

DOI: 10.13758/j.cnki.tr.2022.03.020

陈云, 应蓉蓉, 孔令雅, 等. 手持式 X 射线荧光光谱快速测定仪的实践应用评价及建议. 土壤, 2022, 54(3): 586–593.

手持式 X 射线荧光光谱快速测定仪的实践应用评价及建议^①

陈云^{1,2}, 应蓉蓉^{1,2}, 孔令雅^{1,2}, 姜登登^{1,2}, 李旭伟^{1,2}, 夏菲洋^{1,2}, 丁达^{1,2}, 龙涛^{1,2}, 邓绍坡^{1,2*}

(1 生态环境部南京环境科学研究所, 南京 210042; 2 国家环境保护土壤环境管理与污染控制重点实验室, 南京 210042)

摘要: 手持式 X 射线荧光光谱仪(XRF)作为快速筛选重金属污染的手段在污染地块调查中广泛使用, 但目前国内对 XRF 现场检测结果指导实验室筛选检测样品的可靠性研究缺乏。本文选择两个实际污染地块调查中的 Cu、Pb、As、Ni、Cd 和 Hg 6 种重金属的 XRF 现场检测数据和实验室实测数据, 采用一元线性拟合、Pearson 相关、差异分析等手段对两种测试结果的一致性进行研究。结果表明, 土壤中 Cu、Pb、As 和 Ni 4 种金属的 XRF 测定值和实验室实测值具有显著相关性。Hg 和 Cd 的 XRF 测定值显著高于实验室实测值, Cu、Pb、As 和 Ni XRF 测定值较实验室实测值偏小的样品占比超过 50%。6 种重金属中 Cu 和 Pb XRF 测定值和实验室实测值的相关性及一元线性拟合结果更好(相关系数 0.5~0.8, $R^2>0.7$)。Cu 在 XRF 测定值大于 1 000 mg/kg 时与实验室实测值的拟合结果更好($R^2>0.7$), As 和 Pb 分别为 XRF 测定值在 4.0~10 mg/kg 和检出限 ~80 mg/kg 范围时更好($R^2>0.8$)。采用重金属筛选值的 50% 作为筛选实验室样品的标准时, XRF 结果预测 Cu、Pb 和 As 超标样品的准确度分别为 87.5%、100% 和 67.9%, 比直接采用筛选值提高 12.5%、66.67% 和 17.9%。因此, 在实际场地应用 XRF 测试结果筛选实验室检测样品时, 可适当降低筛选标准。

关键词: 手持式 XRF; 土壤污染调查; 重金属检测

中图分类号: X833 文献标志码: A

Assessment and Suggestions of Application of Field Portable XRF in Investigating Contaminated Sites

CHEN Yun^{1,2}, YING Rongrong^{1,2}, KONG Linya^{1,2}, JIANG Dengdeng^{1,2}, LI Xuwei^{1,2}, XIA Feiyang^{1,2}, DING Da^{1,2}, LONG Tao^{1,2}, DENG Shaopo^{1,2*}

(1 Nanjing Institute of Environmental Sciences, Ministry of Ecology and Environment, Nanjing 210042, China; 2 China State Environmental Protection Key Laboratory of Soil Environmental Management and Pollution Control, Nanjing 210042, China)

Abstract: Portable XRF is widely applied in the investigation of contaminated sites as a fast-screening tool for heavy metals, but very few studies focused on the assessment of XRF test results to guide the sample selection in laboratory detection. In order to evaluate the guidance of portable XRF in practical applications, the XRF and lab measured data of six heavy metals of Cu, Pb, As, Ni, Cd, and Hg were selected from two sites. The linear fitting, Pearson correlation and differences between XRF and lab values were analyzed. The results showed that there was a significantly positive correlation between XRF and lab data in Cu, Pb, As and Ni. XRF data of Hg and Cd were higher than those of lab data, while the values of Cu, Pb, As and Ni detected by XRF were smaller than those of lab data with more than 50% of the samples. Among the six heavy metals, Cu and Pb performed better in the correlation analyzed and linear fitting results between XRF and lab data (correlation coefficient=0.5-0.8, $R^2>0.7$). Moreover, Cu had better fitting results between XRF and lab data in XRF data high than 1 000 mg/kg ($R^2>0.8$), the better fitting results of As and Pb were found in the range of 4.0-10.0 mg/kg and the detection limits to 80 mg/kg respectively. Furthermore, when the half screening values of heavy metals were used as the standard for selecting lab samples, the accuracy of predicting contaminated samples by XRF in Cu, Pb and As were 87.5%, 100%, and 67.9% respectively, which were an increase of 12.5%, 66.67% and 17.9% comparing to direct use of the screening values. Therefore, the screening criteria should be appropriately lowered in

①基金项目: 江苏省“双创博士”资助项目(JSSCBS20211318)和国家重点研发计划项目(2018YFC1801100)资助。

* 通讯作者(dsp@nies.org)

作者简介: 陈云 (1993—), 女, 安徽淮南人, 博士, 助理研究员, 主要从事污染地块调查、评估及修复技术研发相关工作。E-mail: chenyun@nies.org

selecting lab detection samples when using XRF data in investigating contaminated sites.

