

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

王世芳, 韩平*, 王纪华, 陆安祥, 李芳

(北京农业质量标准与检测技术研究中心, 农产品产地环境监测北京市重点实验室, 北京 100097)

摘要: X射线荧光光谱分析法以快速、无损、分析成本低且可多元素同时分析和原地检测的优点在重金属检测领域得到广泛应用, 特别是在土壤重金属检测中发挥了重要的作用。本研究简要阐述了X射线荧光光谱分析法检测土壤重金属的基本原理。综述了国内外X射线荧光光谱分析法应用于土壤重金属检测方面的研究进展, 分别对X射线荧光光谱分析法在土壤重金属检出限、模型方法优化和X射线荧光土壤重金属检测仪研制与应用等方面进行了重点介绍。在检测模型分析方面, 发现采用神经网络与遗传算法结合算法, 可以大幅度提高模型的实用性; 检测仪器的研发趋势为小型化、多功能化、智能化, 方便快捷和检测精度提升。最后展望了X射线荧光光谱分析法在土壤重金属检测中的应用前景。

关键词: X射线荧光光谱分析法; 土壤重金属; 检出限; 模型优化; 检测仪

Application of X-ray fluorescence spectrometry on the detection of heavy metals in soil

WANG Shi-Fang, HAN Ping*, WANG Ji-Hua, LU An-Xiang, LI Fang

(Beijing Research Center for Agriculture Standards and Testing, Beijing Municipal Key Laboratory of Agricultural Environment Monitoring, Beijing 100097, China)

ABSTRACT: X-ray fluorescence spectrometry is a rapid, nondestructive, low cost, multi-element analysis and in-situ detection technology. It is applied on the detection of heavy metals, especially plays an important role on detection of soil heavy metals. This paper first briefly introduced the principle of X-ray fluorescence spectrometry on the detection of soil heavy metals, reviewed the recent progress of studies on the application of X-ray fluorescence spectrometry on the detection of soil heavy metals, then focused on the study process of detection limit, model optimization and detection instrument of X-ray fluorescence spectrometry on the detection of soil heavy metals. As for analysis of detection model, the combination of neural network and genetic algorithm could greatly improve the practicability of the model. The development trend of the detection instrument was miniaturization, multi-function, intelligent, convenient and quick, improvement of the detection accuracy. Finally, this paper gave a prospect for detection of heavy metals in soil by X-ray fluorescence spectrometry.

KEY WORDS: X-ray fluorescence spectrometry analysis; soil heavy metals; limit of detection; model optimization;

基金项目: 国家重点研发计划课题项目(2016YFD0800902)、北京市农林科学院所级科技创新团队建设项目(JNKST201620)

Fund: Supported by the National Key Research Project (2016YFD0800902) and the Construction of Science and Technology Innovation Team of Beijing Academy of Agriculture and Forestry (JNKST201620)

*通讯作者: 韩平, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。E-mail: hanping1016@163.com

*Corresponding author: HAN Ping, Associate Research Fellow, Beijing Research Center for Agriculture Standards and Testing, Beijing Municipal Key Laboratory of Agricultural Environment Monitoring, Beijing 100097, China. E-mail: hanping1016@163.com

detection instrument

1 引言

近年来, 工业“三废”的排放、化学农药及化肥的不合理使用等导致土壤重金属污染现象频频出现, 严重影响到生态环境的平衡发展和农作物的正常生长。重金属在土壤中迁移范围小, 很难被微生物分解, 会随着食物链进入人体内, 对人类的身体健康造成威胁^[1]。因此, 快速检测土壤重金属含量, 及时反馈重金属污染信息对于人类健康成长和农业生产种植非常重要。

目前, 土壤重金属检测方法有原子吸收光谱法^[2]、原子荧光光谱法^[3]、电感耦合等离子体光谱法^[4,5]、电感耦合等离子体发射光谱法^[6,7]等, 但这些检测方法需要进行强酸消解前处理, 且检测时间长, 会产生二次污染。X 射线荧光(X-ray fluorescence, XRF)光谱分析是土壤和农产品重金属检测的一项具有发展前景与潜力的检测技术^[8], 具有多元素同时分析^[9], 分析速度快、成本低的优点, 适合于大样品量的现场检测^[10], 广泛应用于土壤重金属污染和农产品检测分析中, 可以对主要重金属污染元素进行快速监测与筛查, 及时进行土壤重金属污染预警, 对于土壤和农产品重金属污染防控与制定合理的农业发展规划提供科学依据^[11]。

