分光晶体和流气式探测器,信号峰和背景值的  $2\theta$  角分别为 62.9934 $^\circ$ 、1.4174 $^\circ$ ,脉冲高度分析器的测量范围为 13%~68%<sup>[14-15]</sup>。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

锰标准溶液(介质为 1% 硝酸,生态环境部环境标准研究所生产)。

硼酸(分析纯),硝酸(优级纯),盐酸(优级纯),氢氟酸(优级纯),冰醋酸(优级纯)。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 X 射线荧光光谱法

工作曲线的建立:选取市售的 38 个国家一级标

准物质(GBW07302a、GBW07307a、GBW07308a、GBW07309、GBW07311、GBW07312、GBW07318、GBW07358~GBW07361、GBW07364、GBW07366、GBW07404~GBW07408、GBW07423~GBW07430、GBW07446~GBW07457)建立工作曲线,锰的含量范围为 218~2490mg/kg。

根据现有的标准物质和类型,选取锰含量较高的土壤标准物质 GBW07407 进行加标以制备校准样品并和上述标准物质一起建立工作曲线。校准样品的加标过程如下:准确称量 5.0000g 土壤标准物质到 50mL 离心管中,称量并记录离心管和样品的总重量,再分别加入相应的市售锰标准溶液并通过漩涡振荡器混匀(若标液加入量较少,则加入少量纯水以确保样品可被完全浸泡)。样品每半个小时混匀一次,浸泡 2h 后,将其预冷冻并放入冷冻干燥机于 -50 $^\circ$ C 进行真空干燥 72h,称量离心管和样品的总质量判断样品是否已烘干(前后质量差不超过 0.5%)。用研钵将干燥后的样品研磨 20min 后过 200 目筛,过筛后的样品全部用于样品制备。本文通过加入 5mg、6.5mg、7.5mg、8mg、10mg 的锰标准溶液并按照上述的加标过程分别制备成锰含量为 2780mg/kg、3080mg/kg、3280mg/kg、3380mg/kg、3780mg/kg 的校准样品。

样品制备:实际样品经土壤研磨仪研磨后过 200 目筛,于 105 $^\circ$ C 烘干备用,称取 5g 左右(不少于 4g)的过筛样品于压片机上,用硼酸镶边衬底,在 40t 压力下保压 30s,压制直径为 32mm 圆片,压制好的样品置于干燥无污染的环境保存,以待上机分析。

#### 1.3.2 电感耦合等离子体发射光谱法

##### (1) 锰元素总量分析方法

根据《土壤和沉积物 金属元素总量的消解 微波消解法》(HJ 832—2017)以及相关的文献,采取以下前处理方法:称取 0.1g 左右样品(精确至 0.0001g)置于消解罐中,用少量去离子水润湿;依次加入 6mL 硝酸、3mL 盐酸、2mL 氢氟酸,使样品和消解液充分混匀后放入微波消解仪中;按选定的工作条件消解(设置温度程序为梯度升温:第一步为 120 $^\circ$ C,升温时间 7min,保持 3min;第二步为 160 $^\circ$ C,升温时间 5min,保持 3min;第三步为 190 $^\circ$ C,升温时间 5min,保持 25min),若消解不完全,则增加酸用量;消解后冷却至室温,小心打开消解罐的盖子,然后将消解罐置于赶酸仪中,于 150 $^\circ$ C 敞口赶酸至内

溶物近干;冷却至室温后,用滴管取1%的硝酸冲洗消解罐内壁并溶解内溶物,然后将溶液转移至50mL容量瓶中,用1%的硝酸定容至刻度;经0.45 $\mu$ m滤膜过滤后用ICP-OES进行测定<sup>[16-19]</sup>。

## (2) 锰元素弱酸提取态分析方法

准确称取0.5000g样品,加入20mL 0.11mol/L醋酸溶液,并在22 $\pm$ 5 $^{\circ}$ C下振荡提取16h,然后以3000r/min离心分离10min。上清液经0.45 $\mu$ m滤膜过滤后,用ICP-OES测定提取液中的锰含量,每个样品平行测定2次<sup>[20-21]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 干扰校正

