

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 Zhi-ren, FENG Xue, JIANG Xiao-xu, 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. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201811080119】

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

田志仁¹, 封雪¹, 姜晓旭¹, 李宗超¹, 李好², 夏新^{1*}

(1. 中国环境监测总站, 国家环境保护环境监测质量控制重点实验室, 北京 100012;

2. 北京科技大学, 北京 100083)

摘要: 当前我国生态环境监测工作中, 测定土壤重金属等无机元素全量所采用的标准方法主要为原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)和波长色散X射线荧光光谱法(WDXRF)等。为掌握AAS、AFS和WDXRF等方法测试结果的有效性和可比性, 本文选取了20个来自全国不同区域、不同类型的实际土壤样品, 通过盲样方式插入国家土壤环境监测任务样品批次中, 分发至3~5个实验室, 采用AAS/AFS、WDXRF和便携式X射线荧光光谱法(p-XRF)平行测定Cr、Ni、Cu、Zn、As、Hg、Cd、Pb、V和Mn十个元素全量。结果表明: 元素含量水平分布均匀(在 ≤ 1.0 、 $1.0 \sim 2.0$ 、 $2.0 \sim 10.0$ 及 > 10.0 水平均有分布); 85%以上样品Cr、Ni、Cu、Zn和Pb元素WDXRF方法的实验室间相对偏差(RD)更理想, 60%样品As元素AFS方法的RD更优, 元素含量对WDXRF方法的RD有更明显影响。总体上, AAS/AFS和WDXRF两类方法实验室间精密度控制水平较高, WDXRF法更理想。进一步分析AAS/AFS和WDXRF方法间平行性(以这两类方法测试结果的相对偏差RD'进行评价), Cr、Ni、Cu和Zn元素的RD'基本低于20%, As和Pb元素80%以上的RD'低于20%, Pearson相关性和线性关系分析表明这两类方法有较高的可比性; 另外, Cr、Ni、Cu、Zn、Pb和As元素的p-XRF与AAS/AFS方法测试结果也有较理想的可比性。本研究认为, AAS/AFS和WDXRF两类方法具有等同测试效果, 实际监测工作中Cd、Hg等含量较低元素宜选择检出限较低的AAS/AFS法; 因WDXRF方法的前处理过程简单易控, 大批量土壤分析中使用该方法更加高效, 在特定实验条件下p-XRF方法也有可接受的定量效果。

关键词: 土壤; 重金属元素; 原子吸收光谱法; 原子荧光光谱法; 波长色散X射线荧光光谱法; 便携式X射线荧光光谱法; 相对偏差

要点:

- (1) 研究结果均由实际土壤样品通过盲样平行比对测试得到。
- (2) AAS/AFS法和WDXRF法具有等同的测试效果, WDXRF法有更理想的精密度控制水平。
- (3) 元素含量高低对WDXRF法的精密度控制水平影响更为明显。
- (4) 大批量土壤样品监测用WDXRF法更加高效, Cd、Hg等低含量元素宜选择检出限较低的AAS/AFS法。

中图分类号: O657.31; S151.93

文献标识码: A

收稿日期: 2018-12-03; 修回日期: 2019-06-12; 接受日期: 2019-07-16

基金项目: 国家重点研发计划项目“土壤高精度多参数现场快速检测系统集成与应用示范”(2017YFF0108204)

作者简介: 田志仁, 硕士, 工程师, 从事土壤环境监测工作。E-mail: 1731427795@qq.com。

通信作者: 夏新, 博士, 研究员, 从事土壤环境监测工作。E-mail: 13811875524@163.com。

土壤中的重金属对农产品存在明显污染,土壤重金属环境污染问题已受到广泛关注^[1-4]。通过实验室分析测试得到准确的重金属等元素全量,是评价土壤环境质量和污染风险水平的基础。我国现行土壤环境质量和污染风险管控相关的标准均为元素全量指标^[5-8],近两年我国先后发布了《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB15618—2018)和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB36600—2018)等国家标准,强化了对土壤污染的风险管控,但延续以往土壤环境质量标准,仍以元素全量进行评价。

除部分污染土地和高背景地区外,大部分土壤中重金属等元素含量较低,用于实验室测定的方法主要有原子吸收光谱法(AAS)、原子荧光光谱法(AFS)、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)和X射线荧光光谱法(XRF)等^[9-14],AAS方法常见的有石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)和火焰原子吸收光谱法(FAAS)等。AAS和AFS方法在我国生态环境领域土壤监测应用中最早标准化,且被广泛和成熟应用;2015年原环境保护部发布了第一个用于土壤监测的波长色散X射线荧光光谱(WDXRF)标准方法;近些年ICP-OES和ICP-MS用于土壤监测的标准方法也在不断地建立和完善。上述方法中,除XRF外,其余方法均需经过样品消解等前处理过程^[15-18],提取率决定了测试结果的准确性,对实验室条件和实验人员水平有较高的要求;WDXRF法虽无消解要求,但样品粒径等因素对测试结果影响较大^[19-20]。近年来,以便携式X射线荧光光谱法(p-XRF)为代表的原位检测方法也得到了快速发展^[21-22],但尚未标准化。

当前,在国家或地方的土壤环境监测任务中,通常要求实验室选用AAS、AFS和WDXRF等标准方法,但由于方法本身和不同实验室间操作水平的差异,不同方法测定结果之间存在一定差异,因此研究掌握不同方法测试结果的可比性及其精密度控制水平是进行质量控制的关键。目前大部分此类研究主要选择土壤标准样品,且以明码方式进行比对测试^[23-24]。为得到更为科学、合理和符合实际情况的结果,本文在全国不同地区采集具有地域和类型代表性的实际土壤样品,以完全盲样形式插入国家监测任务样品批次中,分别使用AAS、AFS和WDXRF标准方法对样品中的Cr、Ni、Cu、Zn、As、Hg、Cd、Pb、V和Mn等元素进行测定,探索不同方法的精密度

