

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2022.06.006

# 压片制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定 土壤和沉积物中主、次及微量元素

钟坚海<sup>1</sup> 叶华欣<sup>1</sup> 李泳涛<sup>2</sup> 郑伟强<sup>3</sup> 赵 振<sup>3</sup>  
郑瑞娟<sup>4\*</sup> 董清木<sup>1</sup> 张瑞振<sup>1</sup> 冯均利<sup>2</sup>

(1. 厦门海关技术中心,福建 厦门 361026;2. 深圳海关工业品检测技术中心,广东 深圳 518067;  
3. 福建省 121 地质大队,福建 龙岩 364000;4. 龙岩学院 化学与材料学院,福建 龙岩 364000)

**摘 要** 针对土壤和沉积物中主、次及微量元素的准确、高效检测要求,基于压片制样-波长色散 X 射线荧光光谱测定技术,采用 42 种土壤和沉积物标准物质作为校准标样,建立了土壤和沉积物中 22 种元素成分的同时测定方法。重点研究了压片制样技术存在的矿物效应和粒度效应,考察了测定次数对氯含量检测结果的影响,优化了各元素成分的测试条件,探讨了基体效应及谱线重叠干扰校正等问题。采用软件提供的多元线性回归分析模型建立了各元素分析的校准曲线,基于 3 倍背景信号波动的标准偏差计算出各元素的检出限范围为 0.3~433.4 mg/kg。准确度实验结果表明,土壤(GBW07403a、GBW07450)和水系沉积物(GBW07384)的测试结果与标示值基本一致。针对三个不同含量水平土壤样品的精密密度实验(RSD,  $n=12$ )结果表明,各元素测定结果相对标准偏差分别在 0.13%~9.1%、0~9.3%和 0.18%~8.3%。因此,进一步明确了土壤和沉积物 X 射线荧光光谱测定的关键条件,方法的检出限、准确度及重复性等满足日常分析检测要求,对实验室土壤检测工作具有指导意义。

**关键词** 粉末压片制样;X 射线荧光光谱法(XRF);土壤;沉积物;微量元素

中图分类号:O657.34 TH744.15 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2022)06-0034-06

## Determination of Major, Minor and Micro Elements in Soils and Sediments by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Pressed Powder Pellet

ZHONG Jianhai<sup>1</sup>, YE Huaxin<sup>1</sup>, LI Yongtao<sup>2</sup>, ZHENG Weiqiang<sup>3</sup>, ZHAO Zhen<sup>3</sup>,  
ZHENG Ruijuan<sup>4\*</sup>, DONG Qingmu<sup>1</sup>, ZHANG Ruizhen<sup>1</sup>, FENG Junli<sup>2</sup>

(1. Technology Center, Xiamen Customs, Xiamen, Fujian 361026, China;

2. The Testing and Technology Center for Industrial Products, Shenzhen Customs, Shenzhen, Guangdong 518067, China;

3. Fujian Province 121 Geological Brigade, Longyan, Fujian 364000, China;

4. College of Chemistry and Materials Science, Longyan University, Longyan, Fujian 364000, China)

收稿日期:2022-02-21 修回日期:2022-03-30

基金项目:福建省科技计划项目(2021I0032);厦门海关科研项目(2020XK14)

作者简介:钟坚海,男,高级工程师,主要从事进出口商品检验检测技术研究。E-mail:253773178@qq.com

\* 通信作者:郑瑞娟,女,副教授,主要从事环境分析检测技术研究。E-mail:juanzr1234@163.com

引用格式:钟坚海,叶华欣,李泳涛,等.压片制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中主、次及微量元素[J].中国无机分析化学,2022,12(6):34-39.

ZHONG Jianhai, YE Huaxin, LI Yongtao, et al. Determination of Major, Minor and Micro Elements in Soils and Sediments by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Pressed Powder Pellet[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(6): 34-39.

