

蒋昇松, 吴龙华, 李柱. 能量色散 X 射线荧光光谱技术在土壤重金属分析中的应用研究现状[J]. 岩矿测试, 2024, 43(4): 659–675. DOI: 10.15898/j.ykcs.202312230186.

JIANG Aosong, WU Longhua, LI Zhu. Application of Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy in Analysis of Heavy Metals in Soil: A Review[J]. Rock and Mineral Analysis, 2024, 43(4): 659–675. DOI: 10.15898/j.ykcs.202312230186.

能量色散 X 射线荧光光谱技术在土壤重金属分析中的应用研究现状

蒋昇松, 吴龙华*, 李柱

(中国科学院南京土壤研究所, 江苏 南京 211135)

摘要: 伴随着城市化和工业化的进程, 重金属通过各种途径进入生态环境并在土壤中大量富集, 对土壤环境健康造成潜在风险。近年来随着能量色散 X 射线荧光光谱技术 (ED-XRF) 的发展, 仪器的检出限明显降低, 并能适用于土壤中各类重金属的检测, 正逐渐成为测定土壤环境中重金属浓度的有效设备。然而, 土壤基质的复杂性和仪器自身的限制会导致利用 ED-XRF 在测定目标重金属时存在准确度和精密度较低等问题。譬如土壤样品的类型及粒径、仪器和环境中的噪声均会对检测造成一定影响, 同时在定量分析模型方法的建立上也存在一定难度, 仍不能很好地应用于实验室等数据质量要求较高的环境。本文总结了 XRF 在土壤重金属检测领域的应用与研究进展, 探究了不同土壤样品状态及检测条件对 ED-XRF 仪器检测精确性的影响, 梳理了 ED-XRF 光谱的主要预处理方法以及定量分析模型的建立过程, 分析了 ED-XRF 在评估土壤重金属有效性上的应用潜力。当前, 应用于 ED-XRF 检测的土壤样品制备程序已经相对成熟, 在操作手段上如何减少土壤基体效应的影响, 学者们的意见相对统一, 即尽量使用干样、低粒径或压片土壤样品, 而对检测数据的处理和分析还存在一定优化的空间。因此, 目前主流的关注领域是结合不同算法的优点, 进行 ED-XRF 光谱的预处理分析及建立定量分析模型来提高 ED-XRF 检测的精准度。但当下针对不同类型土壤的 ED-XRF 检测研究只点明了存在差异的现象, 对其中的机理尚缺明晰的探究。未来需要继续探明不同基体效应存在于各类型土壤的原因及其影响大小, 优化完善 ED-XRF 光谱定量分析模型, 是 ED-XRF 定量分析研究的两个重要方向, 通过多元回归分析对土壤中重金属有效性进行预测研究亦应是今后重点关注的领域。

关键词: X 射线荧光光谱; 重金属; 影响因素; 光谱解析; 定量模型; 有效性

要点:

- (1) 土壤样品中各基体效应的影响可通过特定校准模式进行减弱或消除。
- (2) 多种算法模型结合的方法可提高 XRF 定量分析模型的实用性和准确度。
- (3) X 射线荧光光谱结合多预测模型可初步获取全面的土壤性质, 并应用于土壤样品中有效态元素含量的测定。

中图分类号: O657.34

文献标识码: A

随着人们对土壤污染防治的重视, 研发土壤重金属快速精准检测技术与设备已经成为当前土壤污染防治的重要保障措施^[1]。常用的污染土壤中重金属

元素分析方法主要包括原子荧光光谱法 (AFS)、原子吸收光谱法 (AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-OES)、电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 等^[2]。

收稿日期: 2023–12–23; 修回日期: 2024–05–10; 接受日期: 2024–06–06

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFC3700805)

第一作者: 蒋昇松, 硕士研究生, 专业方向为便携式 XRF 应用与校准研究。E-mail: 18019592389@163.com。

通信作者: 吴龙华, 博士, 研究员, 长期从事重金属污染农田的植物修复工作。E-mail: lhwu@issas.ac.cn。

这些检测分析方法的准确度高、灵敏度好,但存在前处理耗时长、设备成本高、高浓度样品需稀释等缺点,在应急监测和高污染地区检测方面有一定的局限性。与需要结合酸消解的实验室分析方法相比,X射线荧光光谱技术(XRF)则可以很好地避免这些问题,使用XRF技术在2~5min内即可对样品中的主微量元素乃至痕量元素进行平行测定,其线性范围可以覆盖从 $\mu\text{g/g}$ 级别到百分比级别的浓度^[3],且该技术操作难度小,在检测过程中无需复杂的前处理,对样品的无损分析也不会造成二次污染。因此,对于土壤污染调查和土壤中各种重金属元素的快速检测、筛查等工作具有重要意义,在土壤环境的应急处理和监测工作中发挥着不可或缺的作用^[4]。

有关XRF应用于土壤及环境中样品最早追溯到20世纪70年代。Brown等^[5]使用X射线荧光光谱分析马来亚沿海地区土壤中的硫化物组成,在随后的几十年中,越来越多学者开始将XRF技术应用于土壤及环境相关的样品,例如各类岩石、土壤、沉积物、植物以及粉尘样品中,并取得一定的研究成果^[6-8]。随着XRF技术的发展,XRF仪器已由基于基本原理的波长色散型X射线荧光光谱仪(WD-XRF)和能量色散型X射线荧光光谱仪(ED-XRF)发展出全反射X射线荧光光谱仪(TXRF)、微区X射线荧光光谱仪(Micro-XRF)、偏振激发X射线荧光光谱仪(P-EDXRF)及便携式X射线荧光光谱仪(pXRF)等^[9],从而适用于各类使用场景。本文主要探讨ED-XRF及其基础上改进的便携式pXRF。近年来,得益于X射线探测器^[10]的不断改良和双曲面弯晶技术^[11]的发展,作为代表的是硅漂移探测器(SDD)和全聚焦双曲面弯晶的使用,大大提高了待测元素检出能力及数据精准度,并扩大了其元素检测范围。随着ED-XRF仪器的元素检出限显著降低,ED-XRF技术在大量元素(如铁、钙、铝等)的分析上应用逐渐减少,而较为常见的应用场景则转变为对土壤等样品中重金属元素的分析,对镉、铅、铬等元素的检出限分别可以达到0.05、0.17、0.42mg/kg^[10]。与此同时,检测分析土壤环境样品中重金属元素对ED-XRF的精准度要求较高,样品中基体效应对ED-XRF检测所产生的影响也愈加凸显^[12]。在土壤样品中,对ED-XRF技术造成基体效应影响的主要为样品的含水量、元素组成、有机质含量以及粒径颗粒度的大小,其检测的相对误差最大可达80%以上^[13],在ED-XRF定量分析中如何减小或消除这些因素对检测过程的影响至关重要。一方面研究人

员不断探寻样品制备的最佳条件,主要表现为选定目标元素合适的制样粒径,优化压片制样过程中压力以及黏合剂的选定,优化检测的计数时间;另一方面,由于中国地貌复杂土壤类型多样,使用基本参数法和经验系数法对样品中基体效应进行校正存在一定局限性,因此对ED-XRF光谱图进行预处理,实现背景本底的扣除、谱线的平滑去噪、重叠峰的解析,并使用各类算法建立ED-XRF定量分析模型正成为提高ED-XRF定量分析可靠性的主流研究领域^[14]。在上述的主要因子中,样品中的含水量、粒径大小可以通过简单的样品制备消除其影响,而土壤中各元素存在的吸收与增强效应的干扰和有机质效应则无法通过样品前处理来实现,且通过制备土壤样品类似基体物质进行校正在实际操作中可行性低,因此探明土壤中各元素之间存在的吸收增强效应及有机质对ED-XRF检测影响的差异与大小是重点研究课题。

本文对XRF在土壤样品重金属检测方面的研究应用进展进行总结,综述了不同土壤样品条件和仪器检测条件对ED-XRF技术测定精确性和可靠性的影响机理与程度;阐述了目前主流ED-XRF光谱预处理方法和定量分析模型以及在预测土壤基本理化性质和重金属有效性的新技术、新方法手段;指出探究不同基体效应存在于各类型土壤的原因及其影响大小、优化完善ED-XRF光谱定量分析模型是ED-XRF定量分析研究的两个重要方向,以期为进一步提高利用ED-XRF检测土壤环境样品中重金属的可靠性提供可行思路和方法措施。

1 X射线荧光光谱法在土壤样品测定中的应用

1.1 X射线荧光光谱分析相关标准及方法

XRF在土壤科学的应用与发展最早在美国,美国较早地编制了XRF用于土壤重金属检测的相关标准和仪器使用方法;美国环境保护署(EPA)于2007年推出了EPA 6200方法,该方法采用能量色散型X射线荧光光谱技术,适用于土壤和沉积物中26种无机元素的原位和异位定性筛选分析,但需与其他实验室方法如ICP-MS法配合使用;同年,欧盟针对废弃物和土壤中重金属元素的X射线荧光光谱法也公布了DIN EN 15309—2007E标准方法,该标准规定了利用XRF对均质固体废物和土壤的定量方法和对垃圾、污泥等非均质基体测定的半定量分析方法;2013年,国际标准化组织发布ISO 13196标准,规定该方法适用于利用手持或可移动式ED-XRF光谱仪对土壤或类似的材料中的特定元素进行