控制水平及其之间的可比性,拟为土壤环境监测中分析方法的选择优化提供借鉴和依据。

1 实验部分

1.1 样品来源

从我国20个省(自治区、直辖市)采集的国家土壤环境监测任务样品中各选取1个样品,按照《土壤环境监测技术规范》(HJ/T 166—2004),经自然风干、除杂、玛瑙研钵手工粗磨和细磨、混匀、过筛和四分法均匀分配与弃取后,制备成符合相应标准方法要求的待测样品,100目样品用于AAS/AFS和p-XRF法测试,200目样品用于WDXRF法测试。样品统一制备后分别由3~5个不同地域的实验室进行测试。样品包括了红壤、黄壤、黄棕壤、棕壤、暗棕壤、黄绵土、栗钙土、黑土、潮土、水稻土等我国主要土壤类型。

1.2 分析测定方法

1.2.1 原子吸收光谱法/原子荧光光谱法

依据《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)、《土壤质量 铜、锌的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17138—1997)、《土壤 总铬的测定 火焰原子吸收分光光度法》(HJ 491—2009)、《土壤质量 镍的测定 火焰原子吸收分光光度法》(GB/T 17139—1997)、《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第1部分:土壤中总汞的测定》(GB/T 22105.1—2008)和《土壤质量 总汞、总砷、总铅的测定 原子荧光法 第2部分:土壤中总砷的测定》(GB/T 22105.2—2008)分别测定20个样品中Cr、Ni、Cu、Zn、As、Hg、Cd和Pb等8种元素。

1.2.2 波长色散X射线荧光光谱法

依据《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)测定20个样品中Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb、V和Mn等8种元素。

1.2.3 便携式X射线荧光光谱法

将3~5g土壤样品装入测试杯中,封口后置于仪器检测台上,使用美国XOS轻型便携式HD Rocksand™ X射线荧光光谱仪进行测试,测定时间为6min,测试项目包括Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb、V和Mn等8种元素,测试方法为ASTM方法D8064-16(采用多个单色激发光束通过单色能量色散X射线荧光光谱标准测定方法分析土壤和固体废物中的元素含量)。

1.3 测试过程质量控制和数据统计分析

将研究样品以盲样形式插入国家土壤环境监测

任务样品批次中,各测试实验室严格执行国家土壤环境监测实验室质量控制要求^[25],做好方法验证、确认等工作,遵守方法并按要求加入各类质控样品,确保质控结果合格。同时在测试过程中以盲样形式加入外部质控样品进行控制,对测试过程和记录进行质量监督检查。

按照《数据的统计处理和解释正态样本离群值的判断和处理》(GB/T 4883—2008)剔除测试结果中的异常值后,计算实验室间相对偏差,分别以 RD 表示同一方法测试结果之间的实验室间相对偏差,以 RD' 表示不同方法测试结果之间的相对偏差。

2 结果与讨论

2.1 样品中元素含量水平

AAS/AFS 法获得 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Hg、Cd 和 Pb 八种元素测试结果,WDXRF 法获得 Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb、V 和 Mn 八种元素测试结果。Cr、Ni、Cu、Zn、As 和 Pb 六种元素同时得到两类方法的比对测试结果,本文即以该六种元素为对象进行方法间测试结果的可比性研究。