**Abstract** In order to meet the requirements of accurate and efficient detection of primary, secondary and trace elements in soil and sediment, a simultaneous determination method of 22 elements in soil and sediment was developed based on pressed powder pellet-wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, using 42 soil and sediment certified reference materials as calibration standards. This paper focuses on the mineral effect and particle size effect of tablet sample preparation technology, investigates the influence of determination times on the detection results of chlorine content, optimizes the test conditions of each element composition, and discusses the matrix correction and spectral line overlap interference correction. The calibration curve of each element was established by using the multiple linear regression analysis model provided by the instrument software. Based on the standard deviation of three times the background signal fluctuation, the detection limit range of each element was calculated to be 0.3—433.4 mg/kg. The accuracy test results showed that the test results of soil (GBW07403a and GBW07450) and stream sediment (GBW07384) were basically consistent with the certified values. The precision test (RSD,  $n=12$ ) for three soil samples with different content levels showed that the relative standard deviations of each element were 0.13%—9.1%, 0—9.3% and 0.18%—8.3%, respectively. Therefore, the key conditions for the determination of soil and sediment by X-ray fluorescence spectrometry were further clarified in this study. The detection limit, accuracy and repeatability of the method met the requirements of daily analysis and detection well, which has guiding significance for laboratory soil testing.

**Keywords** pressed powder pellet; X-ray fluorescence spectrometry (XRF); soil; sediment; micro elements

土壤分析检测是开展环境监测、农业地质调查等工作的基础性工作,为土壤污染防治、区域土地利用规划、农产品种植结构调整等方面提供科学依据,是构建国家生态安全体系和实现农产品质量安全的重要保障。因此,针对土壤的准确高效检测技术研究具有重要意义。

传统的土壤中主、次及微量成分检测方法主要通过强酸消解或提取样品,采用化学分析<sup>[1-2]</sup>、原子吸收光谱<sup>[3-4]</sup>、原子荧光光谱<sup>[5-6]</sup>、电感耦合等离子体发射光谱/质谱法<sup>[7-9]</sup>等方法进行测定,上述方法均需进行复杂的样品前处理,检测效率不高。近年来,X射线荧光光谱分析技术作为一种无损分析方法,具有分析速度快、制样简单、重现性好、能进行主、次及微量成分同时检测的优点<sup>[10]</sup>,同时兼具非破坏性测定和对环境友好的特点,是目前检测土壤较为常用的一种检测方法<sup>[11-12]</sup>。粉末压片制样因其操作简单、制样效率高以及制样过程绿色环保<sup>[13]</sup>,更适应土壤样品检测工作量大、批次多的特点,因此是一种常用的土壤制样方法。然而,现有文献对影响粉

末压片这一制样技术对土壤检测结果的关键影响因素,如粒度效应、矿物效应等研究较少。

本文重点研究了压片制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物的过程中粒度效应和矿物效应的影响,考察了测定次数对氯含量检测结果的影响,优化了各元素成分的测试条件,探讨了基体效应及谱线重叠干扰校正等问题,建立了 X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物等样品中 22 种主、次及微量元素成分的分析方法,对实验室土壤检测工作具有指导意义。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器及测量条件

S8 Tiger 波长色散型 X 射线荧光光谱仪(德国 Bruker AXS 公司);端窗铑靶 X 射线光管,最大功率 4 kW,最大工作电压 60 kV;D8 ADVANCE X 射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司);AP-40T 型压片机(洛阳森谱特电气设备有限公司)。X 射线荧光光谱仪的测量条件见表 1。