Key words: Field portable XRF; Investigation of soil contamination; Detection of heavy metals

手持式 X 射线荧光光谱(XRF)是一种重金属快速检测分析仪,因其具有样品前处理简单或无前处理、检测速度快、样品无损等优点在土壤样品重金属的快速测试中得到广泛的研究和应用^[1-6]。在污染地块调查的应用中,使用 XRF 进行重金属污染的快速筛选在国际上和国内均得到推荐。国际上,ISO 发布的标准^[7]中明确“XRF 快速检测方法在调查现场的应用可获得定性或半定量的数据,以帮助确定用以评估土壤质量的进一步采样策略”;美国 EPA 的方法中^[8]也指出 XRF 直接检测作为一种定性的筛选方法用于土壤调查。国内,XRF 是现阶段污染地块调查时使用最频繁的重金属快速测定仪,我国《建设用地土壤污染状况调查技术导则》(HJ 25.1—2019)^[9]6.2 节明确“可采用重金属快速测定仪等现场快速筛选技术手段进行定性或定量分析……,指导样品采集及监测点位布设”;《重点行业企业用地调查样品采集保存和流转技术规定》^[10]中也规定使用 XRF 对土壤重金属进行快速检测指导筛选送检样品。

建设用地调查过程中,根据 XRF 快速检测结果,选择其中高值段原状土壤样品送实验室进行定量检测,送检样品的实验室检测结果作为判定地块土壤污染程度的依据,因此基于 XRF 快速检测结果与筛选送检土壤样品检测结果的一致性直接影响对地块污染程度的判断。XRF 与实验室检测结果的一致性易受样品含水率、土壤粒径、样品厚度及样品中金属相互干扰的影响^[11-13]。研究表明,通过对土壤样品进行前处理,如干燥、研磨过筛及增加测试时间可显著提高 XRF 测试结果的准确度和精密密度^[14-15],土壤样品从 10 目粒径增加到 100 目粒径,Cu 等重金属的 XRF 与实验室实测值的相对偏差从 25.1%下降到 10%,土壤样品中含水率从 10% 降低至 8% 以下,相对偏差从 108% 降低至 10%^[4]。

在当前建设用地土壤污染状况现场调查操作中,大部分现场工作直接使用 XRF 对钻探获取的原状土柱样品在不进行任何预处理的情况下进行快速检测,并经常基于快速检测结果筛选实验室进行分析的样品。但对此种情况下 XRF 测试结果与实验室检测结果的一致性及其对指导筛选实验室分析样品的可靠性,相关研究还较少。本研究选择两个真实污染地块调查项目,获取了 2 812 个土壤样品的现场 XRF 快速检测和实验室实测数据,分析了不同重金属 XRF

快速检测与实验室实测数据的一致性,评估了 XRF 快速检测结果在现场指导筛选样品的可靠性,基于评估结果对 XRF 在现场调查中的使用提出优化建议,期望为科学使用 XRF 快速筛查方法指导现场调查提供参考和借鉴。

1 材料与方法

1.1 研究地块

本研究选取两个实际污染地块,对其土壤污染调查时 XRF 检测值和实验室检测值(Lab 值)进行统计分析。地块 I 位于江苏省徐州市,调查深度内主要有松散杂填土、含水率较高的粉土夹粉质黏土以及含水率较低、强度高的粉质黏土。地块 II 位于江苏省苏州市,调查深度内有杂填土、粉质黏土和淤泥质粉质黏土。根据两个地块历史生产情况对其特征因子进行了识别,地块 I 和 II 的特征因子均包含重金属 Cu。根据现行技术导则^[9, 16-17],土壤样品实验室检测重金属均包括 As、Cd、Cu、Pb、Hg 和 Ni。

1.2 数据获取与处理

地块 I 调查采用的 XRF 型号为 Oxford (X-MET7000)和 Olympus(Vanta-VLW),地块 II 采用的 XRF 型号为 Olympus(DP-4050 和 Vanta-VCA)。上述 XRF 对各重金属的检出限如表 1(数据来自各 XRF 说明中检测限值)所示。在样品测试前对仪器按照设备说明书进行校正。根据 ISO 和美国 EPA 标准^[7-8]中对 XRF 直接检测流程的规定,地块 I 和 II 的 XRF 快速测定采样测试时先从取样管目标深度段取样品至自封袋或 XRF 自带样品盒中,压实后使用 XRF 的土壤模式(soil mode)对样品进行快速测定,测定时间为 60 s。根据 XRF 现场检测结果,筛选采集超过《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(试行)(GB 36600—2018)^[16]中第一类用地筛选值或同一土壤岩芯 XRF 相

表 1 XRF 各重金属的检出限(mg/kg)
Table 1 Detection limits of XRF for selected heavy metals

重金属	X-MET7000	Vanta-VLW	DP-4050	Vanta-VCA
As	5	3	1~3	1
Cd	5	10	2~3	5
Cu	5	20	4~8	3
Pb	5	1	2~4	2
Hg	5	9	1~4	2
Ni	5	20	5~15	4

对高值段样品送实验室进行定量检测。各重金属在实验室采用的检测方法如表 2 所示。

上述调查共获得地块 I 和地块 II 实验室检测数据分别为 1 654 个和 1 158 个。在进行分析前,对 XRF

和实验室未检出数据进行剔除,最终用于分析的有效数据个数为地块 I: As 811、Cd 292、Cu 780、Pb 427、Hg 495 和 Ni 137;地块 II: As 1 116、Cd 675、Cu 1 023、Pb 1 109、Hg 142 和 Ni 1 131。