根据测试结果统计 20 个样品元素含量见表 1,元素含量值以各实验室测试结果的算术平均值计。

表 1 研究样品中各元素含量

Table 1 Average concentrations of elements in research samples

| 样品编号 | Cr (mg/kg) | Ni (mg/kg) | Cu (mg/kg) | Zn (mg/kg) | As (mg/kg) | Pb (mg/kg) | Cd (mg/kg) | Hg (mg/kg) | V (mg/kg) | Mn (mg/kg) |
|----------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|--------------|---------------|
| 土壤背景值中位值 | 57.3 | 24.9 | 20.7 | 68.0 | 9.60 | 23.5 | 0.079 | 0.038 | 76.8 | 540 |
| 1# | 80.3 | 35.5 | 49.5 | 200.4 | 11.2 | 66.1 | 1.50 | 0.25 | 108 | 697 |
| 2# | 76.3 | 32.3 | 28.6 | 89.4 | 9.8 | 30.3 | 0.14 | 0.03 | 93.8 | 599 |
| 3# | 112.9 | 52.5 | 67.7 | 213.3 | 23.7 | 78.3 | 0.77 | 0.39 | 138 | 814 |
| 4# | 63.5 | 30.1 | 19.3 | 94.2 | 3.0 | 32.4 | 0.19 | 0.02 | 107 | 718 |
| 5# | 79.7 | 34.2 | 38.1 | 88.5 | 17.5 | 35.1 | 0.20 | 0.17 | 133 | 448 |
| 6# | 81.8 | 35.2 | 23.6 | 87.1 | 6.0 | 22.7 | 0.10 | 0.05 | 107 | 736 |
| 7# | 284.6 | 149.0 | 66.3 | 123 | 3.0 | 14.6 | 0.09 | 0.05 | 211 | 532 |
| 8# | 75.7 | 33.2 | 37.5 | 101 | 64.1 | 22.5 | 0.20 | 0.05 | 153 | 730 |
| 9# | 70.4 | 23.9 | 22.1 | 46.8 | 8.6 | 24.2 | 0.04 | 0.10 | 81.9 | 336 |
| 10# | 58.7 | 26.4 | 29.6 | 182 | 15.4 | 101 | 0.31 | 0.03 | 160 | 3281 |
| 11# | 47.0 | 24.0 | 17.7 | 49.1 | 8.5 | 19.8 | 0.10 | 0.03 | 83.3 | 604 |
| 12# | 75.5 | 35.3 | 44.0 | 167.7 | 7.9 | 28.9 | 0.14 | 0.08 | 93.5 | 783 |
| 13# | 66.3 | 28.0 | 26.4 | 64.7 | 11.5 | 23.3 | / | / | 87.4 | 645 |
| 14# | 69.9 | 34.1 | 31.6 | 87.5 | 10.9 | 26.9 | 0.17 | 0.08 | 99.2 | 762 |
| 15# | 63.1 | 27.5 | 20.8 | 61.5 | 8.7 | 19.2 | 0.08 | 0.03 | 82.2 | 544 |
| 16# | 51.5 | 17.3 | 15.9 | 44.2 | 6.7 | 22.3 | / | / | 61.9 | 354 |
| 17# | 95.8 | 50.9 | 44.0 | 139.8 | 12.5 | 39.7 | 0.97 | 0.21 | 247 | 673 |
| 18# | 5587 | 4642 | 119 | 232 | 6.2 | 14.3 | 0.11 | 0.18 | 253 | 2495 |
| 19# | 67.8 | 16.7 | 13.0 | 101.1 | 18.5 | 27.0 | 0.40 | 0.11 | 109 | 210 |
| 20# | 65.5 | 30.4 | 23.8 | 74.2 | 8.6 | 22.5 | 0.05 | 0.03 | 85.9 | 564 |

将含量值与我国土壤背景值的中位值^[26]进行比较得到元素含量水平见图 1,即含量水平 = 测试结果算术均值/土壤背景值中位值,可见本次研究样品的元素含量基本上涵盖了低、中、高水平;结合样品来源和土壤类型,本次选取的研究对象具有较强的真实性、科学性、代表性和全面性。

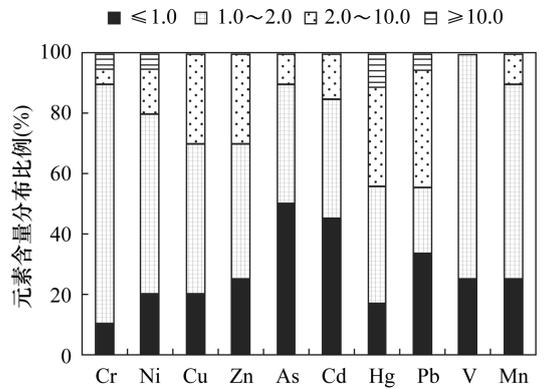


图 1 研究对象样品中元素含量水平分布比例

Fig. 1 Distribution of the elements content level in research samples

2.2 AAS/AFS 法和 WDXRF 法实验室间精密度

以 Cr、Ni、Cu、Zn、As 和 Pb 六种元素为研究对

象,分别计算 AAS/AFS 法和 WDXRF 法测试结果的实验室间相对偏差(RD),比较分析不同方法的实验室间精密度控制结果,六种元素最小、最大和 80%、85%、90%、95% 序列的 RD 值见表 2。

表 2 AAS/AFS 和 WDXRF 两种方法实验室间相对偏差
Table 2 RD values of AAS/AFS and WDXRF in different laboratories

| 测定方法 | 统计值 | 实验室间相对偏差(%) | | | | | |
|---------|-----|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | Cr | Ni | Cu | Zn | As | Pb |
| AAS/AFS | 最小值 | 2.09 | 1.71 | 2.14 | 1.85 | 2.04 | 2.84 |
| | 80% | 11.83 | 8.87 | 10.54 | 9.06 | 15.08 | 23.17 |
| | 85% | 12.91 | 8.98 | 11.71 | 9.84 | 17.80 | 23.89 |
| | 90% | 13.07 | 9.06 | 12.77 | 13.45 | 21.03 | 27.69 |
| | 95% | 13.82 | 11.35 | 19.94 | 15.43 | 22.80 | 28.12 |
| | 最大值 | 14.79 | 20.98 | 20.82 | 24.68 | 27.37 | 28.53 |
| WDXRF | 最小值 | 0.62 | 1.22 | 0.82 | 0.70 | 3.45 | 1.93 |
| | 80% | 3.39 | 3.34 | 4.76 | 4.47 | 11.19 | 7.82 |
| | 85% | 4.96 | 4.74 | 7.13 | 4.85 | 13.94 | 8.46 |
| | 90% | 5.18 | 4.76 | 8.43 | 5.95 | 18.63 | 10.16 |
| | 95% | 5.58 | 6.42 | 12.26 | 6.05 | 20.25 | 11.56 |
| | 最大值 | 6.13 | 22.57 | 12.26 | 22.78 | 21.45 | 16.31 |

根据统计结果,Cr、Ni、Cu、Zn 和 Pb 五种元素只有 2~3 个样品(占比 10%~15%)为 AAS 法的 RD 值较小,其余均为 WDXRF 法有更理想的 RD 值;As 元素有 12 个样品(占比 60%)的 AFS 法 RD 值更优。RD 的平均值和中位值有同样的结果。根据刘江斌等^[27]的研究,As 元素 WDXRF 法的检出限和测定下限与 AFS 法有一定差距,故 As 元素 AFS 法能得到更理想的测试结果。