快速筛选,可为土壤质量评价提供原位定性或半定量检测结果,并为后续的详细采样提供参考;2016年美国 ASTM D8064 发布,该方法适用于采用多个单色激发光束,通过单色化激发的能量色散 X 射线荧光光谱法分析土壤和固体废物,可用于各种土壤基质测定含量在 1~5000mg/kg 范围内的 Cr、Ni、As、Cd、Hg、Pb 等元素。继西方国家诸多研究与方法公布后,XRF 在中国环境监测与治理中的研究报道也日益增加,相关国家标准和地方标准相继出台,如《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)、《农田土壤中镉、砷、铅、铬、铜、镍、锌的快速检测 能量色散型 X 射线荧光光谱法》(DB 13/T 5396—2021)、《土壤和沉积物无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》(DB 61/T 1580—2022)。《土壤重金属元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》(DB 61/T 1162—2018),在诸多方法可供选择的条件下,测试人员可以根据所需数据的质量和精度要求,选择合适的方法参照,实现利用 X 射线荧光光谱仪对土壤重金属元素的标准化检测,以便快速高效完成环境监测相关任务^[15]。

1.2 能量色散 X 射线荧光光谱的数据质量

为评估验证 ED-XRF 的可靠性,国内外学者对该技术在土壤重金属检测中的应用进行了深入研究,对于检测数据的精度要求,大量实验结果表明 ED-XRF 在检测土壤中重金属时,得到的各重金属元素检测数据精度均可达到 10^{-6} 量级^[16]。检测数据的准确度和精密度同样重要,Jang^[17]使用 pXRF 对韩国废弃矿区周边农田采集的土壤样品进行异位测定,并与使用韩国土壤标准测试法(KST)提取的元素浓度进行比较,结果显示二者的决定系数(R^2)整体较高,且具有显著相关性;Wan 等^[18]使用 pXRF 和 ICP-OES 对云南昆明市滇池东岸的农业土壤进行重金属的快速检测,元素浓度测定结果的相对标准偏差(RSD)和相对百分比差(RPD)均在 20% 以内。由于 ED-XRF 的田间原位检测和实验室异位检测存在一定差异,韩平等^[19]利用 pXRF 对土壤中的主要重金属污染物 Cu、Zn、Pb、Cr 和 As 分别进行实验室测试和田间的原位检测,验证了 pXRF 对土壤中重金属元素进行快速检测时有较好的准确度和精密度。以上研究均表明,ED-XRF 在应对环境监测和大规模的土壤污染筛查等数据量较大的任务时,是一种得力的检测手段。

1.3 能量色散 X 射线荧光光谱的环境工作应用

将 ED-XRF 数据与其他技术如地理信息系统

(GIS)等方法结合,可以更加全面地反映土壤受重金属污染区域的范围和程度,监测土壤的重金属浓度及其时空分布。如在绘制重金属元素浓度地图时^[20-21],先使用 pXRF 进行土壤中重金属的检测,并将各个采样点的重金属数据用简单的方差分析统计方法处理^[22],进而在微机上与 GPS 坐标相关联从而制作图表或使用 GIS 技术将数据直观地体现在遥感图像上,可以帮助研究人员快速地将重金属元素分布在图表上直观地显示出来,并根据样本的空间分布来划分土壤污染的程度。焦思^[23]利用 pXRF 测定并评价了江苏南京市 5 个不同功能区表层土壤的重金属污染状况,并借助地统计学原理分析其空间异质性,为南京市土壤重金属污染预防及防治提供数据支撑。上述方法的应用均为污染区域后续的土壤中重金属元素监测与治理提供资料基础与指导。同时,将 ED-XRF 应用于污染区域的划定与大批样品的筛查可以显著提高工作效率,有学者采用 ICP-OES 与 pXRF 结合的方法对重金属污染修复区域进行划定^[24],他们首先用 ICP-OES 测得数据来描绘大致的重金属污染区域,再使用原位 pXRF 法增加重金属浓度模糊区域的测定样品密度,调查结果表明该方法大大降低了采样成本,并可有效地减少土壤重金属修复区域划定的不确定性。在项目开展及多学科交叉的工作进程中,ED-XRF 作为一种高效快速获取土壤中重金属元素浓度指标的仪器,有着不可替代的重要作用。

2 能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤重金属的影响因素

XRF 应用于测定实际土壤样品时,常因土壤组分差异大且复杂多变而产生严重的基体效应^[25],土壤理化性质、仪器自身影响和检测条件的差异等也会干扰 ED-XRF 对土壤中重金属元素的测定,导致目标元素的检测精准度较低^[26]。以下从土壤样品性质、样品制备条件、仪器检测条件等方面对 ED-XRF 测定的影响因素予以探讨。

2.1 土壤样品性质的影响

与岩石和合金等材料相比,土壤具有更加复杂的组分,因此其本身的一系列理化性质如有机质含量或元素含量等均可能对测定过程产生不同程度的影响,即基体效应。

2.1.1 土壤有机质的影响

土壤有机质是指以各种形态存在于土壤中的所

有含碳的有机物质^[27],在元素组成上通常属于土壤轻组分,其元素组成大多为C、H、O、N,所以在进行XRF检测时,它们对于X射线来说是相对透明的^[28],在测定过程中可能对X射线造成各类散射如康普顿散射等,从而减少荧光计数,存在着降低检测精度等影响。为评估对比pXRF在分别测定矿质土壤和有机质含量较高的泥炭土中元素的可靠性,Shand等^[29]对标准参考泥炭土、标准矿质土壤样品以及来自苏格兰的183份有机质含量跨度很大的表土样品进行pXRF和实验室方法检测比较,发现pXRF能给出矿质土壤元素相对准确的定量数据,而对泥炭土和有机质较高的表土样品中元素的测定则误差较大,尤其是会高估4~5倍Fe和Mn元素的浓度。因此,为探究有机质对ED-XRF检测的影响,有学者分别通过氧化去除^[30]和实际测量^[31]土壤中的有机质,结合ED-XRF的检测结果显示有机质对于ED-XRF的测量值影响较小,且该影响可通过方程常数进行校准,以减弱有机质对ED-XRF测量数据的影响,但由于在这些实验中样品的有机质含量跨度不大,所以并不具备一般代表性。为进一步探明ED-XRF对土壤有机质含量分数的响应关系,在控制不同的温度下煅烧去除不同含量的有机质后进行测定,结果发现轻元素(Si、Al)的氧化物较重元素(Fe、Mn、Ti)的氧化物受有机质去除的影响更大,且呈现出明显上升的趋势,具体表现为在巴西红藻土中有机质含量每下降1%,ED-XRF测得SiO₂浓度就会增加1.37%^[32];而Ravansari等^[33]在去除标准土样中有机质后,外源添加不同浓度的纤维素、蔗糖、活性炭三种有机质,发现随有机质分数的增加,ED-XRF的响应值与理论稀释值不相匹配,即随着有机质分数的增加ED-XRF的检测误差会增大,在研究中还发现,ED-XRF对有机质的响应存在一定的元素依赖性,这与Sut-Lohmann等^[34]获得的结果一致,表现为在校正过程中不同元素适用不同的有机质校正因子^[34]。除了上述的纤维素、蔗糖和活性炭三种有机质,土壤中存在的更主要的有机质类型为腐植酸,于是傅赵聪等^[35]对采自甘肃白银市的灰钙土进行腐植酸和泥炭两种有机质添加培养,并进行Cd元素的ED-XRF测量,结果显示ED-XRF法测定结果与有机质含量呈显著的负相关,同时指出腐植酸比泥炭对ED-XRF的测定影响更大,这可能是不同类型有机质对土壤中Cd的赋存形态产生的影响存在差异,即土壤中弱酸提取态、可还原态以及可氧化态Cd的比例不同也会一定程度地影响ED-XRF的

测定。综合前人关于土壤中有机质对ED-XRF测定影响的研究结果,可以确定土壤中有机质的存在对ED-XRF测定的影响主要表现为随着有机质含量增大,检测误差会增大,同时可能使待测元素的赋存形态发生变化从而影响ED-XRF检测,并对土壤中元素含量存在一定稀释效应,但这些影响在特定的土壤中可通过相应的校正方程进行减弱甚至消除。

2.1.2 土壤样品中各元素的相互影响

除有机质对ED-XRF测定的影响,农田土壤样品中通常存在大量的Si、Fe、Ca、Al等元素,也将对待测目标元素的测定造成一定的吸收增强效应,表现为大量元素会吸收待测目标元素的荧光射线,或其二次荧光被待测元素吸收,从而造成待测元素荧光计数的削弱或增强^[36],且待测目标元素自身的浓度变化也会与其他元素产生不同的交互作用从而影响测定。例如,在测定Cr和Mn元素时,Fe、Ti等元素的存在会发生相应的干扰和吸收增强效应^[37-38],但该影响可以通过吸收增强校正和谱线干扰重叠校正,校正后结果较未校正有很大优化。土壤中目标金属元素浓度也是影响ED-XRF测定的潜在因素^[39],当土壤样品中的目标金属元素如Cr和Co浓度较低时,ED-XRF与实验室分析结果之间的差异较大,所有样品的ED-XRF测量数据均高估数倍,这可能是其他大量元素释放的二次荧光再次激发目标元素所致。因此,有学者提出了一种基于主元素的ED-XRF基体校正方法,该方法选择与待测元素相关性最高且受其他元素影响最小的主要元素作为校正指标,运用多元线性回归分析得到校正值,可以有效地改善ED-XRF的分析结果,且与简单的线性回归校正方法相比具有更大的 R^2 值^[40]。在中国的东南部地区,土壤中存在着广泛的脱硅富铁铝化过程^[41],这也导致这部分地区的土壤样品中Fe、Al元素含量较高,为探究Fe对ED-XRF测定土壤Cr及As的影响,唐晓勇等^[42-43]使用硅藻土作为基质,外源添加Fe、Cr、As培养后进行ED-XRF检测,结果表明Fe会显著增强Cr和As计数率,且ED-XRF的检测存在一定元素依赖性,即在Fe相同含量下,Fe对不同含量As的增强效应相同,而对不同含量Cr的增强效应与样品中Cr含量呈线性变化。

