

能量色散 X 射线荧光光谱仪和简化的基体效应校正模型测定土壤、沉积物中重金属元素

殷惠民¹, 杜祯宇¹, 李玉武¹, 李国会^{*2}

(1. 国家环境分析测试中心, 北京 100029; 2. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000)

摘要:用于测定土壤、沉积物样品中无机元素的波长色散 X 射线荧光光谱法(WD-XRF)基体效应校正经验模型中, 通常需要 Mg、Al、Si、Ti、K、Fe、Ca 等常量元素测定结果。针对能量色散 X 射线荧光光谱法(ED-XRF)应用方案, 如果能将参与基体效应校正的元素个数压缩, 不考虑 Mg、Al、Si 等轻元素, 其分析成本和时间将明显得到优化。实验探讨了简化基体效应校正模型的可能性。基于康普顿散射和简化的基体效应校正模型, 建立了土壤、沉积物样品中 As、Cr、Cu、Ni、Pb、Zn、Mn、V 等重金属元素的 ED-XRF 测定方法。用 5 个土壤、9 个沉积物标样认定值和 3 个土壤考核样品 WD-XRF 测定结果为基准, 以 HJ 780—2015 质控要求为依据, 评估了方法的准确度和精密度。目标元素分析结果准确度合格率 94.1%~100%, 精密度合格率 100%。基于经典的背景计数法和重复测定法评估了方法检出限。各项实验结果表明, ED-XRF 可用于土壤重金属污染状况详查检测实验室质控工作。

关键词:土壤; 沉积物; 重金属; 能量色散 X 射线荧光光谱; 测试结果评估; 基体效应校正模型

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2018)04-0001-10

环保部牵头, 联合农业部、国土资源部等部委进行的全国范围土壤污染状况详查是当前环境监测领域的一项重要工作^[1]。环保部官方网站颁布的《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规范》^[2]明确规定了需要详查的重金属元素, 包括 Pb、As、Cd、Hg、Cu、Zn、Ni、Cr、Co、V、Sb、Tl、Mo、Mn、Be。虽然指定的分析方法中只有电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)和火焰/石墨炉原子吸收光谱法(AAS), 但波长色散 X 射线荧光光谱法(WD-XRF)作为土壤、沉积物中无机元素分析用标样定值的主要测试技术之一^[3-5], 以及地质资源普查及环境监测领域土壤样品主要分析技术^[6-7], 依然可以在土壤详查检测实验室日常质控工作中发挥重要作用。

随着半导体探测器和计算机软件的快速更新, 能量色散 X 射线荧光光谱仪(ED-XRF)近年来发展

迅速。它具有多元素同时分析、体积小、价格便宜、功耗小等特点, 在重金属检测指标上赶上或超过了 WD-XRF。配备 ED-XRF 用于土壤介质环境监测的实验室日益增多。文献中土壤样品中重金属元素 WD-XRF 检测应用论文较多^[8-12], ED-XRF 应用论文较少^[13-15]。但 ED-XRF 在国外实验室已成为土壤中重金属的常规检测手段^[16-21]。

土壤中重金属元素的 WD-XRF 测定方法中, 常常需要测量 Mg、Al、Si、Ti、K、Fe、Ca 等基体元素, 以便对基体效应进行校正。针对 ED-XRF 应用方案, 能否对参与基体效应校正的元素予以简化具有实际意义。如果仅对 Fe、Ca 等元素基体效应进行校正, ED-XRF 仪器检测光路介质可简化为空气, 这可以直接降低分析成本、简化元素分组, 减少测量时间。本文对 ED-XRF 分析土壤样品中重金属的基体校正方案进行了探讨, 在优化后的测量条件下, 利

收稿日期: 2017-08-15

基金项目: 科技部国家重大科学仪器设备开发专项(No.2011YQ170065)

作者简介: 殷惠民(1963—), 男, 高级工程师, 主要从事环境样品 XRF 分析和固定污染源监测工作; E-mail: 2457671829@qq.com

* 通讯联系人: 李国会(1942—), 男, 教授级高级工程师, 长期从事 X 射线荧光光谱领域的研究工作; E-mail: guohui.li@panalytical.com.cn

用 38 个土壤和沉积物标准样品建立校准曲线, 采用未参加建立校准曲线的 4 个土壤、9 个沉积物标样和 3 个土壤考核样的 WD-XRF 测试结果评估了分析方法的准确度和精密度; 同时基于经典的背景计数法和重复测定法评估了方法检出限。对 ED-XRF 用于土壤重金属污染状况详查检测实验室质控工作的可行性进行了探讨, 以期为基础实验室质控提供操作性强的实验方案。

1 实验部分

1.1 主要仪器及其工作参数

Epsilon 3 X 型台式 ED-XRF (帕纳科公司): Mo 靶 (铍窗 $50\mu\text{m}$), 侧窗 X 射线管, 最大功率 15 W, 最高激发电压 50 kV, 最大工作电流 $3000\mu\text{A}$;

高分辨超薄铍窗 ($8\mu\text{m}$), 硅漂移探测器 (分辨率 135 eV), 最大计数率 200 kcps; 氦冲洗系统 (软件控制); 10 位自动进样器。配备定量分析软件和 Omnic 无标定量软件, 仪器能自动定时进行能量刻度和仪器漂移校正。WD-XRF 测定结果在日本理化学公司 RIX 3000 上测得。

1.2 测量条件

各元素分组最佳测量条件主要涉及管电压、管电流、滤光片和测量时间。管电压和滤光片采用仪器程序推荐的模式。管电流的选取基于下列原则: 在最大功率限制条件下, 采用手动控制调节电流, 取各元素具有最高含量的标准样品进行测量, 每种测量条件下测量的死时间控制在 $30\% \sim 40\%$ 。经优化后各组元素测量条件见表 1。

表 1 元素分组及测量条件

Table 1 Group of elements and measurement condition

分组 Group	元素及分析线 Elements and spectral line	管电压 Tube voltage/kV	管电流 Tube current/ μA	测量时间 Measure time/s	滤光片 Filter
第 1 组 (Cr-Co)	Ba-La, Cr-K α , Ca-K α , Co-K α , Ce-La, La-La Mn-K α , Ti-K α , V-K α , Fe-K α	20	176	300	Al-200
第 2 组 (Ni-Nb)	Bi-La, Pb-L β_1 , As-K α , Cu-K α , Ni-K α , Ta-K α , Zn-K α Zr-K α , Sr-K α , Th-La, W-La, Hf-La, Mo-K α C	50	170	300	Ag

