

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2022031003

杏艳, 田渭花, 刘锦华, 等. 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中 19 种元素[J]. 环境化学, 2022, 41(10): 3182-3195.

XING Yan, TIAN Weihua, LIU Jinhua, et al. Determination of 19 elements in soils and sediments by single-wavelength excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2022, 41 (10): 3182-3195.

## 单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中 19 种元素\*

杏艳<sup>1</sup> 田渭花<sup>1</sup> 刘锦华<sup>2</sup> 宋砦<sup>3</sup> 杨震<sup>1</sup> 李飞<sup>1</sup> 张霖琳<sup>1,4</sup>\*\*

(1. 陕西省环境监测中心站, 西安, 710054; 2. 生态环境部环境规划院长江经济带生态环境联合研究中心, 北京, 100107; 3. 苏州佳谱科技有限公司, 苏州, 215000; 4. 中国环境监测总站, 北京, 100012)

**摘要** 近年来能量色散 X 射线荧光光谱 (ED-XRF) 分析技术发展迅速, 但用于生态环境监测领域准确测定土壤和沉积物中多种无机元素的研究鲜有报道. 基于多实验室协作对系列土壤和沉积物进行测试, 对测量结果进行了四分位稳健统计和迭代稳健统计, 利用 Z 比分数进行数据筛查; 并重点对单波长激发 ED-XRF 采集的微量 Cd、Pb、As、Br、Cr、Cu、Ga、Mo、Mn、Nb、Zr、Ni、Rb、Sr、Th、Sb、Ti、V、Zn 共 19 种元素检出限、精密度和正确性进行评估, 与《土壤和沉积物无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780-2015) 进行比对和实际样品测试. 结果表明, 单波长激发 ED-XRF 测定土壤和沉积物中无机元素检出限绝大多数优于 HJ 780-2015 行业标准, 精密度和正确度完全满足实验室日常检测和作为质控手段的要求, 实际样品测试与实验室 ICP-MS 结果具有一致性. 实验对土壤和沉积物中无机元素分析方法的拓展进行了有益尝试和积累, 并为相关标准制订提供有益参考.

**关键词** 土壤, 沉积物, 重金属, 能量色散 X 射线荧光光谱法, 镉元素.

### Determination of 19 elements in soils and sediments by single-wavelength excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry

XING Yan<sup>1</sup> TIAN Weihua<sup>1</sup> LIU Jinhua<sup>2</sup> SONG Wei<sup>3</sup> YANG Zhen<sup>1</sup>  
LI Fei<sup>1</sup> ZHANG Linlin<sup>1,4</sup>\*\*

(1. Shaanxi Environmental Monitoring Center, Xi'an, 710054, China; 2. Chinese Academy of Environmental Planning; United Center for Eco-Environment in Yangtze River Economic Belt, Beijing, 100107, China; 3. Suzhou Jia Pu Technology Co., Ltd. Suzhou, 215000, China; 4. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing, 100012, China)

**Abstract** Although the energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (ED-XRF) technology has grown rapidly in the past few years, there are few reports on its application in the field of environmental monitoring for the accurate determination of various inorganic elements in soils and sediments. Through a multi-laboratory collaboration, concentrations of 19 inorganic elements in soil

2022 年 3 月 10 日收稿(Received: March 10, 2022).

\* 中国工程院咨询研究项目(2021-30-21), 国家环境保护重金属污染监测重点实验室基金(SKLMHM 202202)和陕西省地方标准项目(SDBXM 120-2019)资助.

**Supported by** the Project of Chinese Academy of Engineering (2021-30-21), the Open Funding of State Environmental Protection Key Laboratory of Monitoring for Heavy Metal Pollutants (SKLMHM202202) and the Local Standard Project of Shaanxi Province (SDBXM 120-2019).

\*\* 通信联系人 **Corresponding author**, Tel: 029-85429113, E-mail: zhangll@cnemc.cn

and sediment standard reference samples were tested by ED-XRF, and quadratic robust statistics and iterative robust statistics were further performed based on measurement results. The data were screened using the Z ratio fraction, and the detection limits, precision and accuracy of 19 elements include cadmium, lead and arsenic by single wavelength excitation ED-XRF were determined and compared with the standard method: Determination of Inorganic Elements in Soil and Sediment by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry (HJ 780-2015). The results showed that the detection limits of the ED-XRF method for most of inorganic elements in soil and sediment are lower than those listed in the industry standard HJ 780-2015, and the precision and accuracy meet the requirements for routine laboratory testing and quality control. In addition, the results of actual samples were found consistent with those obtained by the ICP-MS. This study is a useful attempt at quantitation of inorganic elements in soils and sediments, which would also provide references for further developing standard methods.

**Keywords** soils, sediments, heavy metals, energy dispersive X-ray fluorescence, cadmium.

X 射线荧光光谱分析技术适合于各类固体、液体、泥浆状样品中主、次、痕量多元素的同时测定, 其制样方法简单, 是一种无损绿色检测技术. 在农业、地质、能源、石化、出入境检验检疫、土壤修复和应急管理等领域有广泛应用<sup>[1-9]</sup>. 2015 年 12 月, 国家发布了《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780-2015), 使得波长色散 X 射线荧光光谱法(WD-XRF)分析土壤和沉积物中无机元素在生态环境监测行业有了分析依据<sup>[10]</sup>. WD-XRF 在轻元素段分辨率较重元素好, 分析时样品被原级 X 射线激发后, 产生的荧光经准直器和分光器进入探测器, 分光器是 WD-XRF 的核心部件, 实现按波长扫描出元素的特征谱线. 因此, WD-XRF 对光路机构运动、光管冷却系统控制、系统抗振和电源等均有较高要求, 无法应用于野外应急现场和原位精准测试. 能量色散 X 射线荧光光谱法(ED-XRF)与 WD-XRF 区别在于不使用旨在达到分光目的的晶体和附属运转机构. 因此, ED-XRF 的光源、样品和探测器空间上布局可非常紧凑, 无需分光晶体精密运动装置, 避免了晶体衍射造成的强度损失, 还可使用低功率 X 射线管, 无需大功率高压发生器和专门的冷却系统, 可节省资源和简化设计. ED-XRF 在重元素段总体分辨率较轻元素好, 土壤、固废中有毒有害重金属多为偏重元素, 所以 ED-XRF 非常适合土壤、固废等领域的元素分析, 这为 XRF 的多场景测试应用带来更多可能.

近年来, ED-XRF 技术发展迅速, 仪器硬件集成技术和软件算法也有了长足的发展和优化, 其设备外形较以往更加小巧紧凑, 在重金属监测指标上甚至已赶上或超过 WD-XRF. 特别是在 WD-XRF 无法准确测定的镉等关键重金属元素分析性能上有了极大提升, 检出限、检测下限、精密度和正确度等指标甚至可达到实验室原子光谱和质谱分析水平. 例如单波长激发 ED-XRF 对镉元素检出限达到几十微克每千克. 特别是近几年, 在生态环境监测和农业等行业领域已有了较高的普及率. 在环境监测领域, XRF 已发布的行标有 4 项, 涉及土壤和沉积物、环境空气颗粒物、固废中无机元素测定<sup>[10-12]</sup>. 在上述背景下, ED-XRF 以其小巧便携、低功率、多元素同时快速准确分析、现场或原位测试等优势, 在元素成分分析领域, 特别是在土壤环境质量保护工作中必将具有更广阔的应用前景. 同时, 其样品制备较 WD-XRF 简单, 在减轻分析操作人员劳动强度方面有明显优势, 还可作为质控手段, 对其他仪器分析方法的促进具有积极意义<sup>[13-14]</sup>.

