

波长色散 X 射线荧光光谱谱线重叠和基体效应校正系数有效性判断及在土壤、沉积物重金属测定中的应用

殷惠民, 杜祯宇, 任立军, 李玉武*

(国家环境分析测试中心, 北京 100029)

摘要: 波长色散 X 射线荧光光谱法(WD-XRF)基体效应校正模型中元素的选择对于仪器操作人员是个难题。校正模型中基体元素并不是越多越好。在用经验系数法建立校正模型时, 提出用 t 值法判断参与谱线重叠和基体效应校正的元素有效性, 并以建立土壤、沉积物样品中 As、Cr、Cu、Co、Ni、Pb、Zn、Mn、V 等重金属元素的 WD-XRF 测定方法为例, 先后利用 t 值法和未知样品的测试结果筛选、验证了基体校正模型, 避免了反复尝试的盲目性。采用 4 个土壤标样、7 个沉积物标样和 3 个土壤考核样评估了 WD-XRF 方法的准确度和精密性, 结果符合实验室日常质控要求。分析方法可用于土壤中重金属污染状况详查检测实验室质控工作。作为经验模型法数理统计判断指标, t 值法对其他领域建立 WD-XRF 基体校正模型也有借鉴意义。

关键词: 土壤; 沉积物; 重金属; 波长色散 X 射线荧光光谱法; 基体效应校正模型; t 值判别法

文献标志码: A **文章编号:** 1000-7571(2018)07-0001-11

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。《全国土壤污染状况详查土壤样品分析测试方法技术规定》^[1] 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 等。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)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)和火焰/石墨炉原子吸收光谱法(FAAS/GFAAS), 但波长色散 X 射线荧光光谱法(WD-XRF)和能量色散 X 射线荧光光谱法(ED-XRF)作为土壤、沉积物中无机元素分析标样定值的测试技术之一^[2-4], 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^[5-11] 依然可以在承担土壤详查检测实验室日常质控工作中发挥重要作用。

在建立土壤中重金属元素 WD-XRF 测定方法校准曲线时, 需要对干扰元素的谱线进行重叠校正和基体效应校正。文献中已有对应于不同目标元素

的干扰元素、基体元素参考信息。但实践经验表明, 并不是所有元素都需要选用, 这取决于构成校准曲线的标准样品和测试仪器。从数理统计角度来看, 校正模型中选取能满足准确度要求的最少拟合参数才是最佳选择。常见的仪器软件均配备了相关计算功能直接对标准样品含量及强度值进行处理。在建立校正模型阶段, 仪器操作人员一般很难对选用的参数是否合适进行判断, 仪器软件没有任何提示。

本文对 WD-XRF 分析土壤样品中重金属基体校正方案中用于参数选择的数理统计判据进行了探讨。提出用 t 值法判断干扰元素谱线重叠和基体效应校正系数的有效性。利用未参加建立校准曲线的 4 个土壤标样、7 个沉积物标样和 1 个已参与建立校准曲线的土壤标样作为监控样的测试结果准确度验证了优化后的校正模型, 并同时考察了上述 12 个标准样品和 3 个土壤考核样测试结果长期精密性(期间精密性)。探讨了 WD-XRF 用于土壤重金属污染

收稿日期: 2018-01-08

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: 李玉武(1956—), 男, 研究员, 长期从事分析化学数据处理及 X 射线荧光光谱法应用研究工作; E-mail: liyuwu100029@163.com

状况详查检测实验室质控工作的可行性, 以期为基础实验室质控工作提供操作性强的实验方案。

1 实验部分

1.1 仪器

RIX 3000 波长散射 X 射线荧光光谱仪(理学公司); Rh 靶(铍窗 75 μm), 端窗 X 射线管, 最大功率

3 000 W; 真空和氦气系统; 6 位自动进样器。配备定量分析软件。

1.2 测量条件

为了优化各元素最佳测量条件, 选用校准曲线系列中目标元素含量较高的标准样品进行 2θ 谱图和 PHA 扫描, 选择特征谱峰及背景点。其他条件为仪器软件所推荐。各元素测量条件见表 1。

表 1 土壤/沉积物压片样品测量条件

Table 1 Measurement conditions for soil and sediment tablets samples

元素及谱线 Elements and spectral lines	电压/电流 Voltage/Current (kV/mA)	狭缝 Slit	晶体 Crystal	2θ/(°)及测量时间/s Peak-background and measurement time			PHA
				谱峰*	背景 1*	背景 2*	
				Peak	Background 1	Background 2	
Na-Kα	30/80	粗	TAP	55.120(30)	52.950(10)	57.650(10)	100~350
Mg-Kα	30/80	粗	TAP	45.170(30)	43.300(10)	47.400(10)	120~370
Al-Kα	50/50	粗	PET	144.775(20)	140.000(10)		100~350
Si-Kα	50/50	粗	PET	109.085(20)	111.000(10)		100~350
K-Kα	50/50	粗	Ge	70.020(20)	68.550(10)	71.660(10)	100~300
Ca-Kα	50/50	粗	Ge	62.015(20)	60.000(10)		100~300
Ti-Kα	50/50	粗	LiF1	86.130(20)	85.000(10)		90~380
V-Kα	50/50	粗	LiF1	76.925(40)	76.000(10)		80~380
Cr-Kα	50/50	粗	LiF1	69.325(40)	68.000(10)	70.710(10)	80~360
Mn-Kα	50/50	粗	LiF1	62.965(30)		64.565(10)	80~350
Fe-Kα	50/50	粗	LiF1	57.510(10)	56.000(10)		80~350
Co-Kα	50/50	粗	LiF1	52.735(40)		54.500(10)	100~340
Ni-Kα	50/50	粗	LiF1	48.660(40)	47.500(10)	50.000(10)	80~350
Cu-Kα	50/50	粗	LiF1	45.030(40)	44.000(10)	46.000(10)	100~320
Zn-Kα	50/50	细	LiF1	41.785(40)	40.800(10)	42.600(10)	90~330
As-Kα	50/50	细	LiF1	33.975(40)	33.200(10)	34.700(10)	100~300
Pb-Lβ	50/50	粗	LiF1	28.250(40)	27.500(10)	28.975(10)	100~300

注: * 括号内数据为测量时间。

1.3 土壤和沉积物标准样品

采用压片制样, 选用土壤标样 GSS-1~GSS-16、GSS-18~GSS-19、GSS-21~GSS-27 和沉积物标样 GSD-9~GSD-12、GSD-17、GSD-18 共计 31 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、GBW0732729(湖南污染土壤)^[12], 中国计量科学研究院研制的贵州某人工湖沉积物标样^[13]以及环保部标准样品研究所研制的系列沉积物标样^[14], 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

