

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2023.05.005

便携式 X 射线荧光光谱仪在污染场地中 重金属检测中的应用

陈思龙^{1,2} 杨运华^{1*} 马静² 双生晴² 袁芳沁²
刘玉峰¹ 刘建平¹ 张凤杰³

- 长沙有色冶金设计研究院有限公司,长沙 410014;
- 中铝环保节能科技(湖南)有限公司,长沙 410014;
- 湖南华科检测技术有限公司,长沙 410014)

摘要 为探究便携式 X 射线荧光光谱法(Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Method, PXRF)对重金属污染场地中重金属元素测定结果的准确性,应用 PXRF 法和传统实验室方法对湖南某典型有色金属污染场地及周边土壤中的重金属进行测定,通过建立线性回归模型对比分析两种方法的测定数据,探究了 PXRF 法测定数据的准确程度和置信区间。结果表明, PXRF 法原位、异位测定值与传统实验室方法测定值均能呈现较好的线性相关性,As、Cu、Pb、Cd 等元素的决定性系数(R^2)均大于 0.70,其检测数据质量均能达到定量水平;PXRF 法与实验室方法测定值间比率的置信区间结果显示,Cd 元素的准确性最好,其次为 Pb、Cu、As,比率置信区间分别为(0.57, 1.89)、(0.38, 2.22)、(0.31, 2.25)、(0.20, 4.53)。由此可见, PXRF 法是一种方便快捷且相对准确的土壤重金属现场检测方法,可广泛地应用于污染场地调查和土壤修复工程实践中。

关键词 便携式 X 射线荧光光谱法;污染场地土壤;重金属;快速检测

中图分类号:O657.34 TH744.16 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2023)05-0433-08

Application of Portable X-ray Fluorescence for Rapid Analysis to Heavy Metals in Contaminated Site

CHEN Silong^{1,2}, YANG Yunhua^{1*}, MA Jing², SHUANG Shengqing²,
YUAN Fangqin², LIU Yufeng¹, LIU Jianping¹, ZHANG Fengjie³

- Changsha Engineering and Research Institute Ltd. of Nonferrous Metallurgy, Changsha, Hunan 410014, China;
- CHINALCO Environmental Protection and Energy Conservation Technology(Hunan)Co., Ltd., Changsha, Hunan 410014, China;
- Hunan Huake Environmental Testing Technology Co., Ltd., Changsha, Hunan 410014, China)

收稿日期:2022-07-07 修回日期:2022-11-01

基金项目:湖南省重点研发计划项目(2016SK2047)

作者简介:陈思龙,男,工程师,主要从事环境化学,土壤重金属污染调查与修复研究。E-mail:chensilong398@126.com

* 通信作者:杨运华,男,教授级高级工程师,主要从事有色金属环境污染防治、土壤重金属污染调查与修复研究。E-mail:0731-2562158@163.com

引用格式:陈思龙,杨运华,马静,等. 便携式 X 射线荧光光谱仪在污染场地中重金属检测中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(5): 433-440.

CHEN Silong, YANG Yunhua, MA Jing, et al. Application of Portable X-ray Fluorescence for Rapid Analysis to Heavy Metals in Contaminated Site[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(5): 433-440.

Abstract In order to explore the uncertainty estimation of the portable X-ray fluorescence (PXRF) spectrometry method, PXRF analysis and classical laboratory analysis were employed for the determination of heavy metal concentrations in contaminated sites around a typical non-ferrous metal mining area in Hunan province. Linear regression was established to investigate the correlation of determination results of PXRF and laboratory analysis, confidence interval of the standardized mortality ratio of the data obtained by the PXRF method to those obtained by the laboratory method was calculated to explore the obtained by the laboratory method were calculated to explore the accuracy of PXRF analysis. The results indicated that the concentrations of heavy metals measured by in-situ PXRF, and ex-situ PXRF are consistent with those measured by the classical laboratory method. The determination of arsenic, copper, lead and cadmium concentration measured by PXRF and laboratory analysis (i. e., R^2 values) are generally above 0.70, the data quality can reach the quantitative level. The results of the confidence interval indicated that the accuracy of ex-situ PXRF analysis for cadmium is the best. The confidence interval of the ratio for cadmium, lead, copper and arsenic are (0.57, 1.89), (0.38, 2.22), (0.31, 2.25), and (0.20, 4.53), respectively. Therefore, PXRF analysis is a valuable in-situ test method for rapid and relatively accurate detect the heavy metal in soil. Thus it can be widely used in contaminated site investigation and soil remediation works.