分析过程中存在谱线重叠干扰和基体效应。样品分析选取Mn K $\alpha$ 为分析线,谱线重叠干扰主要为Cr K $\beta_1$ 对Mn K $\alpha$ 造成重叠的影响<sup>[22]</sup>。该方法中所有样品均研磨过200目筛并在高压力的压片机下制备压片,可有效地降低颗粒度、不均匀性等带来的基体干扰<sup>[23-24]</sup>。干扰校正主要通过实验校正法(散射内标法、标准校准法)和数学校正法(理论 $\alpha$ 系数法、经验系数法)进行处理<sup>[25-27]</sup>。

### 2.2 样品的均匀性

锰标准溶液的介质和土壤的基体不一样,需验证加入标准溶液所制备的校准样品的均匀性。根据校准样品的制备方法,每种校准样品平行制备3个以验证其均匀性。实验结果表明每种校准样品的3个平行样的元素浓度基本一致,Mn的相对标准偏差

范围为0.49%~2.85%,Mn的基体干扰物质CaO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Ti的浓度也满足HJ 780—2015标准中国家有证标准物质对准确度的要求,可见样品混合均匀性良好,符合实验要求。

### 2.3 锰标准溶液的加入对土壤标准物质的影响

为研究锰标准溶液的加入对土壤样品测量的影响,分别测定校准样品中锰的赋存形态和2 $\theta$ 角。由表1可见,弱酸提取形态的分析结果表明样品中锰标准溶液加入量 $m_1$ 与弱酸提取态的增加量 $m_2$ 比值为0.99~1.05且测定的平行性良好,则表明标准溶液加入到土壤后主要以弱酸提取态(可交换态和碳酸盐结合态)的形式存在<sup>[28-29]</sup>,同时也从侧面反映出新制校准样品的均匀性良好。弱酸提取态的重金属活性最强,有较强的生物有效性和毒性,然而XRF以原子的内层电子为研究对象测定元素的总量,因此土壤中弱酸提取态形式存在的锰含量变化不影响锰总量的测定。

校准样品Mn K $\alpha$ 吸收峰的2 $\theta$ 角测定结果为62.9920 $^{\circ}$ ~62.9926 $^{\circ}$ ,比土壤标准物质GBW07407的2 $\theta$ 角测定结果小0.0024 $^{\circ}$ ~0.0030 $^{\circ}$ 。据文献报道,Mn的特征谱线2 $\theta$ 角的微小变化与锰元素的价态变化有一定的关系,其中K $\beta$ 线反映最为敏感<sup>[30-31]</sup>。在实际测量中也发现不同类型土壤中锰的2 $\theta$ 角也存在微小差别。然而,本文是对土壤和沉积物中Mn总量的研究,Mn的2 $\theta$ 角扫描范围为61.9632 $^{\circ}$ ~64.4832 $^{\circ}$ ,2 $\theta$ 角的微小偏移也不会对元素的定性和定量造成影响。

表1 校准样品中锰的酸提取态结果和谱峰参数

Table 1 Analytical results of acid extraction and spectrogram parameters of Mn in calibration samples

样品编号	校准样品中 Mn 的理论浓度 (mg/kg)	测定次数	弱酸提取态中 锰的测定值 (mg/L)	平行测定的 相对偏差 (%)	0.5g 样品中锰的酸提取态 含量的增加值 $m_1$ (mg)	0.5g 样品中锰标液 加入量的理论值 $m_2$ (mg)	$m_1/m_2$	2 $\theta$ ( $^{\circ}$ )
GBW07407	1780	1	8.78	0.17	/	/	/	62.9950
		2	8.81					
校准样品 1	2780	1	34.5	1.29	0.523	0.50	1.05	62.9922
		2	35.4					
校准样品 2	3080	1	41.8	0.71	0.666	0.65	1.02	62.9922
		2	42.4					
校准样品 3	3280	1	48.3	1.58	0.774	0.75	1.03	62.9926
		2	46.8					
校准样品 4	3380	1	51.0	2.10	0.822	0.80	1.03	62.9920
		2	48.9					
校准样品 5	3780	1	60.4	3.87	0.988	1.00	0.99	62.9920
		2	55.9					

