

便携式 XRF 测定仪在土壤检测中的应用及其影响因素

朱梦杰

上海市环境监测中心,上海 200235

摘要:研究了便携式 X 射线荧光光谱仪(PXRF)的仪器性能,评估了其检出限、准确度及精密度,并和常规实验室检测方法对比进一步评估其性能,分析两者间的相关性和差异性。进一步探究了影响 PXRF 测定的 2 个最主要因素(土壤含水量和粒径)。结果表明:PXRF 具备良好的仪器性能,8 种元素的检出限为 0.62~8.01 mg/kg,除 Cd 和 Hg 外,精密度均低于 7%,准确度范围为-7.5%~11.1%。Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、As 的 PXRF 测定值与常规实验室方法测定值有良好的相关性,特别是 Cu、Zn,相关系数可达 0.873、0.832,而 Cd 和 Hg 的相关性则较弱。土壤含水量和土壤粒径会影响 PXRF 的测定性能,鲜样测定检测值普遍小于干样,0.15、2 mm 粒径下检测值具有较强的相关性。研究旨在为 PXRF 的现场应用提供参考,该方法可应用于初步监测和应急监测,实现土壤重金属元素的快速测定。

关键词:便携式 X 射线荧光光谱仪;土壤;重金属;环境监测

中图分类号:X85 **文献标志码:**A **文章编号:**1002-6002(2019)06-0129-09

DOI:10.19316/j.issn.1002-6002.2019.06.18

Application of Portable XRF Analyzer in Soil Detection and Its Influencing Factors

ZHU Mengjie

Shanghai Environmental Monitoring Center, Shanghai 200235, China

Abstract: The instrument performance of portable X-ray fluorescence spectrometer (PXRF) was studied, and the detection limits, precision and accuracy were assessed in this paper. PXRF were compared with the conventional laboratory detection methods by analyzing their correlation and difference to further evaluate its performance. The results showed that PXRF had a good instrument performance, the detection limits of 8 elements were 0.62-8.01mg/kg, except for Cd and Hg, the precision was within 7%, and the accuracy ranged from -7.5% to 11.1%. The PXRF measured values of Pb, Cr, Cu, Zn, Ni, and As had a good correlation with the measured values of conventional laboratory methods, especially for Cu and Zn, the correlation coefficients were 0.873 and 0.832, respectively, while the correlation between Cd and Hg was weak. Soil moisture content and soil particle size affected the performance of PXRF measurements, the detection value under the fresh sample was generally smaller than that of the dry sample, and the detection value at 0.15mm and 2mm particle size had strong correlation. The study was aimed to provide a theoretical basis for the field application of PXRF, which can be applied to preliminary monitoring and emergency monitoring to achieve rapid determination of heavy metal elements in soil.

Keywords: Portable X-ray Fluorescence (PXRF); soil; heavy metals; environmental monitoring

随着城市化进程的加快和土地资源的紧张,土壤环境管理、土壤污染及污染土壤再利用等成为政府及相关部门面临的重要课题,特别是“净土保卫战”的实施,给政府环境管理提出了新的要求。2016 年国家发布《土壤污染防治行动计划》,明确提出完成土壤环境监测技术规范制修订,形成土壤环境监测能力。监测方法是监测工作的基础,只有加强土壤环境监测技术水平,才能保证数据的科学性、规范性和准确性^[1]。土壤重金属的快速测定对土壤环境调查、风险评估及土壤修复都至关重要。土壤重金属的分析除了传统

的化学分析法外,常用的检测手段为原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)以及波长色散 X 射线荧光光谱法(XRF)^[2]等。传统实验室方法虽然准确度高、精密度好,但是前处理繁琐,测试费用及消耗高,易造成二次污染,且测试时效性不强。便携式 X 射线荧光光谱(PXRF)法无需或仅需简单前处理,具有快速可靠、无损检测及低成本等优势,可以一键测试 30 多种元素^[3-5]。ISO 和 USEPA 已将该方法纳入标准分析方法,中国相关标准仍在研究制定中^[6]。

收稿日期:2019-04-30;修订日期:2019-07-12

第一作者简介:朱梦杰(1982-),男,上海人,学士,工程师。

目前国内在PXRF应用于土壤环境监测方面已经做了大量基础科研工作,研究重点从精密度和准确度等仪器性能探究到与实验室传统测试方法比对研究,以及PXRF的影响因素研究。杨桂兰等^[7]对某厂区土壤情况进行了系统全面的研究,得出PXRF准确度和精密度良好,且与实验室方法相关性较好,认为检测时间和含水率是主要影响因素,土壤粒径和紧实度影响不明显。王本伟等^[8]基于PXRF与AAS、AFS对89个农田土壤进行测定,评价其准确度和精密度,结果表明PXRF对Pb、Cu、Zn、As与实验室方法有很好的相关性,但并未指出影响PXRF测定的因素。彭洪柳等^[9]研究了PXRF在污染农田土壤中的应用,简单分析了粒径、含水率、有机质、土壤类型等的影响,认为测定值接近实验室法,但研究中的土壤重金属浓度均较高,难以说明在中低浓度土壤中是否适用。邝荣喜等^[10]指出PXRF和传统实验室法对矿区土壤As、Pb、Cu、Zn的测定具有良好一致性,但矿区土壤同样是重金属含量较高,难以说明在中低浓度下的适用性。其他研究者^[11-12]也分别从不同角度研究了PXRF在土壤重金属测定中的应用,但多是基于实验室检测精度或实验室模拟研究PXRF影响因素,对原位监测适用性研究相对较少或样本量偏少。