表 2 土壤中重金属实验室检测方法标准^[16]
Table 2 Standards of analysis methods for selected heavy metals in lab

金属	地块 I	地块 II
As	《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 第 2 部分:土壤中总砷的测定 原子荧光法》(GB/T 22105.2—2008)	《土壤和沉积物 12 种金属元素的测定 王水提取-电感耦合等离子体质谱法》(HJ 803—2016)
Pb	《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2019)	《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141—1997)
Hg	《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 第 1 部分:土壤中总汞的测定 原子荧光法》(GB/T 22105.1—2008)	《土壤质量 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法》(GB/T 17136—1997)
Cd	《土壤质量 铅、镉的测定 石墨炉原子吸收分光光度法》(GB/T 17141—1997)	
Cu	《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2019)	
Ni	《土壤和沉积物 铜、锌、铅、镍、铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2019)	

数据处理方法采用一元线性回归拟合、相关性分析及差异分析,线性拟合采用 Origin 软件,相关性分析采用 SPSS 软件中 Pearson 相关分析(双尾检验)进行。Pearson 相关系数在 0.8 ~ 1.0 为极强相关,0.6 ~ 0.8 为强相关,0.4 ~ 0.6 为中等程度相关,0.2 ~ 0.4 为弱相关,0.0 ~ 0.2 为极弱相关或无相关。

2 结果与讨论

2.1 XRF 值与 Lab 值一致性

2.1.1 相关性分析 为研究两地块 XRF 与实验室测定结果趋势变化的一致性,对各元素以 XRF 值从大到小排列后绘制散点图,结果如图 1 所示。两个地块 Cu 和 Pb 的 XRF 值和 Lab 值趋势变化基本一致,地块 II 的 As 的趋势变化也具有一定的一致性,其他重金属两种检测方法的一致性较差。这种不同重金属之间的差异规律与报导的样品有预处理情况下 XRF 值与 Lab 值一致性结果基本相同^[2,18]。地块 I Cd 和地块 II Cd、Hg 的 XRF 值高于 Lab 值的样品占绝大部分,这可能是由样品中 Hg 和 Cd 实际浓度远低于 XRF 的检出限导致的读数异常^[15]。另外,多项研究结果及相关标准^[7,19-20]均指出,大部分手持式 XRF 对 Hg 和 Cd 的测量结果与实验室实测结果差异较大。

为评价各重金属 XRF 值与 Lab 值相关性的强弱,采用双变量 Pearson 相关对两地块 6 种重金属 XRF 值与 Lab 值进行了相关性分析,结果如表 3 所示。地块 I Cd 和地块 II Cd、Hg 的 XRF 值与 Lab 值无显著性相关,其他重金属的 XRF 值与 Lab 值在 99% 的置

信水平上均有显著正相关。地块 I 中, Cu 和 Pb 的 XRF 值与 Lab 值的相关性为强相关和中等相关,地块 II 则分别为极强相关和强相关;两地块的 As、Ni 表现为弱相关和极弱相关;地块 I Hg 为极弱相关。各重金属 XRF 值与 Lab 值相关性强弱的差异与朱梦杰^[3]的研究结论一致。该结果表明,现场条件下 XRF 测定值对 Cu 和 Pb 实验室样品筛选的指导性较其他重金属的可靠。

2.1.2 XRF 值与 Lab 值的差异分析 为分析 XRF 测试结果与实验室实测值的差异情况,对前述两地块中均表现出显著相关的重金属 XRF 值与 Lab 值的比值(XRF/Lab)进行统计分析,结果如表 4 所示。结果表明,除地块 I 的 Cu 外,其他情形 XRF 值较 Lab 值小的样品数占比较多,且地块 II XRF 值较 Lab 值小的样品数占比均高于地块 I。对于 As,地块 I 和 II 分别有 56% 的样品和 86% 的样品 XRF 测定值偏小;对于特征污染物 Cu,地块 I 和 II 分别有 31% 和 61% 的 XRF 测定值偏小;对于 Pb 和 Ni,两地块 XRF 值偏小的样品占比接近。进一步对两地块各重金属 XRF/Lab 值的频数分布进行分析(图 3)发现,尽管两地块使用的 XRF 型号不同,土层性质不同,数据获取方式也有一定差异,但两地块 4 种重金属 XRF/Lab 值的频数分布规律基本一致,均表现为 Cu 和 Pb 的 XRF/Lab 值分布在 0.4 ~ 1.6 范围内、As 在 0.2 ~ 1.4 范围内、Ni 在 0.2 ~ 1.2 范围内的样品数占比较高。XRF 值与 Lab 值相关性较好的 Cu 和 Pb, XRF/Lab 值分布在 0.8 ~ 1.2 范围内的样品数更多。

