DOI: 10, 13228/j. boyuan, issn1000-7571, 011328

单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱测定 土壤样品中镉等元素方法性能评估

韩伟丹 1 ,杜祯宇 2,3 ,任立军 2,3 ,殷惠民 2,3 ,刘小东 1 ,范 爽 * 4

(1. 北京安科慧生科技有限公司,北京 101102; 2. 生态环境部环境发展中心,北京 100029;

3. 国家环境分析测试中心,北京 100029; 4. 国环绿洲(固安)环境科技有限公司,河北廊坊 065500)

关键词:土壤;沉积物;重金属;单波长激发能量色散 X 射线荧光光谱仪(SW-ED-XRF);双曲面弯晶全聚焦技术

中图分类号: O657; X53

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2021)08-0022-12

农用地土壤污染风险管控标准^[1](基本项目)中Cd最低筛选值为0.3 mg/kg。这对于常规XRF仪器一直是个难题。在土壤、沉积物重金属元素XRF定量分析方法中,常常采用经验系数法校正基体效应^[2-3]。经验系数法在建立基体校正模型时,需要具备下列条件:(1)实验室备有大量(30个以上)土壤和沉积物标准样品;(2)在选择参与校正模型的基体元素时,操作人员要具备丰富的实践经验;(3)在建立校准曲线时,同时建立漂移校正程序,减小仪器波动对校准曲线的影响。基本参数法(FP)^[4]同样可用于基体效应校正,常规XRF仪器中基本都有配置。其优点是只需少量土壤标样就可建立校准曲

线。但光路在空气介质条件下,其成功应用文献中 鲜见报导。

作者经过多年努力开发的基本参数法软件,将 所有基体元素对目标元素的基体影响都在算法中进 行校正,并同时校正谱线重叠干扰,无需分析操作人 员设置具体参数。目标元素 FP 计算结果与标样认 定值呈现良好线性关系。在保证分析结果满足质控 要求的前提下,实现了仪器操作简单化。和其他仪 器分析方法,如电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)— 样,只需用 5~7 个标准样品建立校准曲线即可。同 时保留了 XRF 测定不同批次样品时,不需要反复建 立校准曲线的特点。

收稿日期:2020-11-01

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0208104)

作者简介:韩伟丹(1991—),女,工程师,硕士,主要从事能量色散 X 射线荧光光谱法研究; E-mail: 15033156590@163.com 通信作者: 范 爽(1987—),男,工程师,大学本科,主要从事环境分析化学研究和实验室质量管理工作; E-mail: 634358570@qq.com

采用高灵敏度双曲面弯晶全聚焦技术实现单色激发是近年来 XRF 领域新技术[5]。其特点是优化元素的激发效率,减少 X 射线管连续谱散射线背景,提升了元素 X 射线荧光强度信噪比,是改善 Cd 检出限的一条有效途径。本文利用 129 个土壤、沉积物标样、土壤详查项目考核样以及有 ICP-MS 测试结果的实际土壤样品,对基于单波长激发的能量色散 X 射线荧光光谱仪(SW-ED-XRF)和基于基本参数法的校准曲线定量分析方法性能进行了验证和评估,其中部分样品分析结果与常规波长色散 X 射线荧光光谱仪(WD-XRF)和常规能量色散 X 射线荧光光谱仪(ED-XRF)测试结果进行了比较,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器及工作参数

PHECDA-PRO 单波长激发能量色散 X 射线 荧光光谱仪(北京安科慧生公司),采用了双曲面弯晶全聚焦技术 [5]。小功率钨靶侧窗 X 射线管,最大 功率 12 W,最高激发电压 70 kV,最大工作电流 300 μ A; SDD 硅漂移探测器(分辨率 129 eV,Mn-K α),最大计数率 800 kcps,工作于一10 $^{\circ}$ C 电制冷条件下; 仪器激发光斑为 84. 4 mm² (椭圆形,长边直径 11.2 mm,短边直径 9.6 mm),样品饱和厚度 4~5 mm; 配备基本参数法(FP)定量分析软件。双曲面弯晶全聚焦技术光学示意图参见图 1。

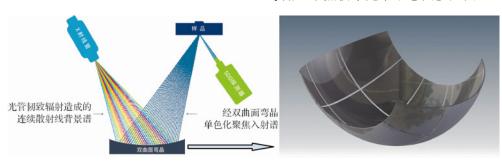


图 1 双曲面弯晶全聚焦技术光学示意图

Fig. 1 Optical schematic diagram of full focus technology by Johansson-type doubly curved crystal

用于测试结果比较的仪器包括 RIX3000 WD-XRF(日本理学)^[2]、Epsilon 3^x ED-XRF(帕纳科)^[3]和 7700X ICP-MS(安捷伦)^[6],分析结果均为笔者所在团队采用相同样品的实测数据。

1.2 测量条件

根据不同元素,设定 4 组测量条件。各组测量 条件中电压固定,通过调节管电流将测量死时间控 制在 30%以内,光路为空气。具体测量条件见表 1。

表 1 各元素分组及各组测量条件

Table 1 Group list for each element and measurement condition for each group

分组编号	元素	管电压	管电流	测量时间*
Code of group	Element	Tube voltage/kV	Tube current/ μA	Measure time/s
I	Mg, Al, P, S, V	10	50~300	100×1
${ m II}$	Ti, Cr, Mn, Ni, Si	15	50~300	100×1
Ш	Fe,Co,Cu,Zn,Ga,As,Pb	40	50~300	80×2
IV	Se, Br, Rh, Sr, Y, Zr, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Ba, La, Ce	70	$50 \sim 170$	90×2*

注:*需要特别关注样品中低含量 Cd 时,测量时间可采用 300 s×2次,以改善精密度和准确度。

1.3 土壤和水系沉积物标准样品和实际土壤样品

用于精密度和准确度验证和评估的有以下 4 个系列土壤、沉积物标准样品和实际土壤样品,共计129 个(部分样品中,缺少 V、Mn、Cd 元素的 ICP-MS 测定结果):(1)土壤和沉积物标样 GBW(E)070系列、GSS 系列和 GSD 系列。(2)生态环境部标准