笔者采集上海市各郊区农用地土壤样品,样品中各元素含量较低,均未超过农用地土壤污染风险筛选值及管制值(GB 15618—2018),样品具有一定的代表性。在探究PXRF基本仪器性能基础上,笔者将PXRF与常规实验室方法对比,进一

步评价PXRF适用性,并摸索出了2个不同影响因素对PXRF的影响,以期获得PXRF法条件下样品最优处理方式。旨在为PXRF的现场应用提供数据支撑,推动PXRF成为现场测定土壤中重金属的准确可行的检测方法。

1 实验部分

1.1 实验仪器

PXRF设备采用XOS HD Rocksand(美国XOS公司),该产品基于ASTM D8064标准认证的定量土壤重金属分析技术,采用DCC聚焦单色反射镜光学系统的单波长色散X射线荧光技术以及高精度X射线荧光技术,大大改善了信噪比和检测下限。PXRF支持手持模式和支架模式,手持模式可实现现场便携式手持测量,支架模式配备重量轻、易于携带的测试台,配备样品杯自旋装置,使测试结果更加均一稳定,为使测量结果更精准,所有鲜样或制备样品均在支架模式下测量。

实验室常规分析方法:AFS采用AFS-9230设备(北京吉天公司),ICP-MS采用PerkinElmer NexION 300x设备(美国PE公司)。

1.2 样品采集与处理

供试土壤样品采自上海市9个郊区的基本农田、居住用地和工业用地周边等存在潜在污染风险的农用地土壤,共有205份有效土壤样品,研究区域及采样点位分布见图1。

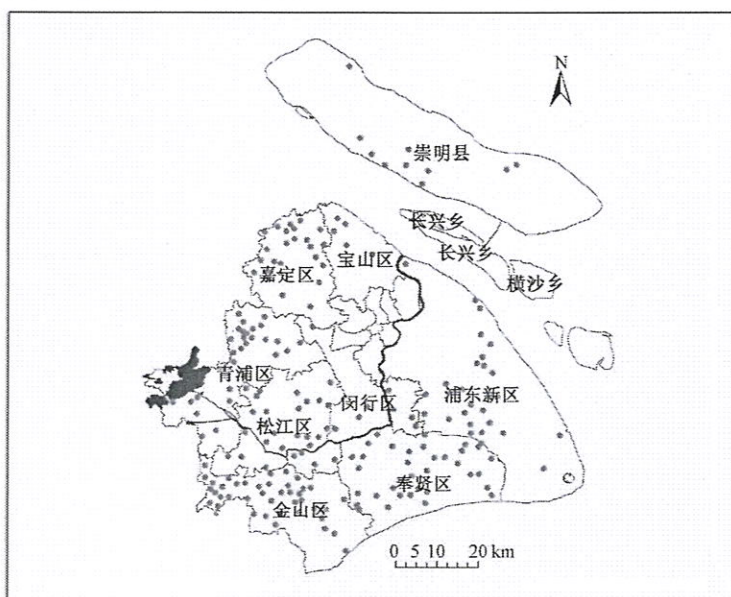


图1 研究区域及采样点位分布

Fig.1 Location of study area and distribution of sampling sites

采集表层土壤(0~10 cm),装入聚四氟乙烯密封袋保存。鲜样样品直接测定,样品运抵实验室后,在密封情况下室温保存待制备。土壤样品在室内风干、磨碎,制备成 2.0.15 mm 干样样品装瓶保存待测,样品的混合、研磨、装袋等前处理均采用陶瓷或玛瑙用具,避免使用金属器具影响检测。检出限、准确度和精密度采用土壤标准样品测定。

1.3 样品分析

PXRF 测量装样时,鲜样样品需用样品匙装满整个样品杯,用样品匙压实并抹平,样品面不高于样品杯沿;干样样品装入专用铝制样品杯至深度大约 2/3 处,杯口覆上麦拉膜并套上样品环,防止样品倒置测量时洒出或沾染,干样测试前倒置样品杯缓慢摇动,使细颗粒均匀分布在测量面上。XRF 测量时,每 20 个样品设置 1 个空白,测定过程中用国家标准物质 GBW07447 (GSS-18) 和 GBW07449 (GSS-20) 进行质量控制。笔者研究土壤中 8 项常规重金属元素:铅(Pb)、铬(Cr)、铜(Cu)、锌(Zn)、镍(Ni)、砷(As)、镉(Cd)、汞(Hg)。部分干样样品拆分子样,送往检测实验室,参照相应的国家标准采用实验室常规分析方法同步测定土壤重金属含量作为比对,土壤样品经消解预处理后,Pb、Cr、

Cu、Zn、Ni、Cd 采用 ICP-MS 进行检测,As 和 Hg 采用 AFS 测量。

1.4 数据统计与分析

数据的统计分析使用 Excel 2013、SPSS 等软件,准确度和精密度制图采用 Origin2017,重金属含量的相关性制图采用 SigmaPlot,研究区域位置和采样点位分布采用 ArcGIS 软件制图。