本文是在地方标准项目预研究成果基础上的凝练总结, 对统一的系列土壤和沉积物样品进行比对测试, 测量数据采用迭代稳健统计和四分位稳健统计, 利用 Z 比分数进行数据合格性评价<sup>[15]</sup>. 并将单波长激发 ED-XRF 测定数据与《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780-2015)检出限进行对比, 对其精密度和准确性进行进一步评估, 就能量色散和波长色散 XRF 测定土壤和沉积物中多种无机元素的优劣势进行讨论.

## 1 材料和方法(Materials and methods)

### 1.1 主要仪器

能量色散 X 射线荧光光谱仪型号: HDXRF E-max500(苏州佳谱科技有限公司)、Epsilon5(荷兰帕

纳科公司)、SEE100(江苏天瑞公司)、RIX3000(日本理学公司). 仪器定量分析采用至少 20 种土壤和沉积物国家有证标准样品基于基本参数法或影响系数法建立校准曲线. 测量条件采用各自仪器厂家推荐模式和参数.

## 1.2 测试样品

测试采用中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制的土壤和沉积物标准样品, 6 个实验室分别对统一分发的 16 份有证标准物质样品进行平行 6 次测量形成基础数据, 包含 GSS-1a、GSS-2a、GSS-8a、GSS-24、GSS-34、GSS-39、GSS-40、GSS-50、GSS-60、GSS-63、GSD-19、GSD-26、GSD-27、GSD-29、GSD-30、GSD-32. 单波长激发 ED-XRF 检出限评价采用浓度较低的样品 GSD-13 重复测量 7 次数据. 实际样品 S1—S36 主要包括采集的源自区域代表性土壤和沉积物样品及以往国家土壤网监测工作收到的密码平行对比样品、能力验证和技术竞赛考核等样品. 上述用于测试验证的国家有证标准物质样品均不参与仪器的定量分析校准.

## 1.3 样品制备

Epsilon5、SEE100 和 RIX3000 采用粉末压片法, 按照 HJ 780-2015 试样制备方法制样.

HDXRF E-max500 采用粉末压片法制样. 样品杯端口置聚丙烯薄膜并用卡环固定, 膜表面平整无褶皱. 将约 1 克的样品置于样品杯中, 柱杆封闭按压, 压实即可<sup>[16]</sup>.

## 1.4 数据分析方法

### 1.4.1 迭代稳健统计

采用迭代稳健统计法确定目标变量稳健平均值和其标准偏差, 计算过程如下:

设实验测试获取了  $n$  个实验数据. 记数据组的稳健平均值和稳健标准偏差为:  $\bar{x}$  和  $s$ .  $\bar{x}$  和  $s$  的初始值赋值为:  $\bar{x}$ =数据组中位值,  $s=1.483 \times (|x_i - \bar{x}| \text{中位值})$ , ( $i=1, 2, 3, \dots, n$ ); 迭代更新值  $\bar{x}$  和  $s$  时, 先计算:  $\varphi=1.5 \times s$ , 界值  $\varphi_1=\bar{x}-\varphi$ , 界值  $\varphi_2=\bar{x}+\varphi$ ; 对每个测量数据进行是否属于  $[\varphi_1, \varphi_2]$  的判断, 如果是, 则迭代后新数据组仍用原测量数值, 如果小于  $\varphi_1$ , 用  $\varphi_1$  替代, 如果大于  $\varphi_2$ , 用  $\varphi_2$  替代.

计算新数组的  $\bar{x}$  和  $s$ :  $\bar{x}$ =新数据的平均值,  $s=1.134 \times$ 新数据组的标准偏差; 至此第一次迭代完成. 第二次迭代以第一次迭代的结果数据组为基础, 计算新的界值域  $[\varphi_1, \varphi_2]$ , 进行比较和统计计算. 直到统计计算的稳健平均值  $\bar{x}$  和稳健标准偏差  $s$  都收敛(误差不大于 1‰).

### 1.4.2 四分位稳健统计

四分位稳健统计基于函数直接运算, 其中四分位间距为上四分位值与下四分位值的差, 而标准四分位间距为 0.7413 倍的上四分位值与下四分位值之差.

### 1.4.3 Z 比分数判断数据合格性

Z 比分数体现检测结果与稳健值得偏离程度, 其计算为  $Z=(\text{检测结果}-\text{稳健值})/\text{稳健标准偏差}$ . 如果  $Z < 2$ , 则结果合格, 如果  $2 \leq Z < 3$ , 则结果疑似, 如果  $Z \geq 3$ , 结果离群.

## 2 结果和讨论(Results and discussion)

### 2.1 测定结果评估

采用四分位法和迭代法对六个实验室标准样品测量数据进行稳健统计分析, 并利用 Z 比分数进行数据筛查<sup>[17-18]</sup>. 剔除统计中离群样本后进行统计, As、Br、Cd、Cr、Cu、Ga、Mo、Mn、Nb、Zr、Ni、Pb、Rb、Sr、Th、Sb、Ti、V、Zn 元素统计结果见表 1. 从表 1 可以看出, 采用四分位法总体上筛查出的可疑和离群值较迭代法略多, 主要是因为测量次数基本满足数理统计的期望, 而实际有限的测量无法精准描述期望的正态分布, 四分位法此时存在一定概率误将正常测量值剔除. 表 1 结果表明, 19 种元素数据合格率均在 85% 以上, ED-XRF 测定结果数据采用率在 90% 以上. 对《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规范》中要求的 Cd、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 元素, ED-XRF 测定结果数据采用率均在 94% 以上. 测试数据较高的采用率表明各实验室从总体上测试数据质量稳定, ED-XRF 在土壤和沉积物测定中应用稳定成熟, 可作为日常土壤和沉积物测试分析的一种质控手段<sup>[15]</sup>. 而且单波长激发 ED-XRF 在低含量重金属元素准确定量方面优势较为突出, 特别是对 Cd 等元素. 因此, 以上述其中的 Lab5 单波长激发 ED-XRF 采集的数据做进一步讨论.

表 1 数据离群值筛查结果  
Table 1 Robust statistical method to detect outliers

元素 Elements	实验室 Lab	四分法 Quadrature			迭代法 Iterative			剔除 Excluded			采用率 Adoption rate	
		可疑 Susceptibility	离群 Outliers	离群 Outliers	可疑 Susceptibility	离群 Outliers	离群 Outliers	可疑 Susceptibility	离群 Outliers	离群 Outliers		
Ti	Lab1	4	0	0	0	0	0	0	0	0	1	0.98
	Lab2	5	0	0	1	0	0	0	0	0	1	0.93
	Lab3	2	3	2	1	2	3	0.97	0.98	0.93	0.95	0.93
	Lab4	2	2	0	1	0	0	1	0	0	1	0.96
	Lab5	6	0	0	1	0	0	0.98	0.98	0.96	0.96	0.96
	Lab6	2	2	2	1	2	2	0.98	0.98	0.96	0.96	0.96
V	Lab1	3	2	2	3	0	2	0.98	0.98	0.96	0.96	0.96
	Lab2	2	4	0	0	0	4	0.96	0.96	0.94	0.94	0.94
	Lab3	3	3	0	0	1	3	0.97	0.97	0.98	0.98	0.98
	Lab4	7	4	2	2	0	4	0.96	0.96	0.99	0.99	0.99
	Lab5	4	4	4	1	0	4	0.96	0.96	0.97	0.97	0.97
	Lab6	3	1	1	1	0	1	0.99	0.99	0.97	0.97	0.97
Cr	Lab1	3	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0.97
	Lab2	1	5	0	0	5	5	0.95	0.95	0.93	0.93	0.93
	Lab3	3	5	1	1	0	5	0.95	0.95	0.96	0.96	0.96
	Lab4	2	6	3	3	1	6	0.94	0.94	0.95	0.95	0.95
	Lab5	3	4	4	4	0	4	0.96	0.96	0.94	0.94	0.94
	Lab6	4	2	1	1	1	2	0.98	0.98	0.97	0.97	0.97
Mn	Lab1	2	0	0	0	0	0	1	0	0	1	0.99
	Lab2	2	2	1	1	1	2	0.98	0.98	0.94	0.94	0.94
	Lab3	3	6	0	0	2	6	0.94	0.94	0.96	0.96	0.96
	Lab4	1	9	3	3	2	9	0.91	0.91	0.95	0.95	0.95
	Lab5	7	6	4	4	0	6	0.94	0.94	0.98	0.98	0.98
	Lab6	3	1	0	0	1	1	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
Ni	Lab1	8	3	1	1	2	3	0.97	0.97	0.96	0.96	0.96
	Lab2	6	2	2	2	2	2	0.98	0.98	0.94	0.94	0.94
	Lab3	6	5	2	2	1	5	0.95	0.95	0.97	0.97	0.97
	Lab4	5	5	3	3	1	5	0.95	0.95	0.95	0.95	0.95
	Lab5	4	4	0	0	2	4	0.96	0.96	0.97	0.97	0.97
	Lab6	3	4	0	0	2	4	0.96	0.96	0.98	0.98	0.98