样品研究所研制的土壤标样,包括 ESS-1、ESS-2、ESS-3、ESS-4^[7]、GBW0732729(湖南污染土壤)^[8];系列水系沉积物标样^[9],取样点包括松花江、太湖、淮河、海河、长江和滇池;以及中国计量科学院研制的贵州沉积物标样^[10]。(3)具有内部参考值的土壤实际样品(生态环境部土壤详查项目考核样,标准样

cadmium and other elements in soil samples. Metallurgical Analysis, 2021, 41(8): 22-33

品研究所提供)。(4)具有 ICP-MS 测试结果的土壤 实际样品(国家环境分析测试中心提供)。

1.4 样品制备

采用两种形式进行粉末压片制样。第 1 种是高密度低压聚乙烯粉镶边垫底法,即称取 5 g 样品 (200 目,74 μ m)放入制样磨具中,用高密度低压聚乙烯粉镶边垫底,在 30 t 压力下保压 20 s;压制好的样品直径 4 cm,厚度 4~7 mm。第 2 种是塑料环镶边法,即称取 5 g 样品倒入表面放有塑料环光滑的不锈钢磨具上,在 30 t 压力下保压 20 s。

部分验证和评估用土壤标准样品采用粉末法 (200 目,0.74 μm)直接测量。取 5 g 样品放置在杯底为透明麦拉膜的样品杯中,用石英棒适当按压,放置仪器样品口进行测试。

1.5 谱线重叠干扰、基体效应校正及校准曲线

采用全谱图谱线拟合法获取 X 射线荧光强度 并扣除背景。采用基本参数法进行基体效应校正并 进行定量计算,同时扣除谱线重叠干扰。使用 5~7 个土壤、水系沉积物粉末标准样品,利用基本参数法 计算值与标准样品认定值建立线性模型,对计算值 进行校准。根据校准模型,计算样品最终测试结果。 样品是否压片对重金属含量测试结果无明显影响。

1.6 目标元素

综合考虑了土壤详查技术方案[11]及 ED-XRF

分析能力,确定参与评估的土壤、水系沉积物目标重 金属元素包括 As、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、Cd。

2 结果与讨论

2.1 检出限评估

检出限^[12-13]是分析方法基本性能参数之一。 无论是开发新方法、制修订标准,以及实验室检测能 力确认,常规检测报告附录等都会涉及方法检出限 的实验设计和评估。这是评估实验室对于低浓度样 品检测能力和质量保证的一个重要指标。

文献中的 XRF 检出限(DL)确定经典实验方法有谱峰背景法^[14]和重复测定法^[12]两种。谱峰背景法根据目标元素谱峰背景计数标准偏差计算,公式为 DL = $\frac{3}{S}\sqrt{\frac{R_b}{t_b}}$ (式中:S 为曲线灵敏度, $cps/(\mu g/g)$; R_b 为背景计数率,cps; t_b 为背景测量活时间,s)。重复测定法计算公式^[11]为 DL= $t_{(n-1,0.99)}$ ×SD (SD 为 n 次测定结果的标准偏差;t 为自由度 n-1,置信度 99%时 t 分布值(单侧)。

土壤标样 GBW(E)07409 中各重金属元素含量较低,基本满足在 10 倍检出限之内的要求^[12-13]。为便于与文献值比较,对该标样采用重复测定法进行了 As、V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb、Cd 检出限试验。结果见表 2。

表 2 土壤中重金属检出限结果

Table 2 Detection limit of heavy metal elements in soil sample

元素 Element	认定值 Certified/(mg/kg)	平均值 Average/(mg/kg)	标准偏差 SD/(mg/kg)	检出限 DL/(mg/kg)	回收率 ^② Recovery/%	比值 ^⑤ Ratio of certified value to DL	文献 ^[15] 检出限 DL of reference /(mg/kg)
Cr	26.4	25. 1	2.0	5.7	95.1	4.6	5.4
Ni	9.30	10.8	0.55	1.5	116	6.2	2.1
Cu	4.90	5.10	0.81	2.3	104	2.1	2.8
Zn	34.2	35.6	0.70	2.0	104	17	1.6
As	2.90	3.8	0.35	1.0	131	2.9	1.2
Pb	16.3	18.3	0.43	1.2	112	14	1.6
$\mathrm{Cd}^{\tiny\textcircled{1}}$	0.068	0.075	0.015	0.041	110	1.6	_
V	34.7	40.9	2.8	7.8	118	4.4	8.8
Mn	262	296	3.1	8.6	113	30	13

注: [©] Cd 测量时间为 300 s,其余元素测量时间见表 1; [©] 回收率为元素含量测定值与认定值之比; [©] 比值为认定值与检出限之比。

从表 2 结果可以看出,各重金属元素测试结果回收率为 $95\%\sim131\%$,除了 Mn,Zn,Pb 以外(没有找到 Mn,Zn,Pb 含量更低的土壤样品),其他元素

含量认定值与检出限比值小于 10,用于检出限实验的样品基本符合要求。与表 2 最后一列 ED-XRF 测定土壤重金属检出限协作实验得到的文献值[15]

相比,均处于正常值范围。Cd 检出限结果采用背景 法进行了验证,基于 7 个不同 Cd 含量土壤标样的 实验结果见表 3。表 3 中信号强度原始测量数据均 为仪器探测器公司软件提供。

