

doi: 10.20236/j.CJIAC.2026.07.007

蒋晶, 皇甫晓东, 王凌峰, 等. 基于双曲面弯晶技术的高精度便携式X射线荧光光谱法快速测定土壤中10种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2026, 16(7): 1229-1238.

Jiang Jing, Huangfu Xiaodong, Wang Lingfeng, et al. Rapid Determination of 10 Heavy Metal Elements in Soil by High-definition Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Based on Hyperbolic Curved Crystal Technology[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2026, 16(7): 1229-1238.

基于双曲面弯晶技术的高精度便携式X射线 荧光光谱法快速测定土壤中10种重金属元素

蒋晶¹ 皇甫晓东^{1*} 王凌峰¹ 魏凤² 蒋开年¹ 李昕林¹ 张丽¹

(1. 湖南省永州生态环境监测中心, 湖南 永州 425000;

2. 湖南省生态环境监测中心, 生态环境部重金属污染监测重点实验室, 长沙 410019)

摘要 土壤重金属污染是制约区域生态改善与农产品安全的关键因素, 研究快速测定土壤中重金属元素含量具有重要意义。通过系统考察方法的标准曲线、检出限、精密度和正确度等性能指标, 并将实际样品测定结果与电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)进行比对, 建立了一种基于双曲面弯晶技术的高精度便携式单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法(高精度PXRF), 快速测定国家土壤标准物质和湖南永州市农田土壤中砷(As)、铬(Cr)、铜(Cu)、锰(Mn)、镍(Ni)、铅(Pb)、锌(Zn)、镉(Cd)、锑(Sb)、钴(Co)10种重金属元素的含量。实验结果显示, 在X射线管电压50 kV、电流0.8 mA、测量时间600 s等最优条件下, 方法的线性关系较好, 土壤中10种目标元素检出限达0.002~7.1 mg/kg, 相对标准偏差为0.30%~5.3%, 相对误差平均值为-10%~16%, 精密度和正确度良好, 且与ICP-MS法无显著差异, 可以满足土壤样品中As、Cr、Cu等重金属元素的现场快速测定需求。该方法具有便携性好、前处理简单、检测速度快和环境要求低等显著优点, 能为土壤重金属的现场应急和预警监测提供有效、快速、科学的技术支撑。

关键词 高精度; 便携式单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法; 重金属; 土壤

要点

- 1) 方法构建与核心技术特征: 基于双曲面弯晶技术, 建立了一种高精度便携式单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法(高精度PXRF)。
- 2) 方法性能系统验证: 在最优工作条件下(管电压50 kV、电流0.8 mA、测量时间100 s), 该方法线性关系良好, 解决了传统PXRF低灵敏度的问题。
- 3) 应用价值与现实意义: 该方法可满足土壤中多种重金属元素的现场快速测定需求, 能为土壤重金属现场应急监测和预警监测提供有效、快速、科学的技术支撑, 对保障区域生态安全与农产品质量具有重要意义。

中图分类号: O657.34 文献标志码: A 文章编号: 2095-1035(2026)07-1229-10

收稿日期: 2026-04-22

修回日期: 2026-05-07

录用日期: 2026-05-07

在线出版日期: 2026-05-11

Received: 2026-04-22

Revised: 2026-05-07

Accepted: 2026-05-07

Online published: 2026-05-11

基金项目: 湖南省重点研发计划项目(2024AQ2007); 生态环境部重金属污染监测重点实验室开放基金资助项目(KLMHM202541)

Fund: Supported by the Hunan Provincial Key Research and Development Program (2024AQ2007); The Open Funding of Key Laboratory of Monitoring for Heavy Metal Pollutants, Ministry of Ecology and Environment (KLMHM202541)

作者简介: 蒋晶, 女, 高级工程师, 主要从事生态环境监测与研究。E-mail: 47746852@qq.com

Author: Jiang Jing, female, senior engineer, mainly engaged in ecological environmental monitoring and research. E-mail: 47746852@qq.com

***通信作者:** 皇甫晓东, 男, 高级工程师, 主要从事生态环境监测与研究。E-mail: 32508597@qq.com

***Corresponding author:** Huangfu Xiaodong, male, senior engineer, mainly engaged in ecological environmental monitoring and research. E-mail: 32508597@qq.com

©Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

土壤重金属污染是当前制约区域生态环境质量改善和农产品安全保障的重要环境问题之一。湖南省矿产资源丰富,矿业开发历史悠久,长期采选冶活动导致部分地区土壤中镉(Cd)、砷(As)、铅(Pb)等重金属元素累积较为突出^[1]。永州市地处湘江上游,是重要的水源涵养区和农产品生产区,受历史遗留矿山和工矿企业影响,局部农田土壤存在不同程度的重金属污染风险。据调查,永州市涉镉等重金属历史遗留固废分布广泛,仅冷水滩区、祁阳市、东安县三地就有205处历史遗留污染源需开展系统调查。第三轮中央生态环境保护督察反馈指出,湖南省耕地土壤重金属污染成因排查工作进度滞后,永州市已完成零陵区、祁阳市、东安县等县市区溯源排查,建立了污染源清单并有序推进整治工作^[2]。在此背景下,建立高效、精准的土壤重金属现场快速检测方法,对于支撑污染源排查、环境应急监测及源头防控工作具有重要的现实意义。开展土壤重金属的快速、准确检测,对于摸清污染底数、支撑源头管控和提升应急监测能力具有重要的基础性作用。

目前,土壤重金属检测主要依赖电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、原子吸收光谱法(AAS)和原子荧光光谱法(AFS)等实验室分析技术^[3-8]。此类方法灵敏度高、准确性好,但样品前处理复杂、检测周期较长、仪器设备昂贵,难以满足现场快速筛查和应急响应的实际需求。便携式X射线荧光光谱法(PXRF)具有操作简便、检测快速、无需消解等优点,在土壤现场检测中逐步得到推广应用^[9-13]。然而,传统PXRF在检测低含量重金属元素(如As、Cd、Sb等)时,受仪器能量分辨率和背景干扰的影响,灵敏度和稳定性存在不足,且土壤基体效应较为明显,限制了其在复杂介质中痕量元素准确测定的适用性^[14-23]。