划提供科学依据^[11]。

2 X 射线荧光光谱分析法的基本原理

X 射线是由于原子中的电子在能量相差悬殊的两个能级之间的跃迁而产生的粒子流, 是波长介于紫外和 γ 射线之间的电磁辐射, 其波长范围为 0.001~10 nm(频率为 30 PHz~30 EHz), 穿透能力强。XRF 分析的原理是用 X 射线作为激发源, 照射待测样品, 使激发元素产生二次特征 X 射线(即荧光), 使用 X 射线荧光仪测量并记录样品中待测元素的特征 X 射线的频率、能量以及强度来定性或定量测定样品中成分的一种方法^[10]。根据分光方式的不同, 分为能量色散型 X 射线荧光光谱仪和波长色散型 X 射线荧光光谱仪两大类, 分析原理图见图 1。波长色散型 X 射线荧光光谱仪是用分光晶体将荧光光束色散后, 测定各元素的特征 X 射线波长和强度来测定元素的含量, 主要用于岩矿和地质检测中; 能量色散型 X 射线荧光光谱仪是借助高分辨率敏感半导体检测器与多道分析器将未色散的 X 射线荧光按光子能量分离 X 射线光谱线, 根据元素能量的高低来测定元素的含量, 应用领域广泛, 土壤重金属污染检测主要采用能量色散型 X 射线荧光光谱分析法。

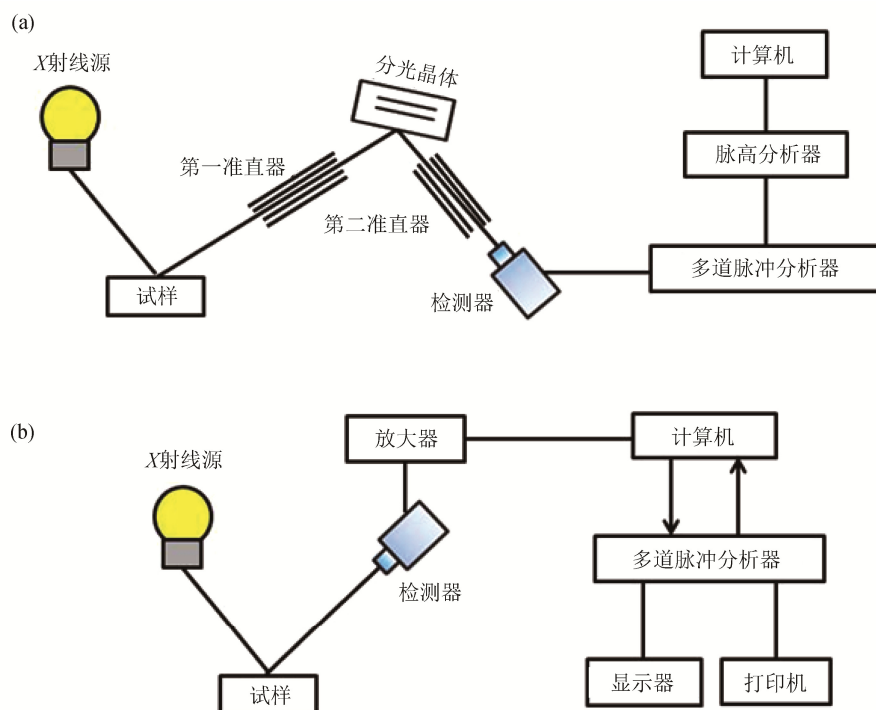


图 1 X 射线荧光光谱仪原理图(a)波长色散(b)能量色散

Fig. 1 Principle diagram of X-ray fluorescence analysis(a)wavelength dispersive(b)energy dispersive