Keywords portable X-ray fluorescence; contaminated site; heavy metal; rapid detection

在我国城镇化快速发展过程中,工业企业搬迁所遗留的污染场地给周边环境带来严重威胁,同时土壤环境受重金属污染情况也十分严重。据相关统计^[1],我国受到污染的耕地面积约 $2\ 000 \times 10^8\ \text{m}^2$,其中重金属超标土壤占全国耕地面积的 19.4%。随着《中华人民共和国土壤污染防治法》《土壤环境质量标准 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)和《土壤环境质量标准建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)的颁布,土壤污染状况调查成为判断场地是否受到污染的关键工作,土壤重金属污染是主要评价指标之一。土壤重金属全量测定方法如电感耦合等离子体质谱(Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, ICP-MS)等由于前处理过程繁琐、耗时长、仅能在实验室条件下进行^[2-3],无法满足污染场地现场快速检测的需求。因此,寻找一种快速、可靠的土壤重金属检测方法,对于场地调查中污染区初步筛查与评价、加快场地调查与修复工程进度、减少项目成本等具有重要的实际意义。

便携式 X 射线荧光光谱法 (Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Method, PXRF) 是一种快速有效的元素分析方法,美国环境保护署将 PXRF 法作为标准分析方法^[4]。目前国内已广泛应用于食品、地质、冶金、土壤环境检测等方面^[5-8]。国内外对 PXRF 的快速检测已有大量研究工作^[9-11],陆安祥等^[9]以实验室制备的污染土壤为对象,研究了土壤含水率、粒径、土壤类型等对 PXRF 快速检

测的影响。彭洪柳等^[10]选取土壤标准样品和农田低污染程度土壤为对象,探究了高精度便携式 X 射线荧光光谱仪快速检测与不同实验室分析方法的相关性。邝荣禧等^[11]深入分析了 PXRF 原位测定和异位测定与实验室测定值之间的相关性及其空间分布规律。这些研究结果均表明 PXRF 与实验室方法间具有良好的相关性^[9-11]。然而,目前对于 PXRF 原位检测的准确性以及其如何将其应用于污染场地调查与修复的研究相对较少, PXRF 法测定结果的不确定度也有待进一步探究。

基于此,本研究应用便携式 X 射线荧光光谱法对湖南某有色金属采选冶场地及周边土壤中的砷(As)、铜(Cu)、铅(Pb)、镉(Cd)等重金属元素进行快速检测,通过对比 PXRF 原位检测、PXRF 异位检测以及实验室方法测定的结果,采用线性回归方程研究 PXRF 法与实验室方法测定结果间数据的相关性,应用正态检验、置信区间等统计学方法分析 PXRF 原位测定和异位测定中个体样品的准确性,为污染场地重金属的快速监测及评价提供参考依据。

1 实验部分

1.1 主要仪器

便携式 X 射线荧光光谱仪(德国 BRUKER SI TITAN 600 型),采用 Rh 靶高性能微型 X 射线作激发源,使用高性能的 Fast SDD 探测器。快速测定时间为 90 s,其中第一阶段激发电压为 50 eV,检测时间为 60 s,第二阶段激发电压为 15 eV,检测时

间为 30 s。

电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS, NexION350X, 美国 Perkin Elmer 公司),微波消解仪(TOPEX, 上海屹尧仪器科技发展有限公司)。

1.2 试剂材料

硝酸(HNO_3)、盐酸(HCl)、氢氟酸(HF)、高氯酸(HClO_4)、过氧化氢(H_2O_2)均为分析纯,23 种元素混合标准储备溶液(100 mg/L, SGB-YYA23001I, 上海市计量测试技术研究院),二氧化硅(SiO_2 , 分析纯)。

1.3 供试土壤

土壤和沉积物标准物质 GBW07405(GSS-5)、GBW07423(GSS-9)、GBW 07449(GSS-20)、GBW07452(GSS-23)、GBW07453(GSS-24)、GBW07454(GSS-25)、GBW07455(GSS-26)、GBW07387(GSS-31)、GBW07388(GSS-32),均由中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制。

土壤样品采集:取自湖南某典型有色金属污染场地,该污染场地位于城市郊区($112^\circ 27' \sim 112^\circ 28' \text{ N}$, $26^\circ 31' \sim 26^\circ 32' \text{ E}$),其冶炼区域已经废弃多年,但采选区域依然还在生产,其土壤重金属污染成因复杂,调查采取随机布点与专业判断布点相结合的方法,分别在采矿选矿区域采集 17 个样品,冶炼区域采集 59 个样品,污染场地周边土壤采集 31 个样品,一共采集有 107 个土壤样品。