表 1 分析元素的测量条件

Table 1 The measurement conditions of elements by XRF

元素	谱线	晶体	$2\theta/(\circ)$		电压/kV	电流/mA	准直器/ $(\circ)$	探测器	PHA/%	测量时间/s	
			峰位角	背景						峰位	背景
Al	K $\alpha$ 1	XS-CEM	34.725		30	100	0.46	FC	50~150	15	
Ca	K $\alpha$ 1	LiF200	113.115		50	60	0.46	FC	40~250	10	
Cl	K $\alpha$ 1	PET	65.434	67.295	30	100	0.46	FC	50~150	30	10
Cr	K $\alpha$ 1	LiF200	69.370	70.813	60	50	0.46	SC	50~150	15	6
Cu	K $\alpha$ 1	LiF200	45.037	46.443	60	50	0.46	SC	50~150	15	6
Fe	K $\alpha$ 1	LiF200	57.527		40	16	0.23	SC	40~250	10	
K	K $\alpha$ 1	LiF200	136.678		30	100	0.46	FC	50~150	10	
Mg	K $\alpha$ 1	XS-55	20.766		30	100	0.46	FC	50~150	10	
Mn	K $\alpha$ 1	LiF200	62.988		60	50	0.46	SC	50~150	15	
Na	K $\alpha$ 1	XS-55	25.018		30	100	0.46	FC	50~150	10	
Ni	K $\alpha$ 1	LiF200	48.692	49.778	60	50	0.46	SC	50~150	15	6
P	K $\alpha$ 1	XS-Ge-C	140.969		30	100	0.46	FC	50~150	15	
Pb	L $\beta$ 1	LiF200	28.273	27.535 29.198	60	50	0.46	SC	50~150	15	6 6
Rb	K $\alpha$ 1	LiF200	26.636	27.438	60	50	0.46	SC	50~150	10	6
S	K $\alpha$ 1	XS-Ge-C	110.637		30	100	0.46	FC	50~150	15	
Si	K $\alpha$ 1	XS-CEM	29.590		30	100	0.23	FC	40~250	15	
Sr	K $\alpha$ 1	LiF200	25.149	25.946	60	50	0.46	SC	50~150	10	6
Ti	K $\alpha$ 1	LiF200	86.181		50	60	0.46	FC	50~150	10	
V	K $\alpha$ 1	LiF200	79.979		50	60	0.46	FC	50~150	10	
Y	K $\alpha$ 1	LiF200	23.780	24.374	60	50	0.46	SC	50~150	10	6
Zn	K $\alpha$ 1	LiF200	41.811		60	50	0.46	SC	50~150	15	
Zr	K $\alpha$ 1	LiF200	22.563	23.265	60	50	0.46	SC	50~150	10	6

## 1.2 试样的制备

土壤和沉积物的环境监测及农业地质调查样品量大,部分元素要求的检出限低,因此宜采用压片法制样。土壤样品自然风干,研磨至通过 0.075 mm 筛,于 105 °C 烘干后备用。称取 5 g 样品置于模具中,采用硼酸垫底、镶边,于压片机上以 17 MPa 压力下压制 20 s,压制好的样片宜立即上机测量,或置于干燥器中,尽快完成测量。标准物质和待测样品采用相同的样品制备方法。

## 1.3 标准物质的选择

土壤和沉积物中各元素的含量变化范围较大,本方法选择 42 个标准物质建立标准曲线,包括 25 个土壤标准物质(GBW07404~GBW07405、GBW07407~GBW07408、GBW07423、GBW07425~GBW07426、GBW07428~GBW07429、GBW07447、GBW07449、GBW07451~GBW07456、GBW07385~GBW07389、GBW07391、GBW07418、GBW(E)070011)和 17 个水系沉积物标准物质(GBW07301a、GBW07307a、GBW07309~GBW07312、GBW07318、GBW07362~GBW07363、GBW07376~GBW07383),从而构成一套具有足够宽的含量范围和一定含量梯度的标准系列,各元素的含量范围见表 2。土壤标准物质(GBW07403a、GBW07450)和水系沉积物标准物质

(GBW07384)用于验证方法准确度。

表 2 标准物质中各元素含量范围

Table 2 The content range of elements in certified reference materials

成分	含量范围/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	成分	含量范围/ (mg · kg <sup>-1</sup> )
Na <sub>2</sub> O <sup>1)</sup>	0.11~8.89	Cr	11.5~1 090
MgO <sup>1)</sup>	0.12~8.82	Mn	322~9 630
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	2.84~29.26	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	1.46~18.8
SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	32.69~88.89	Ni	2.3~349
P	224~1 520	Cu	2.8~1 305
S	61~7 000	Zn	25~2 600
Cl	24~7 800	Rb	9.2~408
K <sub>2</sub> O <sup>1)</sup>	0.12~3.96	Sr	17.9~3 430
CaO <sup>1)</sup>	0.10~8.27	Y	8.14~52.8
Ti	1 280~17 100	Zr	70~524
V	19.8~332	Pb	10.2~2 690