2 结果与分析

2.1 仪器性能测试

2.1.1 仪器检出限

取制备后的土壤样品平行测定 11 次,计算标准偏差(S),根据公式 $MDL = 2.764 \times S$ 计算检出限(2.764 为平行测定 11 次时取值),计算各金属元素的检出限(MDL)如表 1 所示。由表 1 可知,Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、As 的 MDL 值均低于农用地土壤污染风险筛选值及管制值,Cd 和 Hg 稍高于农用地筛选值,但低于管制值。除 Zn 没有相应标准外,Pb、Cu、Ni、As、Cd、Hg 的 MDL 值均远低于建设用地土壤污染风险筛选值和管制值,仅 Cr 高于建设用地筛选值但仍低于管制值。研究中 8 种金属元素的检测灵敏度依次为 $Cr < Ni < Cu < Zn < As < Pb < Cd < Hg$ 。

表 1 PXRF 的方法检出限及土壤环境标准值
Table 1 The detection limits of PXRF and environmental quality standard for soils

元素	MDL	农用地筛选值 ^①	农用地管制值 ^①	建设用地筛选值 ^②	建设用地管制值 ^②
Pb	0.92	70	400	400	800
Cr	8.01	150	800	—	—
Cu	2.46	50	—	2 000	8 000
Zn	2.22	200	—	—	—
Ni	3.52	60	—	150	600
As	1.33	20	100	20	120
Cd	0.63	0.3	1.5	20	47
Hg	0.62	0.5	2.0	8	33

注:①农用地土壤污染风险筛选值及管制值选用《土壤环境质量农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中不同 pH 下的最小值;②建设用地土壤污染风险筛选值及管制值选用《土壤环境质量建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600—2018)较为严格的第一类用地值;“—”表示标准中未涉及标准值。

2.1.2 方法精密度与准确度

精密度和准确度是分别从稳定性和准确性角度判定一种方法可靠与否的重要指标,通过分析土壤标准物质标准值与 PXRF 测定值之间的差异,可以验证 PXRF 法的准确度和精密度。利用 PXRF 设备分别对国标样品 GSS-18 和 GSS-20 进行 12 次测定,12 次测定的相对标准偏差(RSD)以及相对误差计算结果见表 2。由表 2 可知,RSD 范围为 1.29%~30.4%,精密度最高

值和最低值分别出现在元素 Zn 和 Hg,常规 8 项金属中除 Cd 和 Hg 外的测定结果均较好,RSD 均低于 7%,与王本伟等^[8]和彭洪柳等^[9]测定结果较为接近,说明 PXRF 仪器测定较为稳定。PXRF 测定 Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、As 时相对误差范围为-7.5%~11.1%,均在 20%范围内,表明准确度良好;Cd 和 Hg 的相对误差较大,可能与 GSS-18 和 GSS-20 对应元素的标准值浓度较低有关,2 个国标样品的 Cd 标准值分别为 0.15、

0.108 mg/kg, Hg 的标准值分别为 0.015、0.008 mg/kg, 均低于该实验 PXRF 仪器检出限, 另一方面也可能与仪器本身对于相应元素的准确度难以保证有关。

表 2 PXRF 的精密度和准确度
Table 2 The precision and accuracy of PXRF

土壤 标称	GSS-18				GSS-20			
	保证值/ (mg/kg)	测定平均值/ (mg/kg)	相对标准 偏差/%	相对 误差/%	保证值/ (mg/kg)	测定平均值/ (mg/kg)	相对标准 偏差/%	相对 误差/%
Pb	20±1	19.2	1.75	-4.2	13.4±1.2	12.4	3.41	-7.5
Cr	55±2	56.5	5.13	2.7	43±3	46.1	6.56	7.1
Cu	19.5±0.5	20.0	4.45	2.6	28±1	28.8	3.75	2.9
Zn	63±2	62.4	1.29	-1.0	61±2	67.5	1.64	10.7
Ni	25±1	26.1	4.89	4.4	20±2	22.2	4.83	11.1
As	10.7±0.5	10.9	4.43	1.6	8.7±0.6	9.0	5.28	3.9
Cd	0.15±0.01	1.5	15.33	883.3	0.108±0.011	1.4	22.53	1227.2
Hg	0.015±0.003	0.7	30.40	4788.9	0.008±0.002	0.7	27.66	8962.5

2.2 与实验室分析结果比较

2.2.1 相关性分析

为了验证 PXRF 测定结果, 选取 PXRF 值作为因

变量, 常规实验室(以下简称 Lab)测定值作为自变量, 绘制线性回归曲线, 统计分析土壤重金属 PXRF 测定值与 Lab 测定值之间的相关性, 如图 2 所示。