目前,国外对土壤和类似土壤基体样品的主要标准分析方法包括波谱法和能谱法^[24-25]。近年来,双曲面弯晶技术被引入X射线荧光分析领域。该技术通过单波长激发方式,有效降低连续谱背景干扰,提高特征荧光信号的信噪比与分辨率,为提升便携式X射线荧光设备的检测性能提供了新的技术路径^[26-32]。基于该技术开发的高精度便携式X射线荧光光谱仪,在保持现场适用性的同时,有望改善传统PXRF在土壤重金属检测中对Cd等痕量元素检测灵敏度局限的问题。目前,生态环境监测领域土壤和沉积物XRF方法主要依据标准为《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)^[33],该方法仅适用于波长色散X射线荧光光谱法(WDXRF),不涵盖便携式/手持式能量色散X射线荧光光谱法(EDXRF),且基于单波长激发方式等新技术还未纳入。因此,国内正积极推进相关现场快速检测标准的制定工作,以推动此类方法在环境监测中的规范应用^[34]。

本研究基于双曲面弯晶技术,建立了一种高精度便携式单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法(高精度PXRF),用于土壤中As、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、Cd、Sb、Co等10种重金属元素的现场快速测定。通过优化仪器工作条件与基体校正方法,系统评价了该方法的分析性能,并将其应用于国家土壤标准物质与永州市农田土壤实际样品的测定,与ICP-MS法进行比对验证,以期土壤重金属现场监测提供一种可靠、高效的技术手段。

1 实验部分

1.1 实验原理

采用基于双曲面弯晶技术的高精度PXRF,示意图见图1。

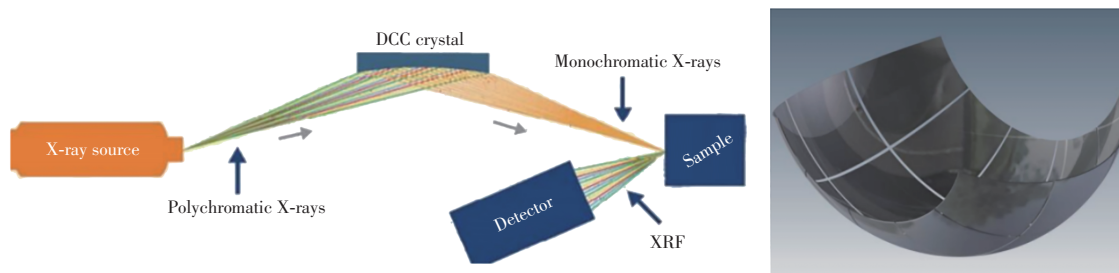


图1 基于双曲面弯晶技术的高精度PXRF示意图

Figure 1 Schematic diagram of the HPXRF method based on doubly curved crystal technology.

主要原理与核心技术: 土壤粉末样品压制成型后, 采用全聚焦型双曲面弯晶(DCC)技术, 即将微聚焦X射线管出射的高强度特征X射线进行Bragg衍射单色化并聚焦至数十至数百微米, 实现对样品的单波长激发。各元素释放的特征X射线荧光经探测器接收并转化为光谱图, 通过全谱拟合或峰面积积分提取信号强度。经校正后, 信号强度与元素质量分数成正比, 实现定量分析。

创新点与性能优势: 1) 消除连续谱背景。单波长激发滤除连续谱散射, 峰背比显著提升。2) 超低检出限。高信噪比支持微量/痕量元素高灵敏检测。3) 高精度定量。结合基本参数法(FP)与单色激发, 准确分析痕量重金属。4) 便携小型化。兼顾高灵敏度与现场快速检测和便携需求。5) 与传统多波长能量色散X射线荧光光谱法(EDXRF)相比, 单波长聚焦激发大幅降低散射背景, 精度和检出限均优于多波长(连续谱)激发方式。

1.2 主要试剂与仪器

硼酸(H_3BO_3 , 分析纯)、高密度低压聚乙烯粉(HDPE, DGDB609型, 中石油大庆石化)、标准样品(ESS-1、ESS-5、GSS1、GSS4、GSS5、GSS7、GSS17, 生态环境部标准样品研究所; GSD7a、GSD8a、GSD11、GSD12, 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)、实际样品为永州市辖区内不同点位农田土壤。

E-max 500型高精度便携式X射线荧光元素分析仪和粉末压片机(苏州佳谱科技有限公司)、ICAP RQ电感耦合等离子体质谱仪(美国赛默飞世尔科技有限公司)、WX-8000型微波消解仪(上海屹尧仪器科技发展有限公司)。

1.3 样品制备

粉末样品经烘干、研磨、过100目(孔径0.15 mm)筛后, 采用压实法制样。将聚丙烯薄膜固定于样品杯口, 去除外框纸, 杯口朝下置于无绒布上。取约0.7~1.0 g样品装入杯中, 将带O形圈的柱塞推入压实, 使柱塞端面与样品齐平或略低(≤ 4 mm)。翻转样品杯, 检查表面是否平整密实, 必要时继续下压, 制得样品即可测试。