注: <sup>1)</sup>单位为%,下同。

## 2 结果与讨论

### 2.1 矿物效应和粒度效应的影响

针对粉末样品,XRF 分析时通常采用压片法或熔片法制样。熔片法可以较好地消除矿物效应和粒度效应的影响<sup>[14-15]</sup>,但由于熔剂的稀释作用以及高温对易挥发元素的影响,导致对微量元素及易挥发元素检测困难,而且熔片法制样效率难以满足大批

量土壤调查的检测需求,因此,本研究采用压片法制样。矿物效应对粉末压片制样的检测结果具有重要影响,采用 X 射线衍射分析技术对土壤的矿物组成进行分析,结果表明其主要物相组成为石英,本研究采用具有相似矿物组成的土壤和水系沉积物标准物质制作标准曲线,可有效降低矿物效应的影响。本研究进一步考察了粒度效应对土壤检测结果的影响,将同一样品分别研磨至通过 2、0.25、0.15、0.075 和 0.053 mm 筛,结果发现,随着样品粒度的减小, Si 元素检测结果逐渐增大, Pb、Sr、Zr、Y、Rb 元素含量基本不变,而其余元素则呈逐渐减小的趋势,这可能是由于土壤中的硅元素主要存在形式为石英(SiO<sub>2</sub>),其硬度及耐磨性大于其他成分。考虑到样品粒度由 0.075 mm 研磨至 0.053 mm 时,各元素含量的检测结果变化很小,为进一步缩短研磨时间,提高检测效率,本研究采用 0.075 mm 作为样品分析的粒度要求。

## 2.2 压片制样压力和时间的影响

实验首先考察了不同压力对同一样品各元素测定结果的影响,当压力为 5、10、15、17 和 20 MPa 时,二氧化硅测得值分别为 59.62%、59.95%、60.04%、60.10%和 60.14%,其余元素含量测得值基本不变,本实验采用 17 MPa 作为压片制样的压力。在该压力下,进一步研究了压片时间对检测结果的影响,结果表明,当压片时间从 5 s 增加至 90 s 时,压片时间对样品中各元素测定结果无影响。综合考虑各种因素,选择压片时间为 20 s。

## 2.3 测定次数对氯含量结果的影响

选择一待测样片并对其连续测定 12 次,结果显示氯元素测定结果由 124.50 mg/kg 逐渐升高至 198.68 mg/kg,这是由于样品室抽真空导致水分挥发,引起氯向表面富集,导致测得的氯含量结果增大<sup>[12]</sup>。进一步研究发现,随着样品中氯含量的增加,重复测定对其结果的影响呈减小趋势,这可能是由于氯元素在样品中不同的存在形式导致。为了保证分析结果的准确性,本研究在方法设置时,将氯元素设置为首个测定元素,且每个样片中氯含量只测定一次。同时为减小环境湿度的影响,样品在测试前应于 105 ℃下烘干,且在压片后尽快完成测试。

## 2.4 谱线重叠与基体效应校正

谱线重叠与基体效应是 X 射线荧光光谱中普遍存在的问题。土壤和沉积物样品的元素成分较为复杂,各元素成分含量相差较大、变化范围宽,需考虑 Na、Mg、Al、Si、K、Ca、Ti、Fe 等元素组分的基体效应,本研究采用经验系数法校正上述元素间的吸收增强

效应。基于多元线性回归分析模型,采用校准曲线、基体校正、谱线重叠为一体的回归方程对基体效应和谱线重叠干扰进行校正,所用的综合数学校正模型为:

$$C_i = s \times I_i \times (1 + \sum \beta_{ik} \times I_k) \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times C_j) + b \quad (1)$$