2.1.3 一元线性拟合 选择 XRF 值和 Lab 值具有显著中等强度相关及以上相关的重金属 Cu、Pb 和

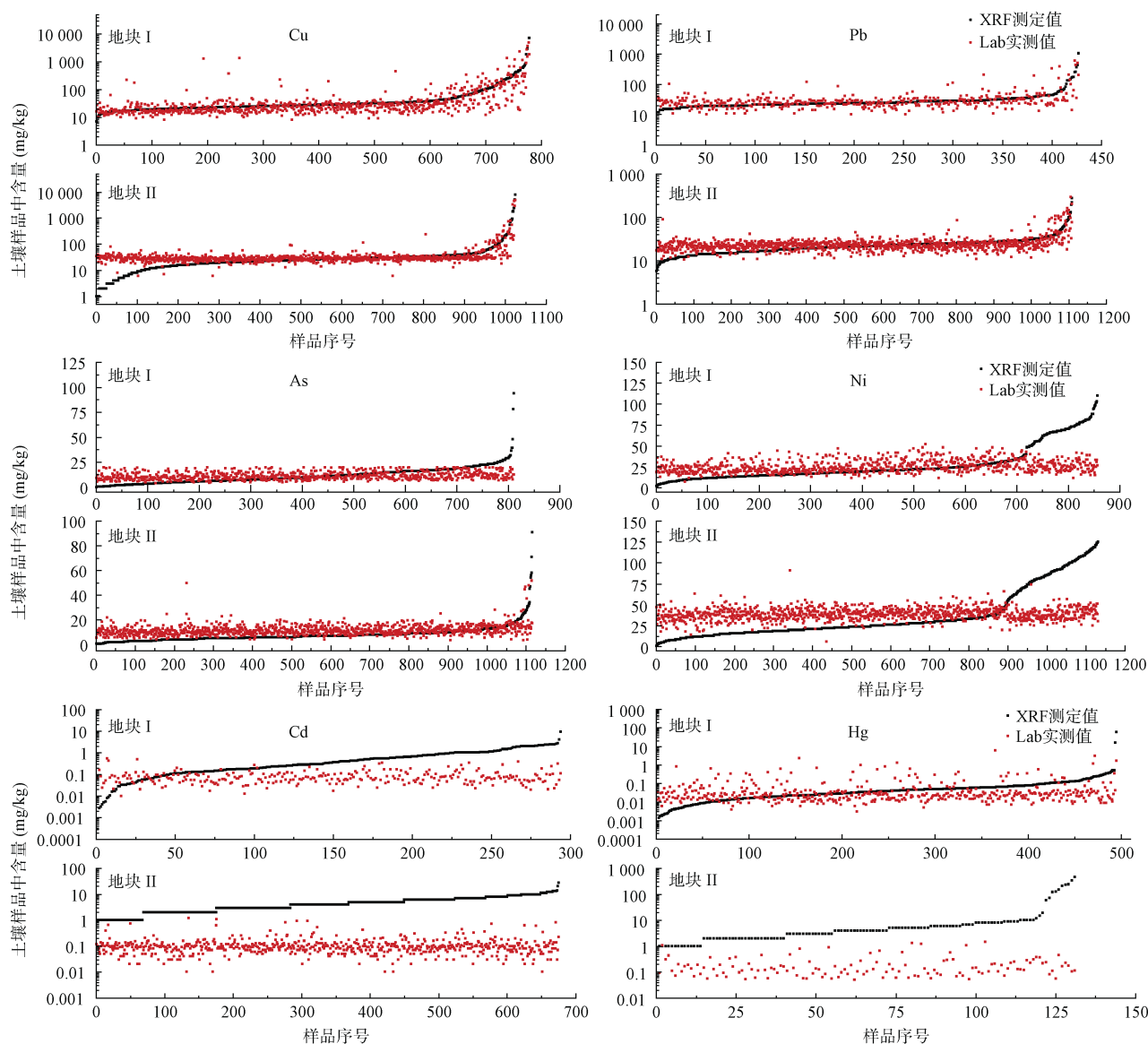


图 1 各重金属 XRF 值与 Lab 值趋势的一致性

Fig.1 Trend consistency of XRF and Lab values for selected heavy metals

表 3 各重金属 XRF 值与 Lab 值的相关性

Table 3 Correlation between XRF and Lab values for selected heavy metals

重金属	参数	地块 I	地块 II
Ni	相关系数	0.13**	0.12**
	样本量(个)	857	1 131
Cu	相关系数	0.78**	0.84**
	样本量(个)	778	1 023
As	相关系数	0.22**	0.32**
	样本量(个)	811	1 107
Cd	相关系数	0.04	0.02
	样本量(个)	292	675
Pb	相关系数	0.49**	0.60**
	样本量(个)	427	1 109
Hg	相关系数	0.20**	-0.05
	样本量(个)	495	142

注：** 表示相关性达 $P < 0.01$ 显著水平(双尾检验)，下同。

As 进行线性拟合分析，结果如图 3 所示。地块 I 的 Cu 和 As 拟合结果($R^2=0.62$ 和 0.66)较 Pb($R^2=0.39$)好，地块 II 的 Cu 和 Pb 拟合结果($R^2=0.72$ 和 0.77)较 As 好($R^2=0.64$)。根据美国 EPA 的数据质量评价标准^[21]，以 Lab 值为标准，地块 II Cu 和 Pb 的 XRF 检测结果符合定量筛选($R^2 > 0.7$)的标准，地块 I 的 3 种重金属和地块 II As 的 XRF 检测结果符合定性筛选的标准($R^2 < 0.7$)。地块 I 和 II 的 3 种重金属拟合斜率均小于 1，这可能是由重金属浓度高的样品 XRF 测定值高于实验室实测值导致的。另外，对比两地块结果发现地块 II 的拟合结果均优于地块 I，这可能是由地块 II 现场取样时直接采用留存的 XRF 测试样品送检导致的，这对建设土壤污染调查时的现场操作具有指导意义。