表 3 土壤中 Cd 的检出限结果

Table 3 Detection limit of Cd in soil samples

	含量 -	沙	リ量时间 90∕s Mea	surement time		测量时间 300/s Measurement time						
样品	白里 Content	死时间比率	信号总强度①	净强度	检出限	死时间比率	信号总强度®	净强度	检出限			
名称	/(mg/kg)	Ratio of	Gross intensity/	Net intensity	DL	Ratio of	Gross intensity	Net intensity	DL			
	/ (1118/118/	dead time	Count	/Count	/(mg/kg)	dead time	/Count	/Count	/(mg/kg)			
GSS-20	0.108	0.2414	9 881	481	0.065	0.238 6	33 416	1 689	0.010			
GSS-13	0.13	0.253 6	10 641	553	0.071	0.253 5	32 769	1 857	0.011			
GSS-16	0.25	0.296 0	13 326	924	0.090	0.238 0	42 727	3 504	0.013			
GSS-27	0.52	0.2387	19 755	1 475	0.14	0.238 3	39 501	2 513	0.036			
GSS-28	0.59	0.289 0	11 118	916	0.20	0.287 5	41 350	2 525	0.041			
070005 [©]	1.97	0.2965	14 138	2 550	0.25	0.294 9	39 929	6 637	0.049			
GSD-7a	5.60	0.229 7	19 201	9 130	0.18	0.228 6	60 248	27 473	0.033			

注:^①信号总强度为谱峰背景强度与谱峰净强度之和;^②GBW(E)系列。

检出限与测量时间有关。测量时间增加,强度 信噪比会明显改善。不同测量时间对应不同检出 限。如果测量低含量重金属,就需要增加测量时间。 从表3可以看出,不同样品检出限结果显示出一定 程度差别,这与其基体成分和含量不同有关。测量 时间从 90 s 增加到 300 s,背景计数标准偏差也明 显减小。延长测量时间,可提高信号强度总计数,降 低统计误差。不同样品测试结果经均方根处理,90 s和300s对应的背景法检出限结果分别为0.16和 0.031 mg/kg。其中 300 s 测定条件下谱峰背景法 检出限结果(0.031 mg/kg)与重复测定法结果 (0.041 mg/kg)基本相符。谱峰背景法检出限结果 (90 s,0.16 mg/kg)用校准曲线法[16]进行了验证, 实验数据(测量时间 90 s)及回归曲线参见图 2。校 准曲线法原理是,用含量认定值与测试结果标准偏 差进行线性回归,选取线性回归的截距值(即含量为 0 时的标准偏差)乘以 t 值得到检出限参考值。

图 2 所示实验数据包括相同 Cd 含量土壤样品不同时间段测得的标准偏差和不同 Cd 含量土壤样品测试结果标准偏差共计 23 组数据。每组重复测定 7 次。回归模型参数如下:截距为 0.036 3,回归误差为 0.008 8;斜率为 0.165,回归误差为 0.045。两参数与对应回归误差比值分别为 0.036 3/0.008 8=4.12,0.165/0.045=3.65,均大于 3,这表明截距和斜率均具有统计学显著性意义[2]。考虑到线性最小二乘法拟合误差不确定度后得到的

标准偏差计算值区间如图 2 虚线所示。95%置信度对应的截距上限值为 0.055,对应的检出限为 0.17 mg/kg。这与谱峰背景法结果 0.16 mg/kg 基本相符。

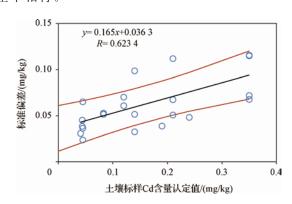


图 2 土壤标样 Cd 含量与测定结果标准 偏差线性回归示意图

Fig. 2 Schematic diagram of linear regression between Cd content and standard deviation of determination results of soil CRM

2.2 精密度评估

用于精密度评估的有 14 个土壤和沉积物样品,重复测定 7 次,得到相对标准偏差(RSD)。为便于与质控规范中平行测定相对偏差(RD)进行比较,将 7 次测定的 RSD 通过相对极差(RR)转化为 RD (RD=0.5×RR=0.5×1.128×RSD)[17],结果见表 4。表 4 列出的 Cr、Cu、Zn、Pb、As、Ni、Cd 采用土

cadmium and other elements in soil samples. Metallurgical Analysis, 2021, 41(8):22-33

壤重金属监测质量保证与质量控制技术规定^[18]中的 RD 允许值作为判断标准。由于技术规定中没有 V、Mn 的 RD 限值,这两个元素 RD 限值来源于 WD-XRF 标准^[19]。

由表 4 数据可见, Cd、Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb、

V、Mn 各元素测量精密度均满足质量规范要求,样品测定结果相对偏差平均值分别为 9.3%、2.7%、1.8%、2.0%、1.0%、3.6%、1.4%、2.4%和 1.1%。其中部分样品 As、Cd 含量低于测定下限,其测定结果相对偏差仅用于参考。