土壤样品均采用粉末压片制样。粉末压片有两种形式: 第 1 种是硼酸镶边垫底法, 即称取 5 g 样品

(200 目, 74 μm)放入制样磨具中, 用硼酸镶边垫底, 在 30 t 压力下保压 20 s。压制好的样品直径 4 cm, 厚度约 0.8 cm。第 2 种是塑料环镶边法, 即称取 5 g 样品倒入表面放有塑料环光滑的不锈钢(或碳化钨)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 谱线重叠干扰及基体效应校正

基于多元线性回归分析数学手段, 采用经验系数法扣除谱线重叠干扰和校正元素之间的影响。所用的综合数学校正公式为:

$$w_i = k_i \times (I_i + \beta_{im} \times I_m) \times (1 + \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} \cdot I_j) + b_i \quad (1)$$

$$w_i = k_i \times R_i \times (1 + \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} \cdot I_j) + b_i \quad (2)$$

公式(2)为内标比值法^[7-8], 其中:

$$R_i = \frac{(I_i + \beta_{im} \times I_m)}{I_{Rh-K\alpha C}} \quad (3)$$

公式(1)~(3)中: ω_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,mg/kg); k_i 为分析元素*i*校准曲线的斜率; b_i 为分析元素*i*校准曲线的截距; β_{im} 为干扰元素*m*对分析元素*i*的谱线重叠强度干扰校正系数; I_m 为干扰元素*m*对应的分析谱线实测强度(计数率,kcps); I_i 为分析元素*i*实测强度(kcps); I_j 为共存基体元素*j*实测强度(kcps); R_i 为经过重叠谱线校正后的元素*i*分析谱线实测强度与铯靶康普顿散射线强度($I_{Rh-K\alpha C}$)的比值; N 为共存基体元素的数目; α_{ij} 为基体效应校正因子;*i*为分析元素;*j*为共存基体元素。

从仪器输出的测量数据中获取目标元素特征谱线强度、干扰元素对应的分析谱线强度、基体元素分析线强度和铯靶康普顿散射线强度。谱线重叠系数 β_{im} 采用回归分析法计算,以 Pb-L α 对 As-K α 的干扰校正系数为例,其数学公式可表示为 $\omega_{As} = k[I_{As-K\alpha} + \beta_{As-Pb} \cdot I_{Pb-L\beta}] + b$ (公式中各符号释义与公式(1)~(3)相同)。

将公式(1)或公式(2)变换成多元线性模型后,利用 Excel[®]软件回归分析工具进行多元线性回归分析。计算前输入量为标准样品中目标元素含量和目标元素、干扰元素和基体元素分析谱线强度,计算结果输出量有回归系数、回归系数的标准偏差及*t*值(*t*为回归系数与标准偏差的比值),同时也包括校正模型质量参数相关系数及均方根(RMS)。

1.6 精密度评估依据

取文献[6]中质量控制标准作为方法精密度评估依据。根据此质控标准,对于大多数目标元素,质量分数为 1~10 mg/kg 时,相对标准偏差(RSD)小于 20%为合格;质量分数为 10~100 mg/kg,小于 10%为合格。

1.7 准确度评估依据

取文献[6]规定的质控标准 $\Delta \lg \omega$ (土壤标样认定值与测试结果常用对数差值的绝对值)作为方法准确度评估依据。计算公式如下:

$$\Delta \lg \omega = |\lg \omega_{\text{认定值}} - \lg \omega_{\text{测试值}}| \quad (4)$$

对于大多数目标元素,含量范围大于 3 倍检出限,小于 1%时, $\Delta \lg \omega$ 小于 0.10 为合格。

2 结果与讨论

2.1 校准曲线的建立与拟合参数评估的必要性

在优化后的条件下,测量了土壤和沉积物标准

样品。对校准曲线参数进行了优化调整。调整的思路包括:(1)根据文献[6-8,15-16]提供的目标元素所对应干扰元素及谱线清单,确定可能需要校正的重叠干扰元素谱线;(2)根据相同文献提供的目标元素对应基体元素清单,选择清单内基体元素;(3)采用内标强度比前后效果比较。综合考虑上述因素后,用线性回归分析质量参数(如相关系数*r*和均方根 RMS)判断其效果,并用*t*值筛选校正模型。

方法准确度与校准曲线回归质量参数有直接关系,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,RMS(或 RMS 相对值)小是方法准确度的良好基础。但这不一定保证此校准曲线对未知样品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与建立校准曲线的标准样品主要成分(基体)是否相似,谱线重叠和基体效应能否得到有效校正。如果参与曲线拟合的参数过多将会产生“过拟合”现象,即校正模型过多关注了数据细节,其可能的后果是,校准曲线数据拟合得很好(相关系数接近于 1,RMS 很小)。但用于计算未参加建立校准曲线的标准样品和未知样品含量时,往往有较大误差,不能满足定量分析要求。因此对拟合参数是否合适需要进行判断。判断途径有两个,首先从数理统计的角度判断其参与模型的参数是否有显著意义,然后再利用未参加建立模型的标准样品测试结果进行验证。

2.2 谱线重叠校正

根据文献[6-8,15-16]归纳总结的常见目标元素对应的干扰元素及谱线、可能存在的基体元素见表 2。

基于统计学原理,根据回归系数的*t*值是否大于 2 来判断干扰元素谱线重叠和元素间基体效应是否显著。根据校准曲线中标准样品测量强度,在不考虑基体效应的情况下,首先对目标元素含量、分析谱线及干扰谱线进行回归分析,以求出重叠校正系数 β 。值得指出的是,所有用于校正的元素谱线应该是该元素的分析谱线。例如,Pb 的 La1 对 As-K α 有干扰,用于校正的谱线是 Pb-L β 。这是 Pb 的分析谱线。又如,Fe-K β 对 Co-K α 有干扰,用于校正的谱线是 Fe-K α 。K α 和 K β ,La 与 L β 谱线强度之间均有线性关系,且这些分析谱线是必须测量的谱线。如果干扰谱线对应的元素不是目标元素,则在测量条件中应加入该元素的分析谱线。

常见目标元素的干扰校正计算结果见表 3。从表 3 可以看出,由于*t*值明显小于 2,V 对 Cr 的谱线干扰可以忽略不计。*t*值大于 2 时其校正前后的校

表 2 重叠谱线、基体效应校正模型及拟合质量参数

Table 2 Overlap line, elements in matrix effect correction related to calibration model and its fitting quality parameters