1.4 分析步骤

1.4.1 测定方法的建立

为获得准确的测试结果, 需对基于双曲面弯晶技术的高精度PXRF方法条件进行优化。主要包括X射线管电压及电流、测量时间、谱线干扰、基体干

扰及粒度效应等。本研究使用的E-max 500型高精度PXRF仪采用硅漂移型X射线探测器(Fast SDD), 其配套软件可根据目标元素自动推荐元素分组、分析谱线、滤光片或二次靶等, 可实现对目标元素的谱线干扰和基体干扰等分析条件的自动优化。采用粉末压实法制备试样时, 样品的粒度、不均匀性和表面平整度等都会影响目标元素特征X射线谱线强度, 为消除粒度效应, 本研究将实测样品与标准样品粒度、制样方式保持一致。为建立适用于湖南省永州市农用地土壤重金属快速测定的分析方法, 本研究选取有证标准样品ESS-1作为优化对象。该样品采自湖南地区的典型红壤区域, 基体特性与目标区域土壤一致; 在含量分布上, 其铜、锌、铅、铬等元素的认定值涵盖背景水平与污染水平, 完整覆盖了低、中、高典型浓度区间。因此, 以ESS-1为基础优化电压、电流及测量时间, 能够获得在方法检出限、准确度及精密度方面均满足实际样品检测需求的最佳仪器条件。

为获得各目标元素低检出限和高精密度等最佳测量条件, 通过实验选择合适的X射线管电压、电流和测量时间, 采用仪器自带经验系数法的软件算法及数据处理, 再通过特征X射线荧光值和检测模块所存储的校正因子计算出样品中目标元素的含量。优化的高精度PXRF法测定各分析元素的仪器主要参数设置详见表1。

经典实验室比对方法ICP-MS测定各分析元素的仪器主要参数设置详见表2。

1.4.2 适用性测试

通过优化的X射线管电压(50 kV)、电流(0.8 mA)、测量时间(600 s)等条件, 基于标准样品测定建立工作曲线, 并对方法的线性、检出限、精密度和准确度进行适用性测试。1) 采用回归分析法建立各目标元素的工作曲线。以系列土壤标准样品中目标元素的认定值为横坐标(x), 以优化条件下通过高精度PXRF测定的特征X射线荧光净强度为纵坐标(y), 采用最小二乘法进行线性拟合, 得到 $y=a+bx$ 的回归方程, 即为该元素的工作曲线。通过计算工作曲线的相关系数(R)、标准偏差(S)等统计学参数, 对曲线的线性和精密度进行评价。2) 以土壤标准样品ESS-5进行方法精密度与准确度评价。该样品定值元素覆盖Cu、Zn、Pb、Cr等21种元素, 与ESS-1分属不同批次、独立定值, 利于验证方法在不同浓度水平下的准确性与精密度, 可避免优化与验证使用同一样品的方法缺陷, 确保评价结果的客观性。

表1 高精度PXRF仪器的主要工作参数
Table 1 Operating parameters of the HPXRF instrument

Target elements	Analytical line	Interfering spectral lines	DCC crystal (Doubly curved crystal)	X-ray tube voltage/kV	X-ray tube current/mA	Measurement time/s
As	Kα	Pb-La	LiF	10—50	0.2—0.8	100—1 200
Cr	Kα	V-Kβ, Ce-Lβ ₁				
Cu	Kα	Ni-Kβ				
Mn	Kα	Cr-Kβ				
Ni	Kα	Co-Kβ				
Pb	Lβ ₁	Ti-Kα				
Zn	Kα	Cu-Kβ				
Cd	Kα					
Sb	Kα					
Co	Kα	Ti-Kβ, Ba-Lβ				

表2 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)仪器工作参数
Table 2 Operating parameters of inductively coupled plasma mass spectrometer (ICP-MS) instrument

Items	Parameter	Items	Parameter	Items	Parameter
RF power/W	1 400	RF voltage /V	3 500	Sampling depth/mm	0.5
Torch-H/mm	—0.06	Torch-V/mm	—1.06	Carrier gas/(L · min ⁻¹)	0.70
Auxiliary gas/(L · min ⁻¹)	1.2	Peristaltic pump speed/(r · s ⁻¹)	1/3	Sample uptake rate/(mL · min ⁻¹)	0.5
Sample uptake time/s	30	Stabilization time/s	10	Acquisition time/s	0.5
Number of replicates	3	Triple cone(interface)	Ni	Nebulizer	High-solids nebulizer

1.4.3 监测实践中的方法比对

分别采用ICP-MS法^[35](HJ 1315—2023)和优化的高精度PXRF法进行实际样品的比对测试,并使用经典数理统计方法 t 检验法作为判断方法间是否存在显著性差别的标准。采集至少7个浓度水平相近的样品,分别采用新方法与比对方法进行测定,获得至少7组“数据对”,对其进行 t 检验。 t 检验统计量使用以下公式计算,公式原理是检验数据对差值的均值是否为0的正态分布。如果 t 统计量小于临界值,则两方法分析结果无显著差异。

$$t=\frac{|\bar{d}_i|}{S/\sqrt{n}}$$

(1)

式中, $|\bar{d}_i|$ 为数据对差值的算术平均值(mg/kg);
 n 为比对样品数; S 为数据对差值的标准偏差(mg/kg)。

2 结果与讨论

2.1 X射线管电压的优化

X射线管电压决定了激发光子的能量水平,与待测元素特征谱线的激发效率及背景噪声密切相关。为考察电压对测量结果的影响,固定电流0.8 mA、测量时间300 s,以土壤标准样品ESS-1为测试对象,分别设置电压为10、20、30、40、50 kV,测定10种

目标元素的特征荧光强度,并计算各电压下的信噪比。图2和图3的实验结果表明,不同元素对电压的响应特征差异明显。原子序数较低的Cr、Mn、Ni等在20~30 kV时荧光强度已达较高水平,继续升压增幅有限;而原子序数较高的Pb、Cd、Sb在30 kV以下信号微弱,电压升至40~50 kV后信号强度显著增长。这是因为高原子序数元素的K吸收边能量

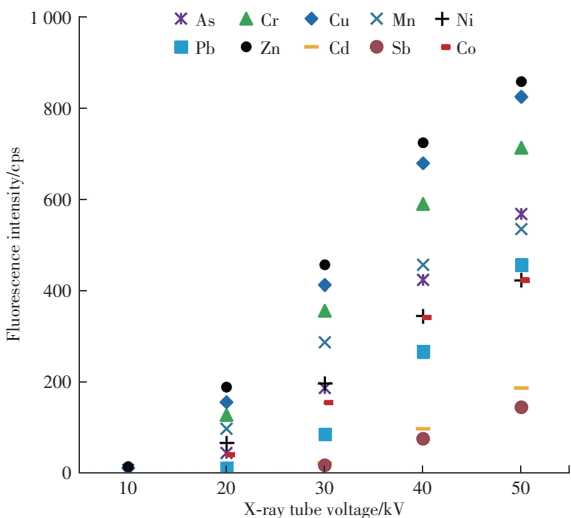


图2 不同管电压下各元素特征峰强度变化趋势
Figure 2 Variation trends of characteristic peak intensities of each element under different tube voltages.