表 4 精密度数据汇总表

Table 4 Summary of precision data

Cd		Cr		Ni		Cu		Zn		As		Pb		V		Mn		
样品 Sample	平均值 Average/ (mg/kg)	RD /%	平均值 Average/ (mg/kg)	RD /%	平均值 Average/ (mg/kg)	RD / %	平均值 Average/ (mg/kg)	RD / %	平均值 Average/ (mg/kg)	RD /%	平均值 Average/ (mg/kg)	RD /%	平均值 Average/ (mg/kg)	RD /%	平均值 Average/ (mg/kg)	RD /%	平均值 Average/ (mg/kg)	/%
海河	0.31	12	68.7	3.2	33.4	1.9	61.2	1.2	200	1.6	11.1	8.5	50.4	1.9	77.1	1.6	772	0.6
长江	1.07	3.6	95.2	2.7	39.5	0.9	65.1	3.3	181	0.5	28.3	2.1	54.5	1.4	121	4.3	1066	1.8
松花江	0.24	10	57.5	3.0	26.7	5.5	27.8	2.5	109	2.3	8.8	7.0	41.0	2.1	67.4	4.0	781	2.1
太湖	0.17	15	76.0	2.4	29.0	2.3	21.2	1.7	67.5	1.9	7.2	11	20.0	3.0	79.1	1.6	560	3.9
淮河	0.17	18	60.6	4.5	21.2	3.0	17.1	2.6	58.7	2.0	5.2	8.0	144	1.7	70.6	2.2	691	1.8
滇池	6.61	0.6	76.2	1.6	60.8	1.0	141	0.3	214	0.2	62.6	0.5	67.0	0.4	155	0.9	373	0.4
湖南	3.85	2.7	53.9	2.8	26.6	2.6	67.8	2.8	516	2.8	270	3.3	1 057	2.7	99.2	3.3	2370	2.5
JL-HM-1	0.25	8.0	109	1.2	47.7	1.0	23.1	2.0	182	0.4	34.2	0.5	27.8	0.8	151	2.8	1900	0.1
TJ-PAHS-	1 0.31	7.5	74.2	1.4	35.2	1.8	36.2	2.3	62.9	0.6	14.4	2.3	36.2	2.1	84.6	3.6	1182	0.4
贵州	0.85	3.5	78.0	3.2	53.1	1.0	61.1	1.3	79.5	0.8	33.4	0.8	43.3	0.7	159	0.9	1581	0.4
ESS-1	0.15	17	56.5	4.5	32.7	1.0	23.2	2.3	112	0.5	10.7	2.4	24.2	0.9	94.1	1.4	760	0.4
ESS-2	0.15	10	71.1	3.2	34.9	1.6	29.2	1.6	70.6	0.5	9.4	1.9	24.3	0.9	104	4.2	1143	0.4
ESS-3	0.14	14	113	1.3	35.2	0.7	32.0	2.6	98.4	0.7	17.3	1.4	33.6	0.9	113	1.7	889	0.4
ESS-4	0.27	10	78.9	3.4	34.9	1.2	28.4	1.4	76.0	0.3	11.1	2.0	25.2	0.7	91.3	1.7	748	0.5
GSD-13	_	_	16.9	3.7	3.6	5.5	10.1	4.5	16.9	1.5	1.1	16	11.8	2.6	19.3	3.8	196	0.5
平均值		9.3		2.7		1.8		2.0		1.0		3.6		1.4		2.4		1, 1

注:"样品"列中,海河、长江、松花江、太湖、淮河、滇池、湖南、JL-HM-1、TJ-PAHS-1 为平行制样,分别测定 7 次后参与统计;贵州、ESS-1、ESS-2、ESS-3、ESS-4 为相同样品重复测定 7 次;GSD-13 为重复制样 7 片,各片测定 1 次,GSD-13 中 Cd 含量(0.045 mg/kg)因低于测定下限,未进行精密度测试。

2.3 准确度评估

用于准确度评估的有 4 个系列标准样品和实际 土壤样品,其中部分土壤实际样品缺乏目标元素的 ICP-MS 测定结果,评估用样品合计 104~129 个。 准确度数据评估部分结果见图 3~4,表 5~6。

图 3 显示的是标样认定值(浅色圆点)或 ICP-MS测试结果(深色圆点)(统称为基准值)与 SW-ED-XRF测试结果间的相关关系。

图中对角线为比较基线。理想情况下,数据点均应在对角线上,表示测试结果与基准值完全相等。图中显示的数据间相关关系,直观上反映了测定结果与基准值间的一致性。如果数据点均集中在基线附近,表示一致性好;数据点散落在基线远近距离,显示了一致性程度大小。为了定量描述这种一致性程度,采用基准比值法的平均值和标准偏差作为定量比较判据,图中用"比值平均值±SD"表示。验证

样品为标样时,标样认定值(浅色圆点)作为分母。采用实际样品时,ICP-MS测定结果(深色圆点)作为分母。如果一组比值(基准值与测定值之比)平均值接近于1,表示一致性好;比值标准偏差小,表示各点间波动小,其数值表示测试结果与基准值间结果的一致性程度。基于此判据,一致性顺序是:Mn、Zn、Cu、Pb、V、Cr、As、Ni。此比值平均值相当于重金属元素含量回收率,平均值为96%~106%。相对标准偏差均小于17%(参见图3标注)。

分别根据标样认定值或 ICP-MS 结果计算了目标元素测定结果相对误差(标样)和相对偏差(实际样)频率分布图(限于篇幅未显示)。如果相对误差(相对偏差)平均值越接近 0(峰最大值位于 0 区间),相对误差(相对偏差)越小,分布图中半高峰宽越小,则其准确度指标越好。频率分布图中各元素显示的准确度指标表现趋势与图 3 显示的目标元素

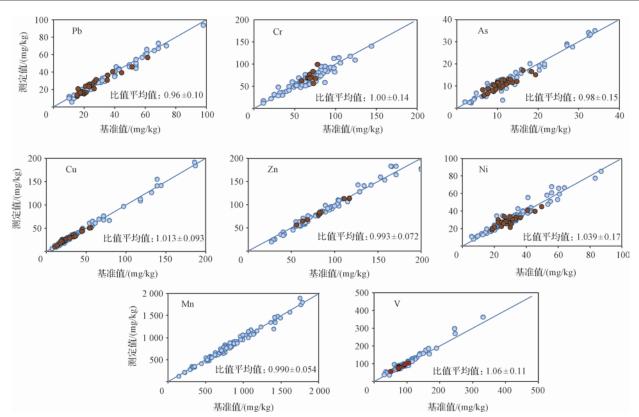


图 3 土壤、沉积物标准样品中重金属测定结果与认定值、ICP-MS 结果比较

Fig. 3 Comparison of determination results with certified values and ICP-MS results for heavy metals in soil and sediment CRMs

测定结果与标样值间的一致性吻合。Cr、As、Ni、V、Cd均存在个别相对误差较大的离群值。总体上各元素相对误差(相对偏差)数值构成的频率分布显示了正态分布特征。判断正态分布是否成立的偏态系数法-峰态系数法^[20]以及 Anderson-Darling (AD)检验法^[21]检验结果均表明,Zn、Cu、Mn 3元素测定结果相对误差(相对偏差)分布为正态分布。删去离群值后,Cr、As、Ni、V、Cd的相对误差(相对偏差)分布经再次检验后转变为正态分布。