3 X射线荧光光谱分析法在土壤重金属检测中的应用

XRF 光谱分析在土壤重金属检测中应用广泛。Weindorf 等^[12]分析颗粒大小、扫描时间和含水率对 XRF 光谱检测土壤重金属的影响,得到准确可靠的结果;Bastos 等^[13]提出一种正确分析低能背景原位 XRF 分析中土壤水分影响的方法;Kodom 等^[14]利用 XRF 光谱分析检测土壤(0~15 cm)中 9 种重金属的含量,来评价土壤环境质量;Minkina 等^[15]提出 X 射线吸收光谱结合萃取分离研究土壤重金属含量的方法。张思冲等^[16]利用 XRF 光谱法测定哈尔滨城郊菜地的土壤重金属含量;陆安祥等^[17]利用 XRF 光谱测定土壤重金属铬、铜、铅、锌和砷的含量,并分析了土壤粒径、含水量对检测结果的影响,为建立可靠精确的模型提供理论依据。XRF 光谱分析在土壤重金属检测方面已经取得了长足进步,特别是在土壤重金属检出限、原位检测能力、影响因素分析及检测模型优化等方面进行了深入研究。本文主要介绍了 XRF 光谱分析在土壤重金属检出限、检测模型优化和 X 射线荧光土壤重金属检测仪研制与应用方面的研究进展。

3.1 X 射线荧光光谱分析法的土壤重金属检出限

检出限是判别仪器对重金属元素含量检测灵敏度高低的一个指标,也是验证检测方法定量分析重金属元素含量的前提。根据国际纯粹与应用化学联合会(IUPAC)分光化学分析分会 1976 年的检出限定义:以空白试验的 3 倍标准偏差所对应的含量定义为检出限。检出限的定义及使用

存在缺陷,笼统提出检出限是不太适用的,为更好地理解检出限的概念,研究人员^[18-20]将检出限进行具体的划分,分为仪器检出限、方法检出限、样品检出限。仪器检出限是仪器能可靠检测的最小信号所对应的待测元素最小量,反映的是仪器本身的检出能力,主要表现在空白试验样品的选择及检测器的选择;方法检出限是某分析方法可检测的待测元素最小浓度或含量,反映的是该方法对于适用类型样品的平均检出限;样品检出限是单个样品的检出限,该检出限是选用标准物质来确定的。在 XRF 光谱分析土壤重金属元素含量中,对于仪器性能的评价和检测方法的建立,检出限是一个重要的计量指标。上述三种检出限对于重金属含量的检测都起到重要的作用,在分析时需同时考虑这三种检出限,提高检测精度。以 XRF 光谱分析土壤重金属元素含量为例,对检出限进行对比分析,见表 1。从表 1 中可以得出,检测仪器的不同和检出限类别的不同导致检出限值大小不同,检出限均小于土壤环境质量标准,与原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等传统的检测方法相比,该检测方法灵敏度较低,其优势是检测速度快,不需要样品前处理,为此 XRF 光谱分析是土壤重金属检测的一种快速无损检测方法,能达到土壤重金属检测的需求,在土壤环境监测中广泛应用。

3.2 X 射线荧光光谱分析法的土壤重金属检测模型研究

XRF 光谱分析技术是基于建立光谱信息与待测组分性质及含量信息的定标模型后,间接对未知样品的组成及含量进行预测的分析技术。XRF 光谱快速检测土壤重金属

表 1 土壤重金属含量检出限
Table 1 Detection limit of heavy metals in soil

检测仪器	检出限类别	检出限(mg/kg)	参考文献
XRF7 型 PEDXRF	样品检出限	31.2(Pb)、81.6(Cr)、24.0(Cu)、37.2(Zn)、31.2(As)	陆安祥等 ^[17]
NITON XL3t 600 型 PXRF	仪器检出限	8.58(Pb)、19.23(Cr)、23.96(Cu)、11.69(Zn)、6.24(As)	韩平等 ^[21]
XRF7 型 PEDXRF	仪器检出限	定性 3.09(Pb)、12.02(Cr)、4.43(Cu)、2.67(Zn)、1.74(As) 定量 10.31(Pb)、40.07(Cr)、14.77(Cu)、8.90(Zn)、5.80(As)	李芳等 ^[22]
NITON XLt 792 型 PXRF	方法检出限	14.13(Pb)、22.44(Cu)、16.26(Zn)、7.62(As)	Peinado 等 ^[23]
NITON XLt 793 型 PXRF	方法检出限	7.89	张荣等 ^[24]
NITON XLt 920 型 PXRF	仪器检出限	定性 12.0 定量 40.0	黄启厅等 ^[25]
DP-4050 型便携式 X 荧光环境分析仪	仪器检出限	定量 19.4(Pb)、73.7(Cr)、25.7(Cu)、68.0(Zn)、13.0(As)	侯张明等 ^[26]
Olympus Delta Professional 型 PXRF	仪器检出限	1.01(Pb)、22.07(Cr)、3.33(Cu)、2.35(Zn)、1.97(As)、7.63(Ni)	杨桂兰等 ^[27]