续表 1

元素 Elements	实验室 Lab	四分法 Quadrature			迭代法 Iterative			剔除 Excluded			采用率 Adoption rate
		可疑 Susceptibility	离群 Outliers	可疑 Susceptibility	可疑 Susceptibility	离群 Outliers	离群 Outliers	离群 Outliers	离群 Outliers		
Cu	Lab1	4	3	2	2	1	3	3	1	3	0.97
	Lab2	6	3	0	3	3	3	3	7	1	0.97
	Lab3	6	4	1	2	4	4	3	4	0	0.96
	Lab4	4	6	1	1	6	6	5	7	2	0.94
	Lab5	4	2	0	2	2	2	3	1	0	0.98
	Lab6	8	4	5	0	4	6	6	3	1	0.96
Zn	Lab1	0	2	0	2	2	2	3	4	2	0.98
	Lab2	7	3	0	2	3	3	3	6	0	0.97
	Lab3	3	5	3	2	5	5	1	9	3	0.95
	Lab4	11	2	2	0	2	2	7	6	4	0.98
	Lab5	3	2	1	0	2	2	2	4	0	0.98
	Lab6	7	3	1	1	3	2	2	2	1	0.97
Ga	Lab1	9	2	1	1	2	2	1	3	0	0.98
	Lab2	6	4	2	2	4	4	4	2	2	0.96
	Lab3	2	7	2	2	7	7	5	3	3	0.93
	Lab4	4	1	1	0	1	1	5	1	0	0.99
	Lab5	7	0	1	0	0	0	7	3	1	1
	Lab6	6	1	2	0	1	1	7	2	0	0.99
As	Lab1	5	1	0	1	1	1	9	4	4	0.99
	Lab2	4	0	0	2	2	2	3	4	2	0.98
	Lab3	6	1	3	0	1	1	7	4	4	0.99
	Lab4	4	1	1	1	1	1	3	1	1	0.99
	Lab5	4	1	1	0	1	1	8	2	1	0.99
	Lab6	5	4	2	1	4	4	6	1	2	0.96
Br	Lab1	5	1	0	3	3	3	5	4	5	0.97
	Lab2	4	7	2	8	8	8	3	4	2	0.92
	Lab3	2	6	3	1	6	6	7	4	4	0.94
	Lab4	9	2	2	0	2	2	3	1	0	0.98
	Lab5	4	2	2	0	2	2	8	2	2	0.98
	Lab6	6	1	1	2	2	2	6	1	0	0.98

注: Ni的数据个数为90个, Cd的Lab 4为89个, 其他为96个。

Note: The Ni samples of Lab 1 are 90, the Cd samples of Lab 4 are 89, the others are 96.

## 2.2 检出限

检出限是仪器分析方法的核心参数之一. XRF 检出限的计算方法分为两种, 一种是峰背景计数法<sup>[19]</sup>, 另一种是重复测定法<sup>[20]</sup>, 根据测量结果直接进行统计计算. 重复测定法确定仪器检出限较为直观, 方便即时现场验证. 本文采用重复测定法确定检出限.

根据筛查结果, 选取单波长激发 ED-XRF 重复测目标元素低含量样品, 根据测定数据的标准偏差  $S$  计算方法检出限, 并与《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780-2015) 检出限比对见表 2.

表 2 单波长激发 ED-XRF 检出限

Table 2 Detection limit of single wavelength excitation ED-XRF

元素 Elements	平均值/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Average	标准偏差/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) Std.	相对标准 偏差/% Relative Std	单波长激发 ED-XRF 检出限/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) ED-XRF LOD	HJ 780-2015 检出限/ ( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) LOD	检出限评价结果 Evaluation results	相关环境质量 最严要求/( $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ) the Max of relevant environmental quality	国家土壤环境 网络监测项目 NSEM network monitoring
As	0.82	0.07	8.5	0.23	2.0	1	20 <sup>[21-25]</sup>	是
Ti	708	7.3	1.0	33.0	50.0	1	—	是
V	35	3.9	11	12.3	4.0	-1	165 <sup>[22]</sup>	是
Cr	20.3	1.8	8.9	5.66	3.0	-1	80 <sup>[25]</sup>	是
Mn	48.6	1.7	3.5	5.35	10.0	1	—	是
Ni	3.52	0.24	6.8	0.76	1.5	1	40 <sup>[23-24]</sup>	是
Cu	3.58	0.25	7.0	0.79	1.2	1	35 <sup>[25]</sup>	是
Zn	2.36	0.12	5.1	0.38	2.0	1	150 <sup>[25]</sup>	是
Ga	3.21	0.23	7.2	0.73	2.0	1	—	是
Br	0.63	0.04	6.3	0.13	1.0	1	—	是
Rb	2.45	0.09	3.7	0.29	2.0	1	—	是
Sr	1.42	0.12	8.5	0.38	2.0	1	—	是
Zr	4.12	0.14	3.4	0.45	2.0	1	—	是
Nb	0.52	0.04	7.7	0.13	2.0	1	—	否
Mo	0.38	0.03	7.9	0.10	—	1	—	是
Cd	0.12	0.01	8.3	0.04	—	1	0.3 <sup>[22,24-25]</sup>	是
Sb	0.43	0.03	7.0	0.10	—	1	—	是
Pb	1.42	0.10	7.0	0.32	2.0	1	50 <sup>[25]</sup>	是
Th	0.64	0.05	7.8	0.16	2.1	1	—	是

注: 检出限比对评价时, 1 表示单波长激发 ED-XRF 优于 HJ 780-2015, -1 表示 HJ 780-2015 优于单波长激发 ED-XRF.

Note: For comparative evaluation of detection limits, 1 indicates that single wavelength excitation ED-XRF is better than HJ 780-2015, -1 indicates that HJ 780-2015 is better than single wavelength excitation ED-XRF.

单波长激发 ED-XRF 针对土壤和沉积物中 19 个元素的方法检出限为 0.04—33.0  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 与 HJ 780-2015 相比, 单波长激发 ED-XRF 针对土壤和沉积物中无机元素具有较好的检测能力, 除元素 V 和 Cr 检出限高于 HJ 780-2015 外, 其他元素检出限均优于 HJ 780-2015 方法要求的检出限. 而且对人们重点关注的元素 Cd 和 Pb, 单波长激发 ED-XRF 较 HJ 780-2015 也有显著优势, Cd 元素的检出限达到 0.04  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ , Pb 元素的达到 0.32  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ .