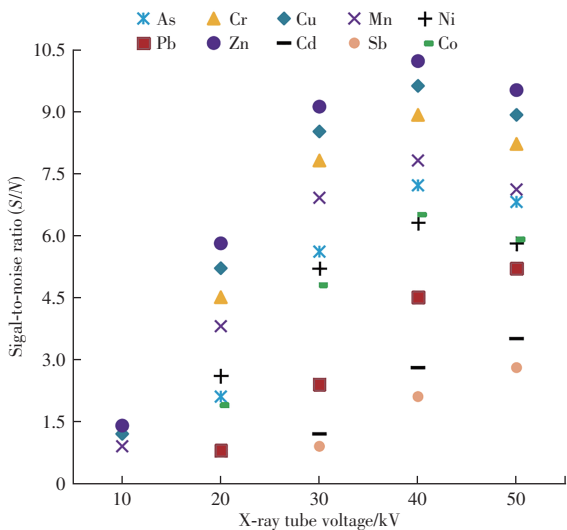


图3 不同管电压下各元素信噪比变化趋势

Figure 3 Variation trends of signal-to-noise ratios of each element under different tube voltages.

较高(如Cd为26.7 keV), 需要足够能量的入射X射线才能有效激发。进一步分析信噪比发现, 电压升至50 kV时, 虽特征峰强度持续增强, 但连续谱与散射背景也随之上升, 部分中轻元素信噪比有所下降。综合10种元素的整体检测需求, 兼顾重元素的激发效率与背景干扰控制, 选定最优电压为50 kV, 该条件下各待测元素均能获得较高的特征峰强度和可接受的信噪比。

2.2 X射线管电流的优化

X射线管电流决定入射光子的通量大小, 直接影响目标元素扣除背景后的特征峰面积(净计数)的相对标准偏差(RSD)与探测器响应状态。为考察电流对检测性能的影响, 固定电压50 kV、测量时间300 s, 以土壤标准样品ESS-1为测试对象, 分别设置电流为0.2、0.4、0.6、0.8 mA, 测定10种元素的荧光强度, 同时记录探测器死时间比率及统计误差。图4的实验结果表明, 电流从0.2 mA逐步增至0.8 mA时, 各元素特征峰净计数呈线性增长, RSD显著下降, 精密度持续改善。电流为0.2 mA时, 低含量元素(如Cd、Sb)净计数过少, 峰形不平滑, 重复测定波动较大; 电流升至0.8 mA后, 低含量元素的RSD明显减小, 精密度满足定量分析要求。若继续增大电流至1.0 mA以上, 探测器死时间比率迅速攀升至40%以上, 出现脉冲堆积效应, 主量元素计数率偏离线性响应, 能谱峰位发生漂移。综合考量低含量元素对精密度的需求及探测器工作状态, 确定最优电流为0.8 mA。同时, 该条件下探测器死时间比

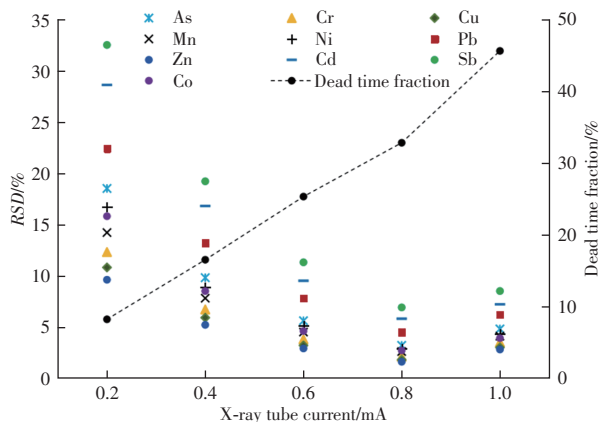


图4 不同管电流下各元素的RSD及探测器死时间变化趋势

Figure 4 Variation trends of RSD of each element and detector dead time fraction under different tube currents.

率稳定控制在净计数为25%~35%的合理区间, 保证了定量分析的准确性与精密度。

2.3 测量时间的优化

为考察测量时间对检测性能的影响, 以土壤标准样品ESS-1为测试对象, 设置固定电压50 kV、电流0.8 mA, 研究测量时间100~1 200 s内测量结果的趋势变化。图5实验结果表明, 测量时间从100 s起递增, 各元素测定值逐步接近标准值; 当测量时间处于600~1 200 s时, 测定结果进入平台期, 波动较小。这是由于测量时间的增加可累积更多特征X射线光子计数, 降低泊松统计误差, 从而提高信号稳定性与重复性; 但时间过长时, 计数增益趋缓, 检测效率下降, 且可能引入样品漂移或仪器噪声累积等干扰因素。综合考虑样品基体差异及元素浓度梯度等因素, 确定最佳测量时间为600 s。

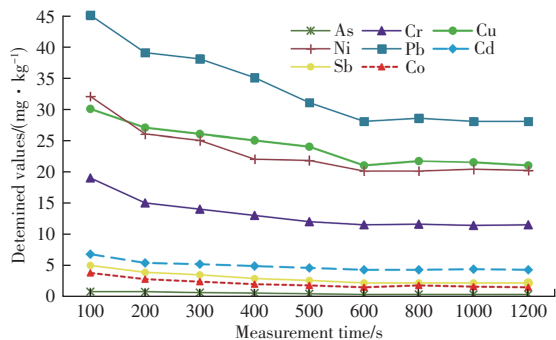


图5 测量时间对测定结果的影响

Figure 5 Influence of measurement time on the measured results.