注:便携式 X 射线荧光光谱仪(portable X-ray fluorescence: PXRF);能量色散(energy dispersive: ED)

含量中, 需要建立适用于不同类型、不同成土母质土壤中精确可靠的重金属检测模型, 并根据检测结果进行检测模型的优化。光谱预处理是建立最优模型的前提。在 XRF 光谱分析中, 信号脉冲处理和数据采集的过程中往往会出统计涨落及噪声的干扰, 使得寻峰过程中出现假峰, 丢失弱峰, 对定性定量分析产生不利影响。因此, 需要将获取的光谱数据进行平滑和基线校正的光谱预处理, 消除基线漂移和偏移引起的无关信息。常用的光谱数据预处理方法有 S-G 卷积平滑、导数、基线校正、多元散射校正、变量标准化、小波变换、正交信号校正及净分析信号等, 预处理方法的应用分析见表 2, 目的是为了净化谱图信息, 减弱谱图中干扰信息的影响, 如光的散射影响、被测样品产生的背景影响等。

建立最优模型需要进行特征变量的筛选, 以及建模方法的优化, 可以根据模型评价指标来评判模型的优劣。模型建立的方法主要有神经网络、遗传算法、支持向量机、

偏最小二乘回归、主成分分析、聚类分析、Kalman 滤波、Monte Carlo 模拟等。偏最小二乘回归方法具有简便、稳健的特点, 已成为现代光谱分析中最重要的建模方法之一, 特别是线性模型, XRF 光谱分析也不例外。Anjos^[28]和罗立强等^[29,30]介绍了偏最小二乘、神经网络、模式识别等定量分析方法在 XRF 光谱分析检测中的应用。从表 2 中可以得出, 偏最小二乘在 XRF 光谱分析土壤重金属元素中的应用已经很多, 但此方法建立的模型属于线性模型, 当样本中重金属含量较低时, 模型的预测稳定性会降低, 需要采用人工神经网络等非线性模型分析方法, 以提高对较低含量样本的预测精度。神经网络和遗传算法在解决实际问题方面有成功应用, 而且神经网络有助于生成最佳模型, 遗传算法适于选择正确参数。因此, 在 XRF 光谱分析土壤重金属含量中采用神经网络与遗传算法结合算法, 可以大幅度提高模型的实用性。

表 2 X 射线荧光光谱建模分析
Table 2 Modeling analysis of X-ray fluorescence spectrometry

重金属元素	光谱预处理	特征光谱区间	多元校正方法	结果	参考文献
铬、铜、锌、铅、砷	小波阈值滤噪	—	—	选择 coif3 小波基对谱线进行三层分解, 有效达到谱线光滑去噪, 提高标准曲线的精确度	李芳等 ^[22]
铅	BC、S-G 平滑、MSC、SNV 等	10.40~10.70 keV 12.41~12.80 keV	PLSR、一元线性回归、多元线性回归	经过光谱预处理选择, 发现原始光谱预测效果明显。利用偏最小二乘建立重金属铅的预测模型, 得出相关系数为 0.9666, RMSEP 为 0.8732, 相比一元线性和多元线性回归, 预测效果最佳	黄启厅等 ^[25]
镍、铜、锌	OSC	—	PLS	校正因子的增加能有效地消除 X 射线荧光光谱的重叠影响, 提高预测的准确性	Zhang 等 ^[31]
稀土混合物	—	—	OLSR PLSR	偏最小二乘回归相比最小二乘回归预测精度要好	Kirsanov 等 ^[32]
铬	归一化	5961.8-6114.8 eV	PLS	利用归一化的 XANES 光谱可用于定量分析污染土壤样品大于 10ppm 的铬的形态	Shaffer 等 ^[33]
铅、锌、铜、铬	NO、BC、MSC、SNV 等	铅(9.85~11.25、11.91~13.31 keV) 锌(7.93~10.27 keV) 铜(7.34~9.60 keV) 铬(4.71~6.65 keV)	PLS	利用 XRF 光谱分析方法结合 PLS 建模可以较好的预测不同类型土壤中铅、锌、铜、铬的含量	钱原铭 ^[34]
硫	—	—	PLS PCA	结果表明偏最小二乘有效起到了信号平均、滤除噪音的作用; 且与主成分分析相比, 是一种较好的多元校正方法	宫清等 ^[35]