## 2.4 X射线荧光光谱分析校准曲线

在已优化的实验条件下,用现有的和加标后的共43个校准样品,建立待测元素含量与荧光强度之间的工作曲线,工作曲线的线性回归方程为  $y = 0.00199x - 0.00206$ ,离散度  $RMS = 0.00513$ ,测量的上限范围由  $2490\text{mg/kg}$  增加至  $3780\text{mg/kg}$ 。为了进一步验证校准样品参与建立工作曲线的可行性,将校准样品的浓度和对应的荧光强度按标准加入法建立线性方程: $y = 0.021x + 37.674$ ,  $R = 0.9991$ 。实验结果表明校准样品的锰标液加入量与X射线荧光强度呈较好的线性关系。

## 2.5 分析方法评价

### 2.5.1 方法准确度

为验证方法的准确度,用本文建立的方法测定不同浓度的土壤和沉积物标准物质,并进行方法比对和实际样品加标回收分析实验。表2结果表明使用该法测定土壤和沉积物标准物质的结果与认定值相符。另外XRF和ICP-OES两种方法的样品测定结果的相对偏差小于5.7%,具有良好的一致性<sup>[32-34]</sup>。三个锰浓度不同的实际土壤样品按照1.3.1节所述步骤进行加标实验,样品的回收率为97.8%~108.3%,具体结果见表3。上述分析结果均表明本方法的准确度良好。

表2 标准物质和方法比对的测试结果

Table 2 Analytical results of certified reference materials and methods comparison

标准物质 编号	锰含量测定值 (mg/kg)	锰含量认定值 (mg/kg)	相对误差 (%)
GBW07375	309	322 ± 14	-4.0
GBW07377	517	519 ± 18	-0.4
GBW07385	767	760 ± 16	0.9
GBW07387	892	907 ± 15	-1.7
GBW07384	1386	1440 ± 70	-3.8
GBW07311	2473	2490 ± 84	0.7

实际样品 编号	锰含量 XRF 测定值 (mg/kg)	锰含量 ICP-OES 测定值(mg/kg)	相对偏差 (%)
样品4	2834	2619	3.9
样品5	3585	3274	4.5
样品6	3000	2678	5.7
样品7	2679	2722	0.8
样品8	3064	3169	1.7
样品9	3606	3306	4.3
样品10	3580	3792	2.9
样品11	2657	2459	3.9
样品12	2692	2582	2.1

表3 实际样品加标回收实验结果

Table 3 Analytical results of spiked recovery test for real samples

实际样品 编号	锰含量 测定值 (mg/kg)	样品称样量 (g)	标准溶液 浓度 (mg/L)	加标体积 (mL)	加标后样品中 锰含量测定值 (mg/kg)	回收率 (%)
样品1	525	5.0000	500	5.00	1028	100.6
样品2	915	5.0000	500	10.00	1893	97.8
样品3	1509	5.0000	500	15.00	3134	108.3

### 2.5.2 方法精密度

分别选取锰含量浓度分布不同的实际样品和标准物质按实验方法平行测定7次,并计算各样品测定值的相对标准偏差(RSD),测定结果见表4。9个不同浓度的样品测定的RSD均小于0.4%,表明本方法的精密度良好。

表4 精密度实验结果

Table 4 Analytical results of the precision test

样品编号	锰含量7次测定值 (mg/kg)							RSD (%)
实际样品4	2823	2832	2837	2832	2834	2842	2838	0.2
实际样品5	3578	3587	3581	3584	3585	3593	3590	0.1
实际样品6	2992	3007	3006	2998	2999	3000	2999	0.2
实际样品7	2672	2681	2683	2683	2669	2682	2682	0.2
实际样品8	3053	3064	3066	3068	3065	3071	3067	0.2
实际样品9	3603	3603	3612	3601	3607	3606	3609	0.1
GBW07375	310	310	310	310	308	307	310	0.4
GBW07385	765	765	770	768	769	765	767	0.3
GBW07384	1388	1386	1386	1384	1388	1388	1388	0.1

## 3 结论

通过在市售的土壤标准物质中定量加入锰标准溶液制备更高浓度校准样品的方法,提高XRF测定土壤和沉积物中锰含量的测量上限,拓展了方法的适用范围。实验数据表明该方法的精密度和准确度良好,并且XRF和ICP-OES两种方法比对的结果具有良好的一致性。本方法适用于土壤和沉积物中高含量锰的测定,具有准确、简便、无损检测的优点,为分析工作者基于XRF快速分析土壤和沉积物中其他高含量金属元素提供了思路。