元素及分析谱线 Elements and spectral lines	相关系数 Correlation coefficient (<i>r</i>)	均方根* RMS/ (mg/kg)	重叠谱线校正 Overlap line correction		基体效应校正 Matrix effect correction	
			可能存在的干扰元素及谱线 ^[6,12-13] Possible interference elements and spectral lines	实际参与校正的元素谱线 Elemental spectrum actually involved in the correction	可能存在基体效应的元素 ^[6,12-13] Elements may have a matrix effect	实际参与基体校正的元素 Elements actually participate in matrix correction
As-K α	0.998 1	5.4(13)	Pb-L α 1, Bi-L α 2	Pb-L β	Fe, Ca, Mg, Nb	Fe
Pb-L β	1.000	2.8(3.3)	Sn-K α II, Bi-L β 4, Th-L α 1		Fe, Ca, Mg, Ti	Fe, Al, Mg
Cu-K α	1.000	1.9(2.2)	Sr-K β 2II, Ta-L α 1, Hf-L α 1		Fe, Ca, Mg, Ti	Fe, Al, Mg
Zn-K α	0.999 8	4.3(3.1)			Fe, Ca, Mg	Fe, Al, Mg
Cr-K α	0.998 9	4.6(5.1)	V-K β 1, Ce-K β 3, La-K β 2		Si, Fe, Ca, Mg, Ti	Fe, Al, Mg
Ni-K α	0.998 9	2.3(5.9)	Y-K α II, Yb-L α 1, Rb-K β 1II		Si, Fe, Ca, Mg, Ti	Fe, K
Co-K α	0.995 5	1.6(10)	Fe-K β , Er-L α 1	Fe-K α	Si, Al, Fe, Ca, Mg, K	Fe
Mn-K α	0.999 3	41(4.6)	Cr-K β 1, Nd-L β 3	Cr-K α	Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti	Fe, Al, Mg
V-K α	0.977 5	11(12)	Ti-K β 1, Ba-L β 3	Ti-K α	Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti	Fe

注：* 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，计量单位为 %；所有目标元素均以强度比值形式参与基体校正，基体元素采用强度值参与计算。

表 3 谱线重叠校正系数及 *t* 值

Table 3 Interference element overlap line correction factor and *t* value

元素及分析谱线 Elements and spectral lines	用于校正干扰的元素及谱线 Elements and lines used to correct interference	相关系数 Correlation coefficient (<i>r</i>)	均方根* RMS/ (mg/kg)	重叠校正系数 Overlap line correction factor	<i>t</i> 值 <i>t</i> value
As-K α	Pb-L β	0.996 2	7.6(18.2)	-0.407	17.1
Mn-K α	Cr-K α	0.991 4	67.9(7.7)	-0.625	3.11
V-K α	Ti-K α	0.984 0	9.7(10.2)	-0.019 8	5.87
Co-K α	Fe-K α	0.992 8	1.97(13.0)	-0.180	18.0
Ba-L α	Ti-K α	0.985 8	41.3(8.4)	-0.002 07	5.21
Ti-K α	Ba-L α	0.988 4	601(12.2)	4.80	1.98
Cr-K α	V-K α	0.993 3	10.7(11.8)	-0.008 07	0.059

注：* 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，计量单位为 %。

准曲线相关系数才有明显区别。其代表性元素如 As 和 Co 分析谱线重叠校正前后校准曲线见图 1。

2.3 基体效应校正

通常，基体元素的选择主要根据经验和反复尝试的结果。从数理统计学的角度看，这是回归方程中自变量的挑选过程。因此可以用逐步回归分析方法，利用软件计算程序，将 *t* 列为筛选指标，挑选参与基体校正的元素。这只是基于数学统计的原理判断筛选变量，是后续进一步检验模式是否合适的基础。校正模式的最终检验标准是对于没有参与建立校准曲线的土壤或沉积物标准样品中重金属元素测定结果的准确度是否满足要求。

根据文献资料总结的对应于不同目标元素可能存在的基体效应元素已列入表 2。在拟合质量指标（如相关系数 *r*、RMS）相差不大的情况下，参与校正的元素个数应越少越好。基体效应计算可以利用公

式(2)，采取逐步回归分析的方式挑选变量。其标准是 *t* 值大于 2（推荐值）。开始筛选时，取可能存在基体效应的所有元素，依据基体效应校正系数的 *t* 值进行筛选。经过数轮计算，最后确定满足 *t* 值要求，对目标元素明显有基体效应的元素。常见重金属元素不同基体校正模型计算结果见表 4。

从表 4 数据可以看出，满足 *t* 值要求的校正模型有多种组合，此时应利用未参加建立校准曲线的标准样品（即用于预测的样品，或称未知样品）测试结果的准确度，如 $\Delta \lg w$ 和 RMS 来判断、筛选，这些值越小越好。参与基体校正的元素个数多有利于改善校正模型的拟合质量，但其模型用于预测未知样品时，效果不一定好。例如 As 的基体效应校正模型 $R\text{-As}'\text{-Fe-Al-Mg}$ ，在预测未知样品时，其结果不及 $R\text{-As}'\text{-Fe}$ 模型。Co 的基体效应校正模型 $R\text{-Co}'\text{-Mg-Al-Si-K-Ti}$ ，在预测未知样品时，其结果不及 $R\text{-$

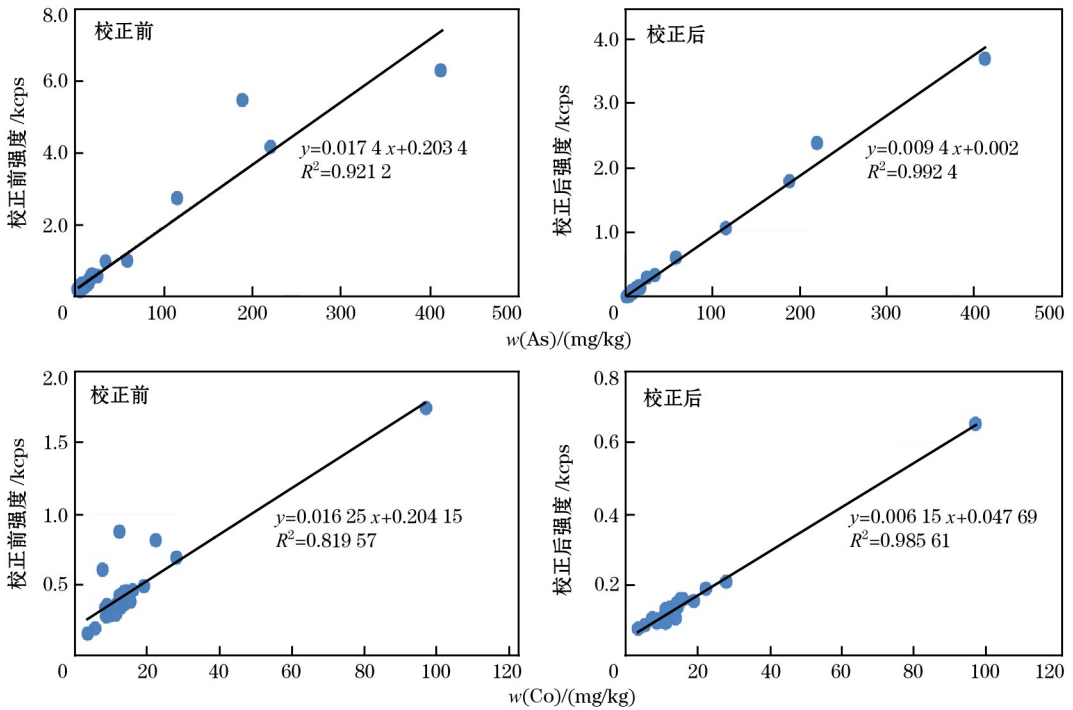


图 1 代表性元素谱线重叠校正前后校准曲线比较 (未进行基体效应校正)