2.1.3 土壤类型的影响

土壤的类型复杂且多样,根据土壤发生学分类,仅在中国范围内就拥有12种土纲、60个土类,不同类型土壤间土壤组分的差异较大会导致复杂的基体效应,因此ED-XRF在测定时其表现效果也会有所

差异。对于不同类型土壤的 ED-XRF 检测,中国学者已开展了广泛的研究。彭洪柳等^[30]使用 pXRF 检测砖红壤、红砂土、黑土三类土壤,发现供试的三种不同类型土壤在进行测定时无明显差异;而傅赵聪等^[35]对灰钙土、红壤及潯育型水稻土中 Cd 进行 pXRF 测定,发现红壤和水稻土在全量 Cd 浓度小于 0.6mg/kg 时相对误差较大,而灰钙土则在 0.2~4mg/kg 范围内均表现出较高的准确度。说明不同类型土壤之间的检测结果确实存在差异,但差异大小和造成差异的内在机理仍需探讨。

为了解 ED-XRF 在更多类型土壤中的适用性,以及这些类型土壤之间检测的关系,杨桂兰等^[44]和陆安祥等^[45]分别利用 pXRF 对砖红壤、黄红壤、黄棕壤、水稻土、潮土、黑土等 6 种典型土壤和褐土、黑土、水稻土、红壤和棕钙土等 5 种典型土壤中的重金属元素进行检测,以酸消解实验室分析测定结果作为参考,结果显示这些土壤的元素检测精密度均在 0.14%~11.4%,且除砖红壤和红壤的检测准确度较低外,其余土壤的检测准确度均可以满足快速检测的要求,通过推断可能是砖红壤和红壤中 Fe 元素含量较高,干扰了 ED-XRF 的测试元素峰强,并提出可以通过外部添加法建立标准曲线从而降低基质中大量元素的影响。

因此,为评估特定的土壤类型,如在碳酸盐岩母质上发育而来的土壤,通常这类土壤中碳酸盐含量较高,与常规的农田土壤基质有所区别,徐少强等^[46]根据简单线性回归方程构建了 pXRF 中内置的碳酸盐岩风化壳土壤测定模式,与传统检测模式相比,改进的土壤检测模式显著提高了 ED-XRF 对此类土壤的检测准确度和精密度,这表明针对特定类型土壤构建相应的检测模式是可行的。当前 XRF 仪器出厂配备针对于土壤的检测校准模式,都是基于默认土壤为二氧化硅和硅铝四面体基质制作的校准模型,而土壤基体较为复杂,不同土壤类型之间基质差异大,基体效应复杂,如砖红壤中铁、铝含量较高,石灰土、钙质土中钙含量较高,而黑土中有机质含量高。土壤类型的多样化导致 XRF 在测定过程中可能出现由不同基体效应主导的误差和精度差异,因此针对基体差别较大的土壤,开发适用其特定的校准模式具有一定必要性。

其他土壤性质也可能对 ED-XRF 测定结果产生一定影响,有学者在研究中发现,当 pH 大于 5.0 时或土壤质地为砂土时,ED-XRF 现场检测 As 的数据与实验室检测结果的相关性较弱^[47],这可能是由

于土壤中 pH 发生变化时,土壤中 As 的活性也会随之变化,与前文所述有机质对重金属赋存形态产生影响一样,pH 对 As 的存在形态产生影响后同样可能影响 ED-XRF 对 As 的测定。除了土壤质地和 pH,李燕等^[48]在利用 ED-XRF 进行原位速测时发现 0~20cm 表层土壤测定结果的精密度和准确度较高,但对于 20~40 cm 中层土壤则测定结果的相对偏差较大,且与 ICP-MS 法测定结果的线性关系较弱,这表明土壤样品的空间异质性也会对 ED-XRF 检测产生一定影响,但归结根本是因为土壤剖面上自身的理化性质发生变化从而产生差异。

2.2 土壤样品制备条件和仪器状态的影响

除土壤理化性质会对 ED-XRF 检测结果产生影响外,样品制备条件和检测仪器的调试等均会影响其准确度与精密度,主要包括样品的粒径、含水率、紧实度、检测时间等^[49-50]。

2.2.1 土壤样品粒径的影响

土壤样品的粒径对 ED-XRF 的影响是由于重金属元素在不同尺寸粒径土壤上的分布特征不同及样品间紧密度的差异。Peralta 等^[51]使用 pXRF 对土壤中 Cu 进行测定后指出,粒径是一个重要的影响因素,样品粒径对 ED-XRF 检测造成影响主要是因为样品的异质性及颗粒的表面效应,故而具有小粒径的均匀化样品可以更好地代表微小可见区域内的平均样品成分。同时,ED-XRF 检测的精密度会随着样品粒径减小而显著升高。钱原铭^[52]利用 pXRF 对土壤重金属元素进行测定,测定结果的相对标准偏差随土壤粒径从 2mm 到 200 目的减小而呈现显著降低的趋势,各元素测定的整体平均相对标准偏差由 23.3% 降低到 9.65%。因此,有学者选用了三款不同型号的 XRF 仪器对不同粒径的土壤样品进行测定,通过主成分分析和层次聚类分析,试图确定适合 ED-XRF 检测的最佳土壤粒径,分析指出粒径对检测的影响主要取决于各仪器的灵敏度以及待测目标元素的种类,如对于 K、Ca、Ti 和 Mn,不同粒径的测定结果没有显著差异,而对于 Al、Fe、Cu 和 Zn,定量分析结果随着样品粒径的减小而得到显著改善^[53],对于 ED-XRF 检测土壤样品,根据目标元素选取合适的粒径可以有效地提高检测效率与精度。

2.2.2 土壤样品中水分的影响

土壤中的水分作为吸收层又作为散射层,会限制 X 射线的有效穿透深度,并造成大量的背景值。有学者探讨了岩石、土壤及沉积物中水分对 ED-XRF 的影响,指出水分会吸收来自元素的特征

X射线,也会导致来自激发源的初级辐射散射,致使特征X射线强度降低^[54],荧光光谱中散射X射线强度增加,对ED-XRF定量分析造成一定困难。为探究土壤含水量对ED-XRF测定的影响,朱梦杰等^[55]对鲜样及其制备的干样分别测定多次,比较了土壤在鲜样和干样状态下测定的精密度,发现鲜样的各元素精密度(RSD)为1.5%~5.7%,干样为1.2%~6.6%,但总体而言土壤干样的ED-XRF测试精密度优于鲜样;冉景等^[56]在测量中发现,土壤中的水分对XRF测定结果具有“稀释作用”,土壤含水率在<15%和>25%时平均相对误差分别为-17%和-31%。为定量土壤含水率对ED-XRF的影响,学者在实验中证明发现土壤中含水率每增加1%,测得元素含量下降了0.48%~0.94%,元素特征峰强减少0.15%~0.51%^[57];陆安祥等^[45]在实验中控制土壤含水量从5%提高到25%,与无水样品相比,ED-XRF的检测相对峰强从86%降低到69%。与土壤中水分的影响机理相似,在寒冻地区土壤中的冰也会对ED-XRF测量造成影响,对采集的冰川冻土样品进行ED-XRF测量时发现,由于水分和冰的干扰,与烘干样品相比,原位、复冻和融化含水样品的ED-XRF测量值均会被显著低估^[58]。通常,为保证ED-XRF检测的可靠性与便捷性,对土样进行前处理时,一般会选取风干土样进行制备,且将待测土壤样品的粒径研磨至小于100目为佳。

2.2.3 制样方法的影响

样品的紧实度与厚度同样会影响XRF检测的效果。目前ED-XRF粉末样品制备方法通常分为松散粉末法和粉末压片法^[59],松散粉末法适用于没有压片机的野外环境,方法简便;而粉末压片法在压片时压力增大使其既容易混合均匀,又能在表面有效地减少X射线的散射,从而有效地降低基体效应。有学者在研究样品的压实度与XRF检测精度之间关系时发现,ED-XRF光谱仪检测结果的RSD值随着压片从0~0.4MPa的增大而呈现显著降低的趋势,如Pb、Zn、Cu、Cr含量测定的整体平均RSD值由31.3%降低至10.8%^[52]。针对某些特殊土壤样品,也可选择熔融法制作试样,以减弱粒径和矿物等造成的基体效应。通过添加助熔剂稀释样品也可以减小样品中元素的吸收增强效应,如在使用混合熔剂将有机碳含量较高的土壤样品熔融制样后采用XRF测定^[60],该方法的精密度、准确度较直接压片法有大幅度提高。同时,土壤样品的厚度也会影响仪器对二次荧光的检测,增加到一定厚度时荧光强度才会

达到饱和,为保障对重金属元素的分析准确性,测定时土壤样品的厚度应>6mm^[61],或者对于pXRF直径为25mm的样品杯,称样量不少于2g,有机质含量较高的土壤应适当增大称样量^[29]。对于pXRF来说,可根据实际情况选择现场原位测量或采样后异位测量,两种测量方式在技术上存在一定不同,检测结果也存在着相应差异。Hu等^[62]的实验结果显示,使用pXRF从原位分析到异位分析,pXRF数据与常规分析数据的相关回归参数显著提高,这说明通过样品制备可以实现异位pXRF数据质量显著提高。