本文研究的土壤样品类型有限,下一步拟对全国主要代表性土壤带及不同地质背景的土壤样品进行方法适用性的探讨,并通过优化校准样品的烘干方式进一步提高方法的分析效率。另外,可将该方法应用推广至其他元素和不同样品类型(如固体废物等),进而实现对不同类型样品中多种高含量元素的同时测定。

## 4 参考文献

- [1] Curran C P, Robert M P, Ho S, et al. Incorporating genetics and genomics in risk assessment for inhaled manganese: From data to policy [J]. *Neuro Toxicology*, 2009, 30(5): 754 - 760.
- [2] 张飞, 罗学刚, 王佳. U 及伴生重金属 Mn、Pb 对土壤酶活性的影响 [J]. *环境科学与技术*, 2015, 38(3): 44 - 49.  
Zhang F, Luo X G, Wang J. Effects of uranium and associated heavy metals Mn and Pb on soil enzyme activities [J]. *Environmental Science & Technology*, 2015, 38(3): 44 - 49.
- [3] 于方明, 漆培艺, 刘可慧, 等. 锰污染土壤石灰改良对油茶生长及抗氧化酶系统的影响 [J]. *农业环境科学学报*, 2019, 38(8): 1882 - 1890.  
Yu F M, Qi P Y, Liu K H, et al. Effects of lime on the growth and antioxidant enzyme system of camellia oleifera in manganese - contaminated soil [J]. *Journal of Agro - Environment Science*, 2019, 38(8): 1882 - 1890.
- [4] 马剑丽, 倪群英. 微波消解 - 火焰原子吸收法测定土壤中铜锌铅镍锰 [J]. *广州化工*, 2006, 34(4): 61 - 62.  
Ma J L, Ni Q Y. Detecting Cu, Zn, Pb, Ni and Mn in soil with microwave digestion - AAS [J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2006, 34(4): 61 - 62.
- [5] 赵庆令, 李清彩. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤样品中 54 种组分 [J]. *岩矿测试*, 2011, 30(1): 75 - 78.  
Zhao Q L, Li Q C. Simultaneous determination of 54 components in soil samples by inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(1): 75 - 78.
- [6] 徐进力, 邢夏, 顾雪, 等. KED 模式/电感耦合等离子体质谱 (ICP - MS) 法测定地球化学样品中磷、钛、钒、铬、锰 [J]. *中国无机分析化学*, 2018, 8(5): 28 - 33.  
Xu J L, Xing X, Gu X, et al. Determination of P, Ti, V, Cr, Mn in geological samples by KED mode/ICP - MS [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018, 8(5): 28 - 33.
- [7] 王世芳, 韩平, 王纪华, 等. X 射线荧光光谱分析法在土壤重金属检测中的应用研究进展 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2016, 7(11): 4394 - 4400.  
Wang S F, Han P, Wang J H, et al. Application of X - ray fluorescence spectrometry on the detection of heavy metals in soil [J]. *Food Safety and Quality Detection Technology*, 2016, 7(11): 4394 - 4400.
- [8] 吉昂. X 射线荧光光谱三十年 [J]. *岩矿测试*, 2012, 31(3): 383 - 398.  
Ji A. Development of X - ray fluorescence spectrometry in the 30 years [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(3): 383 - 398.
- [9] Ferri R, Donna F, Smith D R, et al. Heavy metals in soil and salad in the proximity of historical ferroalloy emission [J]. *Journal of Environmental Protection*, 2012, 3: 374 - 375.
- [10] 田衍, 郭伟臣, 杨永, 等. 波长色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中 13 种重金属元素 [J]. *冶金分析*, 2019, 39(10): 30 - 36.  
Tian K, Guo W C, Yang Y, et al. Determination of thirteen heavy metals in soil and stream sediment by wavelength dispersive X - ray fluorescence spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(10): 30 - 36.
- [11] Minkina T M, Soldatov A V, Nevidomskaya D G, et al. New approaches to studying heavy metals in soils by X - ray absorption spectroscopy (XANES) and extractive fractionation [J]. *Geochemistry International*, 2016, 54(2): 197 - 204.
- [12] 梁祖顺, 李小莉, 刘峰, 等. 粉末压片 - X 射线荧光光谱法测定含铌多金属矿样中铌 [J]. *冶金分析*, 2014, 34(10): 65 - 69.  
Liang Z S, Li X L, Liu F, et al. Determination of niobium in niobium containing multi - metal ore by X - ray fluorescence spectrometry with powder pressed pellet [J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(10): 65 - 69.
- [13] 王子杰, 王干珍, 汤行, 等. 粉末压片 - X 射线荧光光谱法测定铌矿石中铌及主量组分 [J]. *冶金分析*, 2018, 38(8): 21 - 25.  
Wang Z J, Wang G Z, Tang X, et al. Determination of bismuth and major components in bismuth ore by X - ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(8): 21 - 25.
- [14] 张莉娟, 刘义博, 李小莉, 等. 超细粉末压片法 - X 射线荧光光谱测定水系沉积物和土壤中的主量元素 [J]. *岩矿测试*, 2014, 33(4): 517 - 522.  
Zhang L J, Liu Y B, Li X L, et al. Determination of major elements in stream sediments and soils by X - ray fluorescence spectrometry using pressed - superfine powder pellets [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014, 33(4): 517 - 522.
- [15] 刘玉纯, 林庆文, 马玲, 等. 粉末压片制样 - X 射线荧光光谱法分析地球化学调查样品测量条件的优化 [J]. *岩矿测试*, 2018, 37(6): 671 - 677.  
Liu Y C, Lin Q W, Ma L, et al. Optimization of measurement conditions for geochemical survey sample analysis by X - ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet sample preparation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(6): 671 - 677.