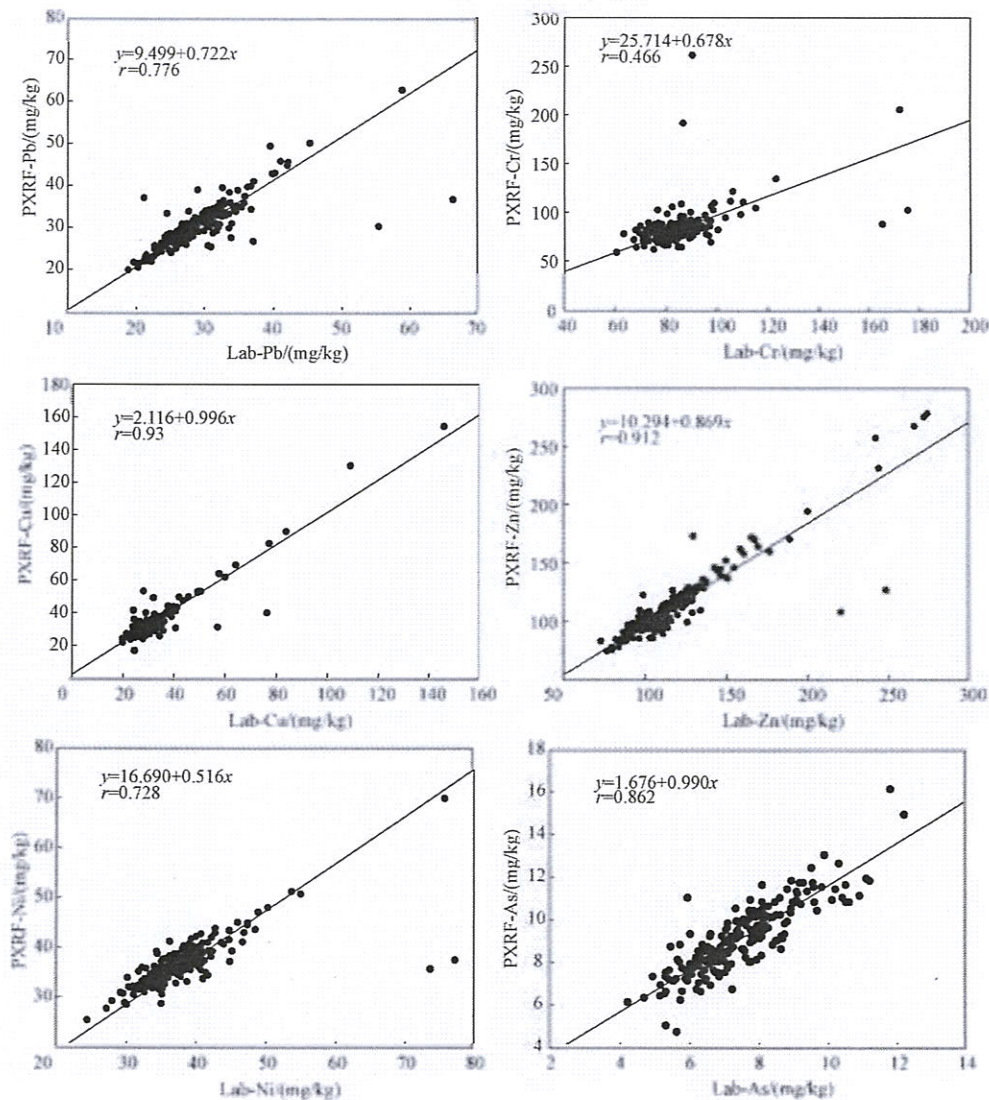


图 2 土壤重金属 PXRF 测定值与实验室测定值的相关性

Fig.2 Relationship between measured values on soil heavy metals measured by PXRF and Lab

由图 2 可以发现,土壤中 Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、As 的 PXRF 测定值与 Lab 测定值有良好的相关性。Cd 和 Hg 的 PXRF 测定值与 Lab 测定值相关性则较弱。除 Cr 外均有不错的相关系数,对于 Cu 和 Zn,2 种方法的相关性高达 80% 以上,而 Pb 和 As,2 种方法相关系数也均超过了 0.7。比较目前相关研究发现,该研究获得的 2 种方法间的相关系数与王本伟等^[8]的研究结果类似,详见表 3。王本伟等^[8]采用 PXRF 与 AAS 或 AFS 获得的 Pb、Cr、Cu、Zn、As 相关系数良好,该研究仅略有

提高,2 个研究间均采用普通农田土壤样本为研究对象,样品含量低,具有较强的可比性。另一方面,与彭洪柳等^[9]采用 PXRF 与 ICP-AES 或 AFS 法获得的 Pb、Cu、Zn、As 相关系数分别达到 0.9 以上相比,该研究稍低于其研究结果,究其原因,可能是前者的研究中采用污染农田土壤为研究对象且对土壤进行了含量添加,重金属含量较高,在高浓度下 PXRF 和 Lab 方法的测定结果可能具有更好的准确度。研究中农田重金属含量较低,范围较窄,但具有良好的相关系数,适用性更强。

表 3 PXRF 测定值与 Lab 测定值的相关性比较

Table 3 Comparison of PXRF measured values and conventional laboratory measured values

仪器	样品数/个	项目	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	As	参考文献
XOS HD Booksand	205	相关系数	0.776	0.466	0.93	0.912	0.728	0.862	本研究
		浓度范围/(mg/kg)	10~70	60~180	20~160	50~300	20~80	4~14	
Innov-X Delta SGSM	89	相关系数	0.589	0.132	0.783	0.823	—	0.659	[8]
		浓度范围/(mg/kg)	0~60	40~140	0~90	60~200	—	4~18	
XOS Cadence	122	相关系数	0.961	—	0.998	0.997	—	0.980	[9]
		浓度范围/(mg/kg)	0~7 000	—	0~1 200	0~10 000	—	0~300	