供实验实际土壤样品制备:将采集的土壤样品在现场用自封袋密封后送至实验室,经自然风干,剔除石块研磨过 0.15 mm 尼龙筛,混匀装入自封袋后备用。

1.4 PXRF 测定

1) 土壤标准物质检测:取 5~10 g 土壤标准物质用自封袋包装,再用 PXRF 仪器探头垂直对土壤成分分析标准物质进行检测;

2) 土壤样品原位检测:在现场将采集的土壤样品用自封袋封装压实后,再用 PXRF 仪器探头垂直对土壤样品进行检测;

3) 土壤样品异位检测:取 5~10 g 实际土壤样品用自封袋封装压实后,再用 PXRF 仪器探头垂直对土壤样品进行检测。

上述每个土壤样品平行测定 3 次后取平均值。测定前用 2205 合金片校准仪器,使仪器处于最佳工作状态。

1.5 实验室测定

称取 0.1 g(精确至 0.000 1 g)实际土壤样品于

50 mL 聚四氟乙烯消解罐中,加入 1.0 mL 盐酸、4.0 mL 硝酸、1.0 mL 氢氟酸和 1.0 mL 过氧化氢,放入微波消解装置在 175 °C 保持 20 min,消解冷却后加入 2.0 mL 高氯酸,然后将消解罐放入赶酸仪中,于 175 °C 敞口赶酸至内容物近干,冷却至室温后,用去离子水溶解内容物,然后将溶液转移定容至 50.0 mL。摇匀,过滤后采用电感耦合等离子体质谱法进行测定,每批样品做 3 个实验室空白,用土壤成分分析标准物质(GSS-5)进行质量控制。

1.6 数据处理与评价

1.6.1 数据处理

PXRF 原位测定、异位测定与实验室定量检测数据的对比分析使用 MINITAB 17.0 软件,其他数据处理与统计分析使用 EXCEL 2013 软件。

1.6.2 数据相关性评价方法

建立 PXRF 原位、异位测定值同实验室测定值之间的一元线性回归模型(式 1),根据决定系数(R^2)、检测相对标准偏差(RSD)以及统计参数检验来评价各元素 PXRF 测定值的数据质量。在相关性分析中^[4,12-13],当 $R^2 = 0.70 \sim 1$, $RSD < 20\%$, 回归系数检验显示存在显著统计差异($\alpha = 5\%$)时,数据质量级别为定量,而当 $R^2 < 0.70$, $RSD > 20\%$ 时,回归系数检验显示存在显著统计差异($\alpha = 5\%$)时,数据质量级别为定性。

$$Y = \beta x + \delta \quad (1)$$

式中: Y 表示 PXRF 的测定值; x 表示实验室方法的测定值; β 表示斜率; δ 表示残差,其中 Y 、 x 、 δ 单位相同。

1.6.3 比率置信区间的计算

比率置信区间可以帮助某个已知 PXRF 法测定值的土壤样品推算其实验室定量测定值的所属置信区间。首先假定 PXRF 法与实验室法测定值之间比率的对数数据组服从正态分布,再利用正态分布置信区间计算 PXRF 法与实验法测定值比率置信区间范围,具体方法步骤如下:

1) 计算 PXRF 法与实验室测定值之间的比率 R ,再形成比率对数数据组 $\{\log R_1, \log R_2, \log R_3, \dots, \log R_i\}$;

2) 对比率对数数据组进行正态性检验,如果服从正态分布(正态性检验 $P > 0.05$),再计算数据组的均值 r 和标准差 u ,则在置信水平 95% 情况下,比率对数数据组的置信区间为 $(r - 2u, r + 2u)$,则 PXRF 法与实验室测定值之间的比率置信区间为 $(10^{r-2u}, 10^{r+2u})$ 。

2 结果与讨论

2.1 仪器检出限

选择 SiO₂ 作为空白样,对空白样进行 5 次重复测定,以 3 倍的标准偏差作为 PXRF 仪器测定元素的最低检出限^[14]。结果如表 1 所示,Cu、Pb、As 和 Cd 元素中,Cu 元素的仪器检出限最高,说明仪器对土壤中 Cu 的检测灵敏度偏低。PXRF 对 4 种元素的仪器检出限均小于《土壤环境质量标准 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)中的筛选值。

表 1 仪器最低检出限

Table 1 The detection limits of PXRF($n=5$)