注: 光路为空气; Hf-La, La-La, Ta-K α , W-La, Zr-K α , Ce-La, Th-La 谱线强度用于重叠校正, Ca 和 Fe 为基体元素, 用于基体效应校正; Mo-K α C 康普顿散射强度用于内标; 采用谱峰拟合方式获取强度和背景值。

1.3 土壤和沉积物标准样品与实际土壤样品

选用土壤标样 GSS-1~GSS-28 和沉积物标样 GSD-10~GSD-15, GSD-17, GSD-21, GSD-23, GSD-3a, GSD-7a 共计 38 个标准样品建立校准曲线。

用于准确度和精密度评估的土壤和沉积物标准样品包括 ESS-1, ESS-2, ESS-3, GSD-4a, GSD-9, GBW0732729 (湖南污染土壤)^[22], 中国计量科学研究院研制的贵州某人工湖沉积物标样^[23] 以及环保部标准样品研究所研制的系列沉积物标样^[24], 取样点包括松花江、太湖、淮河、海河、长江和滇池。土壤重金属详查考核样 XCT01 (包括 213#, 293#, 649#), 由环保部标准样品研究所提供。参与建立校准曲线的土壤标样 GSS-6 用作仪器监控样。

1.4 样品制备

采用了两种形式进行粉末压片制样。第 1 种是高密度低压聚乙烯粉镶边垫底法, 即称取 4~5 g 样品 (200 目, $74\mu\text{m}$) 放入制样磨具中, 用高密度低压聚乙烯粉镶边垫底, 在 30 t 压力下保压 20 s, 压制好的样品直径 4 cm, 厚度约 7~8 mm; 第 2 种是塑料环镶

边法, 即称取 4~5 g 样品倒入表面放有塑料环光滑的不锈钢磨具上, 在 30 t 压力下保压 10 s。建立校准曲线的标准样品采用第 1 种压片方式; 部分用于评估的未知样品采用第 2 种压片方式。环保部标准样品研究所提供的沉积物标样同时采用了两种压片方式制样。

1.5 谱线重叠干扰与基体效应校正

使用土壤和沉积物标准样品建立校准曲线, 从而使校准模型和分析样品具有相似的结构和化学组成, 可减小分析误差。在建立校准曲线时需进行基体效应校正。在扣除谱线重叠干扰的基础上, 单独使用散射线内标法或同时采用经验系数法, 用于校正元素之间的影响 (基体效应)。ED-XRF 仪器软件所用的综合数学校正公式为:

$$C_i = D_i - \sum L_{im} Z_m + E_i R_i (1 + \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} \cdot Z_j) \quad (1)$$

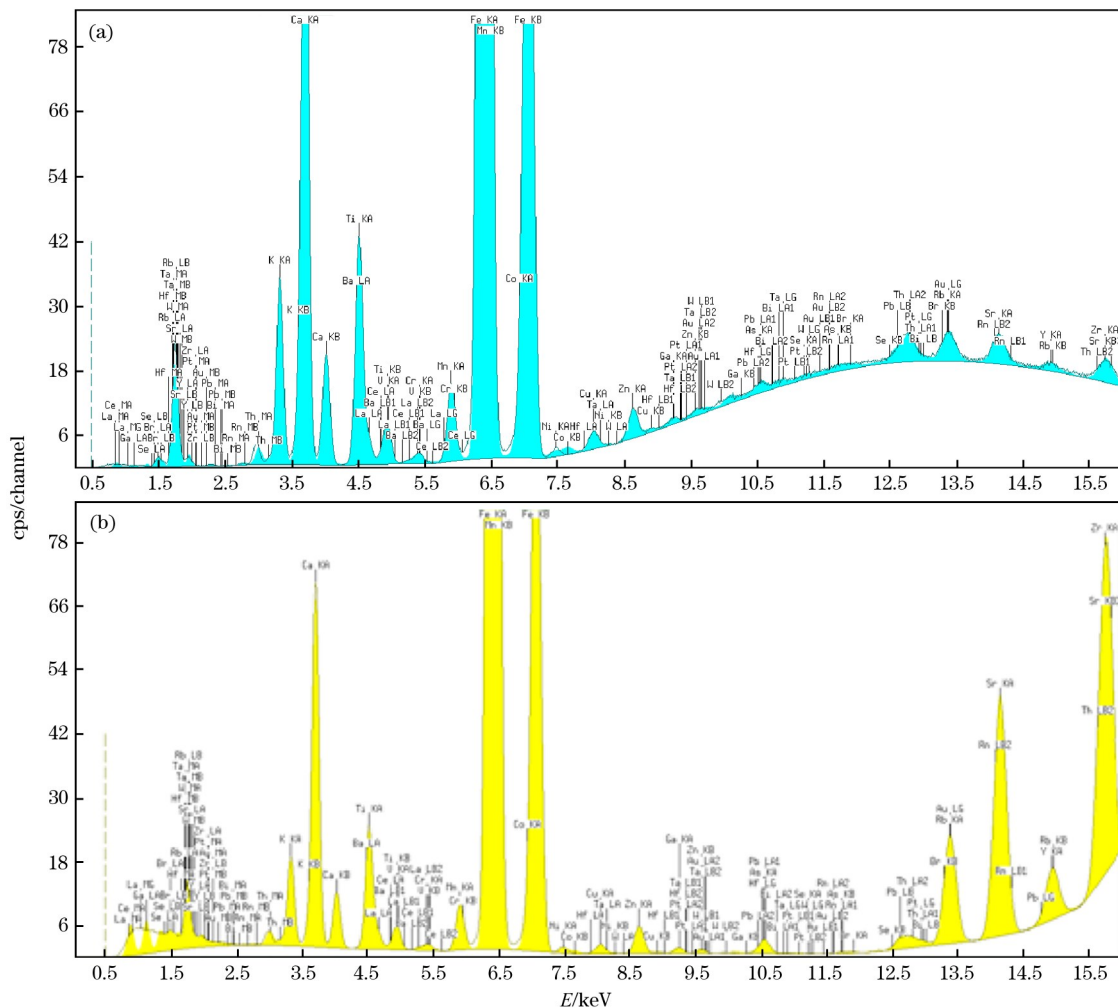
式中: C_i 为校准样品中分析元素 i 的含量 (在未知样品分析中, 为基体校正后分析元素 i 的含量); D_i 为元素 i 的校准曲线截距; L_{im} 为干扰元素 m 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数; Z_m 为干扰元素 m 的