注:“—”表示文献中未提及。

2.2.2 差异分析

为研究 2 种检测方法间的差异,对各元素

PXRF 测定结果与 Lab 测定结果按样品绘制散点图,结果如图 3 所示。

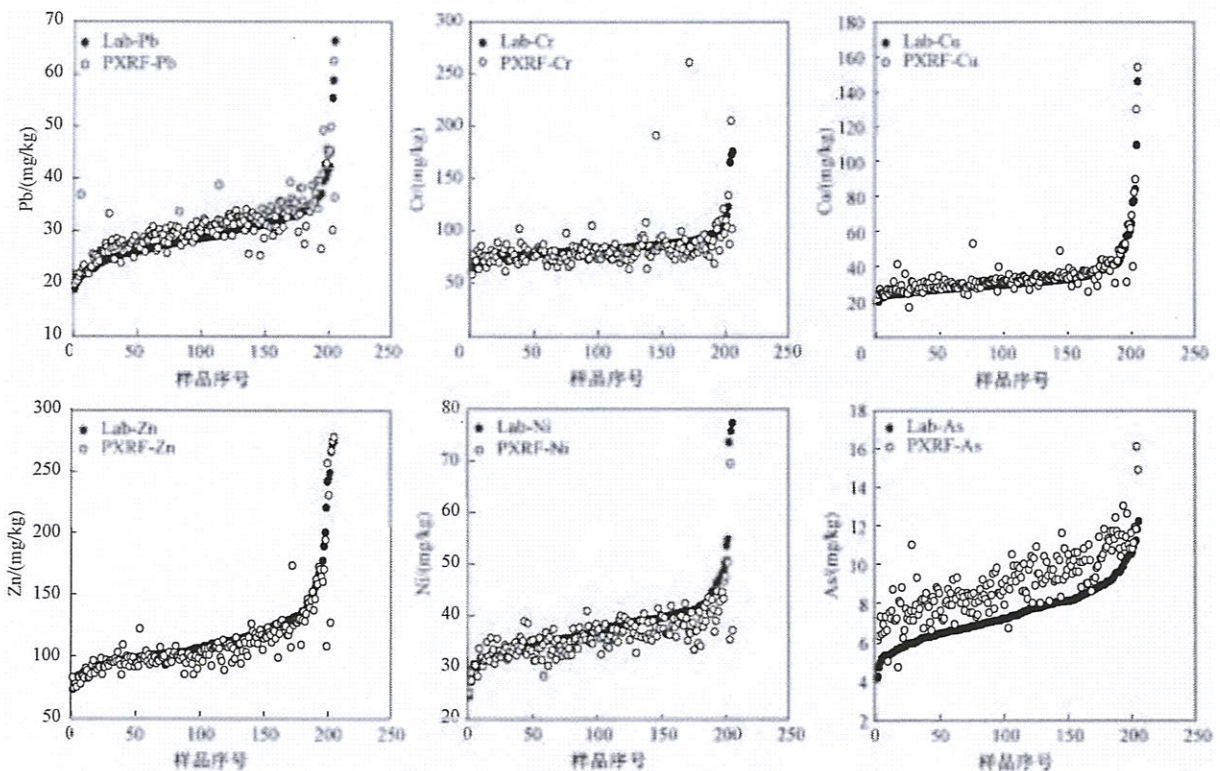


图 3 土壤重金属 PXRF 测定值与 Lab 测定值的相关性

Fig.3 Relationship between measured values on soil heavy metals measured by PXRF and Lab

由图3可见,Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、As 6种元素趋势线基本一致,但不同元素间也略有差异。结合图3并通过计算同一样品的PXRF与Lab测定值相对偏差发现,Cr、Zn、Ni的相对偏差为负,比率分别为64.9%、78.5%、73.2%,PXRF测定值较Lab整体偏低,与图上观察结果一致;Pb、Cu、As的相对偏差为正,比率分别为19.0%、14.6%、2.0%,PXRF测定值较Lab整体偏高,也与图上大部分PXRF落在Lab之上的观察结果一致。Pb、Cu、As的PXRF测定值偏大于Lab测定值,这可能与Lab方法要经过消解等一系列前处理导致损耗有关,而PXRF方法本身对样本并无破坏,更能反映样品真实值。8种金属PXRF测定结果与Lab测定结果采用SPSS进行配对样本 t 检验,发现除Cr外,其他元素的PXRF测定值与Lab方法存在极显著差异($P < 0.01, n = 205$),表明PXRF方法与ICP-MS或AFS方法依然存在系统误差,相关研究指出这可能与土壤矿物组成或者与元素间干扰相关^[8,13]。尽管2种方法间存在着一定的系统误差,但2种方法间的相关性(除Cd和Hg外)呈现极显著相关($P < 0.01, n = 205$)。