进一步研究发现,随着元素含量增高,采用 WDXRF 法,除 Zn 无明显增减趋势外,Cr、Ni、Cu、Pb 的 RD 值均存在不显著的减小趋势,As 存在较明显的减小趋势;而采用 AAS/AFS 法,除 Cu 和 Pb 存在不显著的减小趋势外,其余四个元素均无增减趋势。相比较,元素含量大小对 WDXRF 法测试结果有更明显的影响,含量越高,系统误差带来的影响越小,测试结果越理想。

从多元素总体水平(图 2)来看,AAS/AFS 法得到的 RD 最小值为 1.7%,最大值为 32.2%,RD≤5% 数据占比 20.1%,5% < RD≤10% 和 10% < RD≤20% 分别占比 32.6% 和 33.3%,RD > 20% 占比 13.9%。WDXRF 法得到的 RD 最小值为 0.2%,最大值为 32.3%,RD≤5% 占比 69.4%,5% < RD≤10% 和 10% < RD≤20% 分别占比 21.9% 和

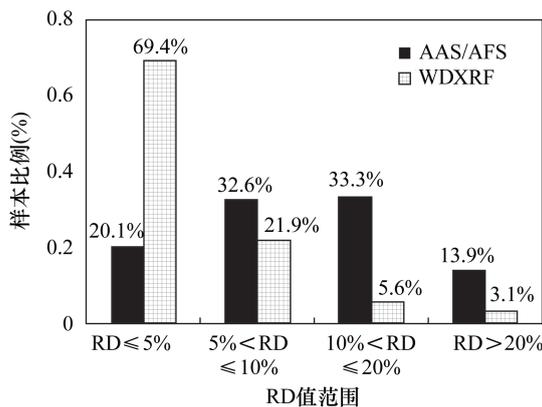


图 2 AAS/AFS 和 WDXRF 两种方法多元素实验室间相对偏差控制水平分布
Fig. 2 Distribution of RD control in different laboratories of AAS/AFS and WDXRF

5.6%,RD > 20% 占比 3.1%。WDXRF 法具有更理想的精密度控制水平。

在大多数国家或地方性的土壤环境监测任务中,精密度控制合格率是评价实验室测试水平的重要指标。本研究中按照《农田土壤环境质量监测技术规范》(NY/T 395—2012)对所得到的 RD 值进行判定,合格率统计见表 3。根据统计结果,AAS/AFS 法合格率均在 85.0% 以上;WDXRF 法除 V 的合格率最低为 55.0% 外,其余元素的合格率均不低于 90.0%,甚至可达 100%。总体来说,除个别元素(V)外,两种方法的 RD 合格率均较理想,WDXRF 法的精密度控制合格率更高。

表 3 实验室间相对偏差合格率结果统计
Table 3 Pass rate of RD control between the different laboratories

| 元素 | 测定方法合格率(%) | | 元素 | 测定方法合格率(%) | |
|----|------------|---------|----|------------|---------|
| | WDXRF | AAS/AFS | | WDXRF | AAS/AFS |
| Cr | 100.0 | 95.0 | Pb | 100.0 | 85.0 |
| Ni | 95.0 | 90.0 | Cd | - | 95.0 |
| Cu | 95.0 | 90.0 | Hg | - | 95.0 |
| Zn | 95.0 | 90.0 | V | 55.0 | - |
| As | 90.0 | 85.0 | Mn | 95.0 | - |

注:“-”表示该方法下无此元素的测定结果,故无统计结果。

WDXRF 方法测试过程中,Cr 元素的 K α 线会对 V 元素的 K β 线产生重叠干扰,而对于 Cr、V 元素共存的土壤样品,Cr 元素的 K β 线对 V 元素的 K β 线重叠系数基本不可测^[28],由此影响了 V 元素的测试质量。

2.3 AAS/AFS 法和 WDXRF/p-XRF 法测试结果可比性研究

以 AAS/AFS 法和 WDXRF 法同时获得测试结果的 Cr、Ni、Cu、Zn、As 和 Pb 六个元素为研究对象,计算每个元素 AAS/AFS 和 WDXRF 两种方法间的 RD',统计结果见图 3。除个别样品中的 Cr、Cu、As 和 Pb,其余元素的 RD' 值均低于 25%,其中 RD' ≤5% 占比 46%,5% < RD' ≤10% 和 10% < RD' ≤20% 分别占比 26% 和 19%,RD' >20% 占比 9%。

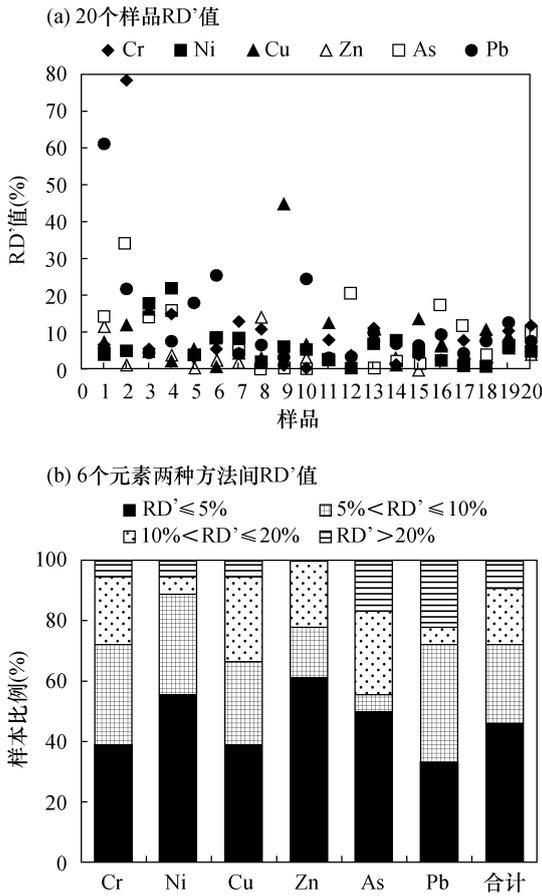


图3 AAS/AFS 与 WDXRF 两种方法间相对偏差分布
Fig.3 Distribution of the RD' values between AAS/AFS and WDXRF