2.4 工作曲线的线性度评价

实验所采用的国家土壤标准样品(GSS1、GSS4、GSS5、GSS7、GSS17)与沉积物标准样品)

GSD7a、GSD8a、GSD11、GSD12)均源于实际环境样本,经研磨、筛分及定值等标准化流程制备而成。为消除基体干扰并确保校准准确性,标准样品在分析环节与实际样品经过相同的烘烤预处理及制样步骤,以实测数据建立工作曲线。在最优仪器条件下完成测试后,由配套软件自动拟合校正因子并计算曲线斜率与截距(表3)。结果表明,经优化的高精度

XRF法对土壤中10种目标元素均呈现良好的线性响应。其中,Cu、Ni、Pb和Zn等4种元素相关系数(*R*)均高于0.999,但As、Cr、Mn、Cd、Sb和Co等6种元素的工作曲线相关系数相对较低,且部分数据点偏离拟合直线,表明这6种元素的校准曲线线性拟合度偏低,可能影响痕量低浓度范围内的测定准确度。

表3 土壤中10种元素的线性方程、相关系数、检出限和测定下限

Table 3 Linear equations, correlation coefficients, limits of detection, and limits of quantification for 10 elements in soil					
Target elements	Regression equation	Correlation coefficient (<i>R</i>)	Relative standard deviation (<i>S</i>)	Limit of detection / (mg · kg ⁻¹)	Limit of quantification / (mg · kg ⁻¹)
As	<i>y</i> =1.0086 <i>x</i> −0.1987	0.997 5	0.11	0.38	1.52
Cr	<i>y</i> =1.0017 <i>x</i> +0.0487	0.997 7	1.60	5.20	20.80
Cu	<i>y</i> =1.0018 <i>x</i> +1.8854	0.999 8	0.45	1.35	5.40
Mn	<i>y</i> =0.9987 <i>x</i> +44.1900	0.993 1	2.08	7.10	28.40
Ni	<i>y</i> =0.9687 <i>x</i> −0.8011	0.999 0	0.29	1.50	6.00
Pb	<i>y</i> =1.0007 <i>x</i> +1.0513	0.999 2	0.12	0.35	1.40
Zn	<i>y</i> =1.0007 <i>x</i> −9.3571	0.999 0	0.28	0.85	3.40
Cd	<i>y</i> =0.9999 <i>x</i> +0.0419	0.996 9	0.01	0.05	0.20
Sb	<i>y</i> =1.0003 <i>x</i> −0.0094	0.998 7	0.01	0.002	0.008
Co	<i>y</i> =0.9997 <i>x</i> +0.1331	0.994 6	0.01	0.32	1.28

2.5 方法检出限和测定下限

以土壤标准样品ESS-1为测试对象,进行7次平行测定,按式(2)计算方法检出限。以4倍的检出限作为测定下限,即 $RQL=4\times MDL$ 。

$$MDL=t_{(6,0.99)}\times S \tag{2}$$

式中, MDL 为方法检出限(mg/kg); $t_{(6,0.99)}$ 为自由度取6,置信度为99%时的*t*分布(单侧); S 为7次重复测定的标准偏差(mg/kg)。

本方法检出限及测定下限计算结果详见表3,土壤中10种目标元素检出限范围为0.002~7.1 mg/kg,除Cr和Ni外,其余8种目标元素的检出限和测定下限

均低于HJ 780—2015规定值,且相较于传统PXRF法,解决了其在土壤重金属检测中检出限较高、对Cd等痕量元素受方法限制、检测能力不足等灵敏度局限性。

2.6 方法精密度和正确度评价

以土壤标准样品ESS-5为测试对象,进行7次平行测定,计算测定结果的平均值($\bar{x}$)、相对标准偏差(*RSD*)和相对误差(*RE*)详见表4。结果表明,经优化的高精度PXRF法对土壤中10种目标元素的相对标准偏差范围为0.30%~5.3%,相对误差范围为−16%~−10%,该方法能够满足精密度和正确度要求。

表4 土壤中10种元素的精密度和正确度测定结果

Table 4 Precision and accuracy results for the determination of 10 elements in soil												
Target elements	Certified values/ (mg • kg ^{−1})	Determined values/(mg • kg ^{−1})							$\bar{x}$	<i>RSD</i> /%	<i>RE</i> /%	
		1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#				
As	297	319	316	317	318	317	317	317	317	317	0.30	6.8
Cr	63.6	60.6	63.1	59.6	62.7	65	57.3	65.2	61.9	4.7	−2.6	
Cu	71.8	79.4	80.1	79.6	78.5	80	81.5	78.9	79.7	1.2	11	
Mn	2 460	2 532	2 670	2 599	2 655	2 724	2 662	2 608	2 636	2.3	7.1	
Ni	29.7	30.4	32.2	30.6	32.1	31.5	30.9	33.8	31.6	3.7	6.5	
Pb	970	1 025	1 008	1 016	1 010	1 018	1 010	1 016	1 015	0.58	4.6	
Zn	523	536	535	537	539	530	530	531	534	0.68	2.1	
Cd	3.09	2.85	2.75	2.8	2.74	2.69	2.75	2.88	2.80	2.4	−10	
Sb	18.1	17.5	17.6	17.6	17.7	17.4	17.5	17.4	17.5	0.63	−3.2	
Co	11.2	12.2	12.7	13.0	14.0	13.8	13.2	12.3	13.1	5.3	16	

2.7 监测实践中的方法比对

分别采用实验室经典的 ICP-MS 法和优化的高精度 PXRF 法进行实际样品的比对测试。不同目标元素比对样品数为 10~30 个,均采自湖南省永州市辖区内实际土壤样品。对两种方法的测定结果用 t 检验和相对偏差合格率判断方法间结果的一致性。其中