表 4 地块 I 和 II 各重金属的 XRF/Lab 值描述统计特征

Table 4 Statistical characteristics of XRF/Lab values for selected heavy metals in site I and II

重金属	所属地块	最大值	最小值	平均值	25%	50%	75%	95%	比值为 1 所在分位(%)
Cu	地块 I	55.70	0.01	1.53	0.91	1.18	1.53	2.81	31
	地块 II	21.03	0.03	0.98	0.62	0.88	1.14	1.73	61
As	地块 I	7.52	0.00	1.04	0.51	0.91	1.40	2.32	56
	地块 II	7.32	0.05	0.70	0.42	0.60	0.84	1.44	86
Pb	地块 I	12.07	0.13	1.11	0.77	0.96	1.24	2.07	52
	地块 II	5.91	0.10	0.97	0.71	0.92	1.15	1.59	58
Ni	地块 I	6.53	0.07	1.10	0.60	0.80	1.14	3.10	68
	地块 II	6.35	0.02	0.99	0.47	0.65	0.97	2.82	75

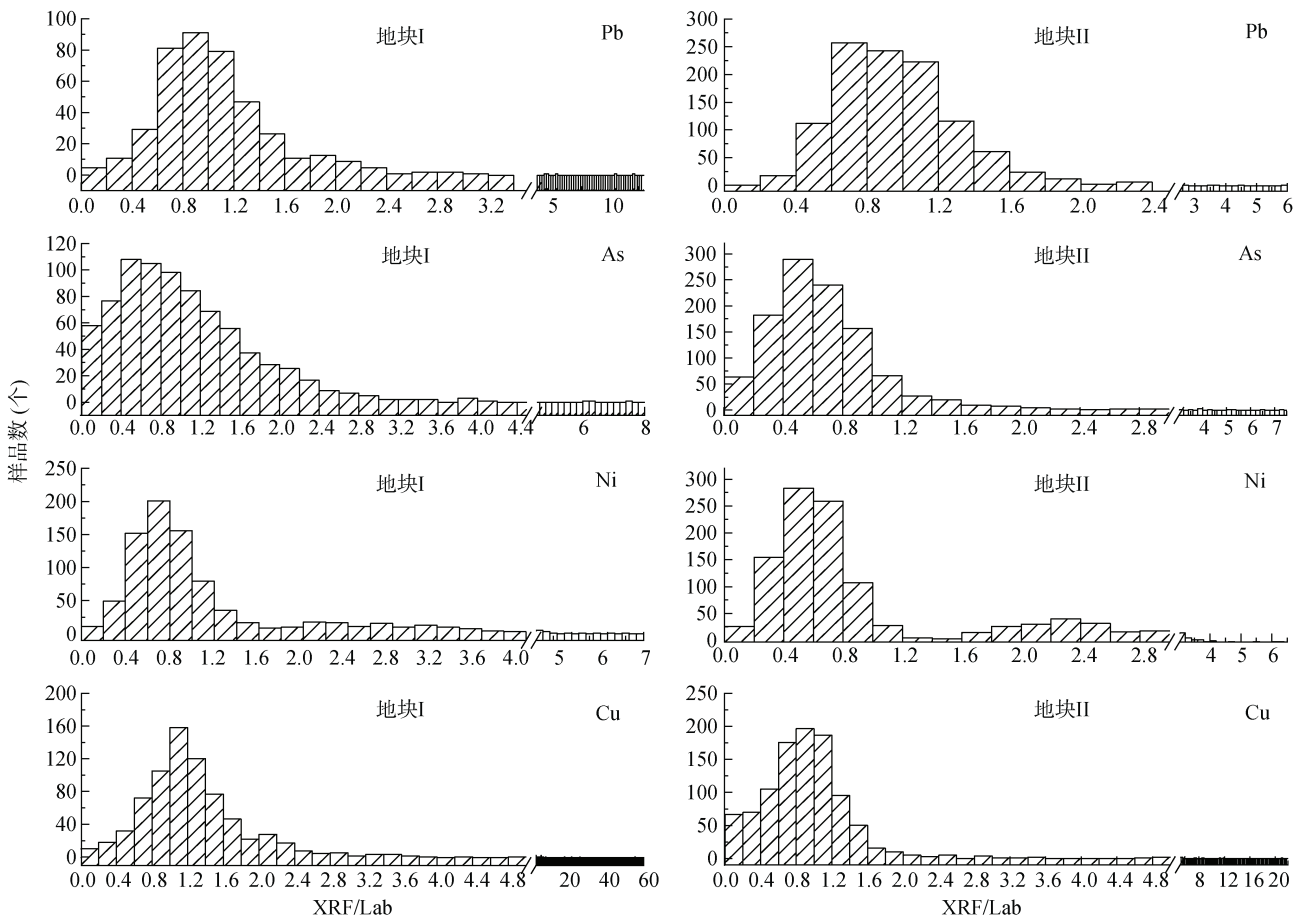


图 2 地块 I 和 II 各重金属的 XRF/Lab 值频数分布图

Fig. 2 Frequency distribution of XRF/Lab values for selected heavy metals in site I and II