式中:  $C_i$ 、 $C_j$  分别为待测元素和影响元素的含量, mg/kg;  $s$ 、 $b$  分别为校准曲线的斜率和截距;  $I_i$  为待测元素的 X 射线荧光强度(cps);  $\beta_{ik}$  为谱线重叠校正系数;  $I_k$  为重叠谱线的强度(cps);  $\alpha_{ij}$  为影响元素对测量元素的经验  $\alpha$  系数。

## 2.5 方法检出限

元素的检出限为 3 倍背景信号波动的标准偏差所对应的含量,基于被测元素分析谱线和背景的响应情况及测量时间,根据公式(2)计算出各元素的检出限,结果见表 3。

$$L_D = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \quad (2)$$

式中:  $L_D$  为各成分的检出限, mg/kg;  $m$  为测量的灵敏度,即含量每变化 1%引起的 X 射线荧光强度的变化;  $I_b$  和  $t_b$  分别为背景的荧光强度(cps)和测量时间(s)。

表 3 方法的检出限

Table 3 Detection limits of the method

成分	检出限/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	成分	检出限/ (mg · kg <sup>-1</sup> )
Na <sub>2</sub> O	24.5	Cr	2.5
MgO	15.9	Mn	1.7
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94.8	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45.9
SiO <sub>2</sub>	433.4	Ni	1.4
P	0.3	Cu	1.4
S	0.8	Zn	2.0
Cl	2.6	Rb	1.1
K <sub>2</sub> O	14.0	Sr	1.0
CaO	6.8	Y	1.0
Ti	5.4	Zr	1.0
V	4.2	Pb	2.8

## 2.6 方法准确度

采用未参与校准曲线拟合的土壤(GBW07403a、GBW07450)和水系沉积物(GBW07384)标准物质对方法准确度进行验证。由表 4 可见,标准物质测试结果与认定值基本吻合。

## 2.7 方法精密度

选取实验室制备的各元素成分含量水平不同的三个土壤样品开展方法精密度实验,每个土壤样品分别重复压制 12 个样片,各元素测定结果相对标准偏差分别在 0.13%~9.1%、0~9.3%和 0.18%~8.3%,方法精密度满足土壤样品检测技术要求,结果见表 5。

表4 标准物质中各元素的测定结果

Table 4 Determination results of elements in

组分	certified reference materials / (mg · kg <sup>-1</sup> )					
	GBW07403a		GBW07450		GBW07384	
	标示值	测试值	标示值	测试值	标示值	测试值
K <sub>2</sub> O <sup>1)</sup>	2.91	2.85	2.43	2.42	3.94	3.89
CaO <sup>1)</sup>	0.84	0.85	7.40	7.53	0.6	0.56
MgO <sup>1)</sup>	0.61	0.6	2.04	2.20	0.83	0.86
SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	72.97	73.92	60.30	59.99	59.79	61.44
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.63	2.58	4.07	4.19	5.26	5.32
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	12.97	12.47	11.96	11.77	18.85	18.33
Mn	330	388	700	789	1 440	1 563
Na <sub>2</sub> O <sup>1)</sup>	2.54	2.43	2.02	1.93	0.96	0.9
P	400	393	612	614	787	761
Ni	15	16.6	28	34.84	16	17.62
Zn	39	40.8	66	84.4	189	219.1
Cr	35	34.7	55	64.7	36.5	44.1
Pb	28	33	17	23.3	85	85.9
Cu	13.4	15.34	24	27.86	22.3	25.5
Cl	73	74.54	152	153.2	55	60.73
S	146	154	167	192	229	247
Ti	2 280	2 225	3 700	3 751	4 610	4 537
V	45	46	75	88	74.1	89
Sr	325	337	205	223	138	146
Zr	247	237	190	202	449	473
Y	16	17	27	29	52.8	57
Rb	85	90	85	93	264	286