含量或计数率; E_i 为分析元素 i 校准曲线的斜率; R_i 为分析元素 i 计数率(或与内标线的强度比值); Z_j 为共存元素 j 的含量或计数率; N 为共存元素的数目; α 为校正基体效应的因子; i 表示分析元素; j 表示共存元素。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线的建立与质量评估

在优化后的两组条件下,测量了 38 个土壤和沉积物标准样品,典型谱图见图 1。图 1 显示了目标元



(a) 第 1 组测试条件(Cr-Co);(b) 第 2 组测试条件(Ni-Nb)。

图 1 沉积物标样 GSD-9 谱图

Fig. 1 Spectra of sediment standard sample (GSD-9)

素的分析谱峰和可能存在的重叠干扰峰。谱图上显示的重叠干扰峰为利用软件扣除其干扰提供了有用信息。

对校准曲线参数进行了优化调整。目标参数为相关系数和均方根(RMS),涉及的主要思路包括:(1)根据样品拟合谱图上目标元素特征峰面积上谱线标识,确定需要校正的重叠干扰元素谱线;(2)采用内标强度比后效果是否明显;(3)是否选用 Fe、Ca 基体元素进行校正,效果是否明显。综合考虑上述因素后,用线性回归的结果判断其效果。

方法准确度与校准曲线回归参数有直接关系,

其拟合质量是后续未知样品测定结果准确度评估的基础。相关系数接近 1,均方根误差(RMS 或除以校准曲线标样平均含量得到 RMS 相对值)小是方法准确度的良好基础,但这不一定能保证此校准曲线对未知样品中目标元素测定结果准确度能满足要求。这取决于未知样品的主要基体元素是否与建立校准曲线的标准样品主要成分(基体)相似,谱线重叠和基体效应能否得到有效校正。校准曲线基本信息、经过优化处理,参与谱线重叠和基体校正的元素谱线和化合物、校准曲线质量参数见表 2。

从表 2 可以看出,目标元素校准曲线计算结果

表 2 校准曲线基本信息、拟合质量参数及谱线干扰、基体效应校正信息

Table 2 Information, fitting quality parameters of calibration set and correction information for spectral interference and matrix effect

元素或化合物 Element/ compound	RMS ^① / (mg/kg)	相关系数 Correlation coefficient	标样数/参数 Number of standard/ number of parameter	含量范围 ^② Content range/ (mg/kg)	校正模式 ^③ Model of calibration	基体校正 Matrix correction		重叠谱线 Overlapping spectral lines
						CaO	Fe ₂ O ₃	
As	6.3(3.0)	0.9977	37/5	4.4~412	强度比			Pb-L _α
Bi	0.54(2.2)	0.9993	31/3	0.2~50.0	强度比			Ta-L _α
Co	5.9(12)	0.9190	37/3	5.0~97.0	强度比	✓		Fe-K _β
Cr	8.3(3.8)	0.9954	38/5	25.0~410	强度比	✓	✓	V-K _β
Cu	1.5(0.24)	1.0000	38/7	11.4~1230	强度比	✓	✓	Ta-L _α , Hf-L _α Ni-K _β
Mn	53(3.8)	0.9941	38/4	304~2490	强度比		✓	Cr-K _β
Ni	1.4(0.98)	0.9995	33/2	9.6~276	强度比		✓	Co-K _β
Pb	5.4(1.7)	0.9995	37/6	13.4~636	强度比	✓	✓	Ti-K _α , Bi-L _β
V	8.4(6.0)	0.9865	38/6	36.0~247	强度比	✓	✓	Ti-K _β , Ba-L _β
Zn	3.1(0.68)	0.9999	33/2	29.0~874	强度比		✓	
CaO	0.13(3.1)	0.9987	33/2	0.10~8.27		✓	✓	
Fe ₂ O ₃	0.13(1.4)	0.9992	33/2	0.05~18.8		✓	✓	Mn-K _β

注: ①括号内数据为以相对值表示的RMS,即RMS与标准样品含量平均值的比值,单位为%; ②Fe₂O₃和CaO含量计量单位为ω%; ③Mo-KαC作为内标谱线。

可分为2类。Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、As、Pb、Bi等元素相关系数大于0.994,RMS均小于5%,数据点落在校准曲线上或附近,表明校准曲线质量好,为第1类;Co和V相关系数分别为0.919和0.986,RMS分别为12%和6%,部分数据点明显散落在校准曲线附近,为第2类。两类校准曲线能否满足定量分析要求有待未知样品测试结果检验。

2.2 检出限

检出限与样品的基体有关,不同的样品因其成

分和含量不同,散射的背景强度也不同,因而检出限也不同。表3是背景法和重复测定法两种计算结果。背景法根据51个样品(包括建立校准曲线的38个标准样品和参加准确度评估的13个土壤标准样品)仪器软件计算结果统计,所用的检出限计算公式见式(2)。

$$L_D = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{R_b}{t_b}} \quad (2)$$

式中:S为灵敏度,cps/(μg/g);R_b为背景计数率;t_b

表 3 土壤质量标准中重金属限值与 ED-XRF 检出限比较

Table 3 Summary of detection limit of ED-XRF and limit values of heavy metals in soil quality standard

元素 Element	土壤质量 1 级 标准限值 ^① Limit value of heavy metals in soil quality standard	WD-XRF ^② 检出限 L _D	ED-XRF 检出限						校准曲线 质量参数 RMS
			背景法结果 Method based on background counts			重复测定法结果 Method based on standard deviation			
			最小值 Min.	最大值 Max.	中位值 Median	最小值 Min.	最大值 Max.	中位值 Median	
			V	130 *	4.0	0.5	1.0	0.6	
Cr	90	3.0	1.5	2.6	1.9	5.0	5.9	5.3	8.3
Mn	1500 *	10	2.0	3.4	2.4	13	14	14	53
Co	40 *	1.6	0.005	0.02	0.01	1.6	6.5	2.7	5.9
Ni	40	1.5	1.2	1.6	1.4	1.9	4.0	3.4	1.4
Cu	35	1.2	0.7	1.1	0.8	1.6	5.6	3.6	1.5
Zn	100	2.0	0.6	0.9	0.7	1.8	2.2	2.0	3.1
As	15	2.0	0.08	0.2	0.2	1.1	4.0	2.0	6.3
Pb	35	2.0	0.4	1.2	0.7	1.3	7.0	3.4	5.4
Bi			0.01	0.6	0.3	0.6	1.6	1.0	0.5