根据统计结果,6种元素的 AAS/AFS 和 WDXRF 法测试结果之间具有良好的平行性,结果可比性强。从不同元素来看,含量较高的 Cr、Ni、Cu、Zn 的 RD' 值基本都低于 20%,结果显著可比;As 和 Pb 含量较低,但也有 80% 以上的 RD' 值低于 20%,结果可比。

同时,两类方法的 RD 和 RD' 值均无明显差异,说明方法间与同一方法实验室间测定结果的平行控

制水平无明显差异,也进一步说明了两类方法测试结果的可比性和等效性。

冉景等^[29]对原位 p-XRF 法和 AAS/AFS 法测试结果进行了比对研究,多数元素的 p-XRF 测试值可达到定量水平,但部分元素由于含量范围过窄或过低导致数据质量偏低,而风干磨细处理可以有效提升数据质量。本文以 AAS/AFS 法和 p-XRF 法同时获得测试结果的 Cr、Ni、Cu、Zn、As 和 Pb 六个元素为对象,计算每个元素 AAS/AFS 和 p-XRF 两种方法间 RD' 值,统计结果见图 4。除个别样品的 Cr、As 和 Pb 外,其余 RD' 值均低于 25%,其中 RD' ≤5% 占比为 53%,5% < RD' ≤10% 和 10% < RD' ≤20% 分别占比 31% 和 10%,RD' >20% 占比为 6%。

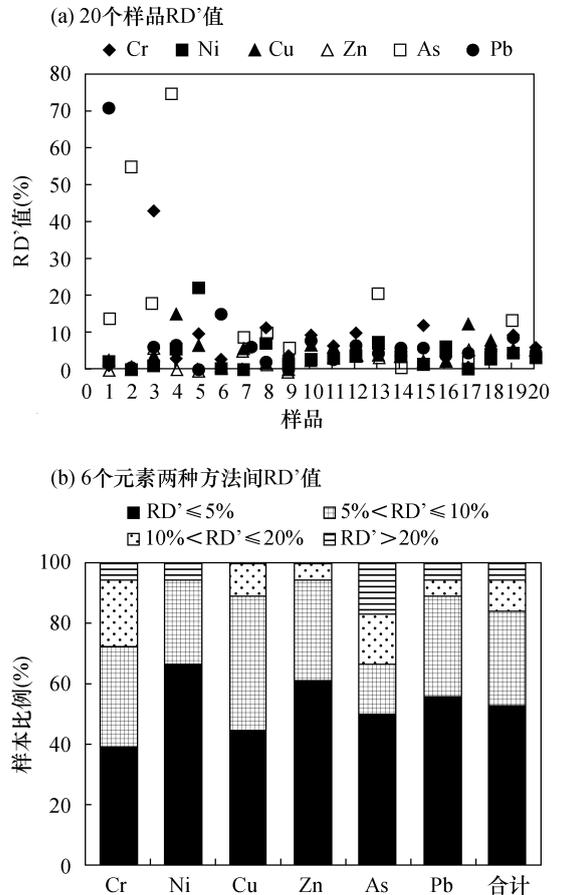


图4 AAS/AFS 与 p-XRF 两种方法间相对偏差分布
Fig.4 Distribution of the RD' values between AAS/AFS and p-XRF

根据统计结果,本研究土壤样品 6 种元素的 AAS/AFS 和 p-XRF 法测试结果之间具有良好的平行性,结果可比性强。从不同元素来看,除 As 外,

其他5个元素RD'值基本都低于20%,结果显著可比;As也有80%以上的RD'值低于20%,结果可比。由此说明,在本研究实验条件下,p-XRF法也可得到比较准确的测试结果。

为进一步分析AAS/AFS和WDXRF两种标准方法间测试结果的可比性,本研究也对二者的测定值进行了Pearson相关性分析,在SPSS软件中分析双变量相关和显著性双侧检验,计算Pearson相关系数,得到置信区间和相关系数等。两种方法对Cr、Ni、Cu、Zn、As、Pb等6种元素的测定结果在0.01水平(双侧)上存在显著的正相关,其相关性系数分别是:Cr(1.000),Ni(1.000),Cu(0.945),Zn(0.911),As(0.967),Pb(0.929),具体见表4。

表4 AAS/AFS与WDXRF方法测试结果Pearson相关性分析
Table 4 Pearson relevance analysis of AAS/AFS and WDXRF measured values

| Cr | | | Ni | | |
|---------|-------------|---------|---------|-------------|---------|
| 测定方法 | 项目 | WDXRF | 测定方法 | 项目 | WDXRF |
| | Pearson 相关性 | 1.000** | | Pearson 相关性 | 1.000** |
| AAS/AFS | 显著性(双侧) | .000 | AAS/AFS | 显著性(双侧) | .000 |
| | N | 18 | | N | 18 |
| Cu | | | Zn | | |
| 测定方法 | 项目 | WDXRF | 测定方法 | 项目 | WDXRF |
| | Pearson 相关性 | 0.945** | | Pearson 相关性 | 0.911** |
| AAS/AFS | 显著性(双侧) | .000 | AAS/AFS | 显著性(双侧) | .000 |
| | N | 18 | | N | 18 |
| As | | | Pb | | |
| 测定方法 | 项目 | WDXRF | 测定方法 | 项目 | WDXRF |
| | Pearson 相关性 | 0.967** | | Pearson 相关性 | 0.929** |
| AAS/AFS | 显著性(双侧) | .000 | AAS/AFS | 显著性(双侧) | .000 |
| | N | 18 | | N | 18 |