现行有关土壤和沉积物质量标准中最严风险筛选值或最低评价标准限值见表 2<sup>[21-25]</sup>, 分别为 As 20  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cr 80  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cu 35  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Ni 40  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Pb 50  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、V 165  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Zn 150  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cd 0.3  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ . 由表 2 可以看出, 单波长激发 ED-XRF 检出限均满足 GB 15618-2018、GB 36600-2018、GB 18668-2002、HJ/T 332-2006、HJ/T 333-2006 等质量标准要求, 完全符合土壤污染风险相应元素检测的要求.

虽然单波长激发 ED-XRF 元素 V 和 Cr 检出限 12.3  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、5.66  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$  高于 HJ 780-2015 的

4.0 mg·kg<sup>-1</sup>、3.0 mg·kg<sup>-1</sup>,但是均远低于现行相关环境质量标准的最严要求.而且土壤元素环境背景值研究<sup>[26]</sup>结果表明,中国土壤 95%置信度范围值 V 元素为 34.8—168 mg·kg<sup>-1</sup>,Cr 元素为 19.3—150 mg·kg<sup>-1</sup>,单波长激发 ED-XRF 元素 V 和 Cr 检出限均小于我国土壤背景值.因此,单波长激发 ED-XRF 适用于土壤背景值调查.对于国家土壤环境监测网络监测工作要求测定的 61 项无机污染物中,单波长激发 ED-XRF 可同时测定除 Hg 以外的 7 项常规项目和 53 项非常规项目中的 11 项,与 HJ 780-2015 相当.其不足之处是不能直接准确测试出 HJ 780-2015 中的轻元素氧化物含量,例如 Na<sub>2</sub>O、MgO,但是上述氧化物不是土壤环境质量监测和土壤污染防治等工作关注的重点.

### 2.3 精密度

精密度表征了在规定测试条件下,同一均匀样品多次测量结果之间的接近程度.精密度主要采用相对标准偏差或相对偏差来表示,值越小说明数据越集中,精密度越好.精密度考察采用了标准样品 GSS-1a 等 16 个国家有证标准物质重复测量 6 次.

首先,以《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166-2004)<sup>[27]</sup>相关要求作为精密度评价依据(见表 3),评价结果见表 4.技术规范未规定相对标准偏差的元素也一并列入了统计作为参考.

表 3 《土壤环境监测技术规范》精密度允许范围

Table 3 Allowable range of precision of the Technical Specification for Soil Environmental Monitoring

元素 Elements	含量范围/ (mg·kg <sup>-1</sup> ) Content range	相对标准偏差/% Relative Std	含量范围/ (mg·kg <sup>-1</sup> ) Content range	相对标准偏差/% Relative Std	含量范围/ (mg·kg <sup>-1</sup> ) Content range	相对标准偏差/% Relative Std
As	<10	±20	10—20	±15	>20	±15
Cu	<20	±20	20—30	±15	>30	±15
Cr	<50	±25	50—90	±20	>90	±15
Ni	<20	±30	20—30	±25	>30	±20
Pb	<20	±30	20—40	±25	>40	±20
Zn	<50	±25	50—90	±20	>90	±15
Cd	<0.1	±35	0.1—0.4	±30	>0.4	±25

表 4 单波长激发 ED-XRF 测试精密度

Table 4 Precision of single wavelength excitation ED-XRF test

相对标准偏差/% Relative Std.	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Cd	Sb	Pb	Th
GSS-1a	0.3	21.1	10.9	7.2	7.7	1.3	3.5	6.8	7.3	20.4	5.4	2.6	1.2	7.5	7.2	3.6	2.4	3.4	7.8
GSS-2a	0.3	10.1	11.1	3.6	7.2	5.9	2.7	3.3	9.4	3.9	2.4	3.2	8.3	7.0	10.1	0.4	0.9	18.0	8.6
GSS-8a	0.6	16.3	7.7	1.9	2.4	4.8	6.9	3.7	2.3	3.7	3.3	3.1	4.6	12.5	3.6	19.9	1.2	8.8	6.1
GSS-24	0.3	3.5	5.6	0.1	8.2	15.1	7.7	10.3	4.2	0.0	2.8	9.9	4.4	1.5	3.0	25.6	1.1	2.9	4.9
GSS-34	0.3	0.0	6.9	4.6	6.1	4.4	2.0	3.1	2.2	7.6	1.4	0.2	5.1	1.7	2.0	22.2	1.1	8.7	14.2
GSS-39	0.2	10.6	13.1	7.6	10.1	8.9	3.1	6.3	10.8	0.4	2.8	4.4	2.7	8.8	8.5	11.5	1.1	9.9	2.1
GSS-40	0.4	6.5	7.4	5.1	7.8	5.7	1.7	5.2	3.0	1.2	2.2	2.2	2.3	6.6	6.2	8.4	1.2	8.3	5.7
GSS-50	0.3	18.7	9.3	0.6	6.7	6.0	0.3	6.8	11.7	1.9	3.2	2.8	2.6	0.8	0.4	7.0	0.4	0.1	12.1
GSS-60	0.2	18.8	15.7	2.3	6.0	7.6	2.4	2.3	3.0	9.2	0.6	0.4	10.0	5.0	4.4	10.2	1.8	5.4	13.2
GSS-63	0.1	1.7	6.0	1.3	2.4	2.7	0.3	2.5	9.8	12.9	0.8	0.3	4.0	2.8	7.9	6.1	1.2	2.1	3.0
GSD-19	0.3	4.5	2.1	2.2	7.2	10.3	3.7	8.0	6.4	2.2	0.3	1.8	15.0	2.6	7.1	12.5	0.2	3.8	7.9
GSD-26	2.1	4.0	16.2	0.3	1.5	9.1	1.3	2.1	5.4	22.1	1.8	2.5	5.7	0.4	4.1	19.2	2.5	3.4	9.3
GSD-27	0.3	9.1	4.1	2.0	5.4	3.5	3.8	8.8	8.9	13.7	2.0	2.5	1.1	4.2	1.3	3.8	1.0	4.3	16.6
GSD-29	0.1	5.0	2.9	11.9	1.9	4.1	0.1	0.3	7.1	7.2	6.6	3.0	2.0	1.7	1.7	16.1	0.2	19.2	24.0
GSD-30	0.4	5.7	13.3	3.2	5.6	2.7	2.8	6.8	9.5	3.6	1.8	4.7	2.9	1.3	6.3	1.0	1.9	6.6	4.2
GSD-32	2.6	2.6	13.2	4.2	2.0	4.3	0.0	5.3	7.9	8.1	2.7	10.8	4.9	2.6	3.9	1.9	1.2	7.2	6.4
是否合格	—	—	是	—	是	是	是	—	是	—	—	—	—	—	—	是	是	是	—

土壤环境监测技术规范 HJ/T 166-2004 给出了不同含量区间所允许的相对标准偏差范围, 依据表 4 统计数据, 计算判定过程先以样品名称(编号)为识别, 进行各个元素含量区段的标准选择, 然后根据相对标准偏差的规范要求对测样统计值进行是否符合判断. 由上表数据情况可以看出, 土壤样品中的 As、Cu、Cr、Ni、Pb、Zn、Cd 的相对标准偏差均在 HJ/T 166-2004 的要求范围内, 符合其精密度要求, 且明显优于 HJ/T 166-2004 要求. 表中 V、Cr、Cd 元素的相对标准偏差相对于总体平均水平略差, 主要是因其绝对含量较低, 较小的绝对偏差即可导致产生较大的相对偏差, 尤其是 Cd, 而 V 和 Cr 由于 X 荧光能量较低, 受样品基体散射影响较大, 低浓度时的信噪比也微有影响. 但以已有明确要求的 As、Cu、Cr、Ni、Pb、Zn、Cd 元素为参考, 其他元素的相对标准偏差也完全满足土壤环境监测要求.