为进一步分析不同重金属浓度段 XRF 值与 Lab 值的拟合结果,将 XRF 值按照《土壤环境质量 建设用土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)中第一类用地筛选值的 20% 和 50% 分段与 Lab 值进行拟合,结果如表 5 所示。两地块的 3 种重金属在高值区(大于 50% 筛选值)的拟合斜率均小于 1,说明高值区 XRF 对 Cu 的测定结果偏高。地块 I 的 Cu 和两地块的 Pb 在低值区(小于 20% 筛选值)及两地块的

As 在小于 50% 筛选值区域的斜率均大于 1,此种情形下, XRF 测定值偏低。两地块的 Cu 在 XRF 测定高值区拟合结果更好($R^2 > 0.7$), As 在中间值区(4.0 ~ 10.0 mg/kg)拟合结果更好($R^2 > 0.8$),但在高值区的 R^2 也大于 0.7; 地块 I 和 II 的 Pb 分别在中间值区(80.0 ~ 200.0 mg/kg)和低值区拟合结果更好, R^2 分别为 0.58 和 0.85。该拟合结果说明, 重金属 Cu 和 As 在 XRF 高值区预测 Lab 值较 Pb 可靠。

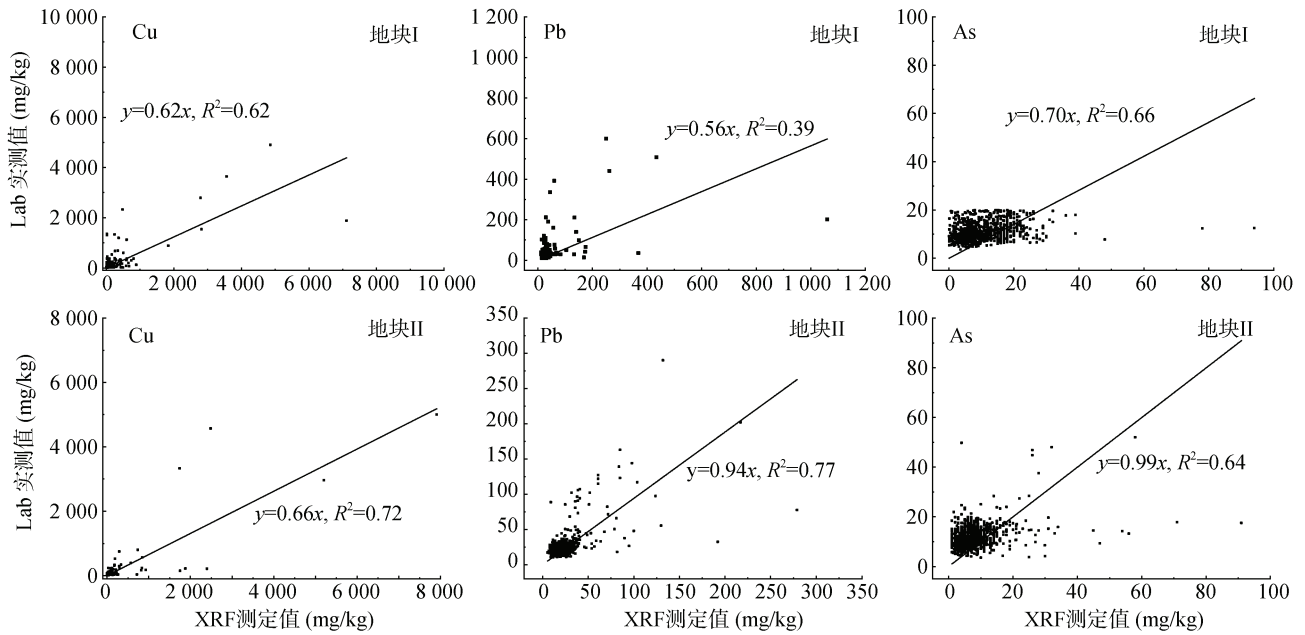


图 3 地块 I 和 II Cu、Pb 和 As 的 XRF 值与 Lab 值线性拟合

Fig. 3 Linear fitting between XRF and Lab values of Cu, Pb and As in site I and II

表 5 不同浓度段 Cu、As 和 Pb 的 XRF 值与 Lab 值的线性拟合结果

Table 5 Linear fitting between XRF and Lab values of Cu, As and Pb in different concentration ranges

重金属	XRF 测定浓度分段 (mg/kg)	地块 I	地块 II
Cu	< 400.0	$y=1.13x, R^2=0.32$	$y=0.95x, R^2=0.65$
	400.0 ~ 1 000.0	$y=0.60x, R^2=0.30$	$y=0.42x, R^2=0.62$
	>1 000.0	$y=0.60x, R^2=0.74$	$y=0.65x, R^2=0.73$
As	<4.0	$y=3.57x, R^2=0.69$	$y=3.76x, R^2=0.81$
	4.0 ~ 10.0	$y=1.44x, R^2=0.85$	$y=1.63x, R^2=0.86$
	>10.0	$y=0.60x, R^2=0.79$	$y=0.67x, R^2=0.71$
Pb	<80.0	$y=1.18x, R^2=0.56$	$y=1.05x, R^2=0.85$
	80.0 ~ 200.0	$y=0.51x, R^2=0.58$	$y=0.85x, R^2=0.60$
	>200.0	$y=0.45x, R^2=0.38$	-