2.2.4 仪器调试的影响

在测定过程中,检测方式和仪器自身调试的选择也同样重要。XRF的计数时间与辐射强度直接相关,在仪器分析过程中,可能会对样品成分的演算造成影响。为验证计数时间对分析过程的影响并确定最佳的计数时间,学者使用ED-XRF测定MoO₃并收集在100s、200s、300s、400s采集时间的X射线光谱图,发现在不同的计数时间下元素的特征峰强逐渐加强并加宽,但并不对化学分析造成影响,且计数时间为100s与400s的误差只相差0.3%,并指出100s足以应用于样品的化学分析^[63]。这表明计数时间并不会改变辐射强度与浓度之间的关系,但增加计数时间可以降低每个目标元素浓度所伴随的计数误差^[64],从而提高数据的重复性。在检测时间的选择上,研究人员在pXRF的实际检测中经过对比,得出在保证检测精度的前提下,将现场检测时间设定在60s及以上效果较好^[65]。在仪器设计中,不同的初级X射线的入射角度及探测器接受二次荧光的角度同样重要,当改变“源-样”距、“探-样”距时,X射线的激发面积与探测器的接收面积将会改变,如随着“源-样”距的增加,X射线激发样品的面积将变大,作用到单位面积样品的入射光子数减少,从而减少单位面积上样品荧光光子的产生,使探测器的计数率减少。蒙特卡罗(Monte Carlo, MC)方法可应用于体现随机因素对装备运用过程的影响和作用,而蒙特卡罗模拟(MCNP)程序为基于MC方法开发的分析中子和光子运输的程序,也被广泛应用于X射线荧光分析和模拟。在运用MCNP程序对ED-XRF进行建模模拟后,得到的Cr、Ni、Cu的最佳探测仪器调试结果是“源-样”距和“探-样”距均为0.8cm,入射角度和出射角度取值范围分别为45°~55°和65°~75°^[66]。

除了优化合适的检测时间及仪器检测角度,还可通过添加合适的滤光片滤除可能的干扰元素,以

此达到提高 XRF 精准度的效果。如检测重金属元素时,对元素 Cr 选择 Ti 滤光片,元素 Cd 选择 Mo 滤光片,元素 Ni、Cu、Zn、As、Hg、Pb 选择 Ag 滤光片^[67],检测结果表明对谱线的降噪效果明显,并提高了数据的信噪比和灵敏度,可为 ED-XRF 定量分析提供良好基础。

3 能量色散 X 射线荧光光谱学方法技术进展

3.1 光谱预处理与谱解析

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相关的定量模型后,对未知样品中元素的组成及含量进行预测的技术^[68]。光谱预处理是建立优质定量模型的基础,在 ED-XRF 光谱分析中,光谱数据主要由元素特征峰、高频噪声、低频背景所构成,通常需要将获取的光谱数据进行光谱预处理和谱解析,消除谱线中存在的噪声、本底值及重叠峰等问题,从而更加准确地获取目标元素特征峰的净峰强度和面积。

ED-XRF 在光谱数据采集时,仪器本身、环境中以及带电粒子转换时产生的噪声信号通常会干扰 ED-XRF 光谱中元素特征峰的识别,影响元素特征峰净峰面积的计算。为减轻噪声对光谱的影响,较常使用的 X 射线荧光光谱平滑方法有滤波器法、多项式最小二乘拟合法、傅里叶变换法、小波变换法等^[68]。而 XRF 光谱中的背景值则主要是由两方面造成,一是由样品基体引起的 X 射线康普顿散射和瑞利散射,另一方面则是由于特征 X 射线荧光与探测器之间的相互作用。XRF 定量分析中,如何有效且准确地扣除背景本底,对获得谱峰和谱峰面积的净强度是十分必要的^[69]。经过多年的发展及研究,光谱图背景的扣除主要可以分为在测定时添加特定滤波器抑制或扣除、在光谱分析时估计背景以及直接从原始谱图中估计扣除背景这三种方法^[70]。其中后两种采取算法估计背景值的方法的适用性更强,但扣除效果与算法的精度相关性高,应用于背景扣除的算法主要有迭代法、小波变换法、傅里叶变换法、SNIP 算法、蒙特卡洛模拟算法等。具体各光谱预处理方法其特点及效果见表 1。

在 XRF 的光谱中,当待测元素谱峰的峰位过于接近时,相邻的谱峰峰位之间的能量差会小于分析仪的最低分辨率,这时光谱的谱峰之间就会出现明显的重叠现象,例如 As 和 Pb 等几对元素的重叠谱

峰通常需要额外的测量来区分^[14],对 XRF 定量分析存在一定干扰。当前,关于光谱噪声平滑及背景扣除的研究较多,而针对重叠峰问题的研究较少,重叠峰问题的解析大多结合高斯混合模型^[14,74,83],对重叠的谱峰建立数学模型,再结合各类算法对其进行求解得到各子峰的参数后进行定量分析。有学者^[57]基于高斯混合模型-混沌粒子群算法对重叠峰问题展开解析,发现该方法可以有效地避免曲线拟合带来的数据增舍,并将该方法应用在 Ni、Cu、Zn 和 As、Pb、Hg 等元素的重叠峰解析中,对比未经过该方法解析的结果,解析后相对误差普遍降低 20%~50%,为建立各元素定量分析模型提供了良好基础。刘峥莹^[83]对土壤中 As、Pb 进行 XRF 定量分析时,采用 S-G 卷积平滑去噪法结合线性本底扣除法对光谱进行预处理,此法操作简便且能有效地降低光谱的噪声和背景值,并使用最大期望算法(EM)对处理后得到的净光谱初步解析,对其中的重叠峰问题采用了基于麻雀搜索算法的高斯混合模型的参数优化,最终得到较为准确的重叠峰解析结果。

3.2 X 射线荧光光谱定量分析模型

XRF 谱解析有效地去除了干扰信息,有利于定量模型的建立,针对土壤中重金属,需要建立适用于测定不同类型、不同成土母质和发育过程土壤的精确可靠的检测模型,并根据测定的结果不断进行检测模型的优化。常见的模型建立方法有多元线性回归(MLR)、偏最小二乘回归(PLS)、神经网络算法(NN)、支持向量机(SVM)、随机森林(RF)、深度置信网络(DBN)等^[26]。X 射线荧光光谱建模方法的比较列于表 2。可以得出,偏最小二乘法因其样本需要量相对较少、简便稳定等特点,较为广泛地应用于 XRF 光谱法测定土壤重金属元素的定量分析,但此方法建立的模型属于线性回归模型,当样本中重金属含量较低时,模型的预测稳定性会降低。这时可以采用人工神经网络(ANN)、卷积神经网络(CNN)等非线性模型的分析方法,这些方法具有很强的非线性处理能力、抗干扰能力、高并行性、自主学习能力和泛化能力,可以大大提高重金属较低含量样本的模型预测精度。同时,根据不同算法的适用范围和针对性的不同,例如神经网络有助于生成最佳模型,而遗传算法适于选择正确参数,在利用 XRF 光谱定量分析土壤重金属时可以采用神经网络与遗传算法相结合的方式大幅度提高模型的实用性^[74]。杨惠^[87]在处理含水量影响下 ED-XRF 光谱数据时,针对卷积神经网络模型在预测中迭代次

表 1 光谱预处理方法对比

Table 1 Comparison of spectral preprocessing methods.

光谱 预处理 方法	使用算法	特点与效果	参考文献
噪声扣除	切比雪夫滤波器	切比雪夫滤波器使用和编程快速简单,使用谱窗宽度作为唯一的参数来控制噪声数据的平滑度,可作为 LSP 等方法的替代	López-Camacho 等 ^[71]
	最佳波束形成-傅里叶变换	将 X 射线光谱视为角度序列,对谱线进行相应的逆傅里叶变换得到自相关函数,并构建自相关矩阵,根据矩阵重新估计空间谱,重新估计得到的谱图较原始谱图更加平滑	Wu 等 ^[72]
	小波变换-S-G 滤波器	该方法能有效地剔除含噪光谱信号中的噪声信息,同时提高了光谱的平滑度	杨帆等 ^[73]
	小波变换阈值法	与傅里叶变换法和移动平均法进行对比,其标准曲线的效果更好,且提高了模型的稳定性与准确度	李芳 ^[74]
	双树复小波变换	通过双树结构消除丢失的数据,计算阈值并使用阈值函数对噪声信号进行滤波处理,然后对滤波处理后的小波系数进行逆变换重构信号。较离散小波变换去噪信噪比更高,均方根误差更小	黄素真等 ^[75]
	微分非线性消除平滑	能显著提高能量分辨率和噪声分辨性能,并与原始值相比测试误差减低近 50%	Lu 等 ^[76]
背景扣除	傅里叶变换法	经本底扣除后,XRF 野外测定含量与实验室分析结果的平均误差仅为-11.0%,相较线性本底扣除法降低 14.9%	王卓等 ^[77]
	复小波变换	复小波变换方法比实小波变换方法能更有效地进行背景推断,从而大大提高了谱图测量的有效性和精度	Hu 等 ^[78]
	双树复小波变换	该方法具有平滑、无振荡、能有效地保持信号不变等优点,仿真和实验结果均表明该方法能有效地去除 XRF 光谱中的本底	Zhao 等 ^[79]
	非线性迭代削峰法 (SNIP)	算法简单,且具有自适应于峰值区域宽度的裁剪窗口,较以往的算法能更准确地去除背景	Morhác ^[80]
	蒙特卡罗模拟 (MCNP)	根据检测几何结构和实际测量条件,建立蒙特卡罗仿真计算系统模拟计算得到能量沉积谱和模拟谱,通过消除能量沉积谱中特征峰得到连续背景谱,视为真实背景值,在实际检测中效果较好	Jia 等 ^[81]
	生成对抗网络模型 (GNN)	与原始光谱进行线性拟合对比显示,样品光谱信号的基线得到较好地校正	王欣然 ^[82]

表 2 X 射线荧光光谱建模方法比较

Table 2 Comparison of modeling methods for X-ray fluorescence spectroscopy.