图 4 是土壤、沉积物样品中重金属元素测定结果相对误差(相对偏差)绝对值在不同含量范围的分布图。从图 4 可以清楚看出样品测试结果相对误差(相对偏差)是否超出限值[19.22]要求(两种限值曲线见图例所示)。限值模型曲线表明,不同含量范围对应不同的相对误差(相对偏差)限值要求。Pb、Zn、Ni、Cr、As、V、Cd测定值或多或少均存在离群值现象,这些离群值明显落在限值区间之外。

经验模型 Ⅱ 类限值^[22]适用于基层检测实验室,略严于或相当于环境领域土壤监测质控规

范^[18]和 WD-XRF 标准^[19]。表 5 汇总了两种判据 条件下(经验模型 II 类限值和 WD-XRF 标准规定 的限值)

基于各元素全部测试结果(包括离群值)计算的 准确度合格率,从图 4 和表 5 可以看出,采用含量对 数差绝对值小于 0.10 限值(WD-XRF 标准)标准, 计算的合格率高于经验模型 II 类限值判据。WD-XRF 标准限值源于地质部门 DZ 0130 规范判据,相 对误差(RE)范围为-20.5%~25.9%,此判据在规 定的区间范围内(大于测定下限,小于1%)与目标 元素含量大小无关。与环境监测部门质控要求相 比,此判据对于高含量 Mn 显得宽松,对于 Cd 则要 求太严。基于低含量 Cd(w>0.19 mg/kg)测定结 果统计(n=54), Cd 准确度合格率为 79.6%; 如果 取大于 0.40 mg/kg 土壤样品测定结果统计(n= 28),则准确度合格率上升到85.7%。后续实验结 果表明,测定低含量 Cd 土壤样品时,如果 Cd 测量 时间从 90 s增加到 300 s,其准确度合格率可以进 一步提高。验证用土壤标样中其他重金属元素含量 认定值均明显大于检出限。

cadmium and other elements in soil samples. Metallurgical Analysis, 2021, 41(8): 22-33

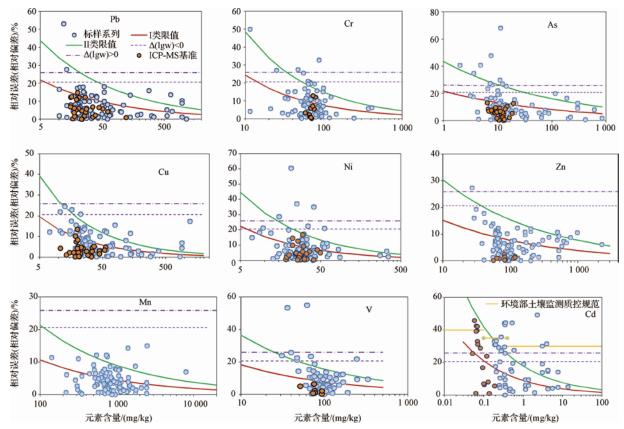


图 4 土壤、沉积物样品中重金属测定结果相对误差(相对偏差)绝对值在不同含量范围分布图

Fig. 4 Distribution map of relative error/relative deviation (absolute value) of heavy metals in soil and sediment samples in different content intervals

表 5 土壤、沉积物样品重金属测试结果准确度合格率

Table 5 Pass rate of test results accuracy for heavy metal in soil and sediment samples

计算依据	合格率 Pass rate											
Calculation basis	Pb	Cr	Cu	Zn	Ni	As	V	Mn	Cd*			
坐验模型 II 类限值 ^[22]	95.0	86.2	89.0	95.0	90.0	89.1	89.3	91.8	79.6			
WD-XRF 标准 ^[19]	98.0	96.8	97.0	99.0	94.0	90.1	94.7	100.0	69.4			

注:Cd 采用土壤质控规范中的误差限值[18]。

为便于比较,采用 WD-XRF 和 ED-XRF 对部分土壤、沉积物标准样品及土壤详查项目考核样品(XCT01 系列, JX-BLX-1、JX-BLX-2、HEB-HM-2、JL-HM-1、XJ-W-1、TJ-PAHs-1、TJ-PAHs-2)中Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、As、V、Mn进行了测试。限于篇幅,表6仅列出了SW-ED-XRF测定结果及相对误差相关数据。考核样品测试结果相对误差(RE),包括单波长激发ED-XRF、WD-XRF和ED-XRF测试数据,均为测试完成后,由质控人员根据标样认定值或内部参考值独立进行评估。

从表 6 中数据可以看出,除个别样品测试结果 (用加粗字体表示)相对误差较高外,大多数样品相 对误差均小于±25%。参照文献提出的判据^[19,23] 删去离群值(大于±25%)后所有测试结果相对误差绝对值的平均值(\(\bar{RE}\))、最小值(min)、最大值(max)列入表6。表6还汇集了SW-ED-XRF测定土壤样品中Cd的结果,并根据质控技术规范的限值对样品测试结果高于测定下限的相对误差符合性进行了检验,其结果基本满足质控规范(相对误差为±30%~±35%)要求。结果表明,SW-ED-XRF测定土壤样品中低含量Cd明显优于WD-XRF和ED-XRF,检出限和准确度合格率均有明显进步。