为进一步考察测试精密度, 以《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规范》<sup>[28]</sup> 为评价依据(见表 5), 借鉴平行双样测定, 采用重复测量数据中的两极值计算相对偏差和进行判断, 结果见表 6.

表 5 《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规范》精密度允许范围

Table 5 Allowable range of test precision of The Soil contamination of agricultural land detailed investigation of quality assurance and quality control technology regulations

元素 Elements	含量范围/ (mg·kg <sup>-1</sup> ) Content range	相对偏差/% Relative deviation	含量范围/ (mg·kg <sup>-1</sup> ) Content range	相对偏差/% Relative deviation	含量范围/ (mg·kg <sup>-1</sup> ) Content range	相对偏差/% Relative deviation
As	<10	20	10—20	15	>20	10
Cu	<20	20	20—30	15	>30	10
Cr	<50	20	50—90	15	>90	10
Ni	<20	20	20—30	15	>30	10
Pb	<20	25	20—40	20	>40	15
Zn	<50	20	50—90	15	>90	10
Cd	<0.1	35	0.1—0.4	30	>0.4	25

表 6 单波长激发 ED-XRF 测试精密度

Table 6 Precision of single wavelength excitation ED-XRF test

相对偏差/% Relative deviation	Ti	V	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Br	Rb	Sr	Zr	Nb	Mo	Cd	Sb	Pb	Th
GSS-1a	0.3	14.1	5.5	0.3	4.5	1.8	0.1	1.5	1.5	0.7	0.2	0.1	0.1	0.4	3.8	1.3	3.0	0.3	0.8
GSS-2a	0.4	11.3	5.6	0.2	1.6	1.7	0.7	1.4	0.8	1.6	0.2	0.1	0.1	0.2	2.7	15.4	7.9	0.6	1.9
GSS-8a	0.8	12.0	6.6	0.4	2.7	2.8	0.5	2.3	1.6	3.2	0.2	0.2	0.2	0.6	12.4	25.5	13.0	0.9	1.0
GSS-24	0.4	19.2	2.2	0.3	3.4	2.4	0.5	1.6	0.7	0.5	0.1	0.2	0.1	0.4	4.4	20.6	9.3	0.5	0.4
GSS-34	0.3	5.7	3.2	0.7	1.6	3.2	0.3	2.8	1.4	0.4	0.2	0.1	0.1	0.5	10.6	15.4	7.2	1.0	0.6
GSS-39	0.4	5.0	5.4	0.9	2.6	3.3	0.2	1.4	0.9	1.1	0.2	0.2	0.1	0.4	3.2	12.8	5.9	0.4	1.1
GSS-40	0.6	7.0	3.8	0.5	1.6	2.8	0.4	1.9	0.7	1.4	0.1	0.1	0.1	0.2	3.9	11.8	13.9	0.5	1.2
GSS-50	0.4	10.1	6.0	0.4	2.2	2.7	0.2	3.2	2.2	0.4	0.1	0.2	0.1	0.7	6.6	28.0	19.2	0.4	1.3
GSS-60	0.3	6.7	9.6	0.5	2.3	2.3	0.8	1.2	0.9	4.1	0.2	0.1	0.1	0.2	12.1	28.8	3.4	0.7	2.5
GSS-63	0.2	5.6	1.5	0.4	1.3	2.6	0.3	1.4	1.1	2.8	0.2	0.1	0.2	0.4	5.7	8.2	4.4	0.6	0.5
GSD-19	0.4	6.7	3.0	0.4	0.7	1.8	0.6	1.7	7.1	4.9	0.2	0.1	0.2	0.5	4.3	26.1	0.1	0.8	1.3
GSD-26	3.1	30.0	5.8	1.3	2.3	10.8	2.5	6.7	0.8	7.0	1.5	1.4	1.0	1.1	6.2	18.4	3.8	1.4	2.5
GSD-27	0.5	8.8	11.8	0.4	5.8	0.1	0.4	2.1	3.1	3.6	0.2	0.1	0.5	0.9	1.4	4.5	8.9	0.9	2.3
GSD-29	0.2	2.9	0.5	0.3	0.2	0.9	0.5	2.7	17.1	4.9	0.5	0.1	0.1	0.2	14.8	21.7	12.7	1.6	9.3
GSD-30	0.6	3.3	1.5	0.4	0.9	1.8	0.3	1.9	1.6	1.0	0.1	0.2	0.1	0.6	0.5	0.8	5.2	0.6	0.6
GSD-32	3.5	42.5	12.5	2.2	1.6	10.4	2.6	7.5	0.5	0.7	1.7	1.6	1.1	1.4	3.6	8.7	8.5	1.7	4.7
是否合格	—	—	是	—	是	是	是	—	是	—	—	—	—	—	—	是	—	是	—



《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》给出了不同含量区间所允许的相对偏差范围,依据表 6 统计数据,计算判定过程先以样品名称(编号)为识别,进行各个元素含量区段的标准选择,然后根据相对偏差的技术要求对测样统计值进行是否符合判断.由上表数据情况可以看出,As、Cu、Cr、Ni、Pb、Zn、Cd 这些技术规定的主要检测元素相对偏差数据均在《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》的要求范围内,符合其精密度的要求.表中 V、Mo 和 Cd 个别元素的相对偏差较总体平均水平略差,主要是因为 Mo 和 Cd 元素的绝对含量较低,较小的绝对偏差即可导致产生较大的相对偏差,而 V 由于 X 荧光能量较低,受基体散射影响较大,低浓度时的信噪比也微有影响.但以已有明确要求的 As、Cu、Cr、Ni、Pb、Zn、Cd 元素为参考,其他元素的相对偏差水平也类似,以上数据充分说明能散 X 射线荧光较过去亦有长足进步,该方法完全可作为农用地土壤污染状况详查工作的技术保障.

#### 2.4 正确度

正确度是测定值和真值的接近程度.测定值和真值之间的误差绝对值越小,表明正确度越高.另一方面,二者在线性关系上,数据整体正确度高则呈现强的相关性,决定系数趋近 1.以国家有证标准物质证书的认定值为标准,考察实验测试的正确度.

生态环境部《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》中采用分段限值的形式对常见重金属相对误差允许值进行了规定(见表 7).统计考察正确度的标样 GSS-1a 等 17 个国家有证标准物质测定数据,重复测量的平均值与证书认定值作出相对误差(见表 8).依据表 8 统计数据,以样品名称(编号)为识别,进行各个元素含量区段的标准选择,然后根据相对误差的标准要求对表 8 统计值进行是否在所要求相对误差范围内的判断,结果见表 9.