目标元素	定量分析模型	模型应用效果	参考文献
Pb、Zn、Cu、Cr	PLS	用 PLS 建立模型可以较好地预测不同类型土壤中 Pb、Zn、Cu、Cr 含量	钱原铭 ^[52]
As、Pb	DBN-RF	降低了光谱数据中的冗余,既保留 DBN 强大的特征提取能力,又提高了模型的预测能力,较常用模型 R^2 值至少提高 0.0557	刘峥莹 ^[83]
Pb	CARS-PLS	预测决定系数 R^2 达到 0.9955,具有较好的预测能力	江晓宇等 ^[84]
Cd、Hg	PLSR	模型较为稳健,具有良好的预测能力	王清亚 ^[57]
Cr、Cu、Zn、As、Pb	PSO、SVM	模型训练集和测试集的决定系数 R^2 分别在 0.99 和 0.90 以上,预测准确度显著提高	程惠珠等 ^[85]
Cr、Cu、Zn、As、Pb	SVM LM-BP-ANN MLR	三种模型分析的决定系数 R^2 均高于 0.95,模型的拟合度高,准确度好,可以对土壤样品中 5 种重金属含量实现较好的预测	李芳 ^[74]
Pb	PLS	与传统的一元线性回归和多元线性回归分析相比,PLS 回归分析能明显提高模型预测的准确度	黄启厅等 ^[86]
Cr、Zn、As、Pb、Cd	CNN	预测模型的决定系数 R^2 达到 0.9583,效果优于其他预测模型,预测效果良好	杨慧 ^[87]
稀土元素	PLSR、OLSR	偏最小二乘回归相比最小二乘回归的预测精度要好	Kirsanov 等 ^[88]

数多、学习时间长、数据集较少等缺点,提出一种 CNN 结合极限学习机(ELM)的混合预测模型,该预测模型充分发挥 CNN 自动提取特征和 ELM 算法学习时间短、泛化能力强等特点,结合了 CNN 和 ELM 数多、学习时间长、数据集较少等缺点,提出一种

— 666 —

CNN 结合极限学习机(ELM)的混合预测模型,该预测模型充分发挥 CNN 自动提取特征和 ELM 算法学习时间短、泛化能力强等特点,结合了 CNN 和 ELM 二者优点的同时避免了 ELM 结果不稳定、表示非线性能力差等缺点,较其他预测模型训练速度更快、预

测精度更高,这表明多种算法相结合的方式正在成为新的主流。

4 能量色散 X 射线荧光光谱应用于预测评估土壤理化性质与重金属有效性

实际生产应用中,土壤中重金属元素的危害往往不仅与土壤中重金属元素的全量相关,也与其有效性有关,如在多数高地背景区域,其土壤中重金属元素全量相对较高而生物有效性较低^[89],也可以实现农业的安全生产利用。因此,除测定土壤中重金属含量外,国内外学者还将 ED-XRF 应用于广泛的土壤科学研究中,试图利用 ED-XRF 在检测中得到的光谱数据结合多元分析或机器学习模型更加全面地预测评估土壤理化性质,在得到更加全面的土壤性质后结合土壤重金属含量,系统地评估土壤污染状况和健康风险。

4.1 能量色散 X 射线荧光光谱应用于预测土壤有机质含量

如前文提及,ED-XRF 在测定土壤样品过程中,样品中的有机物质作为轻元素组分,会产生康普顿散射,这些元素的峰值并不会出现在光谱中,但会包含在散射峰值中,通常情况下这部分峰值视为元素定量的干扰值,但通过多元分析评估等方法提取光谱中隐含的有机质信息^[90],可以尝试预测评估土壤中的有机质和有机碳含量。Morona 等^[91]在测得光谱数据并利用散射峰区域光谱数据建立土壤有机碳和有机质的 PLSR 预测模型后,与实验室分析方法测得有机碳含量对比发现平均相对偏差仅为 13%,且该模型在预测土壤有机质方面的效果优于土壤有机碳,这主要是因为光谱的散射峰中不仅仅只有碳元素,还有其他轻元素,且土壤有机碳和有机质的比值在不同土壤中是不相同的。同时,土壤中的有机碳在通常情况下倾向于与土壤中大多数金属元素形成络合物,因此也可以尝试利用 pXRF 测得的金属元素含量数据去预测量化土壤中的有机质含量。John 等^[92]结合 pXRF 测定的元素含量数据,根据模型数据集分别是全因子元素含量数据集、重要性较高元素含量数据集及与有机质含量具显著正相关的元素含量数据集建立了三种土壤有机碳的 Cubist 预测模型,结果表明,使用了全因子元素数据开发的 Cubist 模型,预测平均绝对误差和均方根误差分别为 0.51% 和 0.68%,决定系数为 0.78,在三个预测模型中最佳,且获得较好预测效果。以上研究表明,利

用 ED-XRF 可以快速有效地预测土壤中的有机质含量,同时在预测得到土壤中有有机质含量后,通过一定的回归校正方程对原始的 ED-XRF 数据进行校正,从而得到更为准确的 ED-XRF 元素测定值,为快速准确定量土壤中重金属提供新的思路。

4.2 能量色散 X 射线荧光光谱应用于预测土壤理化性质

土壤中各元素含量的不同表现着土壤中成分的变化,从而进一步反映土壤的母质、风化淋溶状态及各类特性,因此土壤的其他物理化学性质也可通过 XRF 结合多元分析或机器学习等方法进行简单的预测。根据土壤中砂粒和黏粒中微量元素组分含量的不同,在利用 pXRF 获得元素测量值后结合多元回归分析和机器学习模型如 SVM、RF 等,可以建立关于黏粒与砂粒含量的预测模型^[93-94],实验证明黏粒和砂粒的含量与一些元素(如 Fe、Al 和 Si)具有很高的相关性。在美国路易斯安那州某地区的模型中,铁的这一相关系数高达 0.94。值得一提的是由于不同地区土壤的风化程度存在一定差异,从而可能存在不同地点的质地组分和大多数元素浓度之间的相关性出现截然相反的情况,因此在利用该方法进行推广应用时应综合考察该地的风化情况等。同时,土壤重金属的有效性 with 土壤 pH 显著相关,通常情况下,土壤中 pH 越低,重金属的有效性越高,因而在评估时土壤 pH 是非常重要的考量因子。Weindorf^[95]将 pXRF 测定的元素数据与实验室方法测定的 pH 值联系起来,通过多元线性回归并结合辅助输入数据(如土壤质地、有机物含量等)构建了可以在一定精度上($R^2=0.825$)预测土壤 pH 值的模型,在此基础上,可以联合运用前文提及的有机质与土壤质地预测方法模型获取土壤中有有机质、黏粒和砂粒的含量,并结合多种机器学习方法优化模型的建立^[96],从而更加方便快捷地获取 pH 预测值。

有效态重金属大多被土壤胶体所吸附或存在于土壤溶液中,其含量决定着重金属的生物有效性,实验室对其测定往往通过 EDTA 或乙酸铵溶液浸提,步骤繁琐且存在二次污染。目前,ED-XRF 直接针对土壤重金属有效态的测定和预测仍未有研究,但是已有学者利用 pXRF 光谱数据结合多元回归分析和机器学习模型对土壤中交换性 Ca^{2+} 、 K^{+} ^[97]和有效态 Cu^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Fe^{3+} ^[98]进行预测,且预测结果精度均在 0.96 ~ 0.67 之间。这为利用 ED-XRF 获得重金属有效态含量提供了良好的思路,在选择合适的模型、拥有大量的样本数据集分析,并加上预测获

得的辅助数据集输入后,就可以尝试在短时间内对重金属有效态含量实现一定精度上的预测。

以上研究均表明,在利用 pXRF 进行重金属检测的同时,通过模型建立预测可以对土壤性质(如 pH、有机质、黏粒含量等)和重金属有效态含量进行全面的初步了解,为综合考量土壤污染程度提供参考依据。

5 结语与展望

在土壤重金属检测领域,ED-XRF 发挥着越来越大的作用,但受仪器的限制,ED-XRF 用于测量某些痕量重金属元素的检出限和精确度不尽人意,目前针对 ED-XRF 的研究,制样方法已经相对成熟,因此在未来对仪器性能的提升、基体效应校正、光谱解析、模型优化等方面的研究工作还需进一步深入。

(1) 仪器性能的提升主要表现在,探测器的灵敏度与分辨率的提高以及光学晶体对 X 射线荧光的单色化和聚焦性能的加强,仪器研发人员在未来对 SDD 探测器和光学晶体方面的改进或升级势必也会给 ED-XRF 的可靠性和普适性带来更大的飞跃。

(2) 检测模式有待进一步优化,尤其是针对基体

效应大不相同的各类土壤应开发适用于其特定的校准模式,在检测过程中只要稍加了解土壤样品的背景并选择合适的检测模式便能大幅提高检测效率。同时,针对 ED-XRF 检测土壤样品时基体效应的影响及其机理和影响程度仍需研究人员进行深入的实验探究。

(3) 光谱预处理方法与定量模型根据算法的不同各有优劣,在进行光谱预处理和定量分析模型建立时,可以采取多种算法相结合的方式取长补短,以提高光谱数据和定量分析模型的质量,此外还需增加建模的样品量,并探寻不同类型土壤的最佳光谱预处理方法、谱解析方法及定量分析模型建立方法,加强模型的适用性和针对性,以提高定量分析模型预测的精准度。

(4) ED-XRF 结合多种不同的预测模型可以快速有效、初步地获得土壤的理化性质,为评估重金属污染程度和效应提供更加完善的信息,多元线性回归模型在方法上的不断完善也为预测结果提供更加准确的信息,在适当的建模样品量结合不断改进的技术方法后,相信可以实现各重金属有效态含量的预测。

Application of Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy in Analysis of Heavy Metals in Soil: A Review

JIANG Aosong, WU Longhua*, LI Zhu

(Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The effects of various matrix effects in soil samples can be attenuated or eliminated by a specific calibration mode.
- (2) The combination of multiple algorithms and models can improve the practicality and accuracy of XRF quantitative analysis models.
- (3) X-ray fluorescence spectroscopy combined with multiple prediction models can be used preliminarily to obtain comprehensive soil properties, which can be applied to the determination of available element content in soil samples.