注:标注“**”表示在0.01水平(双侧)上显著相关。

在此基础上,尝试建立了WDXRF和AAS/AFS测定值间的一元线性回归模型,根据模型拟合度(R^2)、模型相对偏差(RD_m)以及统计参数检验回归系数与回归系数常量(斜率、截距)评价该模型质量。其中,模型相对偏差(RD_m)由残差标准差除以预测均值计算得到。

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X + \delta$$

式中:Y为WDXRF测定值,X为AAS/AFS测定值, β_0 为截距, β_1 为斜率, δ 为残差。

通过SPSS软件对AAS/AFS和WDXRF测定值进行线性回归。根据计算结果,六种元素一元线性

回归模型的模型拟合度 R^2 和调整模型拟合度 R^2 最小为Zn元素的0.829和0.820,Cr和Ni都达到了1.000,说明该模型对六种元素都有较高的拟合度,F检验和T检验结果也佐证了该模型线性关系的显著性。综合 R^2 和 RD_m 结果,说明两种方法对六种元素的测定结果之间有定量水平及以上的一元线性关系,Cr、Ni、Cu、Zn、As和Pb元素的回归系数(斜率)分别为1.137、0.993、0.778、0.894、0.995和1.062。

通过上述相关性和线性关系分析,AAS/AFS和WDXRF两类方法测定土壤Cr、Ni、Cu、Zn、As和Pb六种元素有显著相关性,可说明两种方法测试结果有较高的可比性。

3 结论

本研究将来自全国不同地区、不同类型的实际土壤样品,以盲样插入相关实验室所承担的国家土壤环境监测任务批次中进行平行比对测试,收集不同方法比对测试数据,进行比对评价研究,这种方式具有较高的科学性、合理性和客观性。综合本次研究各方法实验室间相对偏差及合格率、方法间相对偏差和测试结果相关性等结果,可以得出采用WDXRF法测试可得到更高的精密度控制水平,其与成熟且被广泛使用的AAS/AFS法测试结果有理想的可比性,两类方法有同等的测试效果,在全国性大批量土壤监测任务中可优先选择WDXRF法^[30],Cd、Hg等低含量元素宜选择检出限较低的AAS/AFS法。相比较,元素含量高低对WDXRF法的精密度控制水平影响更为明显。

本研究通过比对也发现p-XRF法测试结果与AAS/AFS法有较高的可比性。对于污染物高含量的土壤样品,可选择p-XRF法进行定性和半定量测定。而进一步确证p-XRF法用于现场测试的准确性和可靠性,尚需深入研究。

4 参考文献

[1] 庄国泰.我国土壤污染现状与防控策略[J].中国科学院院刊,2015,30(4):477-483.
Zhuang G T. Current situation of national soil pollution and strategies on prevention and control[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences,2015,30(4):477-483.

[2] 焦位雄,杨虎德,冯丹妮,等. Cd、Hg、Pb胁迫下不同作物可食部分重金属含量及累积特征研究[J]. 农业环境科学学报,2017,36(9):1726-1733.
Jiao W X, Yang H D, Feng D N, et al. Heavy metal content and accumulation characteristics in the edible