2.3 影响因素分析

2.3.1 土壤含水量

相关研究表明,土壤含水量会影响样品的X射线吸收与衍射特征,影响测定结果,进而影响PXRF原位测定的适用性^[14]。为判断土壤含水量对PXRF检测精密度的影响,选择一个鲜样样品和其制备后的干样样品,使用PXRF分别测定7次,比较鲜样和干样状态下的精密度,结果如表4所示。由表4可见,鲜样样品的各元素精密度为1.5%~5.7%,干样为1.2%~6.6%,总体来说干样的PXRF测试精密度要优于鲜样,但差异不大,鲜样和干样均具有较好的检测精密度,说明含水量对该PXRF设备的检测稳定性影响不大。为了评估鲜样PXRF测定下的准确性,将同一样品在鲜样和干样下的PXRF测定结果进行比对,计算2种状态下PXRF测定值的相对偏差及相关系数,详见表4。各元素的相对偏差绝对值均值为24.9%~35.8%,说明PXRF在采用鲜样测定时与干样测定时确实存在一定差异,含水率等因素对PXRF测定产生一定影响。相对偏差为负的比例为82.5%~98.1%,说明鲜样的测定值普遍小于干样。

表4 干样和鲜样样品的PXRF测定结果
Table 4 Results of fresh and dry samples measured by PXRF

项目	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	As
干样精密度/%	2.30	2.50	4.10	1.20	3.00	6.60
鲜样精密度/%	2.40	5.70	4.20	1.50	4.60	4.20
相对偏差均值	27.7	35.8	27.7	25.9	24.9	30.5
相关系数	0.748	0.141	0.762	0.821	0.554	0.566

按元素对2种样品状态(干样和鲜样)下的PXRF测定值用SPSS进行相关性分析和配对样本 t 检验,结果发现,除Cr、Cd、Hg外2种状态下PXRF测定值有显著相关性($P < 0.01, n = 102$)。2种样品状态下Pb、Cu、Zn、Ni、As均获得了较好的相关系数,特别是Pb、Cu和Zn,相关系数大于0.7,说明针对这3个元素直接采用鲜样PXRF测定即可获得与干样测定良好的匹配度,而Cr的相关性则较弱。显著性差异检验发现,8种元素在2种样品状态下PXRF测定值均存在显著性差异($P < 0.01, n = 102$),说明鲜样与干样的PXRF测定存在系统性误差,考虑可能是土壤中的水分吸收了初级X射线和特征X荧光,影响样品激发或

特征峰强,从而影响测定结果,不同元素受到影响的程度不同。另一方面,土壤含水量可能对待测元素有一定的稀释作用。其他相关研究表明,随着土壤含水量的增加,样品测定均值降低或相对标准偏差变高^[7,14-16],因此在PXRF测量时采用干燥后土壤更能反映样品真实值。

2.3.2 土壤粒径

有关研究表明,土壤样品的质地均一性对于PXRF的检测结果有较大影响。通常,粒径越小的土壤颗粒越容易混合均匀,也更容易在样品杯中均匀分布。选择同一个样品分别制备粒径为0.15、2 mm的土样,使用PXRF分别测定7次,比较不同粒径下的精密度。结果如表5所示。整体

来说,粒径为 0.15 mm 下 PXRF 的测试精密度要优于粒径为 2 mm 时的测试结果,Cr、Zn 在粒径为 0.15 mm 下精密度几乎为粒径为 2 mm 下的 50%,Pb、Cu、Ni、As 在 2 个粒径下则相差不多,其中 As 在粒径为 2 mm 下要稍微优于粒径为 0.15 mm 下的测试结果。为评估 2 种粒径下 PXRF 的测试准确性,将同一样品 2 种粒径下的测定结果与 Lab 方法测定结果比对,计算 2 种粒径下 PXRF 测定值与 Lab 测定值的相对偏差及相关系数,详见表 5。整体来说,粒径为 0.15 mm 下的相对偏差要低于粒径为 2 mm 下的测试结果,仅 As 除外,As 在粒径为 0.15 mm 下较粒径为 2 mm 下相对偏差高出 1.6%,这与 2 种粒径下精密度的测试结果一致,粒径为 0.15 mm 下 Pb、Cr、Cu、Zn 相对偏差均低于粒径为 2 mm 下的测试结果,分别低 2.1%、3.4%、3.6%、0.5%,而 Ni 在 2 种粒径下相对偏差一致。与 Lab 比对的样本中,统计了 2 种粒径下相对偏差结果中 0.15 mm 粒径优于 2 mm 粒径的比例,详见表 5。发现,大多数样本 Pb、Cr、Cu 在细粒径下 PXRF 测定值更接近 Lab 测定值,而

Zn、Ni 在 2 种粒径下的 PXRF 测定效果相当,As 在 0.15 mm 粒径下稍逊于 2 mm 粒径。按元素对 2 种粒径的 PXRF 测定值与 Lab 值进行 SPSS 相关性分析和配对样本 *t* 检验。结果发现,除 Cd 和 Hg 外,2 种粒径下 PXRF 与 Lab 测定值有显著相关性($P < 0.01, n = 172$),原因可能是样品杯倒置测量时,大量细颗粒均匀分布在测量面表面,且样品杯具备自旋功能,大大增加了测量时的样品均一性。除 Cd 和 Hg 外的 6 种元素,PXRF 与 Lab 比对下,粒径为 0.15 mm 的相关系数均要高于粒径为 2 mm 的相关系数,特别是 Cu 和 Zn,相关系数均超过 0.9,Pb、Cr 和 As 的相关系数也超过了 0.7。显著性差异检验发现,除 Cd 和 Hg 外,2 种粒径下 PXRF 与 Lab 测定值存在显著性差异($P < 0.01, n = 172$),可见,样品的粒径确实会引起 PXRF 的检测差异,这些差异可能来自于不同粒径样品对入射 X 射线或 X 射线荧光的吸收散射效应等。因此在实际测定中选择 0.15 mm 粒径可能优于 2 mm 粒径,可避免因粒径不同造成较大误差。