注: NO(X-ray fluorescence spectrum date): 原始光谱数据; BC(baseline correction): 基线校正; MSC(multiplicative scatter correction): 多元散射校正; SNV(standard variate transformation): 变量标准化; OSC(orthogonal signal correction): 正交信号校正 OLSR(ordinary least squares regression): 最小二乘回归; PLSR(partial least squares regression): 偏最小二乘回归; PCA (principal component analysis): 主成分分析

3.3 便携式 X 射线荧光土壤重金属检测仪的研制与应用

X 射线荧光光谱仪是进行组分和结构分析的强有力工具^[36,37]。随着电子技术、光学技术、计算机技术的发展, XRF 分析技术取得了突破性的发展, 其分析仪器向小型化、多功能化、智能化方向发展^[38], 在土壤重金属污染监测中得到了快速发展。

国外在 XRF 分析重金属检测仪的研制和应用相对比较成熟。从 20 世纪 90 年代开始, 美国 NITON 公司(物理学教授 Lee Grodzins 先生于 1987 年创建)的 NITON 系列 XRF 光谱仪在环境监测、物理、化学等领域发展迅速, 特别是农产品和土壤重金属污染检测方面开展有益探索。该公司自 2002 年以来先后推出 Xli/XLt 系列手持式 XRF 分析仪。国内外利用 NITON XLt792/XLt793/XL3t600/XLt920 型便携式 XRF 分析仪在土壤重金属检测方面得到了诸多应用(见表 1); 另外, 还包括日本奥林巴斯公司生产的用于环境检测的 DELTA 手持式 XRF 分析仪^[27,39]、英国牛津仪器公司生产的 X-MET7000 系列手持式 X 射线荧光光谱仪、美国伊诺斯(Innox-X)公司研制的 α 系列 FPXRF 分析仪^[40]和 DP-4050 型便携式 X 荧光光谱环境分析仪^[26]等。

国内在 XRF 分析重金属检测仪研制领域也进行了探索和实践。课题组王纪华等^[41]公开了一种便携式土壤重金属快速检测分析仪, 并设计开发了 XRF7 型便携土壤重金属检测仪, 该仪器集成了 GPS 定位和上位机软件空间分析功能, 不仅可在田间快速原位检测, 还可以对重金属含量进行插值、空间分布特征分析、污染原因查找、污染等级评价和专题图可视化表达等; 中国江苏天瑞仪器股份有限公司生产的土壤重金属分析仪 Genius 9000 是一款专门针对现场和野外进行 XRF 分析应用而设计的仪器, 应用于土壤污染物进行原位检测与修复分析和地表土壤成分分析, 具有体积小、重量轻、可手持测量的特点, 对土壤重金属元素(汞、镉、铅、砷、铜、锌、镍、钴、钒、锰、铬、铁等)能现场原位检测分析, 起到快速筛选排查的作用; 赖万昌等^[42]研制一款灵敏度高的手提式 XRF 分析仪, 由 X 射线探测器(电制冷 Si-PIN 半导体)、激发源(放射性同位素)和多道脉冲幅度分析器(基于 PC/104 工控机的 4096 道)组成, 对 Cu、Zn、As 等元素的检出限为 10 mg/kg, 适用于野外现场检测。

4 结语与展望

社会经济持续快速的发展, 工农业废弃物和城市生活垃圾的剧增, 以及农药和化肥的大量使用, 导致土壤、水体等环境遭受到了严重的重金属污染, 亟需快速检测仪器的支撑, 能够快速准确监测土壤环境的重金属污染情况。“十三五”开局之年, 科技部已经着手落实《全国农业可持续发展规划(2015-2030)》确定的“保护耕地资源, 防治耕地

重金属污染”、“治理环境污染, 改善农业农村环境”重点任务, 聚焦我国农田农业面源和重金属污染问题, 开始组织实施国家重点研发计划“农业面源和重金属污染农田综合防治与修复技术研发”重点专项。其中, 土壤重金属污染快速检测技术、设备及标准的研发将成为重金属污染防控的关键, 应用前景广阔。