- [16] 孙晓慧,李章,刘希良.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤和水系沉积物中15种组分[J].冶金分析,2014,34(11):56-60.  
Sun X H, Li Z, Liu X L. Determination of fifteen components in soil and stream sediment by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry after microwave digestion [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(11):56-60.
- [17] 何恬叶,张颖红,胡子文.微波消解 ICP-OES 法测定土壤样品中 22 种元素[J].分析试验室,2018,37(1):84-87.  
He T Y, Zhang Y H, Hu Z W. Determination of 22 elements in soil by ICP-OES with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(1):84-87.
- [18] 余海军,张莉莉,屈志朋,等.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定土壤中主次元素[J].中国无机分析化学,2019,9(1):34-38.  
Yu H J, Zhang L L, Qu Z P, et al. Determination of primary and secondary elements in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1):34-38.
- [19] 杨叶琴,赵昌平,赵杰.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中 8 种重金属元素的含量[J].理化检验(化学分册),2019,5(1):63-67.  
Yang Y Q, Zhao C P, Zhao J. Determination of eight heavy metal elements in soil by microwave digestion inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2019, 5(1):63-67.
- [20] 龙海洋,王维生,韦月越,等.矿区周边土壤中重金属形态分析及污染风险评估[J].广西大学学报,2016,41(5):1676-1682.  
Long H Y, Wang W S, Wei Y Y, et al. Speciation analysis and pollution risk assessment of heavy metals in the soils surrounding mine area [J]. Journal of Guangxi University (Natural Science Edition), 2016, 41(5):1676-1682.
- [21] 高焕方,曹园城,何炉杰,等. Tessier 法和 BCR 法对比磷酸二氢钠处置含铅污染土壤形态分析[J].环境工程学报,2017,11(10):2751-2756.  
Gao H F, Cao Y C, He L J, et al. Speciation analysis of lead-contaminated soil treated with sodium dihydrogen phosphate using Tessier and BCR [J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2017, 11(10):2751-2756.
- [22] 倪子月,陈吉文,刘明博,等.能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤中铬和锰的干扰校正[J].冶金分析,2016,36(10):10-14.  
Ni Z Y, Chen J W, Liu M B, et al. Interference correction of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of chromium and manganese in soil [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(10):10-14.
- [23] 尹静,黄睿涛.粉末压片制-X 射线荧光光谱法测定铁矿石中锌 铜 锰 [J]. 岩矿测试, 2011, 30(4):491-493.  
Yin J, Huang R T. Elemental determination of zinc, arsenic and manganese in iron ore by X-ray fluorescence spectrometry with pressed-powder pellets [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4):491-493.
- [24] 邓述培,范鹏飞,唐玉霜,等. X 射线荧光光谱(XRF)法测定土壤污染样品中 9 种重金属元素[J].中国无机分析化学,2019,9(4):12-15.  
Deng S P, Fan P F, Tang Y S, et al. Determination of 9 kinds of soil pollution of heavy metals elements in samples by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4):12-15.
- [25] 吕善胜,徐金龙,曲强.理论  $\alpha$  系数和经验系数法相结合校正-X 射线荧光光谱法测定铁矿石中 14 种组分[J].冶金分析,2016,36(4):46-51.  
Lü S S, Xu J L, Qu Q. Determination of fourteen components in iron ore by X-ray fluorescence spectrometry with theoretical  $\alpha$  coefficient and empirical coefficient method correction [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(4):46-51.
- [26] 殷惠民,杜祯宇,任立军,等.波长色散 X 射线荧光光谱谱线重叠和基体效应校正系数有效性判断及在土壤、沉积物重金属测定中的应用[J].冶金分析,2018,38(7):1-11.  
Yin H M, Du Z Y, Ren L J, et al. Coefficient effectiveness judgment of overlapping line and matrix effect correction in wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry and its application in determination of heavy metal elements in soils and sediment samples [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(7):1-11.
- [27] 殷惠民,杜祯宇,李玉武,等.能量色散 X 射线荧光光谱仪和简化的基体效应校正模型测定土壤、沉积物中重金属元素[J].冶金分析,2018,38(4):1-10.  
Yin H M, Du Z Y, Li Y W, et al. Determination of heavy metal elements in soil and sediment by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with simplified matrix