%

基于上述比较实验数据,将3种仪器 (RIX3000,Epsilon 3^x,PHECDA-PRO)的重金属元

表 6 土壤、沉积物样品的准确度结果

Table 6 Summary of accuracy results for soil and sediment samples

mg/kg

+¥ II	C	d	P	Pb		Cr		As		Ni		u	Zn		V		Mn	
样品 Sample	认定值	测定值																
Sample	Certified	Found																
贵州	1.05	0.85	42.7	43.3	82.0	78.0	32.9	33.4	59.7	53.1	61.4	61.1	166	182	138	151	1 734	1 900
湖南	3.09	3.85	971	1 057	63.6	53.9	297	270	29.7	26.6	71.8	67.8	523	516	89.3	99.2	2 460	2 370
滇池	7.70	6.61	68.6	67.0	106	76. 2	64.1	62.6	56.0	60.8	139	141	219	214	168	155	500	373
太湖	0.116	0.17	18.5	20.0	62.9	76.0	7.81	7.2	28.9	29.0	19.0	21.2	65.8	67.5	74.2	79.1	544	560
松花江	0.210	0.24	40.3	41.0	59.5	57.5	7.5	8.8	25.3	26.7	24.6	27.8	105	109	70.0	67.4	732	781
海河	0.352	0.31	54.0	50.4	68.3	68.7	12.2	11.1	34.8	33.4	58.2	61.2	200	200	76.6	77.1	755	772
淮河	0.138	0.17	142	144	60.1	60.6	7.21	5.2	21.5	21.2	15.2	17.1	59.3	58.7	70.4	70.6	700	691
长江	1.16	1.07	54.0	54.5	87.0	92.4	27.1	28.3	41.1	39.5	58.0	61.6	171	181	116	121	990	1 066
ESS-1	0.083	0.15	23.6	24.2	57.2	56.5	10.7	10.7	29.6	32.7	20.9	23.2	55.2	62.9	77.5	84.6	1 097	1 182
ESS-2	0.041	0.15	24.6	24.3	75.9	71.1	10.0	9.4	33.6	34.9	27.6	29.2	63.5	70.6	105	104	1 063	1 143
ESS-3	0.044	0.14	33.3	33.6	98.0	113	15.9	17.3	33.7	35.2	29.4	32.0	89.3	98.4	116	113	819	889
ESS-4	0.083	0.27	22.6	25.3	70.4	78.2	11.4	11.1	32.8	34.9	26.3	28.4	69.1	76.0	90.0	92.0	694	750
XCT01-214	0.552	0.35	49.7	48.3	92.3	90.1	20.3	19.1	42.3	39.5	45.5	44.0	129	128	121	123	1 008	1 018
XCT01-649	0.552	0.42	49.7	46.1	92.3	88.0	20.3	17.1	42.3	40.1	45.5	50.0	129	128	120	123	999	1 004
JX-BLX-1	0.168	0.26	27.9	27.8	52.2	52.1	4.23	4.0	17.8	16.7	23.5	23.9	71.8	73.2	75.1	73.5	335	337
JX-BLX-2	0.141	0.21	24.7	25.2	62.7	61.3	3.12	2.6	20.3	18.3	20.8	19.4	55.6	53.3	82.1	80.8	222	209
НЕВ-НМ-2	14.0	14.7	186	190	63.4	68.8	13.3	12.5	30.7	29.1	71.8	76.5	2 272	2 412	79.8	83.9	558	581
JL-HM-1	0.191	0.25	27.3	27.8	124	109	32.4	34.2	53.6	47.7	20.5	23.1	81.1	79.5	150	159	1 614	1 581
XJ-W-1	0.159	0.26	20.9	19.2	63.2	51.0	10.8	11.6	30.9	25.6	43.7	42.9	93.9	88.5	89.0	89.7	1 133	1 080
TJ-PAHs-1	0.240	0.31	35.2	27.8	78.0	74.2	13.3	14.3	36.7	35.2	35.5	36.2	110	112	95.5	94.1	740	760
TJ-PAHs-2	0.188	0.25	29.5	28.0	81.9	73.6	14.5	16.3	42.1	40.8	37.7	37.8	103	102	109	115	873	873
RE / %	1	7	4.	7	7.	5	7.	6	6.	6	6.	4	4.	6	4.	1	5.	4
(min~max)	(5.0	~29)	(0.4	~21)	(0.2	~21)	(0∼	17)	(0.3	~17)	(0.3	~13)	(0∼	14)	(0.3	~11)	(0~	25)

注:相对误差大于质控要求的结果用加粗体表示;Cd含量低于0.2 mg/kg时未计算相对误差。

素(不含 Cd)测试结果相对误差平均值和标准偏差以3个系列数据点(圆圈、方框或实心圆)作图,见图5。其中每个点代表1个元素。图5显示,3种仪器的大多数重金属元素测试结果相对误差数据点分布没有明显区别。SW-ED-XRF对于低含量 $As(w \le 10 \text{ mg/kg})$ 测定结果略优于其他2种仪器。图5左上方和右上方两个数据点(分别代表 RIX3000 和 Epsilon 3^x 的 As 相对误差平均值和标准偏差)稍微偏离椭圆区域内其他数据点。这2种仪器重金属应用程序对于低含量 As 测定仍有改进空间。

2.4 灵敏度比较及 Cd 检出限验证

图 6 显示的是两种不同类型能谱仪对土壤样品中元素 Cd 测试结果的比较。两种能谱仪对高含量 Cd(大于 1 mg/kg,图 6a、图 6c)的测试结果,其线性关系没有明显影响。但在低含量区间(0~1 mg/kg),单波长激发条件下(图 6b),ED-XRF 测试结果在基准线附近的收敛性明显好于普通能谱仪(图6

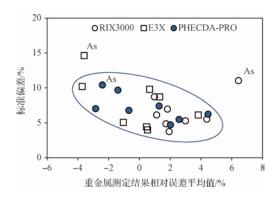
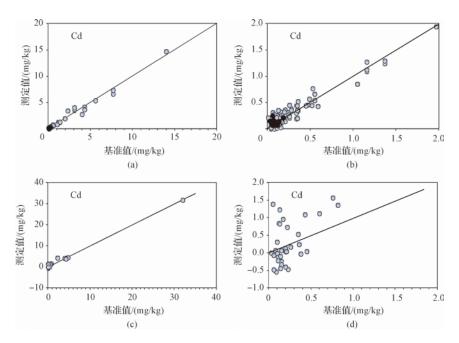