元素	Cu	Pb	As	Cd
检出限/(mg·kg ⁻¹)	10.53	5.91	6.07	5.84

2.2 土壤标准物质测定结果

从表 2 结果可知,PXRF 对 Cu、Pb、As 的测定值

表 2 土壤标准物质中 PXRF 测定结果

Table 2 Heavy metal concentrations in the certified reference

土壤标准物质	material measured by PXRF($n=3$)									
	GSS-5	GSS-9	GSS-20	GSS-23	GSS-24	GSS-25	GSS-26	GSS-31	GSS-32	/(mg·kg ⁻¹)
Cu	标准值	144±6	25±3	28±1	32±1	28±1	23.6±1.0	19.1±0.6	37±2	26±2
	测试均值	149.7±8.6	33.7±3.4	30.7±1.9	41.7±1.2	33.7±3.3	15.3±1.7	26.7±2.6	49.0±4.6	35.3±1.8
	误差 ¹⁾	3.96	34.8	9.64	30.31	20.36	-35.17	39.79	32.43	35.77
	误差允许值 ¹⁾	±15	±20	±20	±15	±20	±20	±30	±15	±25
Pb	标准值	552±29	25±3	13.4±1.2	28±1	40±2	22±1	21±2	28±3	26±2
	测试均值	622.0±7.9	23.3±1.9	10.0±1.0	22.3±2.6	37.3±4.6	21.3±2.1	19.3±5.8	27.0±5.4	26.0±2.2
	误差 ¹⁾	12.68	-6.8	-25.37	-20.36	-6.75	-3.18	-8.1	-3.57	0.01
	误差允许值 ¹⁾	±20	±25	±30	±25	±25	±25	±25	±25	±25
As	标准值	412±16	8.4±1.3	8.7±0.6	11.8±0.9	15.8±0.9	12.9±0.5	8.9±0.5	13±1.2	12.7±0.7
	测试均值	364.7±4.6	10.7±2.1	11.7±1.7	16.7±1.3	18.3±2.6	11.7±2.5	11.3±2.1	15.3±2.1	16.0±2.2
	误差 ¹⁾	-11.49	27.02	34.14	41.27	16.01	-9.53	27.3	17.92	25.98
	误差允许值 ¹⁾	±15	±30	±30	±20	±20	±20	±30	±20	±20

注:¹⁾单位为%,由于土壤标准物质中的 Cd 元素低于 5.84 mg/kg,仪器对 Cd 的检测值为未检出,因此,此表未对 Cd 进行分析。

2.3 PXRF 法测定值与实验室测定值的相关性分析

通过比较分析 PXRF 法原位、异位测定值与实验室测定值之间的相关性(图 1 和表 3),PXRF 法对 As、Cu、Pb、Cd 等土壤重金属元素的原位测定值与传统实验室法测定值具有良好的线性关系,其决定系数分别为 0.798、0.835、0.897、0.721,PXRF 法异位测定与实验室法测定结果的相关性更好,对于 As、Cu、Pb、Cd,相应的决定系数分别为 0.925、0.961、0.993、0.898。PXRF 法原位测定或异位测定下,四种元素测试精密度标准误差的最大值(RSD_{max})均小于 20%,因此,无论是 PXRF 法原位测定或异位测定,其数据质量均能达到定量水平。

与标准值间的相对误差分别在 -35.17%~39.79%、-25.37%~12.48%、-11.49%~41.27%,将 PXRF 测定时的相对误差与允许值^[15-16]进行对比可以看出,在 9 个标准物质检测结果中,Pb 所有测定值的相对误差均在测试准确度允许范围内,Cu、As 等元素测定的相对误差存在高于误差允许值的情形,Cu、As 等元素的相对误差值与误差允许值的最大偏离量分别为 15.79%、21.27%,测试准确度相对较差,韩平等^[14]研究显示准确度较差可能与 PXRF 最低检出限和标准物质中相应元素含量接近有关。检测结果表明 PXRF 法对于测定土壤中 Pb 的准确度良好,而对 Cu、As 等元素,PXRF 测定的准确程度并不能完全达到生态环境部相关质控技术规范^[15]对于实验室定量检测误差允许值的要求。另外,PXRF 对这三种元素测试的精密度范围分别为 1.2%~8.6%、1.0%~7.9%、1.3%~4.6%,RSD 均在 20%以内,满足仪器检测精密度的要求^[16]。

一元线性回归方程的斜率(β)在一定程度上可以代表 PXRF 法的准确度^[17-18],从表 3 可以看出,PXRF 法原位测定中,线性方程的斜率在 0.7~0.8,其中 Cd 元素最低为 0.746,说明 PXRF 原位测定值相对实验室总体偏低。这主要是由于土壤水分对 PXRF 法测定存在稀释作用所致^[18]。土壤含水量能够影响样品检测的特征峰强;一般来讲,土壤含水率越高,样品检测的特征峰越低^[11]。因此本研究中 XRF 原位测定中,线性回归方程的斜率整体均低于 1。而在 PXRF 法异位测定中,四种元素回归方程斜率均在 1~1.5,说明 PXRF 异位测定值相对于传统实验室测定值总体偏高。