表 7 《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规定》测试正确度允许范围

Table 7 Allowable range of test correctness of The Soil contamination of agricultural land detailed investigation of quality assurance and quality control technology regulations

元素 Elements	含量范围/(mg·kg <sup>-1</sup> ) Content range	相对误差/% Relative error	含量范围/(mg·kg <sup>-1</sup> ) Content range	相对误差/% Relative error	含量范围/(mg·kg <sup>-1</sup> ) Content range	相对误差/% Relative error
As	<10	±30	10—20	±20	>20	±15
Cu	<20	±25	20—30	±20	>30	±15
Cr	<50	±25	50—90	±20	>90	±15
Ni	<20	±25	20—30	±20	>30	±15
Pb	<20	±30	20—40	±25	>40	±20
Zn	<50	±25	50—90	±20	>90	±15
Cd	<0.1	±40	0.1—0.4	±35	>0.4	±30

表 8 单波长激发 ED-XRF 测试结果的相对误差

Table 8 Relative error of single wavelength excitation ED-XRF test

相对误差/% Relative error	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
GSS-1a	4.8	9.0	0.5	3.5	8.1	3.7	3.8
GSS-2a	30.4	7.0	6.4	2.7	10.0	15.9	21.4
GSS-8a	4.5	2.9	2.4	7.3	2.6	3.5	8.0
GSS-24	4.0	8.8	15.5	7.4	3.6	21.1	2.3
GSS-34	3.6	4.9	6.8	2.0	2.1	31.2	8.6
GSS-39	13.5	8.9	8.2	3.0	11.5	14.7	9.5
GSS-40	3.6	8.5	5.2	1.4	3.5	11.6	8.0
GSS-50	11.4	6.9	8.6	0.3	19.6	3.7	0.4
GSS-60	17.3	9.0	6.2	2.8	3.7	1.4	4.9

续表 8

相对误差/% Relative error	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
GSS-63	6.6	4.0	3.6	0.3	8.3	11.2	2.2
GSD-19	2.4	6.6	10.7	3.3	52.9	14.8	3.6
GSD-26	31.6	3.4	11.5	0.2	4.6	1.9	3.8
GSD-27	1.1	1.1	3.7	3.6	9.7	7.3	4.0
GSD-29	2.7	1.9	3.7	0.5	74.5	11.2	29.9
GSD-30	12.3	6.5	4.8	3.0	9.1	0.3	6.5
GSD-32	33.1	2.7	5.5	1.1	7.4	2.1	6.7
GSD-13	8.0	7.8	18.7	8.6	26.4	10.1	0.0

表 9 单波长激发能散 ED-XRF 测试结果正确度判定结果

Table 9 Determination of the correctness of single wavelength excitation ED-XRF test

元素Elements	Cr	Ni	Cu	Zn	As	Cd	Pb
GSS-1a	1	1	1	1	1	1	1
GSS-2a	0	1	1	1	1	1	1
GSS-8a	1	1	1	1	1	1	1
GSS-24	1	1	1	1	1	1	1
GSS-34	1	1	1	1	1	1	1
GSS-39	1	1	1	1	1	1	1
GSS-40	1	1	1	1	1	1	1
GSS-50	1	1	1	1	1	1	1
GSS-60	1	1	1	1	1	1	1
GSS-63	1	1	1	1	1	1	1
GSD-19	1	1	1	1	0	1	1
GSD-26	0	1	1	1	1	1	1
GSD-27	1	1	1	1	1	1	1
GSD-29	1	1	1	1	0	1	0
GSD-30	1	1	1	1	1	1	1
GSD-32	0	1	1	1	1	1	1
GSD-13	1	1	0	1	0	1	1

注:正确度是否在允许范围内判断时,1表示在范围内,0表示不在范围。

从上述正确度的判断结果来看,各样品的 As、Cu、Cr、Ni、Pb、Zn、Cd 绝大多数结果都在要求范围之内。GSD-19 和 GSD-29 的 As( $3.0 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,  $3.5 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )、GSD-29 的 Pb( $12 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )、GSD-13 的 Cu( $11 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )和 As( $2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ )因含量太低,导致绝对偏差不大但相对误差却非常大,易出现检测结果超出范围的情况。因此,对于低浓度样品实验可增加重复测量次数,避免较大的偶然误差引入。

从数据整体考察实验测量的正确度,以土壤和沉积物标样的认定值为横轴坐标,检测值为纵轴坐标,二者关系及拟合曲线方程见图 1。图 1 中 Ti、Cr、Ni、Cu、Zn、Cd 的浓度梯度虽然因实际收集到的标准样品浓度梯度分布的非均匀性出现跨越,但并不影响整个浓度范围内测量分析的正确性。从上述拟合方程和决定系数值来看,土壤详查技术规定中的 As、Cu、Cr、Ni、Pb、Zn、Cd 的含量与标准值都具有强相关性,决定系数  $R^2$  各元素均在 0.98 以上,表明单波长激发 ED-XRF 完全可以对土壤中重金属进行准确定量分析,将此用于日常实验室检测和外场调查,特别是对普遍关注的土壤中微量镉元素的检测。除此之外的 Ti、V、Mn、Ga、Br、Rb、Sr、Zr、Nb、Mo、Sb、Th 元素也有较理想的检测,对于土壤调查研究具有重要参考意义。