Fig. 1 Comparison of calibration curve between before overlap line correction and after correction

表 4 不同基体校正模型结果比较

Table 4 Comparison of results based on different correction model for matrix effect

元素 Element	基体校正模型 Correction model for matrix effect	样品类型 Type of sample	$\Delta \lg w^*$	RMS/ (mg/kg)	元素 Element	基体校正模型 Correction model for matrix effect	样品类型 Type of sample	$\Delta \lg w^*$	RMS/ (mg/kg)
As	R-As'-Fe(✓)	校准样	0.107(5)	5.4(13)	Zn	I-Zn-Si	校准样	0.017(0)	9.4(6,9)
		预测样	0.069(2)	4.9(10)			预测样	0.027(1)	33.1(21)
	R-As'(✓)	校准样	0.070(7)	10.5(25)		I-Zn-Fe	校准样	0.020(0)	6.5(4,8)
		预测样	0.053(0)	12.9(26)			预测样	0.026(1)	22.8(15)
	R-As'-Fe-Al-Mg	校准样	0.057(0)	2.2(5,2)		R-Zn-Fe-Ca	校准样	0.042(4)	13.3(9,8)
		预测样	0.076(2)	22.8(47)			预测样	0.023(0)	17.4(11)
	I-As'	校准样	0.103(5)	6.8(16)		R-Zn-Si	校准样	0.019(0)	11.2(8,3)
		预测样	0.082(3)	9.3(19)			预测样	0.028(0)	17.6(11)
	I-As'-Fe	校准样	0.067(5)	6.1(15)		R-Zn-Fe	校准样	0.041(4)	13.9(9,6)
		预测样	0.070(4)	10.3(21)			预测样	0.029(0)	17.7(11)
I-As'-Fe-Mg	校准样	0.105(7)	5.9(14)	R-Zn-Fe-Al-Mg(✓)	校准样	0.015(0)	4.3(3,2)		
	预测样	0.089(3)	20.0(41)		预测样	0.017(0)	8.7(5,6)		
Cu	I-Cu-Fe	校准样	0.026(0)	6.7(8,0)	V	I-V'-Fe	校准样	0.030(1)	6.9(7,2)
		预测样	0.038(0)	15.2(32)			预测样	0.034(0)	13.6(14)
	I-Cu-Al-Si	校准样	0.025(1)	3.4(4,0)		I-V'-Al	校准样	0.028(1)	6.3(6,6)
		预测样	0.043(1)	35.8(75)			预测样	0.031(1)	14.6(15)
	R-Cu-Al-Si(✓)	校准样	0.030(0)	3.0(3,6)		I-V'-Al-K-Ca	校准样	0.020(0)	4.3(4,5)
		预测样	0.031(0)	6.4(13)			预测样	0.039(1)	24.7(25)
	R-Cu-Fe	校准样	0.062(3)	8.9(11)		R-V'-Fe-Al-Mg(✓)	校准样	0.024(1)	5.0(5,2)
		预测样	0.070(1)	11.3(24)			预测样	0.023(0)	8.3(8,5)
	R-Cu-Fe-Al-Mg(✓)	校准样	0.018(0)	1.9(2,2)		R-V'-Fe(✓)	校准样	0.026(1)	5.6(5,9)
		预测样	0.022(0)	7.6(16)			预测样	0.025(0)	6.4(6,5)
Pb	I-Pb-Fe	校准样	0.031(1)	5.1(6,1)	Cr	I-Cr-Al-Mg	校准样	0.025(1)	4.4(4,8)
		预测样	0.036(1)	16.5(12)			预测样	0.038(0)	9.4(13)
	R-Pb-Fe	校准样	0.035(2)	4.0(4,8)		I-Cr-Fe-Ca	校准样	0.033(3)	6.5(7,1)
		预测样	0.031(0)	32.8(25)			预测样	0.045(1)	16.6(22)
	R-Pb-Fe-Al-Mg-Si	校准样	0.026(0)	2.2(2,7)		R-Cr-Fe(✓)	校准样	0.039(2)	7.7(8,5)
		预测样	0.034(0)	6.5(4,9)			预测样	0.031(0)	6.0(8,0)
	R-Pb-Fe-Al-Mg(✓)	校准样	0.027(0)	2.8(3,3)		R-Cr-Fe-Al-Mg	校准样	0.031(1)	4.7(5,2)
		预测样	0.023(0)	3.0(2,3)			预测样	0.024(0)	4.5(6,1)

续表 4

元素 Element	基体校正模型 Correction model for matrix effect	样品类型 Type of sample	ΔI_{grw}^*	RMS/ (mg/kg)	元素 Element	基体校正模型 Correction model for matrix effect	样品类型 Type of sample	ΔI_{grw}^*	RMS/ (mg/kg)
Co	<i>I</i> -Co'	校准样	0.053(5)	1.7(11)	Ni	<i>I</i> -Ni-Fe-Ca	校准样	0.063(3)	2.7(7.0)
		预测样	0.057(1)	3.1(18)			预测样	0.031(1)	7.7(22)
	<i>R</i> -Co'	校准样	0.044(3)	1.7(11)		<i>I</i> -Ni-Si-Al	校准样	0.029(2)	2.6(6.9)
		预测样	0.052(1)	3.0(18)			预测样	0.041(1)	11.4(32)
	<i>R</i> -Co'-Fe(✓)	校准样	0.045(3)	1.6(10)		<i>R</i> -Ni	校准样	0.031(2)	2.8(7.4)
		预测样	0.044(0)	2.2(13)			预测样	0.033(0)	4.4(12)
	<i>R</i> -Co'-Mg-Al-Si-K-Ti	校准样	0.039(4)	1.4(9.1)		<i>R</i> -Ni-Fe-K(✓)	校准样	0.036(1)	2.3(6.0)
预测样		0.087(3)	4.9(29)	预测样	0.028(0)		3.2(8.8)		
Mn	<i>I</i> -Mn-Al-Si-K	校准样	0.010(0)	26.3(3.0)					
		预测样	0.024(1)	69.8(6.7)					
	<i>R</i> -Mn-Al-Fe-Ca	校准样	0.023(0)	59.2(6.7)					
		预测样	0.021(0)	90.8(8.8)					
	<i>R</i> -Mn-Fe-Al-Mg(✓)	校准样	0.017(0)	41.4(4.7)					
预测样		0.014(0)	56.3(5.4)						

注：* 对应于 ΔI_{grw} 列数据后括号内的数字为大于 0.1(即不符合质控要求)的样品个数;此表中 ΔI_{grw} 为平均值。RMS 列括号内数值计量单位为%;X'表示其强度已经过重叠谱线校正(X表示元素)。R表示强度比;I表示强度。