注: ①《土壤环境质量标准》(GB/T 15618—1995),带*号是加拿大和澳大利亚标准参考值;②引自HJ 780—2015^[7]。

为活时间, s。

重复测定法结果根据 GSS-5、GSS-6、GSD-9(2 个土壤标样和 1 个沉积物标样)重复性测定结果的 3 倍标准偏差进行统计,重复测定次数 7~10。

两套检出限数据,包括最小值、最大值和中位值均列入表 3,从表 3 数据可以看出背景法结果明显偏低。从实验方案原理来分析,重复测定法涉及所有测量环节的因素,包括了探测器计数偏差(峰背景计数率法计算依据及结果),所以重复测定法更具参考价值。检出限数据可用于判断样品测试结果的可靠性,如果测试结果在检出限附近,小于测定下限,则其结果只能作为半定量分析结果参考。

表 3 同时列出了来源于 HJ 780^[7] 的 WD-XRF 检出限(其结果依据经典的背景计数法计算而得)。与之比较可发现,基于背景法计算的 ED-XRF 检出限最大值与 WD-XRF 基本相当,根据惯例,WD-XRF 检出限取协作实验室上报数据的最大值。因此,ED-XRF 检出限也取最大值以便于比较。ED-XRF 重复测定法结果中位值与 WD-XRF 背景法检出限基本吻合。表 4 和表 5 最后一列为 ED-XRF 校准曲线质量参数 RMS(参见表 2)。回归分析结果表明,RMS 与重复测定法得到的检出限存在相关关系,这表明校准曲线均方根误差在一定程度上可以反映目标元素的检出限水平。主要重金属元素的 XRF 检出限或校准曲线 RMS 均明显小于 1 级土壤质量标准限值。上述结果为后续土壤样品分析奠定了基础。

2.3 精密度试验

取参加建立校准曲线的 GSS-6 作为仪器监控样,参加方法评估的 4 个土壤标样、9 个沉积物标样和 3 个土壤样品考核样(详见 1.3 节)共 17 个样品进行精密度试验。仪器开机预热 0.5~1h 后,用固定在仪器内的参考标样对仪器能量刻度和漂移进行校正。取重复测量 6~12 次目标元素含量平均值的相对标准偏差(RSD)用于精密度考察,重复测定在 6 个月内进行,每个月测定 1~2 次,其结果见表 4 和表 5。此处精密度实际上是“期间精密度”,与样品在一个测量周期内连续重复测定方式不同,表 4 和表 5 样品在一个测量周期只测定一次。其数据反映了一段时间内,同一个样品目标元素在不同测量周期测定值的波动,反映了仪器和校准模型的长期稳定性。这些数据可以用于计算基于 top-down 方法原理的测量不确定度^[25]。

从表 4 和表 5 中 17 个样品测量数据可知,除了

Co 等少数几个元素相对标准偏差大于 10% 外,其他元素大部分测量数据均小于 10%,符合质量分数为 10~100 mg/kg,相对标准偏差小于 10% 的要求^[6]。As 含量较低时,其相对标准偏差较大。仪器及校准模型稳定性满足土壤检测日常质控要求,为后续样品分析奠定了良好基础。

2.4 准确度验证

同样取上述土壤和沉积物标样,以土壤考核样对方法准确度进行了评估,结果见表 4。土壤和沉积物标样取认定值,考核样以 WD-XRF 检测结果作为评估基准。取 HJ 780—2015^[7] 规定的质控标准 $\Delta\lg w$ (土壤标样认定值与测试结果常用对数差值的绝对值)作为评估依据。计算公式见式(3)。

$$\Delta\lg w = |\lg w_{\text{认定值}} - \lg w_{\text{测试值}}| \quad (3)$$

根据此质控标准,对于大多数目标元素,含量大于 3 倍检出限,且小于 1% 时, $\Delta\lg w \leq 0.10$ 。对应基体元素,如 Fe_2O_3 和 CaO ,质量分数为 1%~5%, $\Delta\lg w \leq 0.07$;质量分数大于 5%, $\Delta\lg w \leq 0.05$,即为合格。

表 4 中列出了标样认定值的扩展不确定度(用 $\pm U$ 表示)。通常公开发表的论文均以测定结果是否进入认定值扩展不确定度范围作为准确度评估依据。如果采用这个判别标准,表 4 中有一些数据超出这个范围。参加标样定值的实验室代表国内一流水平,上报数据是经过精心准备,多轮实验后的优选值。由此得出的扩展不确定度用于日常实验室检测工作质控判据可能过于严格。在实际工作中(包括土壤详查项目实验室检测能力考查),标准样品测试结果是否满足要求并不以 $\pm U$ 作为判别依据。 $\Delta\lg w$ 判据用于基层实验室日常质控和计量认证现场考核已经得到广泛认可。

从表 4 和表 5 数据可以看出:根据 $\Delta\lg w$ 质控判据考察本文目标元素测定准确度,大部分元素包括 V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Cr、Pb 均能满足定量分析要求。17 个参与评估的样品中,As 的结果与大部分标样认定值或考核样 WD-XRF 测试结果相符,1 个低含量标样结果偏低。合格率为 94.1%。从 As 校准曲线计算结果上可以看出,在低含量区间,有不少标准样品计算值散落在回归线附近,结果准确度明显不如含量高的样品。Co 的测定结果中有 8 个样品与认定值或实际样品 WD-XRF 测试结果有明显差别,合格率为 52.9%,低含量样品中大多数测定结果不符合要求。因此 Co 的测量数据只能作为半定量结果参考。由于大多数标样缺乏 Bi 认定值,无法进

表 4 基于土壤和沉积物标样的 ED-XRF 分析结果精密度和准确度评估

Table 4 Evaluation of accuracy and precision for ED-XRF analysis results based on soil and sediment standard samples