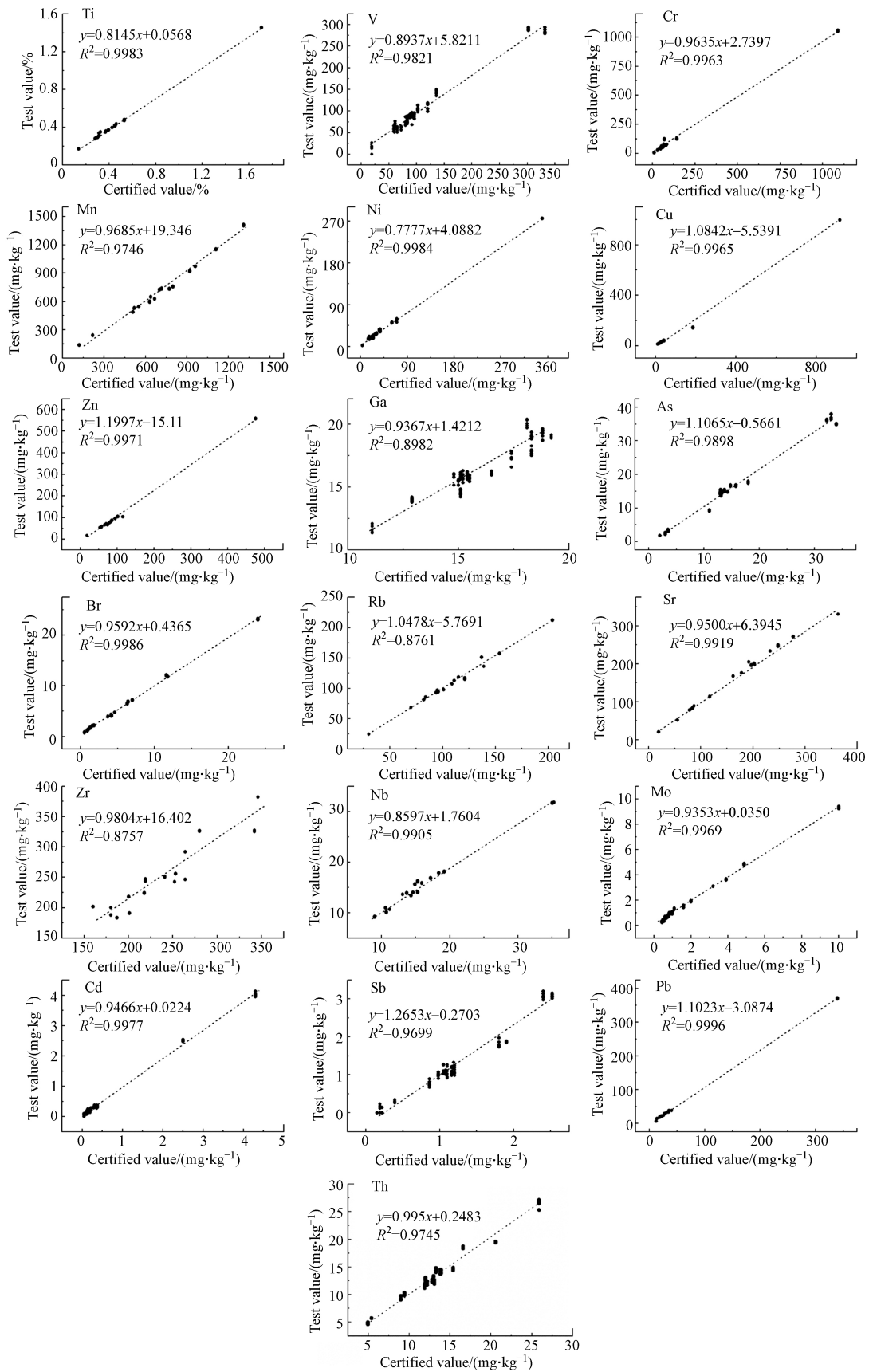


图1 测量值-认定值及拟合线图

Fig.1 Test vs. Certified value and Fit curve

## 2.5 实际样品结果

为了考察对实际土壤和沉积物样品的测试情况,收集了 S1—S36 共 36 个样品进行单波长激发

ED-XRF 的测试,样品源自国内代表性区域的耕作层或地质背景和以往技术比赛样品,重点分析了 Cr、Ni、Cu、Cd、Pb 元素,将测试结果与 ICP-MS 分析对比,用 Bland-Altman 法评价一致性情况。

计算两种方法结果的比值,其正态参数  $A^{2*}$  分别为 Cr 0.520、Ni 0.995、Cu 0.299、Cd 0.501、Pb 0.293,符合正态分布<sup>[18]</sup>,95% 置信度下一致性的界限为 $\pm 1.96$  倍的标准偏差.以元素含量为横坐标,方法比值为纵坐标绘制 B-A(Bland-Altman) 图,重点关注了 Cr、Ni、Cu、Cd、Pb 等元素,见图 2。

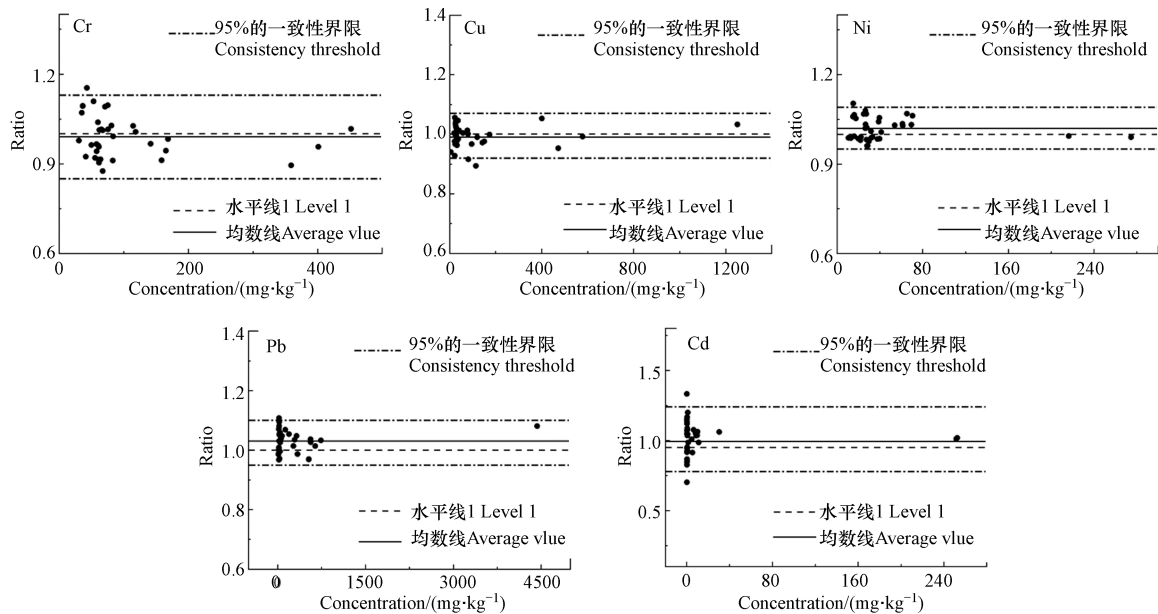


图 2 Cr、Ni、Cu、Cd、Pb 的 B-A 图

Fig.2 B-A diagrams of Cr, Ni, Cu, Cd, Pb

图 2 中的上、下界限线均为 95% 的一致性界限,中间实线表示测试结果比值系列的均数,水平虚线表示理想值 1. 均数线与水平 1 线的接近程度表明了总体上方法的一致性程度.由图 2 可以看出,绝大多数处于一致性界限内.在 Cr、Ni、Cu、Pb 中,处于一致性界限外均存在一个点,Cd 一致性界限外存在两个点,核查样品结果的差异(相对误差 Cr 15.4%, Ni 10.3%, Cu 10.6%, Pb 10.8%, Cd 33.3% 和 29.8%),参考生态环境部《农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规范》,测量结果的差异处于可接受范围,两种测量方法具有较好的一致性.实际样品中,Cr 浓度范围为 31—448  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Ni 浓度为 10.6—276  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cu 浓度为 5—1230  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Cd 浓度为 0.03—125  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ 、Pb 浓度为 14—4260  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,浓度范围基本涵盖常见调查对象范畴,从测试整体结果来看,测试结果处于要求范围之内,表明单波长激发 ED-XRF 可实现对实际各样品的 Cr、Ni、Cu、Cd、Pb 的准确测量,是土壤调查的有力分析工具,在实验室质控和应急现场应用分析中的结果具有重要参考。

### 3 结论(Conclusion)

对土壤和沉积物的实验数据进行四分位和迭代稳健统计,利用 Z 比分数进行筛查,As、Br、Cd、Cr、Cu、Ga、Mo、Mn、Nb、Zr、Ni、Pb、Rb、Sr、Th、Sb、Ti、V、Zn 数据采用率 90% 以上,Cd、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 数据采用率 94% 以上,总体上测试数据质量较高,表明 ED-XRF 在土壤和沉积物元素分析中应用稳定成熟.基于单波长激发 ED-XRF 数据表明,其对土壤和沉积物中 19 种无机元素具有理想的检测能力,满足土壤污染风险多个元素同时检测的要求,而且绝大多数目标元素检出限优于 HJ 780-2015 方法要求的检出限,Ni、Cu、Zn、As 的检出限远优于 WD-XRF 要求,Cd 和 Pb 元素优势突出,Cd 检出限可达 0.04  $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ ,精密度也完全符合土壤详查技术规范,元素 Cd、As、Pb、Cr、Cu、Ni、Zn 的含量与标准值都具有强相关性,决定系数  $R^2$  各元素均在 0.98 以上,Ti、V、Mn、Ga、Br、Rb、Sr、Zr、Nb、Mo、Sb、Th 元素也有较理想的检测结果.实际样品测试重点关注元素 Cr、Ni、Cu、Cd、Pb 的

结果与实验室 ICP-MS 结果具有一致性。实验表明单波长激发 ED-XRF 完全可以用于日常实验室检测、野外现场调查筛选和测试分析质控,对于土壤普查及环境保护研究等具有重要作用。