Co'-Fe 模型。因此没有必要追求校正模型的 ΔI_{grw} 和 RMS 特别低。能同时满足校准和预测结果要求所对应的基体效应校正模型才是理想模型。最终选

择的参与基体校正的元素组合在表 4 中用“✓”表示;各元素校正模型 *t* 值见表 5。

从表 4 数据还可以看出,利用重金属元素强度与

表 5 基体效应校正模型回归系数 *t* 值一览表

Table 5 Matrix effect correction model of each element and *t* value of each regression coefficients

元素 Element	参数 Parameter	回归系数 Regression coefficient	标准偏差 Standard deviation	<i>t</i> 值 <i>t</i> value	元素 Element	参数 Parameter	回归系数 Regression coefficient	标准偏差 Standard deviation	<i>t</i> 值 <i>t</i> value
Cr	截距	-8.01	1.96	-4.10	Mn	截距	0		
	<i>R</i> -Cr	47854	2086	22.9		<i>R</i> -Mn	35285	738	47.8
	<i>I</i> -Mg	-749	157	-4.76		<i>I</i> -Mg	-553.8	104.3	-5.31
	<i>I</i> -Al	-53.8	11.2	-4.81		<i>I</i> -Al	-47.66	6.55	-7.27
	<i>I</i> -Fe	-333	19	-17.1		<i>I</i> -Fe	-197.9	15.0	-13.2
Pb	截距	2.709	0.698	3.88	Zn	截距	0		
	<i>R</i> -Pb	6559	71	92.0		<i>R</i> -Zn	14889	194	76.9
	<i>I</i> -Fe	-22.52	2.36	-9.54		<i>I</i> -Mg	-349	32	-10.8
	<i>I</i> -Al	-3.813	0.768	-4.96		<i>I</i> -Al	-15.28	2.76	-5.53
Co	<i>I</i> -Mg	-111.9	33.8	-3.31	<i>I</i> -Fe	-37.77	7.68	-4.92	
	截距	-3.05	1.30	-2.36	As	截距	-4.19	1.21	-3.48
	<i>R</i> -Co	8998	927	9.71		<i>R</i> -As	9450	316	29.9
<i>I</i> -Fe	-34.34	14.32	-2.40	<i>I</i> -Fe		-74.76	8.30	-9.00	
Cu	截距	-1.25	0.51	-2.44	Ni	截距	-19.12	2.01	-9.49
	<i>R</i> -Cu	9586	40.6	236		<i>R</i> -Ni	9259	616	15.0
	<i>I</i> -Fe	-19.49	3.12	-6.25		<i>I</i> -Fe	-24.45	9.46	-2.59
	<i>I</i> -Al	-11.63	0.55	-21.2		<i>I</i> -K	-61.23	14.57	-4.20
	<i>I</i> -Mg	-210.9	29.5	-7.14					
V	截距	20.00	2.28	8.77					
	<i>R</i> -V	66838	2488	26.9					
	<i>I</i> -Fe	-557.8	44.5	-12.5					

Rh-K α C 的比值参与基体校正(即内标比值法),比仅采用强度值效果好。这与文献[7-8]相符。注意到元素 Mn、V 采用内标比值法参与基体效应校正与强度值相比,前者校正效果更好。特别是对于某些样品 Rh-K α C 强度与平均强度有明显差别时(例如贵

州某人工湖和滇池沉积物),采用强度比参与计算,部分目标元素测定结果准确度有明显改善。经过筛选,目标元素 Pb、Cu、Zn、Cr、Mn 合适的校正模型均为“*R_i*+Fe-Al-Mg”组合,As、V 和 Co 均为“*R_i*+Fe”组合。Ni 为“*R_i*+Fe-K”组合。在上述目标元素基体

效应校正模型中 I-Fe 均发挥了重要作用。

基体效应校正后与校正前部分元素校准曲线相关系数 r 和 RMS 分别参见表 2 和表 3。认定值与计算值比较示例见图 2。表 2 和图 2 的数据表明,基体效应校正前后,校准曲线质量均有不同程度改善。

注意到市场上常见 XRF 仪器软件中对经验系

数法得到的结果均没有基体效应系数是否有显著意义的提示,其软件功能仍有改进空间。在目前的条件下,利用仪器厂家软件筛选基体元素时,可采取逐步添加基体元素的方法,如果添加元素后,校准曲线质量无明显改善,或改善较小,均应放弃此元素。参加基体效应校准的元素个数应越少越好。如果未知