ABSTRACT: With the process of urbanization and industrialization, heavy metals enter the ecological environment through various pathways and accumulate in large quantities in the soil, causing potential risks to soil environmental health. In recent years, with the development of energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (ED-XRF), the detection limit of the instrument has been significantly reduced, and it can be effectively applied to the detection of various heavy metals in soil, and is gradually becoming an effective tool for determining the concentration of heavy metals in the soil environment. However, the complexity of the soil matrix and the limitations of the instrument itself will lead to problems such as low accuracy and precision in the determination of target heavy metals by ED-XRF, such as the type and particle size of soil samples and the noise in the instrument and the environment; there are also certain difficulties in the establishment of quantitative analysis model methods, which are still not well applied to laboratories and other environments with high data quality requirements. In this paper, we summarize the application and research progress of XRF in the field of soil heavy metal detection, explore and analyze the influence of different soil sample states and detection conditions on the detection accuracy of ED-XRF instruments, sort out the main pretreatment methods of ED-XRF spectroscopy and the establishment process of quantitative analysis models, and introduce and analyze the application potential of ED-XRF in evaluating the effectiveness of soil heavy metals. At present, the soil sample preparation procedures applied to ED-XRF detection have been relatively mature, and the opinions of scholars on how to reduce the impact of soil matrix effects on the operation methods are relatively unanimous, that is, to use dry samples, low particle size or pressed soil samples as much as possible, and there is still some room for optimization in the processing and analysis of detection data. Therefore, the current mainstream focus is on combining the advantages of different algorithms for the preprocessing analysis of ED-XRF spectroscopy and the establishment of quantitative analysis models to improve the accuracy of ED-XRF detection. At the same time, ED-XRF detection studies on different types of soils only highlighted the differences in the phenomenon, and did not clearly explore the underlying mechanisms. In the future, it is important to continue to explore the causes and magnitude of different matrix effects in various types of soils, and to optimize and improve the quantitative analysis model of ED-XRF spectroscopy; the prediction of the effectiveness of heavy metals in soil through multiple regression analysis is also a field that scholars should focus on.

KEY WORDS: X-ray fluorescence spectroscopy; heavy metals; influencing factors; spectral elucidation; quantitative models; effectiveness

参考文献

- [1] 杨正标, 何青青, 王珂, 等. 便携式 XRF 在污染地块土壤金属元素调查中的应用[J]. 环境监控与预警, 2023, 15(1): 23–26, 51.
Yang Z B, He Q Q, Wang K, et al. Application of portable XRF in investigation of metal elements in contaminated soil[J]. Environmental Monitoring and Early Warning, 2023, 15(1): 23–26, 51.
- [2] 姚真真, 李玲, 张志扬, 等. 我国土壤元素分析方法标准体系现状研究[J]. 农产品质量与安全, 2019(5): 69–74.
Yao Z Z, Li L, Zhang Z Y, et al. Research on the status quo of standard system of soil element analysis methods in China[J]. Quality and Safety of Agricultural Products, 2019(5): 69–74.
- [3] 李冰, 周剑雄, 詹秀春. 无机多元素现代仪器分析技术[J]. 地质学报, 2011, 85(11): 1878–1916.
Li B, Zhou J X, Zhan X C. Modern instrumental analysis techniques for inorganic multi-element[J]. Acta Geologica Sinica, 2011, 85(11): 1878–1916.
- [4] 王晨希. XRF、ICP-OES 及 FAAS 测定土壤样品中重金属元素对比研究[J]. 绿色科技, 2021, 23(6): 23–24.
Wang C X. Comparative study on the determination of heavy metal elements in soil samples by XRF, ICP-OES and FAAS[J]. Green Science and Technology, 2021, 23(6): 23–24.
- [5] Brown G, Kanaris-Sotiriou R. The determination of sulphur in soils X-ray fluorescence analysis[J]. Annales

- Agronomiques, 1967, 18(6): 653.
- [6] Brumme M, Heckel J, Irmer K. Influence of polarization of exciting X-radiation on sensitivity of energy dispersive X-ray fluorescence trace analysis at rocks and soils[J]. *Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies*, 1990, 26(7): 341–342.
- [7] Kubala-Kukuś A, Banaś D, Braziewicz J, et al. X-ray spectrometry and X-ray microtomography techniques for soil and geological samples analysis[J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 2015, 364: 85–92.
- [8] Chuparina E V, Gunicheva T N. Nondestructive X-ray fluorescence determination of some elements in plant materials[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2003, 58(9): 856–861.
- [9] 吉昂. X射线荧光光谱三十年[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(3): 383–398.
- Ji A. Thirty years of X-ray fluorescence spectroscopy[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(3): 383–398.
- [10] 赖裕臻. 基于 SDD 探测器 X 荧光仪的应用探讨[D]. 南昌: 东华理工大学, 2015.
- Lai Y R. Application of X-ray fluorescence instrument based on SDD detector[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2015.
- [11] 程大伟, 刘明博, 沈学静, 等. 双曲面弯晶 X 射线分析仪器及应用进展[J]. *冶金分析*, 2022, 42(1): 10–17.
- Cheng D W, Liu M B, Shen X J. Hyperboloid bent crystal X-ray analysis instrument and application progress[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(1): 10–17.
- [12] 张勤, 樊守忠, 潘宴山, 等. X 射线荧光光谱法测定化探样品中主、次和痕量组分[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2005, 41(8): 547–552.
- Zhang Q, Fan S Z, Pan Y S. Determination of primary, secondary and trace components in geochemical samples by X-ray fluorescence spectroscopy[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2005, 41(8): 547–552.
- [13] 何姣姣, 江荣凤, 王雁峰, 等. X 射线荧光光谱法在测定土壤及植物、矿质养分方面的应用[J]. *中国土壤与肥料*, 2020(1): 1–7.
- He J J, Jiang R F, Wang Y F. Application of X-ray fluorescence spectroscopy in the determination of mineral nutrients in soil and plants[J]. *China Soil and Fertilizer*, 2020(1): 1–7.
- [14] 张杰. 土壤重金属 XRF 光谱重叠峰解析及含量反演模型研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2021.
- Zhang J. Study on analysis of overlapping peaks of soil heavy metal XRF spectra and content inversion model[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2021.
- [15] 林照彬. 便携式 XRF 土壤重金属分析仪快速检测与国标方法比对研究[J]. *皮革制作与环保科技*, 2021, 2(10): 34–35, 37.
- Lin Z B. Comparison of portable XRF soil heavy metal analyzer with national standard method[J]. *Leather Making and Environmental Technology*, 2021, 2(10): 34–35, 37.
- [16] dos Anjos M, Lopes R, de Jesus E, et al. Quantitative analysis of metals in soil using X-ray fluorescence[J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2000, 55(7): 1189–1194.
- [17] Jang M. Application of portable X-ray fluorescence (pXRF) for heavy metal analysis of soils in crop fields near abandoned mine sites[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2010, 32(3): 207–216.
- [18] Wan M, Hu W, Qu M, et al. Application of arc emission spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry to rapid risk assessment of heavy metals in agricultural soils[J]. *Ecological Indicators*, 2019, 101: 583–594.
- [19] 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 J H, Lu A X, et al. Determination of heavy metals in soil by portable X-ray fluorescence spectrometer[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3): 826–829.
- [20] Radu T, Gallagher S, Byrne B, et al. Portable X-ray fluorescence as a rapid technique for surveying elemental distributions in soil[J]. *Spectroscopy Letters*, 2013, 46(7): 516–526.
- [21] Paulette L, Man T, Weindorf D C, et al. Rapid assessment of soil and contaminant variability via portable X-ray fluorescence spectroscopy: Copșa Mică, Romania[J]. *Geoderma*, 2015, 243–244: 130–140.
- [22] Peinado F M, Ruano S M, González M G B, 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): 76–82.
- [23] 焦思. 基于 PXRF 的土壤重金属污染空间异质性分析[D]. 南京: 南京林业大学, 2021.
- Jiao S. Spatial heterogeneity analysis of soil heavy metal pollution based on PXRF[D]. Nanjing: Nanjing Forestry University, 2021.
- [24] Qu M, Chen J, Huang B. Resampling with *in situ* field portable X-ray fluorescence spectrometry (FPXRF) to reduce the uncertainty in delineating the remediation area of soil heavy metals[J]. *Environmental Pollution*, 2021, 271: 116310.
- [25] 彭洪柳. 粤北某铅锌冶炼厂周边农田镉铅污染风险与修复技术初探[D]. 芜湖: 安徽师范大学, 2019.
- Peng H L. A preliminary study on cadmium and lead pollution risk and remediation technology in farmland around a lead-zinc smelter in Northern Guangdong[D]. Wuhu: Anhui Normal University, 2019.
- [26] 孟蕾, 韩平, 王世芳, 等. X 射线荧光光谱在土壤重金属检测中的应用进展[J]. *食品与机械*, 2017, 33(8): 210–213.
- Meng L, Han P, Wang S F, et al. Application progress of X-ray fluorescence spectroscopy in the detection of heavy metals in soil[J]. *Food & Machinery*, 2017, 33(8): 210–213.
- [27] 武天云, Schoenau J J, 李凤民, 等. 土壤有机质概念和分组技术研究进展[J]. *应用生态学报*, 2004, 15(4): 717–722.
- Wu T Y, Schoenau J J, Li F M, et al. Research progress on soil organic matter concept and grouping technology[J]. *Chinese Journal of Applied Ecology*, 2004, 15(4): 717–722.
- [28] Marguí E, Queralt I, Hidalgo M. Application of X-ray fluorescence spectrometry to determination and quantitation of metals in vegetal material[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2009, 28(3): 362–372.
- [29] Shand C A, Wendler R. Portable X-ray fluorescence analysis of mineral and organic soils and the influence of organic matter[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 143: 31–42.
- [30] 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. Application of high-precision portable X-ray fluorescence spectrometer in the rapid detection of heavy metals in polluted farmland soil[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1386–1395.
- [31] 陈曾思澈, 徐亚, 雷国元, 等. PXRF 土壤重金属检测的影响因素、模式与校正方法[J]. *中国环境科学*, 2020, 40(2): 708–715.
- Chenzeng S C, Xu Y, Lei G Y, et al. Influencing factors, modes and correction methods for soil heavy metal detection by PXRF[J]. *China Environmental Science*, 2020, 40(2): 708–715.
- [32] Costa Y T, Ribeiro B T, Curi N, et al. Organic matter removal on oxide determination in Oxisols *via* portable X-ray fluorescence[J]. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 2019, 50(6): 673–681.
- [33] Ravansari R, Lemke L D. Portable X-ray fluorescence trace metal measurement in organic rich soils: pXRF response as a function of organic matter fraction[J]. *Geoderma*, 2018, 319: 175–184.
- [34] Sut - Lohmann M, Ramezany S, Kästner F. Feasibility of pXRF to evaluate chosen heavy metals in soil highly influenced by municipal waste disposal—A monitoring study of a former sewage farm[J]. *Land Degradation & Development*, 2022, 33(3): 439–451.
- [35] 傅赵聪, 王翀, 吴春发, 等. HDXRF 法农田土壤镉测定结果准确度评价与精准校正模型构建[J]. *土壤*, 2023, 55(4): 829–837.
- Fu Z C, Wang C, Wu C F, et al. Accuracy evaluation and accurate correction model construction of cadmium determination results in farmland soil by HDXRF method[J]. *Soils*, 2023, 55(4): 829–837.
- [36] 曹发明. XRF 分析技术在土壤重金属检测中的应用研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014.
- Cao F M. Application of XRF analysis in soil heavy metal detection[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014.
- [37] 倪子月, 陈吉文, 刘明博, 等. 能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤中铬和锰的干扰校正[J]. *冶金分析*, 2016, 36(10): 10–14.
- Ni Z Y, Chen J W, Liu M B, et al. Interference correction for determination of chromium and manganese in soil by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(10): 10–14.