- parts of different crops under Cd,Hg,Pb and stress[J]. *Journal of Agro - Environment Science*, 2017, 36 (9) : 1726 - 1733.
- [3] 郭书海,吴波,张玲妍,等.农产品重金属超标风险:发生过程与预警防控[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37 (1):1 - 8.
Guo S H, Wu B, Zhang L Y, et al. Risk of heavy metal concentration in agricultural product exceeding the safe standard: Occurrence process, forewarning and control [J]. *Journal of Agro - Environment Science*, 2018, 37 (1):1 - 8.
- [4] 金晓丹,罗栋源,马华菊,等.广西某铅锌矿区土壤镉、铅、砷形态分布对水稻重金属的影响[J]. *西南农业学报*, 2018, 31(6) :1293 - 1299.
Jin X D, Luo D Y, Ma H J, et al. Effect of soil Cd, Pb, As and their fractions distribution on corresponding heavy metals in rice surrounding lead - zinc mines in Guangxi Province [J]. *Southwest China Journal of Agricultural Sciences*, 2018, 31(6) :1293 - 1299.
- [5] 钱贞兵,孙立剑,徐升,等.淮河流域安徽段土壤重金属元素分布特征研究[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(2) : 193 - 200.
Qian Z B, Sun L J, Xu S, et al. Distribution characteristics of heavy metals in soils of the Anhui section of the Huaihe River Basin [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(2) :193 - 200.
- [6] 孙鹏,李艳伟,张连科,等.包头市典型工业区表层土壤中重金属污染状况及其潜在生态风险研究[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(4) :433 - 439.
Sun P, Li Y W, Zhang L K, et al. Heavy metal pollution in topsoil from the Baotou industry area and its potential ecological risk evaluation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(4) :433 - 439.
- [7] 王腾云,周国华,孙彬彬,等.福建沿海地区土壤-稻谷重金属含量关系与影响因素研究[J]. *岩矿测试*, 2016, 35(3) :295 - 301.
Wang T Y, Zhou G H, Sun B B, et al. The relationship between heavy metal contents of soils and rice in coastal areas, Fujian Province, including influencing factors [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2016, 35(3) :295 - 301.
- [8] 余广学,张金震,王焱,等.郑州市土壤重金属污染状况和质量评价[J]. *岩矿测试*, 2015, 34(3) :340 - 345.
Yu G X, Zhang J Z, Wang Y, et al. Investigation and evaluation of heavy metal pollution in soil from Zhengzhou City [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2015, 34 (3) :340 - 345.
- [9] 咎树婷.原子吸收光谱法在土壤环境监测中的应用[J]. *安徽农业科学*, 2014, 42(36) :13174 - 13176.
Zan S T. The applications of atomic absorption spectrometry in soil environmental monitoring [J]. *Journal of Anhui Agricultural Sciences*, 2014, 42 (36) : 13174 - 13176.
- [10] 朱静,雷晶,张虞,等.关于中国土壤环境监测分析方法标准的思考与建议[J]. *中国环境监测*, 2019, 35 (2) :1 - 12.
Zhu J, Lei J, Zhang Y, et al. Thoughts and suggestions on environmental monitoring method standards of soil in China [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2019, 35 (2) :1 - 12.
- [11] 杨叶琴,赵昌平,赵杰.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定土壤中8种重金属元素的含量[J]. *理化检验(化学分册)*, 2019, 55(1) :63 - 67.
Yang Y Q, Zhao C P, Zhao J. Determination of eight heavy metal elements in soil by microwave digestion - inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2019, 55(1) :63 - 67.
- [12] 鲁照玲,胡红云,姚洪,等.土壤中重金属元素电感耦合等离子体质谱定量分析方法的研究[J]. *岩矿测试*, 2012, 31(2) :241 - 246.
Lu Z L, Hu H Y, Yao H, et al. Study on quantitative analysis method for several heavy metals in soil sample by inductively coupled plasma - mass spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2012, 31(2) :241 - 246.
- [13] 胡冠九,陈素兰,王光.中国土壤环境监测方法现状、问题及建议[J]. *中国环境监测*, 2018, 34(2) :10 - 19.
Hu G J, Chen S L, Wang G. Environmental monitoring methods for soil in China: Situation, problems and suggestions [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2018, 34(2) :10 - 19.
- [14] 马俊杰,杨琦,王业耀,等.土壤重金属快速监测技术研究与应用进展[J]. *中国环境监测*, 2015, 31(3) : 132 - 138.
Ma J J, Yang Q, Wang Y Y, et al. Research progress of rapid monitoring technology for heavy metals in soils [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2015, 31 (3) : 132 - 138.
- [15] 张霖琳,梁宵,加那尔别克·西里甫汗.在土壤及底泥重金属测定中不同前处理和分析方法的比较[J]. *环境化学*, 2013, 32(2) :302 - 306.
Zhang L L, Liang X, Janarbek X. Comparison of different pretreatment and analytical method of heavy metals in soil and sediment samples [J]. *Environmental Chemistry*, 2013, 32(2) :302 - 306.
- [16] 龙加洪,谭菊,吴银菊,等.土壤重金属含量测定不同消解方法比较研究[J]. *中国环境监测*, 2013, 29(1) :

- 123 - 126.
- Long J H, Tan J, Wu Y J, et al. A comparative study on the detection of heavy metal in soil with different digestion methods [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2013, 29(1): 123 - 126.
- [17] 刀谱, 霍晓芹, 张霖琳, 等. 我国土壤中主要元素监测技术及难点[J]. *中国环境监测*, 2018, 34(5): 12 - 21.
- Dao X, Huo X Q, Zhang L L, et al. Over view of main soil element heavy metal monitoring technology and difficulties in China [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2018, 34(5): 12 - 21.
- [18] 李海峰, 王庆仁, 朱永官. 土壤重金属测定两种前处理方法的比较[J]. *环境化学*, 2006, 25(1): 108 - 109.
- Li H F, Wang Q R, Zhu Y G. Comparison of two pretreatment methods for determination of heavy metals in soil [J]. *Environmental Chemistry*, 2006, 25(1): 108 - 109.
- [19] 刘玉纯, 林庆文, 马玲, 等. 粉末压片制样 - X 射线荧光光谱法分析地球化学调查样品测量条件的优化[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(6): 671 - 677.
- Liu Y C, Lin Q W, Ma L, et al. Optimization of measurement conditions for geochemical survey sample analysis by X - ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet sample preparation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(6): 671 - 677.
- [20] 任东, 沈俊, 任顺, 等. 一种面向土壤重金属含量检测的 X 射线荧光光谱预处理方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, 38(12): 3934 - 3940.
- Ren D, Shen J, Ren S, et al. An X - ray fluorescence spectroscopy pretreatment method for detection of heavy metal content in soil [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, 38(12): 3934 - 3940.
- [21] 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. 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.
- [22] 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.
- Kuang R X, Hu W Y, He Y, et al. Application of portable X - ray fluorescence (PXRF) for rapid analysis of heavy metals in agricultural [J]. *Soils*, 2015, 47(3): 589 - 595.
- [23] 王宇游, 夏新, 米方卓, 等. 《土壤环境质量标准》中六种重金属测定精密度控制指标研究[J]. *土壤通报*, 2014, 45(6): 1500 - 1504.
- Wang Y Y, Xia X, Mi F Z, et al. Study on the indexes of precision quality control for 6 heavy metals in <Soil Environmental Quality Standard> [J]. *Chinese Journal of Soil Science*, 2014, 45(6): 1500 - 1504.
- [24] 夏新, 陈纯, 米方卓, 等. 原子荧光法测定土壤中砷的质量控制评价标准研究[J]. *中国环境监测*, 2015, 31(3): 19 - 23.
- Xia X, Chen C, Mi F Z, et al. Study of evaluation standards of quality control of As in soil by atomic fluorescence spectrometry [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2015, 31(3): 19 - 23.
- [25] 中国环境监测总站. 质量体系文件 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 87 - 91.
- China Environmental Monitoring Station. Quality System Document [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 87 - 91.
- [26] 国家环境保护总局, 中国环境监测总站. 中国土壤元素背景值 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990: 87 - 91.
- State Environmental Protection Administration, China Environmental Monitoring Station. Background Values of Soil Elements in China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990: 87 - 91.
- [27] 刘江斌, 党亮, 殷桃刚, 等. 粉末压片 - X 射线荧光光谱法测定土壤中的铜铅锌砷锑钴铬镍等重金属元素 [J]. *分析测试技术与仪器*, 2015, 21(1): 42 - 46.
- Liu J B, Dang L, Yin T G, et al. Determination of heavy metals elements copper, lead, zinc, arsenic, antimony, cobalt, chromium, and nickel in soil by X - ray fluorescence spectrometry with powder pelleting [J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2015, 21(1): 42 - 46.
- [28] 张环月, 季守华, 李春艳. X 射线荧光光谱法测定铬、钒、钛共存的钛合金中 12 种元素 [J]. *冶金分析*, 2014, 34(5): 30 - 34.
- Zhang H Y, Ji S H, Li C Y. Determination of twelve elements coexisting with chromium, vanadium and titanium in titanium alloys by X - ray fluorescence spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(5): 30 - 34.
- [29] 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, et al. Comparison of soil heavy metals determined by AAS/AFS and portable X - ray fluorescence analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(11): 3113 - 3118.