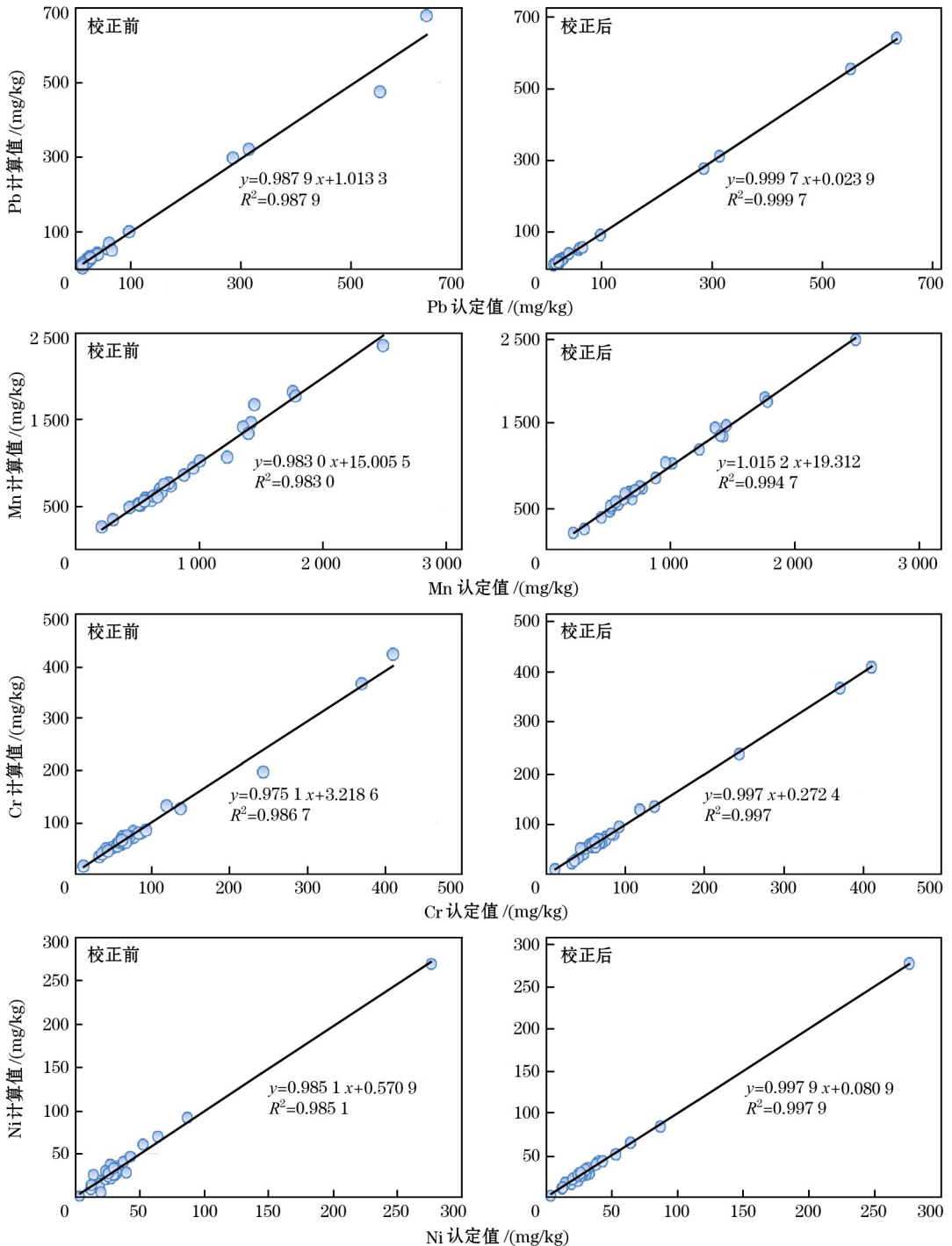


图 2 基体效应校正前(左图)、校正后(右图)认定值与计算值比较示例

Fig. 2 Comparison between certified values and calculation results before matrix effect correction (left) and after correction (right)

样品是沉积物样品,校正模型选择基体元素时建议避免选择 Ca。因为发现在一些沉积物样品(如贵州和滇池沉积物)中 Ca 的含量很高,远远大于建立校准曲线时选用的土壤和沉积物标准样品中 Ca 含量平均值。高含量 Ca 可能会导致测定结果有较大偏离。

重叠干扰系数和基体效应校正系数可以分别计算。建议首先计算重叠干扰系数,保存计算结果后再选取基体元素计算基体效应校正系数。重叠系数计算应该放在优先的位置。基于上述回归分析结果,本文实际选取的干扰谱线、参与基体校正的元素以及衡量校准曲线拟合质量的相关系数 r 和均方根 RMS 均已列入表 2。

从表 2、表 4 和图 2 经过重叠谱线和基体效应校正的校准曲线效果比较可以看出,目标元素 V、Cr、Mn、Ni、Cu、Zn、Pb 校准曲线的 RMS 小于 6%, As、Co 小于 15%,数据点落在回归线线上或附近,校准曲线质量较好。预测样品的准确度数据与校准曲线

质量相当。

2.4 精密度考察

取参加建立校准曲线的 GSS-6(仪器监控样),土壤标准样品 ESS-1、ESS-2、ESS-3,湖南污染土壤标样,贵州沉积物标样、环保部标准样品研究所研制的水系沉积物标样和土壤重金属详查考核样 XCT01(213#、293#、649#),进行精密度考察。

按照确认的方法程序测量样品并计算结果。取重复测量 10~16 次的目标元素含量的标准偏差(SD)及相对标准偏差(RSD)用于精密度考察,其结果见表 6~8。重复测定在 6 个月内进行,每个数据只是当天一次测定结果。因此此处精密度是“期间精密度”,可用于测量不确定度的计算^[17]。从表 6~8 列出的共 15 个样品测试结果可知,所有目标元素均满足日常质控要求(小于 10%)。校正模型和仪器状态稳定。As 含量较低时(≈ 10 mg/kg),其相对标准偏差较大,但仍符合小于 20%的质控要求。

表 6 基于土壤标样 WD-XRF 分析结果精密度和准确度评估

Table 6 Evaluation of precision and accuracy for WD-XRF analysis results based on soil standard samples

元素 Element	认定值 ($\pm U$) Certified/ (mg/kg)	GSS-6 ^①						认定值 ($\pm U$) Certified/ (mg/kg)	ESS-1 ^①					
		第 1 轮 The first round			第 2 轮 The second round				第 1 轮 The first round			第 2 轮 The second round		
		\bar{x} (RSD)	Δ lgw	RE	\bar{x} (RSD)	Δ lgw	RE		\bar{x} (RSD)	Δ lgw	RE	\bar{x} (RSD)	Δ lgw	RE
V	130(7)	123(2.8)	0.024	-5.3	135(3.9)	0.019	3.8	77.5(3.1)	75.1(5.4)	0.014	-3.1	80.8(5.0)	0.023	3.3
Cr	75(6)	77(4.0)	0.013	3.0	77.8(2.1)	0.016	3.7	57.2(4.2)	51.6(5.8)	0.045	-9.9	55.8(2.8)	0.012	2.4
Mn	1450(82)	1492(3.1)	0.012	2.9	1477(0.5)	0.008	1.8	1097(27)	1121(1.7)	0.009	2.2	1120(0.8)	0.009	2.1
Co	7.6(1.4)	7.2(26)	0.026	-5.7	8.9(9.6)	0.066	17	14.8(0.7)	13.7(7.5)	0.034	-7.5	14.4(7.6)	0.026	-2.5
Ni	53(4)	56.6(3.2)	0.029	6.8	51.8(2.2)	0.010	-2.2	29.6(0.8)	29.9(4.1)	0.005	1.1	29.5(3.0)	0.009	-0.5
Cu	390(14)	403(7.4)	0.015	3.4	391(0.5)	0.002	0.14	20.9(0.8)	21.8(3.2)	0.018	4.1	20.3(4.3)	0.017	-3.1
Zn	97(6)	101(2.2)	0.018	4.2	93.5(1.0)	0.016	3.6	55.2(3.4)	54.8(2.2)	0.003	-0.8	56.4(2.1)	0.011	2.2
As	220(14)	237(1.3)	0.033	7.8	223(1.0)	0.005	1.3	10.7(0.8)	12.5(10)	0.069	17	12.5(8.1)	0.067	16
Pb	314(13)	334(0.7)	0.027	6.4	312(0.6)	0.004	-0.77	23.6(1.2)	22.4(4.3)	0.023	-5.2	24.5(5.8)	0.020	3.6