元素或化合物 Element or compound	GSD-4a			GSD-9			ESS-1			ESS-2			ESS-3		
	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 测定值 Found/ (mg/kg)	Δlgw	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw
V	99(3)	107	0.032	97(6)	109(1.4)	0.052	77.5(3.1)	80.8(3.5)	0.018	105(4)	109(5.2)	0.018	116(5)	130(3.0)	0.049
Cr	70(3)	67.0	0.019	85(7)	83.5(3.5)	0.008	57.2(4.2)	51.9(3.8)	0.042	75.9(4.6)	81.4(2.0)	0.031	98.0(7.1)	101(1.7)	0.013
Mn	1010(38)	1074	0.027	620(20)	654(1.2)	0.023	1097(27)	1078(1.3)	0.008	1063(36)	1060(0.9)	0.001	819(28)	783(0.5)	0.019
Co	16.0(0.4)	12.0	0.125	14.4(1.2)	16.9(13)	0.070	14.8(0.7)	13.0(10)	0.056	25.6(1.2)	22.2(1.6)	0.122	22.0(1.7)	15.9(6.9)	0.212
Ni	28(1)	27.2	0.013	32(2)	31.6(3.4)	0.010	29.6(0.8)	29.6(3.2)	0.001	33.6(1.6)	34.5(3.1)	0.011	33.7(2.1)	33.6(1.6)	0.001
Cu	33(1)	32.6	0.005	32(2)	33.8(1.7)	0.022	20.9(0.8)	21.6(3.8)	0.014	27.6(0.5)	26.7(3.1)	0.028	29.4(1.6)	28.1(2.3)	0.049
Zn	139(4)	140	0.003	78(4)	77.9(0.8)	0.000	55.2(3.4)	57.0(1.0)	0.014	63.5(3.5)	62.8(1.2)	0.005	89.3(4.0)	86.3(1.6)	0.015
As	21(2)	25.1	0.078	8.4(0.9)	8.1(4.5)	0.017	10.7(0.8)	13.4(5.0)	0.098	10.0(1.0)	3.6(11)	0.438	15.9(1.3)	14.9(3.1)	0.029
Pb	68(3)	62.8	0.035	23(3)	19.4(2.3)	0.075	23.6(1.2)	20.5(3.9)	0.061	24.6(1.0)	31.6(2.7)	0.108	33.3(1.3)	28.8(2.8)	0.064
Bi	369(11)	367	0.002	0.42(0.04)	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Fe ₂ O ₃ ^①	351(15)	361	0.012	4.86(0.07)	4.92(0.08)	0.005	3.40(0.13)	4.30(0.4)	0.017	7.11(0.17)	7.22(0.6)	0.007	5.85(0.08)	6.37(0.4)	0.013
CaO ^①	4.55(0.10)	4.67	0.011	5.35(0.09)	5.64(0.2)	0.023	3.50(0.08)	3.82(0.7)	0.038	0.84(0.04)	0.80(1.4)	0.020	0.08(0.03)	0.082(5.5)	0.011
Mo ^②	—	6515	—	—	6121(0.2)	—	—	6481(0.7)	—	—	6265(0.2)	—	—	6831(0.9)	—
元素或化合物 Element or compound	太湖沉积物			松花江沉积物			海河沉积物			淮河沉积物			长江沉积物		
	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw
V	74.2(8.6)	80.2(4.8)	0.034	70.0(8.2)	77.1(3.9)	0.042	76.6(7.5)	74.5(2.3)	0.012	70.4(7.9)	71.6(1.8)	0.007	116(14)	116(5.3)	0.001
Cr	62.9(8.1)	72.6(9.1)	0.062	59.5(7.0)	58.0(4.8)	0.011	68.3(7.1)	72.8(7.7)	0.028	60.1(6.8)	58.3(3.7)	0.013	87(10)	96.9(3.9)	0.047
Mn	544(63)	535(0.9)	0.007	732(82)	737(1.3)	0.003	755(70)	765(1.5)	0.006	700(73)	718(0.8)	0.011	990(120)	1015(0.7)	0.011
Co	11.9(1.5)	10.9(12)	0.037	11.6(1.4)	12.0(13)	0.015	12.3(1.5)	15.9(17)	0.112	11.6(1.3)	12.6(11)	0.036	17.0(2.1)	21.4(3.9)	0.0996
Ni	28.9(3.5)	28.7(2.6)	0.003	25.3(3.0)	25.7(3.7)	0.006	34.8(3.4)	33.3(2.8)	0.019	21.5(2.5)	23.2(2.5)	0.034	41.1(4.9)	40.0(2.6)	0.011
Cu	19.0(0.7)	20.6(3.1)	0.036	24.6(2.2)	26.6(3.6)	0.033	58.2(5.1)	63.4(2.3)	0.037	15.2(1.7)	16.4(3.1)	0.034	58.0(5.5)	61.5(3.4)	0.025
Zn	65.8(4.9)	66.5(1.3)	0.004	105(7)	105(0.8)	0.001	200(11)	202(1.7)	0.005	59.3(4.3)	63.4(1.0)	0.029	171(11)	174(1.3)	0.008
As	7.81(0.68)	8.9(4.1)	0.057	7.5(1.1)	9.3(3.9)	0.095	12.2(0.9)	10.8(3.4)	0.051	7.21(0.84)	5.9(11)	0.084	27.1(2.2)	23.5(3.0)	0.061
Pb	18.5(2.3)	17.4(3.4)	0.027	40.3(4.3)	39.0(1.9)	0.015	54.0(3.7)	54.3(1.9)	0.002	142(11)	133(1.9)	0.028	54.0(6.1)	57.5(1.4)	0.027
Fe ₂ O ₃ ^①	4.10(0.46)	4.54(0.4)	0.044	4.60(0.51)	4.65(0.3)	0.004	4.61(0.51)	5.27(0.5)	0.058	4.10(0.46)	4.01(0.3)	0.009	6.08(0.71)	6.38(0.4)	0.021
CaO ^①	—	1.83(0.5)	—	—	1.65(0.6)	—	—	7.61(0.5)	—	—	2.85(1.1)	—	—	3.96(1.2)	—
Mo ^②	—	6640(1.3)	—	—	6538(0.9)	—	—	6015(2.0)	—	—	6360(0.7)	—	—	5996(1.0)	—
元素或化合物 Element or compound	贵州沉积物			湖南污染土壤			滇池沉积物			GSS-6					
	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 ^③ / (mg/kg)	Δlgw
V	138(6)	110(3.4)	0.097	89.3(3.3)	96.7(2.7)	0.034	168(18)	209(2.0)	0.095	130(7)	134(2.8)	0.012	134(2.8)	134(2.8)	0.012
Cr	82(2.5)	77.0(3.6)	0.027	63.6(4.1)	72.3(4.8)	0.056	106(11)	107(1.2)	0.003	75(6)	102(1.9)	0.135	102(1.9)	102(1.9)	0.135
Mn	1734(52)	1769(0.9)	0.009	2460(70)	2468(1.0)	0.001	500(51)	479(0.9)	0.019	1450(82)	1519(0.3)	0.020	1519(0.3)	1519(0.3)	0.020
Co	29.4(0.9)	19.8(3.8)	0.171	11.2(0.7)	17.4(5.0)	0.191	19.4(2.0)	3.4(21)	0.751	7.6(1.4)	14.5(2.3)	0.281	14.5(2.3)	14.5(2.3)	0.281
Ni	59.7(3.0)	49.5(2.2)	0.081	29.7(1.3)	28.8(2.7)	0.014	56.0(6.1)	52.3(1.6)	0.030	53(4)	49.7(2.2)	0.028	49.7(2.2)	49.7(2.2)	0.028
Cu	61.4(1.3)	60.4(1.6)	0.007	71.8(1.5)	74.0(1.8)	0.013	139(14)	144(1.2)	0.016	390(14)	386(0.4)	0.004	386(0.4)	386(0.4)	0.004
Zn	166(7)	171(0.6)	0.013	523(16)	534(0.5)	0.009	219(8)	218(1.3)	0.002	97(6)	87.3(1.1)	0.046	87.3(1.1)	87.3(1.1)	0.046
As	32.9(1.0)	34.4(1.5)	0.019	297(11)	313(0.7)	0.022	64.1(7.5)	61.1(1.4)	0.021	220(14)	225(0.7)	0.011	225(0.7)	225(0.7)	0.011
Pb	42.7(0.9)	39.2(2.1)	0.038	971(34)	1047(0.6)	0.033	68.6(7.3)	63.5(2.0)	0.033	314(13)	354(0.5)	0.052	354(0.5)	354(0.5)	0.052
Bi	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	59(5)	0.009	50.0(1.3)	50.0(1.3)	0.009
Fe ₂ O ₃ ^①	5.62(0.1)	6.70(0.4)	0.076	6.76(0.01)	7.12(1.3)	0.023	5.63(0.67)	8.05(0.6)	—	8.09	8.79(0.1)	0.036	8.79(0.1)	8.79(0.1)	0.036
CaO ^①	17.21(0.6)	20.20(0.5)	0.069	—	0.38(0.8)	—	—	8.81(0.7)	—	0.22	0.23(0)	0.019	0.23(0)	0.23(0)	0.019
Mo ^②	—	5362(0.7)	—	—	6122(1.5)	—	—	7793(1.2)	—	—	6229(0.2)	—	—	6229(0.2)	—