X 射线荧光光谱分析法技术在土壤重金属检测方面的应用发展迅速, 但在仪器性能的提升、制样方式的改进、检出限的降低、模型优化方面的研究工作还需进一步深入。在检出限方面, 可以由定性分析进入定量分析, 寻找一个具有可比性、精度一致的检出限; 在模型优化方面, 扩大建模样品, 寻找最佳的光谱预处理方法、最佳的特征变量区间及最佳的模型分析方法, 提高模型的适用性; 在便携式仪器研制开发方面, 深入研究 X 射线荧光光谱分析仪器硬件中 X 射线管发射能量、探测器灵敏度、分光和光路系统的改进以及软件中检测模型的优化, 设计一款适用于原位检测、精确度高的便携式 X 射线荧光光谱分析法土壤重金属检测仪, 进一步降低检出限, 提高检测精度和扩大检测范围, 提高土壤环境监测效率和农产品质量安全风险评估能力。

参考文献

- [1] 邓文博, 李旭祥. 关中地区土壤重金属空间分布特征及其污染评价[J]. 地球环境学报, 2015, 6(4): 219-220.
Deng WB, Li XX. Spatial distribution and pollution assessment of heavy metals in soil from Guanzhong area [J]. J Earth Environ, 2015, 6(4): 219-220.
- [2] 龙加洪, 谭霖, 吴银菊, 等. 土壤重金属含量测定不同消解方法比较研究[J]. 中国环境监测, 2013, 29(1): 123-126.
Long JH, Tan J, Wu YJ, et al. A comparative study on the detection of heavy metal in soil with different digestion methods [J]. Environ Monit China, 2013, 29(1): 123-126.
- [3] 冉景, 王德建, 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 J, Wang DJ, Wang C, et al. Comparison of soil heavy metals determined by AAS/AFS and portable X-ray fluorescence analysis [J]. Spectrosc Spectr Anal, 2014, 34(11): 3113-3118.
- [4] Queral IO. Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICP techniques [J]. X-ray Spectrom, 2005, 34(3): 213-217.
- [5] 乐淑葵, 段永梅. 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定土壤中的重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(3): 16-19.
Yue SK, Duan YM. Determination of heavy metal elements in soil by ICP-MS [J]. Chin J Inorg Anal Chem, 2015, 5(3): 16-19.
- [6] 苏淑坛, 李天宝, 易碧华, 等. 微波消解-ICP-AES 法测定土壤中铅、砷、铬、镉和汞[J]. 福建分析测试, 2013, 22(5): 45-48.
Su ST, Li TB, Yi BH, et al. The detection of Pb, As, Cr, Cd and Hg in soil with microwave digestion and ICP-AES [J]. Fujian Anal Test, 2013, 22(5): 45-48.