元素 Element	认定值 ($\pm U$) Certified/ (mg/kg)	ESS-2 ^①				认定值 ($\pm U$) Certified/ (mg/kg)	ESS-3 ^①				认定值 ($\pm U$) Certified/ (mg/kg)	湖南污染土壤 ^②	
		第 1 轮 The first round		第 2 轮 The second round			第 1 轮 The first round		第 2 轮 The second round			测定值 Found	
		\bar{x} (RSD)	Δ lgw	\bar{x} (RSD)	Δ lgw		\bar{x} (RSD)	Δ lgw	\bar{x} (RSD)	Δ lgw		\bar{x} (RSD)	Δ lgw
V	105(4)	109(4.2)	0.017	107(3.2)	0.013	116(5)	121(3.9)	0.017	112(2.7)	0.017	89.3(3.3)	96.7(4.1)	0.035
Cr	75.9(4.6)	74.3(4.8)	0.009	74.0(2.3)	0.011	98.0(7.1)	94.1(2.8)	0.017	96.1(1.7)	0.014	63.6(4.1)	65.5(4.3)	0.016
Mn	1063(36)	1114(1.8)	0.020	1087(0.8)	0.010	819(28)	828(0.9)	0.005	815(0.5)	0.002	2460(70)	2491(2.0)	0.008
Co	25.6(1.2)	22.5(5.7)	0.055	23.4(5.1)	0.040	22.0(1.7)	18.0(7.2)	0.088	19.7(5.9)	0.048	11.2(0.7)	13.1(9.9)	0.069
Ni	33.6(1.6)	34.8(2.2)	0.016	32.5(2.2)	0.015	33.7(2.1)	34.6(3.3)	0.011	33.5(3.0)	0.010	29.7(1.3)	32.5(3.6)	0.038
Cu	27.6(0.5)	28.3(2.7)	0.010	27.2(3.0)	0.012	29.4(1.6)	31.5(2.5)	0.030	28.9(2.7)	0.011	71.8(1.5)	70.0(2.2)	0.012
Zn	63.5(3.5)	63.5(1.9)	0.000	62.2(1.8)	0.010	89.3(4)	93.5(2.3)	0.020	91.3(0.8)	0.010	523(16)	507(1.9)	0.013
As	10.0(1.0)	11.3(11)	0.053	11.4(6.4)	0.060	15.9(1.3)	19.2(8.9)	0.083	19.3(4.8)	0.082	297(11)	257(2.4)	0.064
Pb	24.6(1.0)	23.4(4.4)	0.022	23.6(4.5)	0.021	33.3(1.3)	34.1(4.7)	0.010	31.5(2.8)	0.024	971(34)	972(1.9)	0.008

注:①第 1 轮 12 次测定结果,第 2 轮 12 次测试结果平均值;两轮实验在 6 个月内进行,每次测量时间间隔约 10~20d;每轮实验对校准样重新进行了测量,两轮测试均采用同 1 个压片。②根据 14 次测定结果平均值进行计算,包含两种不同压片方式(见 1.4 节)各 7 次测量结果;测量在 3 个月内进行,每次间隔时间 10~20d。RE 为相对误差,RSD 为相对标准偏差,计量单位均为%。

表 7 基于沉积物标样 WD-XRF 分析结果精密度和准确度评估

Table 7 Evaluation of precision and accuracy for WD-XRF analysis results based on soil and sediment standard samples

元素 Element	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	贵州沉积物 ^①				认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	太湖沉积物 ^②		认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	海河沉积物 ^②	
		第 1 轮		第 2 轮			测定值			测定值	
		The first round		The second round			Found			Found	
		\bar{x} (RSD)	$\Delta\lg w$	\bar{x} (RSD)	$\Delta\lg w$		\bar{x} (RSD)	$\Delta\lg w$		\bar{x} (RSD)	$\Delta\lg w$
V	138(6)	122(3.8)	0.052	133(3.2)	0.030	74.2(8.6)	77.1(5.7)	0.022	76.6(7.5)	81.0(6.2)	0.029
Cr	82.0(2.5)	67.3(2.9)	0.086	85.3(1.8)	0.017	62.9(8.1)	74.1(13)	0.069	68.3(7.1)	69.9(4.4)	0.018
Mn	1734(52)	1699(0.3)	0.009	1907(0.6)	0.041	544(63)	538(1.1)	0.006	755(70)	766(2.8)	0.012
Co	29.4(0.9)	27.1(4.9)	0.035	23.5(5.8)	0.098	11.9(1.5)	12.6(9.5)	0.036	12.3(1.5)	13.4(8.1)	0.039
Ni	59.7(3.0)	64.4(1.5)	0.033	53.0(1.8)	0.052	28.9(3.5)	30.0(4.1)	0.021	34.8(3.4)	32.6(4.4)	0.030
Cu	61.4(1.3)	67.1(1.1)	0.039	60.8(1.9)	0.008	19.0(1.7)	20.3(3.9)	0.028	58.2(5.1)	61.1(1.9)	0.021
Zn	166(7)	168(0.3)	0.004	177(0.5)	0.027	65.8(4.9)	68.1(2.8)	0.016	200(11)	202(2.4)	0.010
As	32.9(1.0)	33.7(7.4)	0.010	34.6(2.5)	0.022	7.81(0.7)	9.1(13)	0.078	12.2(0.9)	10.5(7.9)	0.066
Pb	42.7(0.9)	46.7(5.5)	0.039	42.9(3.6)	0.013	18.5(2.3)	21.1(8.6)	0.055	54.0(3.7)	52.1(2.7)	0.017

元素 Element	认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	淮河沉积物 ^②		认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	滇池沉积物 ^②		认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	松花江沉积物 ^②		认定值 (±U) Certified/ (mg/kg)	长江沉积物 ^②	
		测定值			测定值			测定值			测定值	
		Found			Found			Found			Found	
		\bar{x} (RSD)	$\Delta\lg w$		\bar{x} (RSD)	$\Delta\lg w$		\bar{x} (RSD)	$\Delta\lg w$		\bar{x} (RSD)	$\Delta\lg w$
V	70.4(7.9)	74.3(5.0)	0.025	168(18)	170(3.6)	0.014	70.0(8.2)	76.4(4.4)	0.037	116(14)	124(2.9)	0.028
Cr	60.1(6.8)	65.8(7.4)	0.045	106(11)	109(3.3)	0.013	59.5(7.0)	63.2(4.5)	0.028	87(10)	90.9(3.4)	0.020
Mn	700(73)	732(0.7)	0.020	500(51)	518(3.0)	0.016	732(82)	759(1.0)	0.016	990(120)	1016(0.6)	0.011
Co	11.6(1.3)	11.9(8.2)	0.031	19.4(2.0)	18.6(7.3)	0.028	11.6(1.4)	12.1(10)	0.042	17.0(2.1)	17.5(6.7)	0.026
Ni	21.5(2.5)	24.6(2.8)	0.058	56.0(6.1)	49.8(4.8)	0.052	25.3(3.0)	26.0(4.7)	0.017	41.1(4.9)	40.3(2.7)	0.011
Cu	15.2(1.7)	16.0(4.9)	0.023	139(14)	164(3.0)	0.071	24.6(2.2)	26.0(2.2)	0.024	58.0(5.5)	60.3(1.6)	0.017
Zn	59.3(4.3)	63.9(2.3)	0.032	219(8)	240(2.7)	0.039	105(7)	109(1.1)	0.017	171(11)	172(0.8)	0.003
As	7.21(0.9)	—	—	64.1(7.5)	69.9(1.0)	0.026	7.5(1.1)	7.9(7.9)	0.032	27.1(2.2)	29.0(3.0)	0.029
Pb	142(11)	149(2.6)	0.021	68.6(7.3)	73.8(3.3)	0.032	40.3(4.3)	43.4(2.7)	0.032	54.0(6.1)	53.7(2.5)	0.009