- 10-14.
- [38] 周云泷. X射线荧光法分析土壤中重金属含量[D]. 成都: 成都理工大学, 2015.
- Zhou Y L. Analysis of heavy metals in soil by X-ray fluorescence[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2015.
- [39] Ulmanu M, Anger I, Gamen E, et al. Rapid and low-cost determination of some heavy metals in soil using an X-ray fluorescence portable instrument[J]. Research Journal of Agricultural Science, 2011, 43(3): 235-241.
- [40] Lu J, Guo J, Wei Q, et al. A matrix effect correction method for portable X-ray fluorescence data[J]. Applied Sciences, 2022, 12(2): 568.
- [41] 章明奎. 亚热带山地垂直带土壤发生的讨论[J]. 中国农学通报, 2020, 36(23): 66-73.
- Zhang M K. Discussion on soil occurrence in the vertical zone of subtropical mountains[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2020, 36(23): 66-73.
- [42] 唐晓勇, 倪晓芳, 商照聪, 等. 土壤中铁对砷的便携式 X 射线荧光光谱仪分析基体效应研究与校正[J]. 冶金分析, 2021, 41(1): 69-74.
- Tang X Y, Ni X F, Shang Z C, et al. Study and correction of matrix effect of iron on arsenic in soil by portable X-ray fluorescence spectrometer[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(1): 69-74.
- [43] 唐晓勇, 倪晓芳, 商照聪. 土壤中铁元素对铬元素 p-XRF 测定准确度的影响与校正[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3): 467-474.
- Tang X Y, Ni X F, Shang Z C. Effect and correction of iron in soil on the accuracy of p-XRF determination of chromium[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3): 467-474.
- [44] 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 G L, Ni X F, Zhang C B. Rapid detection of heavy metals in soil based on portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. Journal of Zhejiang Agricultural Sciences, 2019, 31(11): 1903-1908.
- [45] 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 A X, Wang J H, Pan L G, et al. Determination of Cr, Cu, Zn, Pb and As in soil by portable X-ray fluorescence spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(10): 2848-2852.
- [46] 徐少强, 杨菲, 刘爽, 等. 便携式 XRF 对西南喀斯特地区碳酸盐岩风化壳土壤分析适用性评估[J]. 地球与环境, 2023, 31(2): 1-10.
- Xu S Q, Yang F, Liu S, et al. Applicability of portable XRF for carbonate weathered crust soil analysis in southwest karst region[J]. Earth and Environment, 2023, 31(2): 1-10.
- [47] 唐嫚, 曾沛艺, 杨牧青, 等. X 射线荧光光谱仪在茶园土壤总砷含量检测中的应用研究——以昌宁县为例[J]. 现代农业科技, 2022(20): 127-132, 144.
- Tang M, Zeng P Y, Yang M Q, et al. Application of X-ray fluorescence spectrometer in the detection of total arsenic content in tea plantation soil: A case study of Changning County[J]. Modern Agricultural Science and Technology, 2022(20): 127-132, 144.
- [48] 李燕, 魏雨露, 夏龙飞. 便携式 X 荧光光谱仪在场地重金属污染调查中的应用研究[C]//《环境工程》2019 年全国学术年会论文集(下册). 北京:《环境工程》编委会, 2019: 6.
- Li Y, Wei Y L, Xia L F. Application of portable X-ray fluorescence spectrometer in the investigation of heavy metal pollution in the site[C]//Proceedings of the 2019 National Academic Annual Conference of Environmental Engineering (Volume II). Beijing: Editorial Board of《Environmental Engineering》, 2019: 6.
- [49] 刘尚华, 陶光仪, 吉昂. X 射线荧光光谱分析中的粉末压片制样法[J]. 光谱实验室, 1998, 15(6): 10-16.
- Liu S H, Tao G Y, Ji A. Powder tablet preparation method in X-ray fluorescence spectroscopy[J]. Spectroscopy Laboratory, 1998, 15(6): 10-16.
- [50] 金楚涓, 闫颖, 袁昕玥, 等. 影响 XRF 法测定土壤重金属 Pb、Cd 含量准确性的因素优化[J]. 山东化工, 2023, 52(19): 134-138, 142.
- Jin C M, Yan Y, Yuan X Y, et al. Optimization of factors affecting the accuracy of XRF determination of soil heavy metal Pb and Cd content[J]. Shandong Chemical Industry, 2023, 52(19): 134-138, 142.
- [51] Peralta E, Pérez G, Ojeda G, et al. Heavy metal availability assessment using portable X-ray fluorescence and single extraction procedures on former