- effect correction model [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018,38(4):1-10.
- [28] 胡德新,武素茹,刘跃勇,等.改进BCR法-电感耦合等离子体发射光谱法测定矿产品堆场土壤中镉砷铅的化学形态[J].*岩矿测试*,2014,33(3):369-373.  
Hu D X, Wu S R, Liu Y Y, et al. Determination of chemical species of cadmium, arsenic and lead in mineral yard soil by modified BCR and ICP-AES method[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2014,33(3):369-373.
- [29] 林承奇,黄华斌,胡恭任,等.九龙江流域水稻土重金属赋存形态及污染评价[J].*环境科学*,2019,40(1):453-460.  
Lin C Q, Huang H B, Hu G R, et al. Assessment of the speciation and pollution of heavy metals in paddy soils from the Jiulong River Basin [J]. *Environmental Science*, 2019,40(1):453-460.
- [30] 谭秉和,张香荣,姚迪民,等.用X射线光谱法测定锰的X射线发射谱的细结构及锰的价态分析[J].*岩矿测试*,1994,13(3):169-174.  
Tan B H, Zhang X R, Yao D M, et al. Measurement of X-ray Mn K $\beta$  spectra structure and chemical state analysis of Mn by the conventional XRF spectrometer [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1994,13(3):169-174.
- [31] 张建波,王谦,林力,等.锰的价态研究及在X射线荧光光谱测定锰矿中的应用[J].*冶金分析*,2011,31(4):20-25.  
Zhang J B, Wang Q, Lin L, et al. Study on chemical valence of manganese and its application in X-ray fluorescence spectrometry determination of manganese ore[J]. *Metallurgical Analysis*, 2011,31(4):20-25.
- [32] 谭和平,高杨,吕昊,等.土壤重金属X射线荧光光谱非标样测试方法研究[J].*生态环境学报*,2012,21(4):760-763.  
Tan H P, Gao Y, Lü H, et al. The research of non-standard test method in soil heavy metal by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Ecology and Environmental Sciences*, 2012,21(4):760-763.
- [33] 卢兵,杜少文,盛红宇,等.AAS、ICP-AES、ICP-MS及XRF测定地质样品中铜铅锌锰的对比研究[J].*黄金*,2014,35(9):78-81.  
Lu B, Du S W, Sheng H Y, et al. Contrast research on determination of Cu, Pb, Zn, Mn by AAS, ICP-AES, ICP-MS and XRF in geological samples [J]. *Gold*, 2014,35(9):78-81.
- [34] 黄元.XRF-ICP-AES法测定土壤中的主次元素[J].*化学分析计量*,2015,24(6):73-76.  
Huang Y. Determination of major and minor elements in soil by X-ray fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2015,24(6):73-76.