注:①根据 14 次测定结果平均值进行计算,包含两种不同压片方式(见 1.4 节)各 7 次测量结果;测量在 3 个月内进行,每次间隔时间 10~20 d。②第 1 轮为 4 次,第 2 轮为 6 次,其他同上。RSD 为相对标准偏差,计量单位为%。

表 8 基于土壤考核样 WD-XRF 分析结果精密度评估

Table 8 Evaluation of precision for WD-XRF analysis results based on inspection samples

元素 Element	XCT01-214#		XCT01-293#		XCT01-649#	
	第 1 轮	第 2 轮	第 1 轮	第 2 轮	第 1 轮	第 2 轮
	The first round	The second round	The first round	The second round	The first round	The second round
	\bar{x} (RSD)	\bar{x} (RSD)	\bar{x} (RSD)	\bar{x} (RSD)	\bar{x} (RSD)	\bar{x} (RSD)
V	118(4.9)	108(1.4)	109(2.7)	101(2.7)	118(4.0)	112(5.0)
Cr	88.1(3.1)	76.9(3.9)	76.3(3.2)	74.7(3.4)	89.5(3.2)	83.3(2.6)
Mn	1035(0.5)	923(0.4)	938(0.6)	923(0.3)	1013(0.4)	955(0.5)
Co	14.8(8.3)	14.8(3.7)	13.6(7.9)	15.3(7.4)	15.6(10)	16.3(7.3)
Ni	42.8(2.9)	33.9(1.3)	36.2(2.7)	33.5(2.9)	43.2(2.8)	37.8(1.9)
Cu	46.5(2.2)	41.4(1.7)	84.2(1.3)	84.0(0.8)	48.5(2.5)	45.6(2.8)
Zn	129(1.2)	114(1.0)	193(1.0)	191(1.0)	128(1.0)	120(0.9)
As	27.1(6.8)	21.4(5.3)	59.7(3.2)	43.8(1.7)	24.7(7.0)	19.4(4.6)
Pb	49.5(2.5)	44.8(2.7)	68.8(1.9)	69.6(1.7)	45.7(2.3)	44.1(2.3)

注:第 1 轮 11 次,第 2 轮为 6 次测试结果的平均值,其他同表 6 注。

2.5 准确度评估

同样取上述土壤和沉积物标样,参照 1.6 节计算公式(4),对方法准确度进行了评估(参见表 6 和表 7)。表中也列出了认定值的扩展不确定度(用 ±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 6、表 7 中有部分数

据均超出这个范围。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,多轮实验结果的优选值。由此得出的扩展不确定度用于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 ±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 6 和表 7 数据可以看出,根据 ΔI_{gw} 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、Co、Pb、As 均能满足定量分析要求。校准曲线和未知样品检测结果均表明,谱线重叠和基体效应经回归分析优化的模型校正后,可以满足土壤重金属元素定量分析要求。由于组织方没有公布认定值或中位值,暂时无法考察表 8 列出的土壤重金属考核样测试结果准确度。一旦其认定值或中位值公布,校正模型的准确度将接受评估。校正模型也将持续得到改进。

3 结语

采用粉末压片法,用 WD-XRF 测定土壤样品中 V、Mn、Ni、Cu、Zn、Cr、Pb、As、Co 等重金属元素,样品无需复杂的化学预处理,方法快速、简便,分析结果准确度和精密度均能满足土壤样品检测质量监控要求,可以用于土壤重金属污染物状况详查检测实验室日常质控工作。采用 t 值判别法可对经验系数法中参与谱线重叠和基体效应校正的元素有效性进行初步判断,为后续未知样预测、模型验证奠定基础。校准曲线是否合适,能否满足日常工作需求,最终应根据未参与模型建立的标准样品和湿法结果的符合性进行判断。

参考文献:

[1] 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.

[2] 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.

[3] 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.

[4] 中国地质科学院地球物理地球化学勘察研究所.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.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 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.

[8] 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.

[9] 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.

[10] 中国环境监测总站文件.总站土字[2017]258 号 关于印发《2017 年国家网土壤环境监测技术要求》的通知.

[11] 殷惠民,杜祯宇,李玉武,等.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[J].冶金分析,2018,38(4):1-10.

YIN Hui-min, DU Zhen-yu, LI Yu-wu, et al. Determination of heavy metal elements in soil and sediment by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer and simplified matrix effect correction model [J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(4): 1-10.

[12] 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.

[13] 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 accurate determination of 14 metal elements in soils/sediments by ICP-MS[J]. Environmental Chemistry, 2017, 36(1): 175-182.
- [14] 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.
- [15] 邓赛文, 梁国立, 马天芳, 等. 土壤、水系沉积物样品主、次量及痕量组分测定-X 射线荧光光谱法[C]// 中国理学 XRF 光谱仪用户论文集. 北京: 中国理学 XRF 光谱仪用户协会, 2011(14): 186-196.
- [16] 理学电机工业株式会社应用研究中心, 中国理学 XRF 光谱仪用户协会. X-射线荧光分析原理与应用(实用教材)[M]. 北京: 理学电机工业株式会社应用研究中心、中国理学 XRF 光谱仪用户协会出版, 1997.
- [17] 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.

Coefficient effectiveness judgment of overlapping line and matrix effect correction in wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry and its application in determination of heavy metal elements in soil and sediment samples

YIN Hui-min, DU Zhen-yu, REN Li-jun, LI Yu-wu*

(National Research Center for Environmental Analysis and Measurements, Beijing 100029, China)

Abstract: It is difficult for analysts to choose elements involved in the matrix correction model in wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WD-XRF). It is not better to choose more elements in the model. When using the empirical coefficient method to establish a correction model, it is suggested to judge the effectiveness of elements in spectral line overlap and matrix effect correction model by t -value method. The WD-XRF method for determination of heavy metal elements such as As, Cr, Cu, Co, Ni, Pb, Zn, Mn, and V in soil and sediment samples was used as an example to verify t -value method. The t -value method and unknown sample test results were used to select and verify matrix correction models at the same time, which avoids the blindness of repeated attempts. The accuracy and precision of the method were evaluated using four soil and seven sediment standard samples. The proposed method was also validated based on three soil inspection samples. The quality index of precision and accuracy of all test sample analysis results was in line with routine quality control/quality assurance (QC/QA) requirement, which could be used for quality control in those test laboratories which participate in the project of detailed investigation on heavy metal pollution in soil. As a useful statistics tool, the t -value method could also be used for the establishment of WD-XRF matrix correction models in other fields.

Key words: soil; sediment; heavy metal; wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry (WD-XRF); matrix effect correction model; t -value judgment of regression coefficient