注：表中以 XRF 测定值为自变量 x ，实验室实测值为因变量 y 进行线性拟合；“-”为样本低于 3 个，不进行拟合。

2.2 现场影响 XRF 测定结果的因素

2.2.1 样品含水率 已有研究表明土壤颗粒均匀程度和含水率均对 XRF 测定的准确性具有较大影响，其中水分具有吸收 X 射线并增强激发源初级射线散射的作用，会降低仪器对土壤重金属元素的测试峰强，当土壤含水率大于 20% 可导致荧光剥蚀及元素测定的较大误差^[22]。另有研究表明 XRF 测定鲜样的值普遍小于干样^[3]。地块 I 土壤样品含水率范围为 9.4% ~ 39.4%，地块 II 土壤样品含水率在 6.7% ~ 58.3%。由表 4 可知，除地块 I 的 Cu 外，其他情形下 XRF 检测结果偏小的样品占比较多，这可能与测

定样品的含水率有关。为探讨含水率对 XRF 测定值偏小程度的影响，对各重金属 XRF/Lab<1 的样品与对应的含水率进行相关性分析，结果如表 6 所示。结果表明，地块 II 土壤样品 Pb 的 XRF 测定值偏小的程度与含水率有极弱的负相关性，即含水率越高，XRF 测定值越偏小。地块 I 的 3 种重金属及地块 II 的 Cu 和 As XRF 值偏小的程度与含水率无关。上述结果说明现场土壤样品无预处理，存在多因素共同影响 XRF 测定，单因素的改变对 XRF 测定结果准确性的影响甚微。

表 6 各重金属 XRF/Lab 值(<1)与样品含水率的相关性
Table 6 Correlation between XRF/Lab values (<1) and moisture contents of samples for selected heavy metals

重金属	参数	地块 I	地块 II
Cu	相关系数	0.11	-0.045
	样本量(个)	245	625
Pb	相关系数	0.018	-0.086*
	样本量(个)	453	646
As	相关系数	0.068	0.017
	样本量(个)	453	959

注：含水率取相应重金属 XRF 和实验室检测均有检出；* 表示相关性达 $P<0.05$ 显著水平(双尾检验)，下同。

2.2.2 样品所在土层性质 各重金属 XRF 值和 Lab 值的相关性在两地块的不同土层岩性中不同，如表 7 所示。地块 I 的 As 在粉黏土中两种测试结果相关性更好，而在地块 II 中则是在杂填/回填中相关最

表 7 各重金属在不同土层 XRF 值与 Lab 值的相关系数
Table 7 Correlation between XRF and Lab values for selected heavy metals in different soil layers

地块	土层岩性	参数	Cu	As	Pb
地块 I	杂填/回填	相关系数	0.55**	0.13	0.49**
		样本量(个)	281	219	305
	粉土/粉砂	相关系数	0.34**	0.31**	0.12
		样本量(个)	71	71	74
	粉黏	相关系数	0.98**	0.16**	0.18**
		样本量(个)	421	513	678
地块 II	杂填/回填	相关系数	0.87**	0.46**	0.52**
		样本量(个)	358	391	386
	粉黏	相关系数	0.46**	0.27**	0.76**
		样本量(个)	587	625	614
	淤泥质黏土	相关系数	0.89**	0.19	0.84**
		样本量(个)	48	74	74

好。全部 XRF 值和 Lab 值均表现出较好相关性的 Cu 在各土层的相关性也均较好。Pb 除在地块 I 中的粉土粉砂层 XRF 值和 Lab 值无显著相关外, 其他情形均具有显著相关性且在地块 II 的淤泥质黏土中相关性最好。但总体而言, 本次研究中 3 种重金属 XRF 值和 Lab 值的相关性在不同土层中未表现出一定的规律性。

2.3 XRF 测试结果确定污染点和筛选检测样品的可靠性评估

为评估上述地块中 XRF 直接检测结果指导的可靠性, 选择两地块中有超标的重金属 Cu、Pb 和 As, 首先从样点尺度值判断 XRF 测试结果指导性, 如表 8 所示。结果表明, 样点尺度下两地块 Cu 和 Pb 的 XRF 值与 Lab 值之间的相关性分别达到极强相关和中等程度相关, 且与样品尺度的结果比较, 相关系数均有所提升。说明地块调查时, XRF 值用来判断 Cu 和 Pb 污染样点的准确度高, 这对现场调查时快速判断是否加密采样点具有重要意义。

表 8 样点尺度 XRF 值与 Lab 值的相关性
Table 8 Correlation between XRF and Lab values at sample point scale

重金属	参数	地块 I	地块 II
Cu	相关系数	0.83**	0.93**
	样本量(个)	185	303
Pb	相关系数	0.60**	0.64**
	样本量(个)	305	304
As	相关系数	0.20**	0.29**
	样本量(个)	271	313

结合两地块现场调查中将 XRF 检测结果超过

《土壤质量 建设用地土壤污染风险管控标准》(GB 36600—2018)中的第一类用地筛选值的样品进行实验室实测的现实状况, 对 3 种重金属采用 XRF 测定值判断超标的准确性进行了分析。Cu 的 Lab 值共超标 8 个, 其中 6 个被 XRF 检测筛出; Pb 的 Lab 值超标 3 个, 其中 1 个被 XRF 检测筛出; As 的 Lab 值超标 28 个, 有 14 个被 XRF 检测筛选出。若采用筛选值的 50% 进行超标筛选, 则 Cu 超标样品有 7 个可被 XRF 筛出, Pb 可被全部筛出, As 有 19 个被筛选出。说明现场 XRF 测定对 Cu 检测样品的筛选和污染捕捉更为可靠。但值得注意的是, 未被 XRF 检测筛选出的 Cu 超标样品, 其 XRF 测定值(486 mg/kg)也远大于其他大多数样品的 XRF 测定值。因此, 为了在调查过程中更准确地捕捉污染, 可以适当降低现场筛选的标准, 如将标准定为筛选值的 50%。另外, 除了关注 XRF 测定值超标的样品外, 对 XRF 测定结果明显较其他样品高的样品也应予以关注, 并在实验室实测确定。