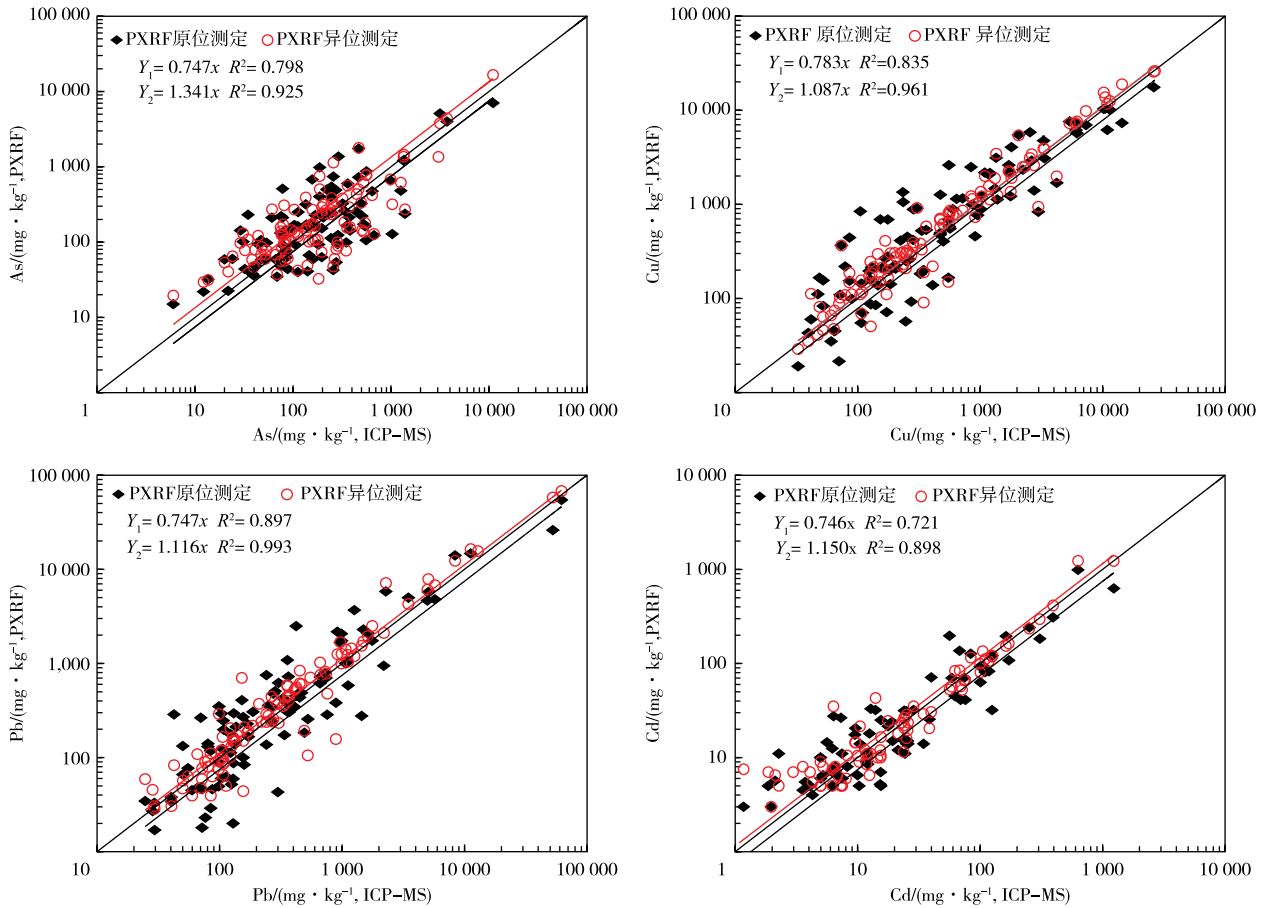


图 1 PXRF 法原位测定、异位测定与实验室 (ICP-MS) 测定值之间的相关性

Figure 1 Correlations between concentrations of heavy metals measured by in-situ PXRF, ex-situ PXRF and laboratory analysis(ICP-MS).