图 5 3 种仪器重金属测定结果相对误差 平均值及标准偏差比较

Fig. 5 Comparison of accuracy and precision of heavy metals measurement results of three instruments

d)。但仍显示出一定的波动性。图中浅色和深色圆圈点基准值分别取标样认定值和 ICP-MS 测定值。低含量 Cd 两种 ED-XRF 测定结果的比较(图 6b、图 6 d)基于相同的坐标轴单位。



a、b 为 SW-ED-XRF; c、d 为常规 ED-XRF。

Fig. 6 Sensitivity comparison between SW-ED-XRF and ED-XRF

图 6 两种 ED-XRF 仪器灵敏度比较

图 7 是 5 个 Cd 含量不同土壤标样分别在 90 s (图 7a)和 300 s(图 7b)测量时间条件下得到的特征 谱图。

从图 7 可以看到,Cd-Kα 谱峰随含量增加,谱峰面积逐渐增大。Cd 含量认定值分别从 0.52 mg/kg (图 7a)和 0.25 mg/kg(图 7b)样品开始,人眼可直接观察到谱图中 Cd-Kα 特征峰。300 s 条件下谱图显示了更好的峰形,噪音明显减小。将 2.1 节检出限结果取 1 位有效数字^[11]后,分别为 0.2 mg/kg 和 0.05 mg/kg,对应测定下限^[12]为 0.2×4=0.8 mg/

kg 和 $0.05 \times 4 = 0.20$ mg/kg。用图 7 中出现明显特征峰时对应的最低含量土壤样品来判断,上述测定下限是合理的。由此进一步推断,上述检出限数据结果也是合理、可信的。单波长激发 ED-XRF 的Cd 检出限 0.05 mg/kg(300 s)明显优于 WD-XRF 检出限($1 \sim 2$ mg/kg)^[4]和二次靶 ED-XRF Epsilon 5 检出限(0.2 mg/kg)^[4]。定量测定下限 $0.05 \times 4 = 0.2$ mg/kg 可满足农用地土壤污染风险管控标准(基本项目)^[1]中对 Cd 风险筛选值 0.3 mg/kg 定量分析要求。

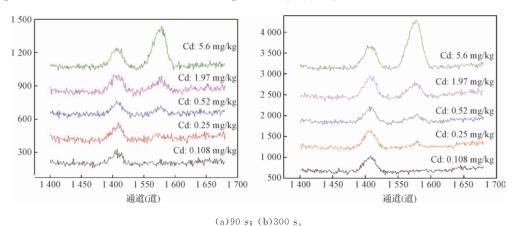


图 7 不同含量及不同测量时间 Cd-Kα 谱峰强度及峰形比较

Fig. 7 Comparison of peak intensity and peak shape of Cd with different contents

3 结语

对多个不同含量 Cd 的标准样品采用谱峰背景法测定,测量时间分别为 90 s 和 300 s 时,Cd 检出限结果分别为 0.16 和 0.031 mg/kg;采用校准曲线法得到的检出限结果基本相符。测量时间分别为 90 s 和 300 s 时,Cd 含量为 0.52 mg/kg 和 0.25 mg/kg 的土壤标样谱图中 Cd-Kα 位置有明显谱峰。这直观证实了 Cd 检出限数据的合理性。单波长激发 ED-XRF 测定土壤样品中低含量 Cd 与常规波谱仪和常规能谱仪相比,灵敏度已有明显进步。300 s 条件下 Cd 测定下限为 0.2 mg/kg,可满足土壤 Cd 污染风险筛选值 0.3 mg/kg 的定量分析要求。

用 4 个系列约 129 个土壤、沉积物标准样品认定值、土壤样品考核样和实际土壤样品 ICP-MS 测试结果评估了方法准确度。以 WD-XRF 质控标准为判据,Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、As、V、Mn 测试结果合格率均大于 90%。分别为 98.0%、96.8%、97.0%、99.0%、94.0%、90.1%、94.7%、100.0%。 Cd 采用环境监测领域质控标准,取 54 个含量大于 0.19 mg/kg 的土壤标样进行统计,90 s 测定条件下准确度合格率为 79.6%。12 个土壤、沉积物标准样品和 9 个土壤样品考核样中 Pb、Cr、Cu、Zn、Ni、As、V、Mn 元素 SW-XRF 测定结果相对误差(平均值及标准偏差)与 WD-XRF 和 ED-XRF 进行了比较,3 种型号仪器测定结果间没有明显区别。采用单波长激发 ED-XRF 仪器测定土壤样品中 Cd 等重金属元素,可满足农用地土壤污染风险管控标准的要求。

参考文献:

- [1] 生态环境部,国家市场监督管理总局. GB 15618—2018 土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行) [S]. 北京:中国环境出版社,2018.
- [2] 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 Huimin, DU Zhenyu, REN Lijun, 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 soil and sediment samples [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(7): 1-11.
- [3] 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 Huimin, DU Zhenyu, LI Yuwu, et al. Determination of heavy metal elements in soil and sediment by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer and simplified matrix effect correction model[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(4):1-10.

- [4] 吉昂,卓尚军,李国会. 能量色散 X 射线荧光光谱[M]. 北京:科学出版社,2011;157-161,9.
- [5] 分析测试百科网. 成分分析的四大神器—XRF、ICP、EDX和 WDX[EB/OL]. (2020-06-14) [2021-03-08]. https://ibook.antpedia.com/x/490687.html.
- [6] 杨勇杰,刘俊卿,狄一安,等. 青藏高原不同粒径大气颗粒物元素分析[J]. 环境化学, 2013, 32(6):968-973. YANG Yongjie, LIU Junqing, DI Yian, et al. Determination of trace elements in the particulate matters of different size from tibetan plateau[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32(6):968-973.
- [7] 陈超五. ESS 系列环境土壤标样的研制[J]. 中国环境监测,1990,6(1):23-26.