平行双样测定结果的相对偏差限值,依据现行有效方法标准 HJ 780—2015 中相对偏差限值判据,统计指标汇总结果见表 5。结果表明,所有元素 t 统计值均小于临界值,相对偏差合格率为 100%。因此,高精度 PXRF 法测定土壤实际样品中 10 种目标元素的结果,与经典 ICP-MS 法无显著差异,方法一致性良好。

表 5 ICP-MS 和高精度 PXRF 测定结果一致性指标统计
Table 5 Summary of statistical indicators for consistency between ICP-MS and HPXRF determination results

Target elements	As	Cr	Cu	Mn	Ni	Pb	Zn	Cd	Sb	Co
Number of samples (n)	30	10	30	23	30	25	10	25	15	15
Critical values (t)	2.05	2.26	2.05	2.07	2.05	2.06	2.26	2.06	2.14	2.14
t -statistic	1.69	0.75	0.86	0.25	0.70	1.58	1.54	0.18	1.90	0.62
Relative deviation pass rate/%	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

3 结论

本研究基于双曲面弯晶技术的高精度便携式 X 射线荧光光谱技术,建立了土壤中 As、Cr、Cu、Mn、Ni、Pb、Zn、Cd、Sb、Co 共 10 种重金属元素的快速测定方法。该方法无需消解前处理,单样品分析时间约 20 min,除 Cr 和 Ni 外,绝大多数目标元素的检出限和测定下限均低于 HJ 780—2015 的规定值,有效弥补了传统 PXRF 法对 Cd 等痕量元素检测能力不足的局限。该方法整体线性度、精密度和正确度均满足质控要求,与 ICP-MS 法结果无显著差异,但 As、Cr、Mn、Cd、Sb、Co 等元素的工作曲线在痕量浓度区间的线性拟合度偏低,低浓度样品的测定准确度仍需重点关注。整体而言,该方法兼具分析效率高、仪器便携、操作简便等优势,适用于土壤环境质量常规监测、污染源排查预警及突发污染事件应急监测等现场应用场景。

参考文献

[1] 湖南省地质院. 省地质院矿调所中标千万级历史遗留固废调查项目[EB/OL]. (2025-07-29). http://hnsdzy.hunan.gov.cn/dzy/c101626/c101627/c101628/202512/t20251229_33881826.html.
Hunan Geological Survey Institute. Provincial geological survey institute wins ten-million-level historical solid waste survey project[EB/OL]. (2025-07-29). http://hnsdzy.hunan.gov.cn/dzy/c101626/c101627/c101628/202512/t20251229_33881826.html.
[2] 永州市人民政府. 关于中央生态环境保护督察反馈耕地土壤重金属污染成因排查工作未完成问题整改销号情况的公示[EB/OL]. (2026-03-09). <https://zt.yzcity.gov.cn/cnyz/gsgg/202603/d4b2861ee5974cbfbadda554>

25549e4d.shtml.
Yongzhou Municipal People's Government. Announcement on the rectification and cancellation of the unfinished task of investigating the causes of heavy metal pollution in cultivated soil as reported by the central ecological and environmental protection inspection.[EB/OL]. (2026-03-09). https://zt.yzcity.gov.cn/cnyz/gsgg/202603/d4b2861ee5974cbfbadda554_25549e4d.shtml.
[3] 黄阳晓. 对比等离子发射光谱法/原子荧光法探讨便携式 X 射线荧光光谱法在测定土壤重金属中的应用[J]. 广东化工, 2016, 43(13): 261-263.
Huang Yangxiao. Compared with plasma emission spectrometry, atomic fluorescence method to investigate the portable X-ray fluorescence spectrometry in determination of the application of the soil heavy metal[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(13): 261-263.
[4] 黄初叶, 袁菊, 马若寒, 等. 原子荧光光谱法与波长色散 X 射线荧光光谱法测定土壤中不同浓度砷的比对分析[J]. 环保科技, 2024, 30(3): 50-53.
Huang Chuye, Yuan Ju, Ma Ruohan, et al. Comparison of atomic fluorescence spectrometry and wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry for the determination of arsenic in soil at different concentrations[J]. Environmental Protection and Technology, 2024, 30(3): 50-53.
[5] 田志仁, 封雪, 姜晓旭, 等. 生态环境监测工作中应用 AAS/AFS 和 XRF 法测定土壤重金属数据质量评价[J]. 岩矿测试, 2019, 38(5): 479-488.
Tian Zhiren, Feng Xue, Jiang Xiaoxu, et al. Evaluation of data quality on the detection of heavy metals in soils by atomic absorption spectrometry or atomic fluorescence spectrometry and X-ray fluorescence spectrometry in ecological environment monitoring[J]. Rock and Mineral