表 3 PXRF 法测定数据与实验室测定数据间的相关性分析

Table 3 Correlation analysis of measured data by PXRF method and conventional laboratory method

方法	元素	n^a	R^2	β	RSD_{max}^b	数据质量	ICP-MS/PXRF 比率置信区间 ^c
原位测定	As	104 ^d	0.798	0.747	17.9%	定量	(0.17, 5.44) ^e
	Cu	103	0.835	0.783	15.9%	定量	(0.20, 3.41)
	Pb	103	0.897	0.747	13.1%	定量	(0.23, 3.95)
	Cd	78	0.721	0.746	15.6%	定量	(0.35, 3.19)
异位测定	As	104	0.925	1.341	13.6%	定量	(0.20, 4.53)
	Cu	103	0.961	1.087	13.1%	定量	(0.31, 2.25)
	Pb	107	0.993	1.116	10.8%	定量	(0.38, 2.22)
	Cd	78	0.898	1.150	12.4%	定量	(0.57, 1.89)

a: “n”表示相应元素列入回归统计的样品总数;

b: “ RSD_{max} ”表示 PXRF 法测定的 n 个样品中, 单个样品检测精密度相对标准偏差的最大值;

c: 仅对高于 PXRF 法检出限的数据进行统计分析, 各种元素检出限见表 1;

d: 置信水平为 95%;

e: (0.201, 3.41) 表示假定 PXRF 对样品中某一元素的测定值为 y , 则在 95% 的置信水平下, 实验室对同一样品的相应元素的测定值 $x \in (0.20y, 3.41y)$ 。

2.4 PXRF 法与实验室法测定值的比率置信区间分析

在冉景等^[18]的研究结果中, 由于相应元素研究的浓度范围过窄, Cu、As 元素的原位测定结果、As 元

素的异位测定结果均仅为定性水平, 而 KILBRIDE 等^[19]的研究显示, As 的 PXRF 异位测定结果可达到定量水平。这些都说明: 虽然从整体上 PXRF 法

测定结果与传统实验室法测定结果之间有很好的相关性,但如果从整体中取出单个样本,再利用线性回归方程预测土壤中相应重金属的定量检测值可能存在很大的误差,这将导致PXRF法应用于土壤调查与修复工程实践中的不确定性。本研究结果也表明对于污染场地中单个土壤样品,研究中PXRF法测定值与实验室测定值之间存在较大差异(见图2)。在As、Cu、Pb、Cd四种元素的PXRF异位测定值与实验室测定值间的相对误差大于30%的土壤样品占测定样品总数的百分比分别为68.27%、48.54%、34.58%、29.49%,说明部分土壤样品的PXRF法测定结果超过了土壤样品定量检测的相对误差最大允许值,在单个样品尺度下,PXRF法测定并不能达到定量检测水平。