[30] 陈素兰,胡冠九. 全国土壤污染状况调查样品元素分析测试技术探讨[J]. 中国环境监测, 2007, 23(5): 6-10.
Chen S L, Hu G J. A preliminary discussion on the

analysis methods for inorganic elements used in the national investigation program of soil pollution [J]. Environmental Monitoring in China, 2007, 23(5): 6-10.

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

TIAN Zhi - ren¹, FENG Xue¹, JIANG Xiao - xu¹, LI Zong - chao¹, LI Yu², XIA Xin^{1}*

(1. State Environmental Protection Key Laboratory of Quality Control in Environmental Monitoring, China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China;

2. University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China)

HIGHLIGHTS

- (1) All the results of the study were obtained from actual soil samples through blind sample comparison tests.
- (2) The monitoring results of AAS/AFS method and WDXRF method had the same testing effect and WDXRF method had a better precision control level.
- (3) Element content had a more obvious influence on the precision control level of WDXRF method.
- (4) WDXRF method was more efficient for large quantities of soil sample monitoring and AAS/AFS method could be selected for determination of low - content elements such as Cd and Hg because of their low detection limits.

ABSTRACT

BACKGROUND: In current ecological environmental monitoring, the standard methods used to determine the total contents of inorganic elements, such as heavy metals in soil, include atomic absorption spectrometry (AAS), atomic fluorescence spectrometry (AFS) and wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WDXRF).

OBJECTIVES: To evaluate the quality, validity and mutual comparability of the results obtained by different analytical methods.

METHODS: Twenty actual soil samples of different types from different regions in China were selected and inserted into the national soil environmental monitoring sample batch blind, and sent to 3 - 5 laboratories. AAS/AFS, WDXRF and portable X-ray fluorescence spectrometry (p-XRF) were used to determine the total amount of Cr, Ni, Cu, Zn, As, Hg, Cd, Pb, V and Mn in parallel.

RESULTS: The content of these elements was equally distributed at levels of ≤ 1.0 , 1.0 - 2.0, 2.0 - 10.0, and 10.0. The results show that 85% samples had better inter-laboratory relative deviation (RD) of the WDXRF method in terms of Cr, Ni, Cu, Zn and Pb. On the other hand, 60% samples had better RD using AFS method for the As determination. Element content had more obvious effect on RD for WDXRF method. Generally, the inter-laboratory precision control was good for both AAS/AFS and WDXRF methods, and the WDXRF method was more desirable. Through further analysis of the parallelism between AAS/AFS and WDXRF methods (evaluated as the relative deviation RD' of the analytical results of these two methods), it showed that almost all the RD' of Cr, Ni, Cu and Zn was less than 20%, and more than eighty percent RD' of As and Pb was less than 20%. The results of Pearson correlation and linear relationship analysis also show that the analytical results of two methods were highly comparable. Additionally, there was also good comparability between the results of AAS/AFS and p-XRF methods for determination of Cr, Ni, Cu, Zn, Pb and As.

CONCLUSIONS: AAS/AFS method and WDXRF method have equivalent test results. In actual monitoring task, the determination of Cd and Hg with lower contents should be determined by AAS/AFS which have lower detection limits. WDXRF should be chosen for the analysis large quantities of soil. Under specific experimental conditions, the p-XRF method also can obtain an acceptable quantitative results.

KEY WORDS: soil; heavy metal elements; atomic absorption spectrometry; atomic fluorescence spectrometry; wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry; portable X-ray fluorescence spectrometry; relative deviation