表5 方法的精密度实验结果

Table 5 Results of precision test

元素	样1		样2		样3	
	平均值/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	相对 标准 偏差/ %	平均值/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	相对 标准 偏差/ %	平均值/ (mg · kg <sup>-1</sup> )	相对 标准 偏差/ %
	K <sub>2</sub> O <sup>1)</sup>	3.63	0.22	1.63	0.33	2.95
CaO <sup>1)</sup>	0.26	1.2	0.43	0	0.59	0.8
MgO <sup>1)</sup>	0.7	0.92	0.32	1.6	0.33	0.91
SiO <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	56.43	0.13	77.69	0.21	69.19	0.34
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	5.15	0.27	2.83	0.29	2.6	0.26
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>1)</sup>	24.11	0.46	10.6	0.85	15.05	0.64
Mn	1 765.82	0.46	271.82	0.43	365.45	0.5
Na <sub>2</sub> O <sup>1)</sup>	0.52	0.48	0.34	0.91	0.48	0.81
P	314.27	0.96	1 853.55	1.2	2 218.91	0.91
Ni	6.6	9.06	8.35	8.5	9.12	8.3
Zn	385.94	0.52	115.88	0.8	92.55	1.3
Cr	17.28	7.2	16.06	9.3	19.14	6.3
Pb	136.11	1.2	44.24	3.6	62.44	3.2
Cu	11.52	5.6	48.31	1.5	19.66	3.6
Cl	57.89	6.6	461.65	1.0	174.63	4.7
S	118.82	2.0	568.09	0.89	1 110.18	1.3
Ti	3 503.55	0.64	2 871	1.1	2 249.36	1.07
V	69.27	3.5	48.36	4.7	39.45	5.7
Sr	113.09	0.48	56.18	1.07	82.91	0.65
Zr	297.91	1.5	331.73	0.88	289.36	1.5
Y	43.45	1.6	26.36	2.6	34.55	1.5
Rb	261.27	0.35	89.64	0.75	175.09	0.4

### 3 结论

粉末压片制样技术操作简单、制样效率高且制样过程绿色环保,同时更适用于微量元素及易挥发元素的检测,本研究采用压片制样-波长色散 X 射线荧光光谱技术建立了土壤和沉积物中 22 种元素成分的同时快速测定技术。研究了压片制样技术在波长色散 X 射线荧光光谱分析中存在的矿物效应和粒度效应,考察了测定次数对氯含量检测结果的影响,优化了各元素成分的测试条件,探讨了基体效应及谱线重叠干扰校正等问题,进一步明确了土壤和沉积物测定的上述关键要素,方法的检出限、准确度及重复性等满足日常分析检测要求,对土壤环境监测和农业地质调查等的土壤检测工作具有指导意义,也可为其他领域的 X 射线荧光光谱分析应用提供参考和借鉴。

#### 参考文献

- [1] 全国国土资源标准化技术委员会. 硅酸盐岩石化学分析方法 第 3 部分: 二氧化硅量测定: GB/T 14506. 3—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.  
National Technical Committee on Land and Resources of Standardization Administration of China. Methods for chemical analysis of silicate rocks. Part 3: Determination of silicon dioxide content: GB/T 14506. 3—2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [2] 全国国土资源标准化技术委员会. 硅酸盐岩石化学分析方法 第 5 部分: 总铁量测定: GB/T 14506. 5—2010[S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.  
National Technical Committee on Land and Resources of Standardization Administration of China. Methods for chemical analysis of silicate rocks. Part 5: Determination of ferric oxide content: GB/T 14506. 5—2010[S]. Beijing: Standards Press of China, 2010.
- [3] 徐子优. 固体直接进样-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中镉元素[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(3): 8-12.  
XU Ziyou. Determination of cadmium in soil by direct solid sample introduction—graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(3): 8-12.
- [4] 赵明, 蔡葵, 赵征宇. 微波消解塞曼火焰原子吸收法测定土壤中重金属元素的方法研究[J]. 土壤通报, 2004, 35(5): 670-672.  
ZHAO Ming, CAI Kui, ZHAO Zhengyu. Determination of heavy metals in soil by microwave digestion with