- Analysis, 2019, 38(5): 479-488.
- [6] Byers H L, McHenry L J, Grundl T J. Forty-nine major and trace element concentrations measured in soil reference materials NIST SRM 2586, 2587, 2709a, 2710a and 2711a using ICP-MS and wavelength dispersive-XRF[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2016, 40(3): 433-445.
- [7] 张义春. ICP-MS测定土壤和沉积物中重金属的不同前处理方法对比研究[J]. *化学试剂*, 2025, 47(2): 67-72.
Zhang Yichun. Comparative study on different pretreatment methods for determination of heavy metals in soil and sediments by ICP-MS[J]. *Chemical Reagents*, 2025, 47(2): 67-72.
- [8] Uchmanowicz D, Pyssa J, Gajec M, et al. Assessment of potentially toxic elements in agricultural and urban soils of lesser Poland using ICP-MS and uncertainty estimation[J]. *Scientific Reports*, 2025, 15: 36795. DOI: 10.1038/s41598-025-20680-9.
- [9] 柴冠群, 田茂苑, 蔡景行, 等. HDXRF法快速测定水稻土Cd含量的精准度评价与检测条件分析[J]. *中国农业科技导报*, 2025, 27(11): 240-249.
Chai Guanqun, Tian Maoyuan, Cai Jingxing, et al. Accuracy evaluation and analysis of detection conditions for rapid determination of Cd content in paddy soil by HDXRF method[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology*, 2025, 27(11): 240-249.
- [10] Fu Taige, Liu Wei, Fu Xinglan, et al. Rapid detection of available Cr(VI) in soil based on pXRF combined with ion-exchange resin[J]. *Agriculture*, 2025, 15(5): 545. DOI: 10.3390/agriculture15050545.
- [11] Poljak M, Zgorelec Ž, Kisić I, et al. Comparison of AAS, ICP-MS, and pXRF performance for copper analysis in agricultural soils[J]. *Journal of Central European Agriculture*, 2024, 25(2): 580-587.
- [12] Alqattan Z A, Artiola J F, Walls D, et al. Evaluating the portable X-ray fluorescence reliability for metal(loid)s detection and soil contamination status[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2024, 196(8): 765. DOI: 10.1007/s10661-024-12893-8.
- [13] Clos H, Chrysochoou M. Optimizing pXRF sample preparation for in situ soil screening: a regulatory framework perspective[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2025, 54(5): 1128-1140.
- [14] 杨帆, 胡正峰, 张颖, 等. 便携式单波长激发能量色散X射线荧光光谱法在土壤重金属速测中的应用[J]. *环境污染与防治*, 2024, 46(9): 1272-1279.
Yang Fan, Hu Zhengfeng, Zhang Ying, et al. Application of portable single-wavelength excitation energy dispersive X-ray fluorescence method for rapid detection of heavy metals in soils[J]. *Environmental Pollution and Control*, 2024, 46(9): 1272-1279.
- [15] 肖若男, 张立春, 吕弋. X射线荧光光谱技术的发展及应用[J]. *大学化学*, 2025, 40(1): 227-233.
Xiao Ruonan, Zhang Lichun, Lü Yi. The development and application of X-ray fluorescence spectroscopy[J]. *University Chemistry*, 2025, 40(1): 227-233.
- [16] 蒋鼻松, 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.
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.
- [17] 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 Hongliu, Yang Zhousheng, Zhao Jie, et al. Use of high-precision portable X-ray fluorescence spectrometer on the heavy metal rapid determination for contaminated agricultural soils[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2018, 37(7): 1386-1395.
- [18] 赵志南, 吕勇. 土壤与沉积物中的化学元素分析——X射线荧光光谱法[C]//第三届环境监测与预警技术大会, 2023: 491-497.
Zhao Zhinan, Lü Yong. Analysis of chemical elements in soil and sediment by X-ray fluorescence spectrometry[C]//In Proceedings of the 3rd Conference on Environmental Monitoring and Early Warning Technology, 2023: 491-497.
- [19] 张云平, 杜文佳, 李荣武. X射线荧光光谱仪在农田土壤铅镉元素含量检测中的应用[J]. *塑料助剂*, 2024(3): 14-18, 33.
Zhang Yunping, Du Wenjia, Li Rongwu. Application of the X-ray fluorescence spectrometer in detecting lead and cadmium content in farmland soil[J]. *Plastics Additives*, 2024(3): 14-18, 33.
- [20] 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 Man, Zeng Peiyi, Yang Muqing, et al. Study on application of X-ray fluorescence spectrometer in detection of total arsenic content in tea garden soil: taking Changning County as an example[J]. *Modern Agricultural Science and Technology*, 2022(20): 127-132, 144.
- [21] 赵红坤, 刘亚轩, 马生明, 等. 粉末压片-X射线荧光光谱法测定小样品量土壤和沉积物中主量元素[J]. *岩矿测试*, 2025, 44(2): 305-315.