注:①Fe₂O₃和CaO测定结果计量单位为w/%;②Mo的计量单位为cps;③此列括号内的数据为RSD值,计量单位为%。

行评估,其测试结果准确度有待进一步确认。Cr和Pb均有一个样品(分别为GSS-6和ESS-2)预测值与认定值不符,合格率均为94.1%。

校准曲线质量参数和未知样品检测结果均表明,

检测光路采用空气模式,以Mo康普顿散射线作为内标线用于基体效应校正,基体校正元素仅考虑Fe和Ca,可以满足土壤重金属元素定量分析要求。值得指出的是,用Mo康普顿散射线作为内标线可有效校正

表 5 基于土壤和沉积物考核样的 ED-XRF 分析结果精密度和准确度评估

Table 5 Evaluation of accuracy and precision for ED-XRF analysis results based on soil and sediment inspection samples

元素或 化合物 Element or compound	XCT01-214 #			XCT01-293 #			XCT01-649 #		
	WD-XRF 测定值 Found by WD-XRF/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 (RSD ^②)/ (mg/kg)	Δ lgw	WD-XRF 测定值 Found by WD-XRF/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 (RSD ^②)/ (mg/kg)	Δ lgw	WD-XRF 测定值 Found by WD-XRF/ (mg/kg)	ED-XRF 平均值 (RSD ^②)/ (mg/kg)	Δ lgw
V	119	121(2.6)	0.007	109	105(0.4)	0.017	120	118(2.2)	0.009
Cr	88.4	85.3(1.3)	0.016	76.2	74.5(2.1)	0.010	90.0	89.9(1.2)	0.001
Mn	1050	957(1.1)	0.040	955	900(0.2)	0.026	1032	960(0.6)	0.031
Co	17.1	16.4(8.3)	0.020	15.8	18.3(2.8)	0.065	17.8	19.3(5.0)	0.035
Ni	47.7	38.7(2.1)	0.091	39.9	33.9(3.0)	0.071	46.6	40.7(1.6)	0.059
Cu	47.8	42.5(2.7)	0.051	89.3	80.5(1.3)	0.045	50.4	46.5(1.7)	0.035
Zn	128	120(0.9)	0.030	192	185(1.4)	0.016	128	123(0.7)	0.017
As	20.0	17.4(2.9)	0.061	42.9	42.4(2.0)	0.005	17.6	14.8(3.9)	0.076
Pb	52.0	49.6(0.6)	0.021	75.2	70.8(1.7)	0.026	49.1	47.3(3.1)	0.016
Fe ₂ O ₃	6.42	6.41(0.6)	0.001	5.63	5.66(0.2)	0.002	6.42	6.38(0.6)	0.003
CaO	2.48	2.61(0.5)	0.022	2.60	2.69(0.6)	0.014	3.20	3.38(0.4)	0.023
Mo ^①	—	8507(0.6)	—	—	6333(0.3)	—	—	6273(0.8)	—

注:①Mo 的计量单位为 cps;②此列括号内的数据为 RSD 值,计量单位为%。

由于样品基体异常对校准模型的影响。例如贵州某人工湖沉积物和滇池沉积物标样测试结果中,Mo-K α C 强度值(cps)分别为 5362 和 7793,明显低于或高于其他土壤和沉积物相关数据。是否采用强度比参与校准模型校正,结果有明显区别。经过 Mo 康普顿散射射线校正后,全部目标元素(除了 Co 以外)分析结果均符合质控要求。

2.5 土壤中重金属污染状况详查检测方案与 XRF 方法适用元素

《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定》^[2]中各种目标元素及指定的分析方法归纳总结见表 6。从表 6 可以看出,全部元素均采用消解法处理样品后,分别选用电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-