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] 国家市场监督管理总局、中国国家标准化管理委员会. 煤灰中硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、磷、钛、锰、钡、锶的测定 X射线荧光光谱法: GB/T 37673—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.  
Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of silicon, aluminum, iron, calcium, magnesium, sodium, potassium, phosphorus, titanium, Manganese, strontium and Barium in coal ash—X-ray fluorescence spectrometric method: GB/T 37673—2019[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019(in Chinese).
- [ 2 ] 国家粮食局. 粮油检验 稻谷中镉含量快速测定 X射线荧光光谱法: LS/T 6115—2016[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.  
State Grain Administration of the People's Republic of China. Inspection of grain and oils—Rapid determination of cadmium in rice—X-ray fluorescence spectrometry: LS/T 6115—2016[S]. Beijing: Standards Press of China, 2016(in Chinese).
- [ 3 ] 国家市场监督管理总局, 中国国家标准化管理委员会. 冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则: GB/T 16597—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.  
Standardization Administration of the People's Republic of China. Analytical methods of metallurgical products—General rule for X-ray fluorescence spectrometric methods: GB/T 16597—2019[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019(in Chinese).
- [ 4 ] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 首饰 贵金属含量的测定 X射线荧光光谱法: GB/T 18043—2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014.  
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Jewellery—Determination of precious metal content—Method using X-Ray fluorescence spectrometry: GB/T 18043—2013[S]. Beijing: Standards Press of China, 2014(in Chinese).
- [ 5 ] 国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. 原油中硫含量的测定 能量色散X-射线荧光光谱法: GB/T 17606—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.  
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Determination of sulfur in crude-oil by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry: GB/T 17606—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009(in Chinese).
- [ 6 ] 姜晨阳, 潘飞, 庄旭明, 等. 分散液液微萃取-能量色散X射线荧光光谱法测定环境水样中的痕量铜 [J]. 环境化学, 2017, 36(8): 1795-1801.  
JIANG C Y, PAN F, ZHUANG X M, et al. Determination of trace copper in environmental water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(8): 1795-1801 (in Chinese).
- [ 7 ] 李诚, 任利锋, 张泽华. 熔融法-X射线荧光光谱测定金红石矿石中18种主次量元素 [J]. 环境化学, 2021, 40(5): 1623-1627.  
LI C, REN L F, ZHANG Z H. Determination of 18 elements in rutile ore by XRF of Fusion Sample Preparation Technique [J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(5): 1623-1627 (in Chinese).
- [ 8 ] 庄知佳, 英世明, 茅力, 等. 环境中重金属分析检测研究进展 [J]. 贵州师范大学学报(自然科学版), 2021, 39(6): 83-90.  
ZHUANG Z J, YING S M, MAO L, et al. Recent development on analysis and detection of heavy metals in environment [J]. *Journal of Guizhou Normal University (Natural Sciences)*, 2021, 39(6): 83-90 (in Chinese).
- [ 9 ] ZHAO W Z, LU B, YU J B, et al. Determination of sulfur in soils and stream sediments by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Microchemical Journal*, 2020, 156(9): 104840.
- [ 10 ] 中华人民共和国环境保护部. 土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散X射线荧光光谱法: HJ 780—2015[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2016.  
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Soil and sediment-Determination of inorganic element - Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: HJ 780—2015[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2016(in Chinese).
- [ 11 ] 中华人民共和国环境保护部. 环境空气 颗粒物中机元素的测定 波长色散X射线荧光光谱法: HJ 830—2017[S]. 北京: 中国环境出版社, 2017.  
Ministry of Environmental Protection of the People's Republic of China. Ambient air-Determination of inorganic elements in ambient particle matter- Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (WD-XRF) method: HJ 830—2017[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2017(in Chinese).
- [ 12 ] 中华人民共和国生态环境部. 固体废物 无机元素的测定 波长色散X射线荧光光谱法: HJ 1211—2021[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2022.  
Soild waste—Determination of inorganic elements—Wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry: HJ 1211—2021[S]. Beijing: China Environmental Science Press, 2022 (in Chinese).
- [ 13 ] 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 H L, YANG Z S, ZHAO J, 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(in Chinese).
- [14] 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(in Chinese).
- [15] 邢小茹, 马小爽, 田文, 等. 实验室间比对能力验证中的两种稳健统计技术探讨 [J]. *中国环境监测*, 2011, 27(4): 4-8.
- XING X R, MA X S, TIAN W, et al. Two robust statistic techniques in proficiency testing by interlaboratory comparisons [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2011, 27(4): 4-8(in Chinese).
- [16] 高志帆, 田碧珊, 陈泽武, 等. 一种高一一致性XRF粉末分析样品杯装置: CN211669113U[P]. 2020-10-13.
- [17] 国家认证认可监督管理委员会. 化学检测领域测量不确定度评定 利用质量控制和方法确认数据评定不确定度: RB/T 141—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- Evaluation of measurement uncertainty in the chemical testing field—Applying quality control and method validation data: RB/T 141—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2018(in Chinese).
- [18] 李玉武, 任立军, 闫岩, 等. 方法标准验证实验数据中离群值的识别 [J]. *中国环境监测*, 2017, 33(5): 167-175.
- LI Y W, REN L J, YAN Y, et al. Study on detection of outliers in inter-laboratory collaboration experimental data for validation of analysis method standard [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2017, 33(5): 167-175(in Chinese).
- [19] 包生祥. X射线荧光光谱分析检出限计算公式 [J]. *光谱学与光谱分析*, 1992, 12(4): 93-96.
- BAO S X. Calculation formulas of detection limit in X-ray fluorescent spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1992, 12(4): 93-96(in Chinese).
- [20] 中华人民共和国生态环境部. 环境监测分析方法标准制订技术导则: HJ 168—2020[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2020.
- Technical guideline for the development of environmental monitoring analytical method standards: HJ 168—2020[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2020 (in Chinese).
- [21] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准: GB 15618—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- Ministry of Ecology and Environment, State Administration for Market Regulation. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of agricultural land: GB 15618—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019 (in Chinese).
- [22] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用地区域土壤污染风险管控标准: GB 36600—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- Ministry of Ecology and Environment, State Administration for Market Regulation. Soil environmental quality Risk control standard for soil contamination of development land: GB 36600—2018[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019 (in Chinese).
- [23] 国家环境保护总局. 食用农产品产地环境质量评价标准: HJ/T 332—2006[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China. Farland environmental quality evaluation standards for edible agricultural products: HJ/T 332—2006[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2007(in Chinese).
- [24] 国家环境保护总局. 温室蔬菜产地环境质量评价标准: HJ/T 333—2006[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- State Environmental Protection Administration of the People's Republic of China. Environmental quality evaluation standard for farmland of greenhouse vegetables production: HJ/T 333—2006[S]. Beijing: China Environment Science Press, 2007(in Chinese).
- [25] 国家质量监督检验检疫总局. 海洋沉积物质量: GB 18668—2002[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Marine sediment quality: GB 18668—2002[S]. Beijing: Standards Press of China, 2004(in Chinese).
- [26] 魏复盛, 陈静生, 吴燕玉, 等. 中国土壤环境背景值研究 [J]. *环境科学*, 1991, 12(4): 12-19, 94.
- WEI F S, CHEN J S, WU Y Y, et al. Study on the background contents on 61 elements of soils in China [J]. *Environmental Science*, 1991, 12(4): 12-19, 94(in Chinese).
- [27] 国家环境保护总局. 土壤环境监测技术规范: HJ/T 166—2004[S]. 北京: 中国环境出版社, 2004.
- China General Environmental Monitoring Station. Technical specification for soil environmental monitoring: HJ/T 166—2004[S]. Beijing: China Environmental Press, 2004 (in Chinese).
- [28] 生态环境部办公厅. 农用地土壤污染状况详查质量保证与质量控制技术规范[S]. 环办土壤函〔2017〕1332号. 北京: 2017.
- General Office of the Ministry of Ecology and Environment. Technical Provisions on Quality Assurance and Quality Control for Detailed Survey of Soil Contamination on Agricultural Land[S]. Environmental Affairs Office Soil Letter [2017] No. 1332. Beijing: 2017 (in Chinese).