- Zhao Hongkun, Liu Yaxuan, Ma Shengming, et al. Determination of major elements in small-weight soil and sediment samples by X-ray fluorescence spectrometry with pressed-powder pellets[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2025, 44(2): 305-315.
- [22] 杨益, 王乾, 童益, 等. X射线荧光光谱仪测定土壤中10种金属元素[J]. *皮革制作与环保科技*, 2022, 3(11): 60-63.
- Yang Yi, Wang Qian, Tong Yi, et al. Detection of 10 metal elements in soil by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Leather Manufacture and Environmental Technology*, 2022, 3(11): 60-63.
- [23] 陈春霏, 卢秋, 姚苏芝, 等. 粉末压片-X射线荧光光谱法测定富硅土壤和沉积物样品中的5种重金属元素[J]. *中国无机分析化学*, 2024, 14(5): 513-520.
- Chen Chunfei, Lu Qiu, Yao Suzhi, et al. Determination of 5 heavy metal elements in silicon-rich soils and sediments by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2024, 14(5): 513-520.
- [24] EPA 6200-2007 Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentration in soil and sediment[S].
- [25] ISO 13159: 2013 Soil quality: screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument[S].
- [26] 史绵红, 余晶京, 陈晋, 等. 基于双曲面弯晶技术的便携式X射线荧光光谱仪快速测定土壤中(类)金属元素的含量[J]. *理化检验-化学分册*, 2024, 60(4): 386-393.
- Shi Mianhong, Yu Jingjing, Chen Jin, et al. Rapid determination of (metalloid) metal elements in soil by portable X-ray fluorescence spectrometer based on hyperbolic curved crystal technology[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2024, 60(4): 386-393.
- [27] 吕陈, 张乃驰, 裴晨浩, 等. 基于XRF光谱特征筛选与机器学习的土壤砷检测与风险评估[J]. *农业环境科学学报*, 2025, 44(11): 2796-2805, 封3.
- Lü Chen, Zhang Naichi, Pei Chenhao, et al. Rapid detection and risk assessment of soil arsenic based on feature wavelength selection and modeling of XRF spectroscopy[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2025, 44(11): 2796-2805.
- [28] 苏明跃, 杨丽飞, 杨金坤, 等. 单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法测定萤石中氟含量[J]. *中国无机分析化学*, 2026, 16(1): 126-135.
- Su Mingyue, Yang Lifei, Yang Jinkun, et al. Determination of fluorine content in fluorite by single wavelength excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2026, 16(1): 126-135.
- [29] 杨立坤, 毛雪飞, 郑磊, 等. 单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法测定土壤全量硅、铝、铁、钾、钠、钙、镁、锰、磷、钛、硫[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(12): 1429-1436.
- Yang Likun, Mao Xuefei, Zheng Lei, et al. Determination of total silicon, aluminum, iron, potassium, sodium, calcium, magnesium, manganese, phosphorus, titanium and sulfur in soil by single wavelength excitation-energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(12): 1429-1436.
- [30] 杏艳, 田渭花, 刘锦华, 等. 单波长激发能量色散X射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中19种元素[J]. *环境化学*, 2022, 41(10): 3182-3195.
- Xing Yan, Tian Weihua, Liu Jinhua, et al. Determination of 19 elements in soils and sediments by single-wavelength excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(10): 3182-3195.
- [31] 韩伟丹, 杜祯宇, 任立军, 等. 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[J]. *冶金分析*, 2021, 41(8): 22-33.
- Han Weidan, Du Zhenyu, Ren Lijun, et al. Performance evaluation of single wavelength excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for determination of cadmium and other elements in soil samples[J]. *Metallurgical Analysis*, 2021, 41(8): 22-33.
- [32] 石洪玮, 刘晓静, 刘贵巧, 等. 单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法检测蔬菜中多种重金属元素[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(4): 1-8.
- Shi Hongwei, Liu Xiaojing, Liu Guiqiao, et al. Determination of heavy metals in vegetables by single wavelength excitation-energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(4): 1-8.
- [33] 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].
- HJ 780—2015 Soil and sediment determination of inorganic element-wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry[S].
- [34] 中国环境网. 国家生态环境保护标准《土壤 无机元素的测定 便携式能量色散X射线荧光光谱法》顺利开题[EB/OL]. (2025-06-20) [2026-05-09]. <https://res.cenews.com.cn/hjw/news.html?aid=1462375>.
- China Environment Network. National Ecological Environmental Standard determination of inorganic elements in soil-portable energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy officially launched[EB/OL]. (2025-06-20) [2026-05-09]. <https://res.cenews.com>.

cn/hjw/news.html aid=1462375.

[35] HJ 1315—2023 土壤和沉积物 19 种金属元素总量的测定
电感耦合等离子体质谱法[S].

HJ 1315—2023 Soil and sediment—Determination of 19
total metal elements-Inductively coupled plasma mass
spectrometry[S].

Rapid Determination of 10 Heavy Metal Elements in Soil by High-definition Portable X-ray Fluorescence Spectrometry Based on Hyperbolic Curved Crystal Technology

Jiang Jing¹, Huangfu Xiaodong^{1*}, Wang Lingfeng¹, Wei Feng², Jiang Kainian¹, Li Xinlin¹, Zhang Li¹

(1. Hunan Yongzhou Ecological Environmental Monitoring Center, Yongzhou, Hunan 425000, China;

2. Hunan Ecological Environmental Monitoring Center, Key Laboratory of Monitoring for Heavy Metal Pollutants,
Ministry of Ecology and Environment, Changsha, Hunan 410019, China)

Abstract Soil heavy metal pollution is a key factor constraining regional ecological improvement and agricultural product safety. Therefore, developing rapid methods for determining heavy metal content in soil is of great significance. A high-definition portable mono-excitation energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (HPXRF) method based on hyperbolic curved crystal technology was optimized and established for the rapid determination of ten heavy metal elements, including arsenic (As), chromium (Cr), copper (Cu), manganese (Mn), nickel (Ni), lead (Pb), zinc (Zn), cadmium (Cd), antimony (Sb), and cobalt (Co), in national soil standard reference materials and farmland soil samples collected from Yongzhou City, Hunan Province. Key analytical performance parameters of the method, such as calibration curve linearity, detection limits, precision, and accuracy, were systematically evaluated. The results obtained from real sample analysis were compared with those measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). Under the optimized conditions (X-ray tube voltage 50 kV, current 0.8 mA, measurement time 600 s), the method exhibited good linearity. The detection limits for the ten target elements in soil ranged from 0.002 to 7.10 mg/kg, the relative standard deviations ranged from 0.30% to 5.3%, and the average relative errors ranged from -10% to 16%. These results indicate satisfactory precision and accuracy. Furthermore, no significant difference was observed between the results obtained by this method and those by ICP-MS. The proposed method meets the requirements for the on-site rapid determination of heavy metal elements such as As, Cr, and Cu in soil samples. With its significant advantages, including good portability, simple sample pretreatment, fast analysis speed, and low requirements for operating environment, this method can provide an effective, rapid, and scientific technical support for on-site emergency response and early warning monitoring of soil heavy metals.

Keywords high-precision; portable X-ray fluorescence spectrometry; heavy metals; soil

HIGHLIGHTS

- 1) Method development and core technical features: A high-precision portable single-wavelength excitation energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry method (high-precision PXRF) based on doubly curved crystal technology was developed.
- 2) Systematic validation of method performance: Under optimal operating conditions (tube voltage 50 kV, current 0.8 mA, measurement time 100 s), the method exhibited good linearity, addressing the low sensitivity issue associated with conventional PXRF.
- 3) Application value and practical significance: The method meets the demands for on-site rapid determination of multiple heavy metal elements in soil, providing effective, rapid, and scientifically robust technical support for on-site emergency monitoring and early-warning monitoring of soil heavy metal pollution. It holds significant implications for safeguarding regional ecological security and agricultural product quality.