计算PXRF法与实验法测定值间的比率置信

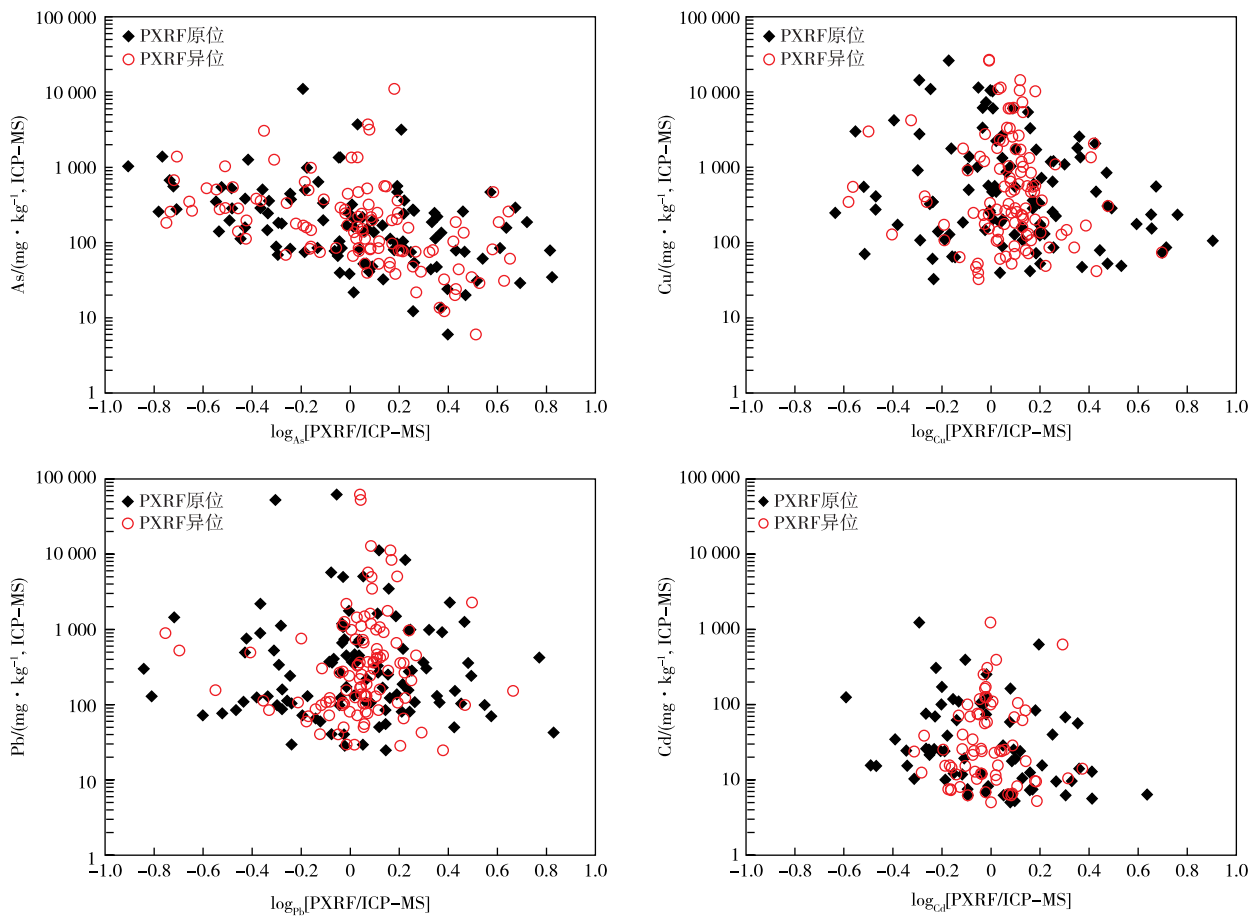


图2 PXRF法原位测定、PXRF法异位测定下土壤样品的准确程度

Figure 2 The determination accuracy of in-situ PXRF, ex-situ PXRF analysis in different soil samples.

3 结论

采用PXRF法测定土壤标准样品,对比了PXRF法和传统实验室法对湖南某典型有色金属污

染场地中土壤样品的测定数据,通过线性回归方程研究了PXRF法和传统实验室法二者之间的相关性,应用正态检验、置信区间等统计学方法分析PXRF原位测定和异位测定中个体样品的准确性。区间可以帮助某个已知PXRF法测定值的土壤样品推算出其实验室定量测定值的所属置信区间,然后将确定的置信区间范围与相应土壤环境管控标准值间进行对比,可快速判断PXRF检测的土壤是否受到污染,从而大大降低PXRF法应用于现场检测时的不确定性。因此,在污染场地工程实践中,研究比率置信区间相对于相关性更加具有实际意义。从表3的结果可知,PXRF法异位测定的比率置信区间比原位测定的要窄,这与图2中PXRF异位测定的离散程度比原位测定要小的结果一致。在PXRF原位测定可以给出比率置信区间的四种元素中,Cd元素的准确性最好,其次依次为Pb、Cu、As。其相比其他研究中由于样品中Cd元素含量低或仪器系统误差大等原因并没有针对Cd元素进行相关性分析^[9,11,18],本研究中PXRF法对Cd的测定准确度较高。

染场地中土壤样品的测定数据,通过线性回归方程研究了PXRF法和传统实验室法二者之间的相关性,应用正态检验、置信区间等统计学方法分析PXRF原位测定和异位测定中个体样品的准确性。

研究表明:

1)PXRF 法对土壤标准物质的测定值的精密度高,Pb 元素测试准确度较好,而 Cu、As 等元素测试准确度相对较差;

2)PXRF 法原位、异位测定值与传统实验室方法测定值均能呈现很好的线性相关性,其数据质量均能达到定量水平。相比原位测定而言,PXRF 法异位测定与传统实验室方法测定结果的相关性更好。

3)PXRF 法与实验室方法测定值间比率的置信区间结果显示,PXRF 原位测定和异位测定均能计算出 Cd、Pb、Cu、As 等四种元素的比率置信区间,其中 Cd 元素的准确性最好,其次依次为 Pb、Cu、As 等元素,计算 PXRF 法与实验室方法测定值间的比率置信区间在污染场地工程实践中相对于研究其相关性更加具有实际意义;