- [7] Schneider AR, Cances B, Breton C, *et al.* Comparison of field portable XRF and aqua regia/ICPAES soil analysis and evaluation of soil moisture influence on FPXRF results [J]. *Soils Sed*, 2016, 16: 438–448.
- [8] Ene A, Bosneage A, Georgescu L. Determination of heavy metals in soil using XRF technique [J]. *Romanian J Phy*, 2010, 55(7–8): 815–820.
- [9] 刘燕德, 万常澜, 孙旭东, 等. X 射线荧光光谱技术在重金属检测中的应用[J]. *激光与红外*, 2011, 41(6): 605–611.
Liu YD, Wan CL, Sun XD, *et al.* Application of X-ray fluorescence spectrometer technique in detection of heavy metal [J]. *Laser Infrared*, 2011, 41(6): 605–611.
- [10] 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(12Q): 269–272.
Hu MQ. Application of portable X-ray fluorescence spectrometer analyzer in field detection of heavy metal [J]. *Environ Sci Technol*, 2015, 38(12Q): 269–272.
- [11] 胡明情. XRF 法检测土壤重金属的影响因素[J]. *环境监控与预警*, 2015, 8(2): 23–24.
Hu MQ. Influence factors in the determination of heavy metals in soil by XRF [J]. *Environ Monit Forewarn*, 2015, 8(2): 23–24.
- [12] Weindorf DC, Zhu YD, Ferrell R, *et al.* Evaluation of portable X-ray fluorescence for gypsum quantification in soils [J]. *Soil Sci*, 2009, 174(10): 556–562.
- [13] Bastos RO, Melquiades FL, Biasi GEV. Correction for the effect of soil moisture on in situ XRF analysis using low-energy background [J]. *X-Ray Spectrom*, 2012, 41: 304–307.
- [14] Kodom K, Preko K, Boamah D. X-ray fluorescence(XRF) analysis of soil heavy metal pollution from an industrial area in Kumasi, Ghana [J]. *Soil Sediment Contam*, 2012, 21: 1006–1021.
- [15] Minkina TM, Soldatov AV, Nevidomskaya DG, *et al.* New approaches to studying heavy metals in soils by X-ray absorption spectroscopy(XANES) and extractive fractionation [J]. *Geochem Int*, 2016, 54(2): 197–204.
- [16] 张思冲, 周晓聪, 叶花香, 等. X 射线荧光光谱法测定哈尔滨城郊菜地土壤重金属[J]. *中国农学通报*, 2009, 25(13): 230–233.
Zhang SC, Zhou XC, Ye HX, *et al.* The determination of heavy metals in vegetable soil by X-ray fluorescence spectrometry in suburb of Harbin [J]. *Chin Agric Sci Bull*, 2009, 25(13): 230–233.
- [17] 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 AX, Wang JH, Pan LG, *et al.* Determination of Cr, Cu, Zn, Pb and As in soil by field portable X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2010, 30(10): 2848–2852.
- [18] 李跃平. 光电直读光谱法测定稀土铝合金中 La, Ce, Pr, Nd, Sm, Si, Fe, Cu [J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, 22(2): 317–319.
Li YH. Determination of La, Ce, Pr, Nd, Sm, Si, Fe and Cu in rare earth aluminum alloy by photoelectric direct reading spectrometry[J]. *Spectroscopy and spectral analysis*, 2002, 22(2): 317–319.
- [19] 冉敬, 杜谷, 杨乐山, 等. 关于检出限的定义及分类的探讨[J]. *岩矿测试*, 2008, 27(2): 155–157.
Ran J, Du G, Yang LS, *et al.* Discussion on the definition and classification of detection limit [J]. *Rock Mineral Anal*, 2008, 27(2): 155–157.
- [20] 王艳洁, 那广水, 王震, 等. 检出限的含义和计算方法[J]. *化学分析计量*, 2012, 21(5): 85–88.
Wang YJ, Na GS, Wang Z, *et al.* Connotation and calculation methods of detection limit [J]. *Chem Anal Meterage*, 2012, 21(5): 85–88.
- [21] 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 P, Wang JH, Lu AX, *et al.* Analysis of heavy metal in soil with portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. 2012, 32(3): 826–829.
- [22] 李芳, 王纪华, 陆安祥, 等. 基于小波变换的便携式 X 射线荧光光谱仪检测模型的建立与改进[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(4): 1111–1115.
Li F, Wang JH, Lu AX, *et al.* Establish and improvement of portable X-ray fluorescence spectrometer detection model based on wavelet transform [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2015, 35(4): 1111–1115.
- [23] Peinado FM, Ruano SM, Gonzalez MGB, *et al.* A rapid field procedure for screening trace elements in polluted soil using portable X-ray fluorescence (PXRF) [J]. *Geoderma*, 2010, 159(1–2): 159, 76–82.
- [24] 张荣, 张玉钧, 章炜, 等. 土壤重金属铅元素的 X 射线荧光光谱测量分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(2): 554–557.
Zhang R, Zhang YJ, Zhang W, *et al.* Measurement and analysis of lead in soil using X-ray fluorescence spectroscopy [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2013, 33(2): 554–557.
- [25] 黄启厅, 周炼清, 史舟, 等. FPXRF-偏最小二乘法定量分析土壤中的铅含量 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(5): 1434–1438.
Huang QT, Zhou LQ, Shi Z, *et al.* Analysis of lead in soil with partial least square regression(PLS) method and field portable X-ray fluorescence (FPXRF) analyzer [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2009, 29(5): 1434–1438.
- [26] 侯张明. 便携式 X 荧光仪在测定土壤中 Cr、Pb 等重金属元素的应用[J]. *中国高新技术企业*, 2016, 20: 41–42.
Hou ZM. Application of the detection of the heavy metals (Cr, Pb, *etc*) in soil using portable XRF analyzer [J]. *China High Technol Enterp*, 2016, 20: 41–42.
- [27] 杨桂兰, 商照聪, 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).
Yang GL, Shang ZC, Li LJ, *et al.* Application of portable-XRF spectrometry for rapid determination of common heavy metals in soil [J]. *Appl Chem Ind*, 2016, 48(8).
- [28] Anjos MJ. Quantitative analysis of metals in soil using X-ray fluorescence [J]. *Spectrochim Acta Part B: Atomic Spectrosc*, 2000, 55(7): 1189–1194.
- [29] 罗立强, 马光祖. X-射线荧光光谱分析中偏最小二乘回归技术与基本参数法的研究[J]. *分析化学*, 1992, 20(9): 1074–1077.
Luo LQ, Ma GZ. Study of partial least squares regression and fundamental parameters method in X-ray fluorescence analysis [J]. *Anal Chem*, 1992, 20(9): 1074–1077.
- [30] 罗立强, 郭常霖, 吉昂, 等. 化学计量学与 X 射线荧光光谱分析[J]. *岩矿测试*, 1997, 16(2): 128–137.
Luo LQ, Guo CL, Ji A, *et al.* The application of chemometrics to X-ray fluorescence analysis [J]. *Rock Mineral Anal*, 1997, 16(2): 128–137.
- [31] Zhang W, Zhang YJ, Chen D, *et al.* Quantitative analysis of overlapping X-ray fluorescence spectra for Ni, Cu, Zn in soil by orthogonal signal correction and partial least squares algorithm [J]. *Adv Mater Res*, 2013, 705: 70–74.
- [32] Kirsanov D, Panchuk V, Goydenko A, *et al.* Improving precision of X-ray fluorescence analysis of lanthanide mixyures using PLSR [J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2015, 113: 126–131.