## Determination of Manganese Content in Soils and Sediments by X-ray Fluorescence Spectrometry

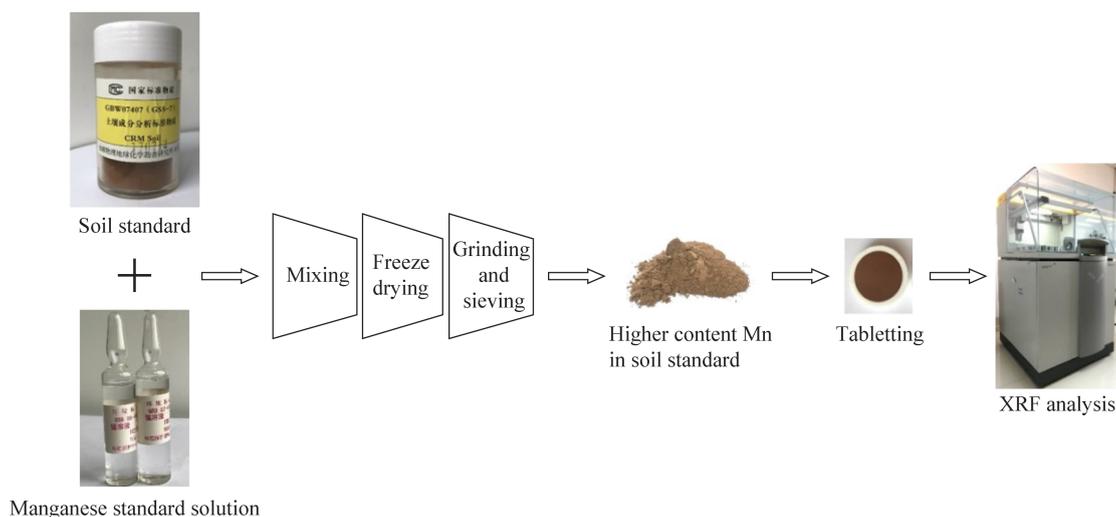
CHEN Chun-fei<sup>1</sup>, HONG Xin<sup>1</sup>, WANG Xiao-fei<sup>2</sup>, SU Rong<sup>1</sup>, LIANG Xiao-xi<sup>1</sup>, HE Yu<sup>1</sup>,  
LU Qiu<sup>1</sup>, TIAN Yan<sup>1</sup>

(1. Guangxi Zhuang Autonomous Region Ecological and Environmental Monitoring Centre, Nanning 530028, China;

2. School of Environmental Science and Engineering, Hubei Polytechnic University, Huangshi 435003, China)

### HIGHLIGHTS

- (1) Standard solution was added to the soil reference materials to prepare higher concentration of manganese calibration samples.
- (2) The calibration sample prepared by adding manganese standard solution had good uniformity and little matrix change.
- (3) This method was suitable for the determination of high content manganese in soils or sediments.



## ABSTRACT

**BACKGROUND:** Due to the advantages of simple sample preparation, non-destructive determination, and rapid detection, the X-ray fluorescence spectrometry technique has become a robust method for determination of manganese in soil or sediment. Manganese in soil and sediment standard material has the maximum content of 2490mg/kg, thus the traditional X-ray fluorescence spectrometry (XRF) can easily suffer from the drawbacks of standard curve measurement range due to the limited manganese content in standard soil or sediment samples.

**OBJECTIVES:** To develop a good method for the determination of manganese in polluted soil or sediment.

**METHODS:** To address this major concern, manganese solutions were added to the commercially available soil standards in a quantitative manner to give a series of new soil standards with higher manganese content. The content of manganese can be determined by X-ray fluorescence spectrometry.

**RESULTS:** The establishment of a novel standard curve by taking advantage of these new soil standards could significantly promote the upper limit of manganese measurement from 2490mg/kg to 3780mg/kg. The analytical results of manganese were consistent with the reference value and a recovery of 97.8% – 108.3%. The results of high-manganese samples were consistent with the values acquired by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, with the relative deviation less than 5.7% and the relative standard deviation lower than 0.4% ( $n=7$ ).

**CONCLUSIONS:** Results show good accuracy and precision in the determination of high-manganese soils and sediments.

**KEY WORDS:** X-ray fluorescence spectrometry; spiked recovery test; manganese; soil; sediment