表 6 土壤重金属污染状况详查检测方案与 XRF 分析技术适用元素

Table 6 Summary of technical regulation on soil heavy metal pollution situation census and applicable elements for XRF

元素 Element	消解模式 ^① Digestion mode	指定分析方法 ^[2] Specified analysis method					质控方法 Quality control method	
		ICP-MS	ICP-OES	FAAS	GFAAS	AFS	WD-XRF ^[2-5]	ED-XRF ^②
Pb	酸溶 1 #、2 #	√	√		√		√	√
As	酸溶 3 #					√	√	√
Cd	酸溶 1 #、2 #	√	√		√			
Hg	酸溶 3 #					√		
Cu	酸溶 1 #、2 #	√	√	√			√	√
Zn	酸溶 1 #、2 #	√	√	√			√	√
Ni	酸溶 1 #、2 #	√	√	√			√	√
Cr	酸溶 1 #、2 #	√	√	√			√	√
Co	酸溶 1 #、2 #	√	√				√	
V	酸溶 1 #、2 #	√	√				√	√
Sb	酸溶 3 #				√	√		
Tl	酸溶 1 #、2 #	√						
Mo	酸溶 1 #、2 #	√					√	
Mn	碱熔		√				√	√
Be	酸溶 1 #、2 #	√	√					
合计(适合元素/总数)		11/15	10/15	4/15	3/15	3/15	10/15	8/15

注:①酸溶 1 #:盐酸-硝酸-氢氟酸-双氧水(微波);酸溶 2 #:硝酸-氢氟酸-高氯酸(高压罐);酸溶 3 #:硝酸-盐酸(1+3)。

②为本文结果。

OES)、原子吸收光谱(AAS)或原子荧光光谱(AFS)测定。消解模式大多采用酸溶,加热方式包括微波消解、高压密闭罐、电热板。但没有一种分析方法可以涵盖所有元素。从方法原理来看,ICP-MS和石墨炉原子吸收光谱(GFAAS)适合于痕量元素测定,ICP-OES适合于常量和微量元素测定,AFS适合As、Hg、Sb元素的测定。对于Mn,经碱熔法处理后,采用ICP-OES测定。由于碱熔法操作步骤繁琐,只测定Mn元素,ICP-OES工作效率明显不如没有消解步骤的XRF法。从土壤、沉积物标样定值时根据不同元素选用的分析技术^[3-4,6]以及地质行业、环境保护行业检测方法标准规范^[5,7]适用范围来考察,WD-XRF适合常量元素(Mn)、微量元素(Pb、As、Cu、Zn、Ni、Cr、Co、V)的同时测定,不适合痕量元素(如Be、Cd、Tl、Sb、Hg)的测定。这些适合WD-XRF测定的元素列入了表6。XRF方法可以测定元素的数量与技术规定指定的ICP-MS、ICP-OES方法测定的元素数量相当。本文土壤和沉积物标准样品测试数据证实,除了Co以外,ED-XRF同样适合As、Pb、Cu、Zn、Ni、Cr、Mn、V等元素的准确测定,建议作为快速的质控手段尝试用于土壤中重金属详查检测工作,为实验室质量控制和管理积累基础数据。

3 结语

采用粉末压片法和简化的能量色散X射线荧光光谱基体效应校正模型,建立了土壤样品中V、Mn、Ni、Cu、Zn、Cr、Pb、As等重金属元素的分析方法。样品无需复杂的化学预处理,方法快速、简便。校准曲线拟合结果和未参与建立校准曲线的土壤、沉积物标准样品和土壤考核样分析结果表明,方法准确度和精密度均能满足土壤样品检测质量监控要求。土壤样品分析结果根据土壤质量标准中重金属限值进行是否超标判定时,方法检出限和测定下限满足样品定量分析要求。承担土壤重金属污染物状况详查检测任务的实验室可尝试将ED-XRF用于土壤重金属检测质控工作。

参考文献:

[1] 环境保护部.全国土壤污染状况详查工作动员部署视频会议在京召开[EB/OL].(2017-08-02)[2017-08-15].http://www.mep.gov.cn/gkml/hbb/qt/201708/t20170802_419029.htm.
[2] 环境保护部办公厅,国土资源部办公厅,农业部办公厅.

关于印发全国土壤污染状况详查样品分析测试方法系列技术规定的通知附件.全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定[EB/OL].(2017-10-23)[2017-11-07].http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bgth/201711/t20171106_425226.htm.
[3] 辛文彩, 夏宁, 徐磊, 等.长江三角洲沉积物标准物质研制[J].岩矿测试, 2017, 36(4): 388-395.
XIN Wen-cai, XIA Ning, XU Lei, et al. Preparation of Yangtze river delta sediment reference materials[J].Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(4): 388-395.
[4] 程志中, 刘妹, 张勤, 等.水系沉积物标准物质研制[J].岩矿测试, 2011, 30(6): 714-722.
CHENG Zhi-zhong, LIU Mei, ZHANG Qin, et al. Preparation of geochemical reference materials of stream sediments[J].Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(6): 714-722.
[5] 中国地质科学院地球物理地球化学勘探研究所, 国家一级地球化学标准物质证书集(1982-2012)[EB/OL].(2017-09-15)[2018-01-05].<https://wenku.baidu.com/view/a0613b370a4e767f5acfa1c7aa00b52acfc79c1c.html>.
[6] 全国国土资源标准化技术委员会. DZ/T 0279.1—2016 区域地球化学样品分析方法 第1部分: 三氧化二铝等24个成分量测定 粉末压片-X射线荧光光谱法[S].北京: 中国地质出版社, 2016.
[7] 环境保护部科技标准司. 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].北京: 中国环境科学出版社, 2015.
[8] Byers Harris L, McHenry Lindsay J, Grundl Timothy 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.
[9] 张勤, 樊守忠, 潘宴山, 等. X射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J].岩矿测试, 2004, 23(1): 19-24.
ZHANG Qin, FAN Shou-zhong, PAN Yan-shan, et al. Determination of 25 major, minor and trace elements in geochemical exploration samples by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(1): 19-24.
[10] 于波, 严志远, 杨乐山, 等. X射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中碳和氮等36个主次痕量元素[J].岩矿测试, 2006, 25(1): 74-78.
YU Bo, YAN Zhi-yuan, YANG Le-shan, et al. Determination of 36 major, minor and trace elements in soil and stream sediment samples by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2006, 25(1): 74-78.