 CHEN Chaowu. Study on ESS series of environmental soil standard samples[J]. Environmental Monitoring in China,1990,6(1):23-26.
- [8] 田衎,杨珺,孙自杰,等. 矿区污染场地土壤重金属元素分析标准样品的研制[J]. 岩矿测试,2017,36(1):82-88.
 - TIAN Kan, YANG Jun, SUN Zijie, et al. Preparation of soil certified reference materials for heavy metals in contaminated sites[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36 (1):82-88.
- [9] 田衎,吴忠祥,张萍,等. 松花江哈尔滨段水系沉积物中无机元素环境标准样品的研制[J]. 岩矿测试,2012,31(2):338-341.
 - TIAN Kan, WU Zhongxiang, ZHANG Ping, et al. Determination of sediment environmental reference materials of the Songhuajiang river in Haerbin[J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2):338-341.
- [10] 彭杨,吴婧,巢静波,等. 土壤/沉积物中 14 种金属元素的 ICP-MS准确测定方法[J]. 环境化学,2017,36(1): 175-182.
 - PENG Yang, WU Jing, CHAO Jingbo, et al. A method for the the accurate determination of 14 metal elements in soils/sediments by ICP-MS [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1):175-182.
- [11] 环境保护部办公厅,国土资源部办公厅,农业部办公厅,关于印发全国土壤污染状况详查样品分析测试方法系列技术规定的通知附件.全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定[EB/OL]. (2017-10-

cadmium and other elements in soil samples. Metallurgical Analysis, 2021, 41(8): 22-33

- 23) [2017-11-07]. http://www. zhb. gov. cn/gkml/hbb/bgth/201711/t20171106 425226.htm.
- [12] 环境保护部科技标准司. HJ 168—2020 环境监测 分析方法标准制修订技术导则[S]. 北京:中国环境科学出版社,2020.
- [13]李玉武,任立军,王婧瑞,等. 方法检出限三个评估方法 标准解读与比较[J]. 中国无机分析化学,2015,5(3): 24-33.
 - LI Yuwu, REN Lijun, WANG Jingrui, et al. Interpretation and comparison of three procedures for the determination of method detection limit[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(3):24-33.
- [14] 罗立强,詹秀春,李国会. X 射线荧光光谱仪[M]. 北京:化学工业出版,2008;89-90.
- [15] 范爽,郭超,李玉武. 等. 基于实验室间协作实验评估土壤中重金属能量色散 X 射线荧光光谱分析方法性能 [J]. 冶金分析,2020,40(8);8-21.
 - FAN Shuang, GUO Chao, LI Yuwu, et al. Evaluation of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry analytical method performance in determination of soil and sediment heavy metals based on inter-laboratory collaborative experiments [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(8);8-21.
- [16] 梁国立,邓赛文,吴晓军,等. X 射线荧光光谱分析检出限问题的探讨与建议[J]. 岩矿测试,2003,22(4):291-296.
 - LIANG Guoli, DENG Saiwen, WU Xiaojun, et al. Discussion on the detection limit in X-ray fluorescence spectrometric analysis[J]. Rock and Mineral Analysis,

- 2003,22(4):291-296.
- [17] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1059—2012 测量不确定度评定与表示[S]. 北京:中国质检出版社,2012:13.
- [18] 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[EB/OL]. (2017) [2018-09-15]. http://www.docin.com/p-2059522788.html.
- [19] 环境保护部科技标准司. HJ 780—2015 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[S]. 北京:中国环境科学出版社,2015.
- [20] 国家质量监督检验检疫总局. JJF 1343—2012 标准物质定值的通用原则及统计学原理[S]. 北京:中国质检出版社,2012.
- [21] 国家质量监督检验检疫总局. GB/T 27407—2010 实验 室质量控制-利用统计质量保证和控制图技术评价分析测量系统的性能[S]. 北京:中国质检出版社,2011.
- [22] 闫岩,殷惠民,李玉武.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, LI Yuwu, 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.
- [23] 环境保护部法规与标准司. 土壤和沉积物 金属元素总量的测定 电感耦合等离子体质谱法(征求意见稿) [EB/OL]. (2020-03-25) [2020-05-06]. http://www.mee. gov. cn/xxgk2018/xxgk/xxgk06/202003/t20200331_771923. html.

Performance evaluation of single wavelength excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for determination of cadmium and other elements in soil samples

HAN Weidan¹, DU Zhenyu^{2,3}, REN Lijun^{2,3}, YIN Huimin^{2,3} LIU Xiaodong¹, FAN Shuang^{* 4}

(1. Beijing Ancoren Science & Technology Co., Ltd., Beijing 101102, China; 2. Environmental Development Centre of the Ministry of Ecology and Environment, Beijing 100029, China; 3. National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing 100029, China; 4. Guohuan Oasis (Gu'an) Environmental Technology

Co., Ltd., Langfang 065500, China)

Abstract: It is always a difficult task to accurately determine the low content cadmium (0.3 mg/kg) in soil samples by X-ray fluorescence spectrometer (XRF). The content of heavy metals such as cadmium in 129 standard samples of soil and sediment, and actual samples of soil from 4 series were determined by the single-wavelength excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (SW-ED-XRF) based on hyperboloid curved crystal (HF-DCC) full focusing technique and basic parameter method. The actual per-

formance was systematically evaluated using the reference ratio method, the relative error/relative deviation frequency distribution and the relative error/relative deviation (absolute value) distribution data in different content ranges. The results showed that the detection limit, precision and accuracy of heavy metals such as As, V, Pb, Cr, Cu, Zn, Ni and Mn in soil samples determined by SW-ED-XRF were comparable to those obtained by conventional wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer (WD-XRF) and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (ED-XRF). The pass rate of accuracy was greater than 90%, which could meet the quality control requirements of testing laboratories. The content of cadmium in soil sample was quantitatively analyzed by SW-ED-XRF. When the measuring time was 90 s and 300 s, the detection limit was 0.2 and 0.05 mg/kg, respectively. The results of detection limit of cadmium were mutually verified by repeated determination method, background counting method and calibration curve method. The rationality of detection limit of cadmium was confirmed by the lowest content corresponding to its spectral peak which could be distinguished by human eyes. When the measuring time was 90 s, the accuracy qualification rate of cadmium was 79.6%, which was better than that of conventional WD-XRF and ED-XRF. The rapid determination of low-content cadmium in soil samples had made significant progress.