表 5 粒径为 0.15、2 mm 样品的 PXRF 测定结果
Table 5 Results of 0.15 mm and 2 mm samples measured by PXRF

项目	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	As
粒径为 0.15 mm 精密度/%	2.30	2.50	4.10	1.20	3.00	6.60
粒径为 2 mm 精密度/%	2.40	5.10	4.30	2.10	4.40	6.00
PXRF-Lab 相对偏差均值(0.15 mm)/%	7.90	10.50	10.40	5.70	5.80	22.50
PXRF-Lab 相对偏差均值(2 mm)/%	10.00	13.90	14.00	6.20	5.80	20.90
PXRF-Lab(0.15 mm)相对偏差优于 PXRF-Lab(2 mm)比例/%	65.90	64.20	64.70	53.20	50.90	42.80
PXRF-Lab 相关系数(0.15 mm)	0.762	0.451	0.933	0.909	0.717	0.853
PXRF-Lab 相关系数(2 mm)	0.710	0.266	0.925	0.906	0.712	0.801

3 结论与展望

PXRF 可用于快速测定 Pb、Cr、Cu、Zn、Ni 和 As 等多种重金属元素,具有良好的检出限、精密度和准确度。经测定,研究中 8 种元素的检出限为 0.62~8.01 mg/kg,除 Cd 和 Hg 外,精密度均低于 7%,准确度范围为 92.5%~111.1%,仪器性能优异。但测量低浓度 Cd 和 Hg 效果较差,精密度和准确度难以满足要求,其应用有待进一步研究。除 Cd 和 Hg 外,PXRF 的测定值与 Lab 方法有良好的相关性,特别是 Cu、Zn、As 元素相关性更为

显著,表明该方法具有良好的适用性,土壤样品经快速干燥及简单研磨处理后可满足快速检测要求。

土壤样品含水量未明显影响 PXRF 的测试精密度,但鲜样与干样测定存在一定的相对偏差,鲜样的测定值普遍小于干样。且除 Pb、Cu、Zn 元素外,鲜样与干样的相关性较低,直接影响了 PXRF 现场原位监测的适用性。

2 种粒径下 PXRF 精密度差异较小,均有优异的检测稳定性,检测值与 Lab 方法比对均具有良好的相关性,样品制备粒径选用 0.15、2 mm 均可,选用 0.15 mm 稍优。研究中土壤来源于

农用地,因此研究结果适用于农用地土壤,对工业企业等其他用地类型土壤未进行探究,但PXRF在其他用地类型下的应用仍具有一定的参考价值。

PXRF可用于初步监测(如场地调查等),可初步快速找到污染源以廓清污染物种类及范围,也可快速调查大范围的疑似重金属污染区域,辅以GISS等值线图,可快速划清地域污染情况,方便环境管理及决策。PXRF可在土壤常规监测中避开污染源,增加样品的代表性。另一方面,PXRF可用于土壤环境应急监测,实现污染土壤重金属的快速定性及半定量,对突发环境事件的应急管理和污染及时有效管控具有重要意义。PXRF具有无污染、成本低、操作快速等优点,特别适用于场地调查及大面积大范围的污染普查及土壤详查等,可节省经费及时间,提高土壤环境监测的能力和水平。

参考文献(References):