由于所选地块的性质, As 在场地中的含量偏低, 文献报导在对标准土进行测试时, 标准土 As 浓度增高, XRF 测定的相对误差减小^[18]。因此针对高浓度 As 污染场地现场条件下 XRF 测定值的准确性及其判断超标的可靠性需进一步研究确定。

3 结论

1) 两地块各重金属间 XRF 值与 Lab 值相关性的差异规律基本一致。地块 I 和 II Cu 的 XRF 值和 Lab 值分别表现为强和极强相关, Pb 为中等和强相关, As 为弱相关, Ni、Cd 和 Hg 为极弱或无相关。XRF

测试样品留存送实验室检测的方式下, Cu、Pb 和 As 的 XRF 值与 Lab 值的相关性更好。

2) 重金属 Cu、Pb、As 和 Ni 中, 除地块 I 的 Cu 外, 其他情形下重金属 XRF 值偏小的样品数占比较高, 各重金属在不同土层样品中 XRF 值与 Lab 值相关性未表现一定规律。

3) 地块调查时, XRF 测定结果判断 Cu 和 Pb 污染样点的准确度较 As 高; 对 Cu 采用 XRF 快速检测捕捉超标样品和筛选实验室检测样品的可靠性较其他重金属高。

4) 在建设用地的调查过程中, 采用 XRF 测定结果作为唯一筛选实测样品的依据可能导致污染样品遗漏, 需综合样品颜色、性状、样品层次等多种因素研判实测样品筛选的合理性; 为了捕捉更多的污染样品, 可选择重金属一类用地筛选值的 50% 作为进行 XRF 检测筛选的标准。

参考文献:

- [1] Radu T, Diamond D. Comparison of soil pollution concentrations determined using AAS and portable XRF techniques[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1/2/3): 1168-1171.
- [2] Kilbride C, Poole J, Hutchings T R. A comparison of Cu, Pb, As, Cd, Zn, Fe, Ni and Mn determined by acid extraction/ICP-OES and *ex situ* field portable X-ray fluorescence analyses[J]. *Environmental Pollution*, 2006, 143(1): 16-23.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 邝荣禧, 胡文友, 何跃, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法 (PXRF) 在矿区农田土壤重金属快速检测中的应用研究[J]. *土壤*, 2015, 47(3): 589-595.
- [6] 李小平, 黄春长. XRF 光谱法研究城市工业区的土壤环境污染[J]. *土壤*, 2007, 39(4): 567-572.
- [7] The British Standards Institution. Soil quality - screening soils for selected elements by energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a handheld or portable instrument (BS ISO 13196.)[S]. BSI Standards Limited, 2013.
- [8] U.S.EPA. Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elements concentrations in soil and sediment[S]. 2007.
- [9] 中华人民共和国生态环境部. 建设用地土壤污染状况调查 技术导则: HJ 25.1—2019[S]. 2019.
- [10] 中华人民共和国生态环境部. 重点行业企业用地调查样品采集保存和流转技术规定[A/OL]. 2019. <https://www.mee.gov.cn/gkml/hbb/bgt/201708/W020170818581370563855.pdf>.
- [11] 陈曾思澈, 徐亚, 雷国元, 等. Pxf 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.
- [12] 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.
- [13] 唐晓勇, 倪晓芳, 商照聪. 土壤中 Fe 元素对 Cr 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.
- [14] 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.
- [15] 杨桂兰, 商照聪, 李良君, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法在土壤重金属快速检测中的应用[J]. *应用化工*, 2016, 45(8): 1586-1591.
- [16] 生态环境部, 国家市场监督管理总局. 土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准: GB 36600—2018[S]. 北京: 中国标准出版社, 2018.
- [17] 中华人民共和国生态环境部. 建设用地土壤污染风险管控和修复监测技术导则: HJ 25.2—2019[S]. 2019.
- [18] 李阳, 李奎, 韩晓霞, 等. 便携式 X-荧光分析土壤的准确度和质量控制研究[J]. *环境科学与管理*, 2015, 40(9): 146-149.
- [19] Weindorf D C, Zhu Y D, Chakraborty S, et al. Use of portable X-ray fluorescence spectrometry for environmental quality assessment of peri-urban agriculture[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2012, 184(1): 217-227.
- [20] Brent R N, Wines H, Luther J, et al. Validation of handheld X-ray fluorescence for *in situ* measurement of mercury in soils[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2017, 5(1): 768-776.
- [21] U.S.EPA. Environmental technology verification report field portable X-ray fluorescence analyzer [R]. 1998. <https://nepis.epa.gov/Adobe/PDF/30003LR0.pdf>
- [22] 钱建平, 吴高海, 陈宏毅. 便携式 X 射线荧光光谱仪应用条件试验及效果[J]. *物探与化探*, 2010, 34(4): 497-502.