- vineyard polluted soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 726: 138670.
- [52] 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.
- Qian Y G. Quantitative analysis of heavy metals in soil by X-ray fluorescence spectroscopy[D]. Changchun: Jilin University, 2012.
- [53] de Freitas M G, dos Santos F R, Parreira P S, et al. Influence of soil sample grain size on energy dispersive X-ray fluorescence analysis: A comparative study case with three spectrometers[J]. *Spectroscopy Letters*, 2021, 54(7): 560–570.
- [54] Ge L, Lai W, Lin Y. Influence of and correction for moisture in rocks, soils and sediments on *in situ* XRF analysis[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2005, 34(1): 28–34.
- [55] 朱梦杰. 便携式 XRF 测定仪在土壤检测中的应用及其影响因素[J]. *中国环境监测*, 2019, 35(6): 129–137.
- Zhu M J. Application of portable XRF analyzer in soil detection and its influencing factors[J]. *China Environmental Monitoring*, 2019, 35(6): 129–137.
- [56] 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 D J, Wang C. Comparative study on the determination of heavy metals in soil by portable X-ray fluorescence spectrometry and atomic absorption/atomic fluorescence method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(11): 3113–3118.
- [57] 王清亚. 基于 XRF 的土壤重金属定量分析方法研究及应用[D]. 南昌: 东华理工大学, 2021.
- Wang Q Y. Research and application of quantitative analysis method of soil heavy metals based on XRF[D]. Nanchang: East China University of Technology, 2021.
- [58] Weindorf D C, Bakr N, Zhu Y, et al. Influence of ice on soil elemental characterization *via* portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Pedosphere*, 2014, 24(1): 1–12.
- [59] 赵合琴, 郑先君, 魏丽芳, 等. X 射线荧光光谱分析中样品制备方法评述[J]. *河南化工*, 2006(10): 8–11.
- Zhao H Q, Zheng X J, Wei L F, et al. Review of sample preparation methods in X-ray fluorescence spectroscopy[J]. *Henan Chemical Industry*, 2006(10): 8–11.
- [60] 李亚, 王英凯, 张旭, 等. X 射线荧光光谱法测定高含量有机碳样品中的钾、钠、钙、镁、硅、铝、铁、钛、锰、磷[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(2): 57–61.
- Li Y, Wang Y K, Zhang X, et al. Determination of potassium, sodium, calcium, magnesium, silicon, aluminum, iron, titanium, manganese and phosphorus in high organic carbon samples by X-ray fluorescence spectroscopy[J]. *China Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(2): 57–61.
- [61] 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*, 2016, 8(2): 23–24, 27.
- Hu M Q. Influencing factors of XRF detection of heavy metals in soil[J]. *Environmental Monitoring and Early Warning*, 2016, 8(2): 23–24, 27.
- [62] Hu W, Huang B, Weindorf D C, et al. Metals analysis of agricultural soils *via* portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2014, 92(4): 420–426.
- [63] Angeles-Chavez C, Antonio J, Antonia M. Chemical quantification of Mo-S, W-Si and Ti-V by energy dispersive X-ray spectroscopy[M]//Sharma S K. *X-Ray Spectroscopy*, 2012.
- [64] Newlander K, Goodale N, Jones G T, et al. Empirical study of the effect of count time on the precision and accuracy of pXRF data[J]. *Journal of Archaeological Science*, 2015, 3: 534–548.
- [65] 王晔, 冷传旭, 潘增志, 等. 提高便携式 XRF 测定仪在土壤污染调查中使用效果的措施[J]. *化工管理*, 2022(34): 71–73.
- Wang Y, Leng C X, Pan Z Z, et al. Measures to improve the use of portable XRF analyzers in soil pollution investigation[J]. *Chemical Industry Management*, 2022(34): 71–73.
- [66] 吴晓玲. XRF 分析土壤重金属元素含量的方法研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2016.
- Wu X L. XRF method for analysis of heavy metal content in soil[D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2016.
- [67] 黄秋鑫, 孙秀敏. 粉末标准曲线 XRF 法检测土壤中的重/类金属[J]. *环境科学与技术*, 2014, 37(9): 92–98.
- Huang Q X, Sun X M. Detection of heavy/metalloids in soil by standard curve XRF of powder[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 37(9): 92–98.
- [68] 王世芳, 韩平, 王纪华, 等. 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[J]. 食品安全质量检测学报, 2016, 7(11): 4394-4400.
- Wang S F, Han P, Wang J H, et al. Research progress on the application of X-ray fluorescence spectroscopy in the detection of heavy metals in soil[J]. Journal of Food Safety and Quality, 2016, 7(11): 4394-4400.
- [69] 章炜, 张玉钧, 陈东. 土壤重金属镍元素的 X 射线荧光定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(1): 137-140.
- Zhang Y, Zhang Y J, Chen D. X-ray fluorescence quantitative analysis of heavy metal nickel in soil[J]. Advances in Laser and Optoelectronics, 2012, 49(1): 137-140.
- [70] Li F, Ge L, Tang Z, et al. Recent developments on XRF spectra evaluation[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2020, 55(4): 263-287.
- [71] López-Camacho E, García-Cortés A, Palacio C. A family of smoothing algorithms for electron and other spectroscopies based on the Chebyshev filter[J]. Thin Solid Films, 2006, 513(1-2): 72-77.
- [72] Wu X, Liu Z. A smoothing method for X-ray spectrum based on best beamforming[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2012, 81(3): 248-252.
- [73] 杨帆, 王鹏, 张宁超, 等. 一种基于小波变换的改进滤波算法及其在光谱去噪方面的应用[J]. 国外电子测量技术, 2020, 39(8): 98-104.
- Yang F, Wang P, Zhang N C, et al. An improved filtering algorithm based on wavelet transform and its application in spectral denoising[J]. Foreign Electronic Measurement Technology, 2020, 39(8): 98-104.
- [74] 李芳. 基于小波变换的能量色散 X 射线荧光光谱建模方法研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- Li F. Research on modeling method of energy-dispersive X-ray fluorescence spectroscopy based on wavelet transform[D]. Changchun: Jilin University, 2015.
- [75] 黄素真, 宋晓梅, 任正伟. 基于双树复小波变换信号去噪算法研究[J]. 国外电子测量技术, 2017, 36(10): 19-22.
- Huang S Z, Song X M, Ren Z W. Research on denoising algorithm for signal based on double-tree complex wavelet transform[J]. Foreign Electronic Measurement Technology, 2017, 36(10): 19-22.
- [76] Lu B, Chen Y, Zhu Y, et al. An energy spectrum smoothing algorithm based on TCC-DEE[J]. Nuclear Science and Techniques, 2017, 28(10): 140.
- [77] 王卓, 葛良全, 张庆贤, 等. 基于傅里叶变换的本底扣除法在 X 荧光分析中的应用[J]. 核技术, 2012, 35(7): 549-551.
- Wang Z, Ge L Q, Zhang Q X, et al. Application of background subtraction method based on Fourier transform in X-ray fluorescence analysis[J]. Nuclear Techniques, 2012, 35(7): 549-551.
- [78] Hu Y, Zhou J, Tang J, et al. The application of complex wavelet transform to spectral signals background deduction[J]. Chromatographia, 2013, 76(11-12): 687-696.
- [79] Zhao F, Wang A. A background subtraction approach based on complex wavelet transforms in EDXRF: Background subtraction approach based on complex wavelet[J]. X-Ray Spectrometry, 2015, 44(2): 41-47.
- [80] Morháč M. An algorithm for determination of peak regions and baseline elimination in spectroscopic data[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2009, 600(2): 478-487.
- [81] Jia L, Gu Y, Zhang Q, et al. The accuracy evaluation method of baseline estimation algorithms in energy dispersive X-ray fluorescence spectrum analysis[J]. X-Ray Spectrometry, 2023, 52(1): 22-27.
- [82] 王欣然. 基于 XRF 的土壤重金属元素检测分析方法研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2023.
- Wang X R. Research on XRF-based analysis method for the detection of heavy metal elements in soil[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2023.
- [83] 刘峥莹. 土壤重金属 XRF 光谱重叠峰解析及含量预测模型研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2022.
- Liu Z Y. Analysis of overlapping peaks of soil heavy metal XRF spectra and content prediction model[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2022.
- [84] 江晓宇, 李福生, 王清亚, 等. 便携式 XRF 分析仪检测土壤重金属应用研究[J]. 核电子学与探测技术, 2021, 41(6): 1005-1012.
- Jiang X Y, Li F S, Wang Q Y, et al. Research on the application of portable XRF analyzer for the detection of heavy metals in soil[J]. Nuclear Electronics and

- Detection Technology, 2021, 41(6): 1005–1012.
- [85] 程惠珠, 杨婉琪, 李福生, 等. 面向 XRF 的竞争性自适应重加权算法和粒子群优化的支持向量机定量分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(12): 3742–3746.
- Cheng H Z, Yang W Q, Li F S. Quantitative analysis of competitive adaptive reweighting algorithm and support vector machine for particle swarm optimization for XRF[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(12): 3742–3746.
- [86] 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 Q T, Zhou L Q, Shi Z, et al. FPXRF: Partial least squares method for quantitative analysis of lead content in soil[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(5): 1434–1438.
- [87] 杨惠. 基于 XRF 的土壤重金属 CNN-ELM 混合预测模型研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2021.
- Yang H. Research on CNN-ELM hybrid prediction model of soil heavy metals based on XRF[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2021.
- [88] Kirsanov D, Panchuk V, Goydenko A, et al. Improving precision of X-ray fluorescence analysis of lanthanide mixtures using partial least squares regression[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 113: 126–131.
- [89] Cheng S. Heavy metal pollution in China: Origin, pattern and control[J]. Environmental Science and Pollution Research, 2003, 10(3): 192–198.
- [90] Melquiades F L, dos Santos F R. Preliminary Results: Energy dispersive X-ray fluorescence and partial least squares regression for organic matter determination in soil[J]. Spectroscopy Letters, 2015, 48(4): 286–289.
- [91] Morona F, dos Santos F R, Brinatti A M, et al. Quick analysis of organic matter in soil by energy-dispersive X-ray fluorescence and multivariate analysis[J]. Applied Radiation and Isotopes, 2017, 130: 13–20.
- [92] John K, Kebonye N M, Agyeman P C, et al. Comparison of cubist models for soil organic carbon prediction via portable XRF measured data[J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2021, 193(4): 1–15.
- [93] Zhu Y, Weindorf D C, Zhang W. Characterizing soils using a portable X-ray fluorescence spectrometer: 1. Soil texture[J]. Geoderma, 2011.
- [94] Silva S H G, Weindorf D C, Pinto L C, et al. Soil texture prediction in tropical soils: A portable X-ray fluorescence spectrometry approach[J]. Geoderma, 2020, 362: 114136.
- [95] Weindorf S. Characterizing soils via portable X-ray fluorescence spectrometer: 3. Soil reaction (pH)[J]. Geoderma, 2014, 232–234: 141–147.
- [96] Teixeira A F D S, Pelegrino M H P, Faria W M. Tropical soil pH and sorption complex prediction via portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. Geoderma, 2020, 361: 114132.
- [97] Pelegrino M H P, Silva S H G, de Faria Á J G, et al. Prediction of soil nutrient content via pXRF spectrometry and its spatial variation in a highly variable tropical area[J]. Precision Agriculture, 2022, 23(1): 18–34.
- [98] Andrade R, Silva S H G, Weindorf D C, et al. Micronutrients prediction via pXRF spectrometry in Brazil: Influence of weathering degree[J]. Geoderma Regional, 2021, 27: e00431.