4)PXRF 法适用于土壤重金属全量的现场快速检测,在结合实验室验证的情况下,PXRF 法在污染场地调查和土壤修复过程中有着广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 陈能场,郑煜基,何晓峰,等.全国土壤污染状况调查公报[J].中国环保产业,2014(5):10-11.
CHEN Nengchang, ZHENG Yuji, HE Xiaofeng, et al. Report on the national general survey of soil contamination[J]. China Environmental Protection Industry, 2014(5):10-11.
- [2] 刘卫,林建,杨一.碱消解-离子色谱与电感耦合等离子体质谱(IC-ICP-MS)法测定土壤中的六价铬[J].中国无机分析化学,2022,12(1):8-12.
LIU Wei, LIN Jian, YANG Yi. Determination of hexavalent chromium in soil by alkaline digestion-ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1):8-12.
- [3] 陶甄彦,王坤,叶绍佐.微波/电热板组合消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤中重金属元素[J].中国无机分析化学,2022,12(3):24-30.
TAO Zhenyan, WANG Shen, YE Shaozuo. Determination of heavy metals in soil by ICP-MS combined with microwave/electric heating plate digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(3):24-30.
- [4] U. S. EPA. Method 6200: Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment [S]. Washington D C: U. S. EPA, 2007.
- [5] PETER T, PALMER, RICHARD J, et al. Use of field-portable XRF analyzers for rapid screening of toxic elements in FDA-regulated products [J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry 2009, 57 (7): 2605-2613.
- [6] 黄威,胡邦琦,徐磊,等.基于便携式 X 射线荧光光谱法的深海沉积物现场成分快速检测及适用性评估[J].地质通报,2021,40(增刊1):423-433.
HUANG Wei, HU Bangqi, XU Lei, et al. Rapid in-situ assaying of deep-sea sediments by portable X-ray fluorescence spectrometry and its applicability assessment [J]. Geological Bulletin of China, 2021, 40(Sup. 1):423-433.
- [7] 唐梦奇,陈璐,王佳莉,等.便携式 X 射线荧光光谱(PXRF)法同时测定氧化锌富集物中锌、铁、氯、镉、砷[J].中国无机分析化学,2021,11(6):114-118.
TANG Mengqi, CHEN Lu, WANG Jiali, et al. Simultaneous determination of Zn, Fe, Cl, Cd and As in zinc oxide concentrate by portable X-ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(6):114-118.
- [8] 黄河清,王露,杨桂兰,等.便携式 X 射线荧光光谱法在化肥砷、隔、铅、铬、汞快速检测中的应用[J].中国无机分析化学,2022,12(4):28-33.
HUANG Heqing, WANG Lu, YANG Guilian, et al. Application of portable X-ray fluorescence spectrometry in rapid determination of As, Cd, Pd, Cr, Hg in chemical fertilizer [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(4):28-33.
- [9] 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. Determination of Cr, Cu, Zn, Pb and As in soil by field portable X-ray fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(10):2848-2852.
- [10] 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):1386-1395.
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):1386-1395.
- [11] 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 Wenyong, HE Yue, et al. Application of portable X-ray fluorescence(PXRF)for rapid analysis of heavy metals in agricultural soils around mining area[J]. *Soils*, 2015, 47(3):589-595.
- [12] U. S. Environmental Protection Agency Office of Research and Development. Environmental technology verification report: field portable X-ray fluorescence analyzer. Metorex X-MET 920-P and 940[R]. EPA/600/R-97/146, Washington, D C: U. S. EPA, 1998.
- [13] BERNICK M B, GETTY D, PRINCE G. Statistical evaluation of field-portable X-ray fluorescence soil preparation methods[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 1995, 43(1/2):111-116.
- [14] 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. Analysis of heavy metal in soil with portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3):826-829.
- [15] 生态环境部. 重点行业企业用地调查质量保证与质量控制技术规范(试行)[EB/OL]. (2017)[2018-09-15]. https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201712/t20171214_427935.htm
- Ministry of Ecology and Environment. Technical provisions for quality assurance and quality control of land use survey of enterprises in key industries[EB/OL]. (2017) [2018-09-15]. https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201712/t20171214_427935.htm
- [16] 闫岩, 殷惠民, 董树屏, 等. 实验室土壤质控样品重金属测试结果允许相对误差判据研究[J]. *冶金分析*, 2019, 39(4):7-14.
- YAN Yan, YIN Huimin, DONG Shuping, et al. Study on allowable relative error criteria for heavy metal in laboratory soil quality control sample[J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(4):7-14.
- [17] 杨桂兰, 倪晓芳, 张长波. 基于便携式 X 射线荧光光谱法的土壤重金属快速检测[J]. *浙江农业学报*, 2019, 31(11):1903-1908.
- YANG Guilun, NI Xiaofang, ZHANG Changbo. Rapid determination of heavy metals in soils based on portable X-ray fluorescence spectroscopy [J]. *Acta Agriculturae Zhejiangensis*, 2019, 31(11):1903-1908.
- [18] 冉景, 王建德, 王灿, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法与原子吸收/原子荧光法测定土壤重金属的对比研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(11):3113-3118.
- RAN Jing, WANG Jiande, WANG Can, et al. Comparison of soil heavy metals determined by AAS/AFS and portable X-ray fluorescence analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(11):3113-3118.
- [19] KILBRIDE C, POOLE J, HUTCHINGS T R. A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and ex situ field portable X-ray fluorescence analyses [J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143(1):16-23.