- [1] 夏新,姜晓旭.中国土壤环境监测方法体系现状分析与对策[J].世界环境,2018(3):33-35.
XIA Xin, JIANG Xiaoxu. Analysis of Current Monitoring Method System in China and Relevant Countermeasures [J]. World Environment, 2018(3): 33-35.
- [2] 胡冠九,陈素兰,王光.中国土壤环境监测方法现状、问题及建议[J].中国环境监测,2018,34(2):10-19.
HU Guanjiu, CHEN Sulan, WANG Guang. Environmental Monitoring Methods for Soil in China: Situation, Problems and Suggestions [J]. Environmental Monitoring in China, 2018, 34(2): 10-19.
- [3] 刀谱,霍晓芹,张霖琳,等.我国土壤中主要元素监测技术及难点[J].中国环境监测,2018,34(5):12-21.
DAO Xu, HUO Xiaoqin, ZHANG Linlin, et al. Over View of Main Soil Element Heavy Metal Monitoring Technology and Difficulties in China [J]. Environmental Monitoring in China, 2018, 34(5): 12-21.
- [4] 胡明情.便携式XRF仪在土壤重金属检测中的应用[J].环境科学与技术,2015,38(S2):269-272.
HU Mingqing. Influence Factors in the Determination of Heavy Metals in Soil by XRF [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2015, 38(S2): 269-272.
- [5] 李阳,李全,韩晓霞,等.便携式X-荧光分析土壤的准确度和质量控制研究[J].环境科学与管理,2015,40(9):146-149.
LI Yang, LI Lei, HAN Xiaoxia, et al. Accuracy and Quality Control of Soil Measurement with Portable X-fluorescence [J]. Environmental Science and Management, 2015, 40(9): 146-149.
- [6] U S EPA. Field Portable X-ray Fluorescence Spectrometry for the Determination of Elemental Concentrations in Soil and Sediment: Method 6200[S]. Washington DC: USEPA.
- [7] 杨桂兰,高照聪,李良君,等.便携式X射线荧光光谱法在土壤重金属快速检测中的应用[J].应用化工,2016,45(8):1 586-1 591.
YANG Guilun, SHANG Zhaocong, LI Liangjun, et al. Application of Portable-XRF Spectrometry for Rapid Determination of Common Heavy Metals in Soil. [J]. Applied Chemical Industry, 2016, 45(8): 1 586-1 591.
- [8] 王本伟,胡文友,黄标,等.便携式X荧光光谱(PXRF)测定法在农田土壤重金属分析中的应用[J].矿物岩石地球化学通报,2012,31(5):522-526.
WANG Benwei, HU Wenyu, HUANG Biao, et al. Application of Portable-XRF Spectrometry for Determination of Heavy Metals in Farmland Soil [J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2012, 31(5): 522-526.
- [9] 彭洪柳,杨周生,赵婕,等.高精度便携式X射线荧光光谱仪在污染农田土壤重金属速测中的应用研究[J].农业环境科学学报,2018,37(7):1 386-1 395.
PENG Hongliu, YANG Zhousheng, ZHAO Jie, et al. Use of High-Precision Portable X-ray Fluorescence Spectrometer on the Heavy Metal Rapid Determination for Contaminated Agricultural Soils [J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(7): 1 386-1 395.
- [10] 邝荣禧,胡文友,何跃,等.便携式X射线荧光光谱法(PXRF)在矿区农田土壤重金属快速检测中的应用研究[J].土壤,2015,47(3):589-595.
KUANG Rongxi, HU Wenyu, HE Yue, et al. Application of Portable-XRF Spectrometry for Rapid Determination of Heavy Metals in Mine Farmland Soil. [J]. Soils, 2015, 47(3): 589-595.
- [11] 韩平,王纪华,陆安祥,等.便携式X射线荧光光谱分析仪测定土壤中重金属[J].光谱学与光谱分析,2012,32(3):826-829.
HAN Ping, WANG Jihua, LU Anxiang, et al. Portable-XRF Spectrometry for Determination of Heavy Metals in Soil. [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32

- (3):826-829.
- [12] WANG B, YU JX, HUANG B, et al. Fast Monitoring Soil Environmental Qualities of Heavy Metal by Portable X-ray Fluorescence Spectrometer [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35 (6): 1735-1740.
- [13] 王振亮. X 荧光仪找矿的影响因素对比研究及在金属矿地质勘查中的应用[D].北京:中国地质大学(北京),2011.
- [14] 赵霞,郑景明,司莉青,等.水分对于便携式 X 射线荧光光谱仪测定土壤中元素含量的影响[J].冶金分析,2018,38(7):20-26.
ZHAO Xia, ZHENG Jingming, SI Liqing, et al. Effect of Water Content on Portable-XRF Spectrometry for Determination of in Soil. [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(7):20-26.
- [15] 陆安祥,王纪华,潘立刚,等.便携式 X 射线荧光光谱测定土壤中 Cr、Cu、Zn、Pb 和 As 的研究[J].光谱学与光谱分析,2010,30(10):2848-2852.
LU Anxiang, WANG Jihua, PAN Ligang, et al. Application of Portable-XRF Spectrometry for Determination of Cr, Cu, Zn, Pb and As in Soil [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30 (10): 2848-2852.
- [16] 段雪梅,张燕波,文军,等.便携式 XRF 土壤重金属检测仪在环境应急监测中的应用探讨[J].环境监测管理与技术,2017,29(3):49-52.
DUAN Xuemei, ZHANG Yanbo, WEN Jun, et al. A Study on Application of Portable XRF Instrument for Heavy Metal Measuring in Environmental Emergency Monitoring [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2017, 29(3):49-52.

《中国环境监测》第四届编委会名单

学术总顾问:魏复盛*

学术顾问:(按姓氏笔画排序)

王子健 王自发 王桥* 曲久辉* 朱利中* 刘文清* 刘建国
江桂斌* 张远航* 张兵 郝吉明* 贺克斌* 骆永明 柴发合
高翔 蔡宗葶(香港)

主 编:王业耀

副 主 编:陈善荣 吴季友 陈金融 刘廷良 景立新 肖建军 李健军

执行主编:付强

学术委员:(按姓氏笔画排序)

于云江 马广文 王跃林 王静雷 方正 田平坤 田洪海 成乾
吕小明 吕怡兵 朱余 乔琦 伏晴艳 刘方 刘召臣 刘闽
孙宗光 杜明 李正强 李名升 李红莉 李红梅 李国刚 吴蕙
张永红 张军 张胜军 张莹 张涛 张梅 陈吉平 陈春贻
陈威 范朝 罗财红 金小伟 郑明辉 赵克强 赵晓军 胡冠九
姜兰 徐能斌 翁燕波 高吉喜 郭珍 黄业茹 黄维 曹东
彭刚华 温香彩 谢品华 翟崇治 樊占春

注:★为中国科学院院士;*为中国工程院院士。