- [33] Shaffer RE, Cross JO, Rose-Pehrsson SL, *et al.* Speciation of chromium in simulated soil samples using *X*-ray absorption spectroscopy and multivariate calibration [J]. *Anal Chim Acta*, 2001, 442(2): 295–304.
- [34] 钱原铭. *X* 射线荧光光谱定量分析土壤中重金属方法研究[D]. 长春: 吉林大学, 2012.
QianYM. Determination of soil heavy metals using *X*-ray fluorescence [D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [35] 宫清, 满瑞林, 赵新娜. 偏最小二乘校正用于 *X* 射线荧光光谱法同时测定不同价态的硫[J]. *光谱学与光谱分析*, 1991, 8: 55–57.
Gong Q, Man RL, Zhao XN. Partial least-squares method calibration for simultaneous determination of sulfur with different valences by a double-crystal XRFS [J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 1991, 8: 55–57.
- [36] 胡波, 武晓梅, 余韬, 等. *X* 射线荧光光谱仪的发展及应用[J]. *核电子学与探测技术*, 2015, 35(7): 695–706.
Hu B, WuXM, Yu T, *et al.* The development and application of *X*-ray fluorescence spectrometer [J]. *Nuclear Electron Detect Technol*, 2015, 35(7): 695–706.
- [37] Nikolaos KK, Spyros F, Katherine P, *et al.* A robust *X*-ray fluorescence technique for multielemental analysis of solid samples [J]. *Environ Monit Assess*, 2016, 188: 120.
- [38] 周国兴, 赵恩好, 岳明新, 等. *X* 射线荧光光谱仪及其分析技术的发展[J]. *当代化工*, 2013, 42(8): 1169–1172.
Zhou GX, Zhao EH, Yue MX, *et al.* Development of *X*-ray fluorescence spectrometer and its analysis technology [J]. *Contempor Chem Ind*, 2013, 42(8): 1169–1172.
- [39] Stockmann U, Cattle SR, Minasny B, *et al.* Utilizing portable *X*-ray fluorescence spectrometry for in-field investigation of pedogenesis [J]. *Catena*, 2016, 139: 220–231.
- [40] Zhu YD, Weindorf DC. Determination of soil calcium using field portable *X*-Ray fluorescence [J]. *Soil Sci*, 2009, 174(3): 151–155.
- [41] 王纪华, 黄文江, 赵春江, 等. 一种便携式土壤重金属分析仪: 中国, 200710175770X [P]. 2010.
Wang JH, Huang WJ, Zhao CJ, *et al.* A portable soil heavy metal analyzer: China, 200710175770X [P]. 2010.
- [42] 赖万昌, 葛良全, 周四春, 等. 新一代高灵敏度手提式 *X* 荧光仪的研制[J]. *物探与化探*, 2002, 26(4): 321–324.
Lai WC, Ge LQ, Zhou SC, *et al.* A highly sensitive *X*-ray fluorescence analyzer for geological survey [J]. *Geophy Geochem Exp*, 2002, 26(4): 321–324.

(责任编辑: 白洪健)

作者简介



王世芳, 实习研究员, 主要研究方向为光谱快速检测方法与模型研发。
E-mail: wangshifang1302@126.com



韩平, 副研究员, 主要研究方向为农产品质量安全。
E-mail: hanping1016@163.com