- [11] 陈素兰,胡冠九,周春宏,等.X 射线荧光光谱法测定土壤及底泥中多种元素[J].环境监测管理与技术,2006,18(4):15-18.
CHEN Su-lan, HU Guan-jiu, ZHOU Chun-hong, et al. To measure variety elements in the soil and mud by X-ray fluorescence spectrographic [J]. Environmental Monitoring Management and Technology, 2006, 18(4): 15-18.
- [12] 陈素兰,陈波,章勇.X 射线荧光光谱法在土壤调查中的应用[J].中国环境监测,2007,23(1):19-22.
CHEN Su-lan, CHEN Bo, ZHANG Yong. Determination of multi-elements in soils and sediments by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Environmental Monitoring in China, 2007, 23(1): 19-22.
- [13] 龚仓.直接粉末进样-能量色散 X 射线荧光光谱法测定地质样品中多种组分[J].冶金分析,2017,37(3):21-28.
GONG Cang. Determination of multi-components in geological samples by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry coupled with direct powder introduction [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(3): 21-28.
- [14] 李玉莲,敖迎春,孙宁,等.能量色散 X 射线荧光光谱仪快速测定土壤中 Cu、Pb、Zn、Rb、Nb 和 Th 6 种元素[J].现代仪器,2012,18(6):81-84.
LI Yu-lian, AO Ying-chun, SUN Ning, et al. Rapid determination of Cu, Pb, Zn, Rb, Nb and Th six elements in the clay sample using energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer [J]. Modern Instrument, 2012, 18(6): 81-84.
- [15] 李玉璞,于庆凯.X 射线荧光光谱分析法在土壤样品多元素分析中的应用[J].环境科学与管理,2010,35(3):99-102.
LI Yu-pu, YU Qing-kai. The application of X-ray fluorescence spectral analysis method in analyzing multielement of soil samples [J]. Environmental Science and Management, 2010, 35(3): 99-102.
- [16] Saini N K, Mukherjee P K, Rathi M S, et al. Trace element estimation in soils: an appraisal of ED-XRF technique using group analysis scheme [J]. Journal of Trace and Microprobe Techniques, 2002, 20(4): 539-551.
- [17] WEBB P C, POTTS P J, WATSON J S. Trace element analysis of geochemical reference samples by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 1990, 14(3): 361-372.
- [18] Szalóki I, Somogyi A, Braun M, et al. Investigation of geochemical composition of lake sediments using ED-XRF and ICP-AES techniques [J]. X-ray Spectrometry, 1999, 28(5): 399-405.
- [19] Joanne Wai Ting Tung. Determination of metal components in marine sediments using energy-dispersive X-ray fluorescence (ED-XRF) spectrometry [J]. Annali di Chimica, 2004, 94(11): 837-846.
- [20] Ivona Janotkova, Lubomir Prokes, Tomas Vaculovic, et al. Comparison of inductively coupled plasma optical emission spectrometry, energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry in the elemental analysis of agricultural soils [J]. J. Anal. At. Spectrom., 2013, 28: 1940-1948.
- [21] Chris Vanhoof, Valere Corthouts, Kristof Tirez. Energy-dispersive X-ray fluorescence systems as analytical tool for assessment of contaminated soils [J]. J. Environ. Monit., 2004, 6(4): 344-350.
- [22] 田衍,杨珺,孙自杰,等.矿区污染场地土壤重金属元素分析标准样品的研制[J].岩矿测试,2017,36(1):82-88.
TIAN Kan, YANG Jun, SUN Zi-jie, et al. Preparation of soil certified reference materials for heavy metals in contaminated sites [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(1): 82-88.
- [23] 彭杨,吴婧,巢静波,等.土壤/沉积物中 14 种金属元素的 ICP-MS 准确测定方法[J].环境化学,2017,36(1):175-182.
PENG Yang, WU Jing, CHAO Jing-bo, et al. A method for the the accurate determination of 14 metal elements in soils/sediments by ICP-MS [J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 175-182.
- [24] 田衍,吴忠祥,张萍,等.松花江哈尔滨段水系沉积物中无机元素环境标准样品的研制[J].岩矿测试,2012,31(2):338-341.
TIAN Kan, WU Zhong-xiang, ZHANG Ping, et al. Determination of sediment environmental reference materials of the Songhuajiang river in Haerbin [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(2): 338-341.
- [25] 殷惠民,任立军,李玉武,等.基于方法验证数据用 Top-down 方法评估测量不确定度[J].中国环境监测,2016,32(3):42-52.
YIN Hui-min, REN Li-jun, LI Yu-wu, et al. Estimation of measurement uncertainty based on validation data by top-down method [J]. Environmental Monitoring in China, 2016, 32(3): 42-52.

Determination of heavy metal elements in soil and sediment by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer with simplified matrix effect correction model

YIN Hui-min¹, DU Zhen-yu¹, LI Yu-wu¹, LI Guo-hui^{*2}

(1. National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing 100029, China; 2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: During the determination of inorganic elements in soil and sediment samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WD-XRF), the determination results of macro elements such as Mg, Al, Si, Ti, K, Fe and Ca are usually required in empirical model for the correction of matrix effect. According to the application scheme of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (ED-XRF), if the number of elements which participates in the correction of matrix effect can be reduced, the analysis cost and time can be significantly optimized when the light elements such as Mg, Al and Si are not considered. The feasibility of simplified model for correction of matrix effect was discussed. Based on Compton scattering and simplified model for correction of matrix effect, the determination method of heavy metal elements in soil and sediment samples (As, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn, Mn and V) by ED-XRF was established. The accuracy and precision of method was evaluated according to the quality control requirements in HJ 780-2015. The certified values of five soil samples and nine sediment samples and the determination results of three soil examining samples by wavelength dispersion X-ray fluorescence spectrometry (WD-XRF) were used as the benchmarks. The pass rate of accuracy for analysis results of target elements were between 94.1% and 100%, and the pass rate of precision was 100%. The detection limit was evaluated based on classical background counting method and replicate experiments method. The experimental results indicated that ED-XRF could be used for the laboratory quality control of heavy metal pollution in soil samples.

Key words: soil; sediment; heavy metal; energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer; evaluation of test result; matrix effect correction model