- zeeman flame atomic absorption mode [J]. Chinese Journal of Soil Science, 2004, 35(5): 670-672.
- [5] 孟立红,任凤山,刘宾. 双道原子荧光光谱同时测定土壤中砷、汞的方法研究 [J]. 土壤, 2007, 39(5): 832-836.  
MENG Lihong, REN Fengshan, LIU Bin. Determination of arsenic and mercury synchronously in soils with dual-channel atomic fluorescence spectrometry [J]. Soils, 2007, 39(5): 832-836.
- [6] 王娅楠,龚治湘,刘瑞萍,等. 以水作载流的氢化物发生原子荧光光谱法测定畜禽养殖场土壤中砷 [J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 26-34.  
WANG Yanan, GONG Zhixiang, LIU Ruiping, et al. Determination of arsenic in the soil of livestock and poultry farms by water carrier-hydride generation-atomic fluorescence spectrophotometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 26-34.
- [7] 赵庆令,李清彩,孙宁,等. 电感耦合等离子体原子光谱法测定土壤样品中 25 种元素 [J]. 岩矿测试, 2009, 28(2): 191-193.  
ZHAO Qingling, LI Qingcai, SUN Ning, et al. Determination of 25 elements in soil samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(2): 191-193.
- [8] 余海军,张莉莉,屈志朋,等. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法同时测定土壤中主微量元素 [J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(1): 34-38.  
YU Haijun, ZHANG Lili, QU Zhipeng, et al. Determination of primary and secondary elements in soil by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry with microwave digestion [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(1): 34-38.
- [9] 刘卫,林建,杨一. 碱消解-离子色谱与电感耦合等离子体质谱(IC-ICP-MS)法测定土壤中的六价铬 [J]. 中国无机分析化学, 2022, 12(1): 8-12.  
LIU Wei, LIN Jian, YANG Yi. Determination of hexavalent chromium in soil by alkaline digestion-ion chromatography and inductively coupled plasma mass spectrometry (IC-ICP-MS) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(1): 8-12.
- [10] 赵亚男,王小强,余文丽,等. X 射线荧光光谱法测定石灰岩和白云岩中主次量组分 [J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(4): 25-30.  
ZHAO Yanan, WANG Xiaoqiang, YU Wenli, et al. Determination of major and minor components in limestone and dolomite by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(4): 25-30.
- [11] 田衍,郭伟臣,杨永,等. 波长色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中 13 种重金属元素 [J]. 冶金分析, 2019, 39(10): 30-36.  
TIAN Kan, GUO Weichen, YANG Yong, et al. Determination of thirteen heavy metals in soil and stream sediment by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(10): 30-36.
- [12] 薄玮,李小莉,杜雪苗,等. 高压覆膜制样 X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中的氯研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(6): 1828-1833.  
BO Wei, LI Xiaoli, DU Xuemiao, et al. Investigation of a high-pressure pressed powder pellet covered with polyester film technique for the determination of chlorine in soil and sediment by X-ray fluorescence spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(6): 1828-1833.
- [13] 段家华,杜顺林,吴光耀,等. 粉末压片 X 射线荧光光谱法测定铌铁合金中 铁、铌、硅、铝、磷 [J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(4): 67-70.  
DUAN Jiahua, DU Shunlin, WU Guangyao, et al. Determination of Fe, Nb, Si, Al, P in ferroniobium alloy by powder compression X-ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(4): 67-70.
- [14] 郑瑞娟,钟坚海,张艳燕,等. 熔融制样-波长色散 X 射线荧光光谱法同时测定超基性岩中主、次及微量成分 [J]. 分析实验室, 2018, 37(12): 1411-1415.  
ZHENG Ruijuan, ZHONG Jianhai, ZHANG Yanyan, et al. Determination of major, minor and micro components in ultrabasic rocks by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2018, 37(12): 1411-1415.
- [15] 褚宁,蒋晓光,吴享文,等. 三元硝酸盐预氧化熔融制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定锌精矿中锌、铜、铅、铁、铝、钙和镁 [J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(3): 47-55.  
CHU Ning, JIANG Xiaoguang, WU Xiangwen, et al. Determination of zinc, copper, lead, iron, aluminum, calcium and magnesium in zinc sulfide concentrate by X-ray fluorescence spectrometry with ternary nitrate preoxidation and fusion sample preparation [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(3): 47-55.