

土壤中重金属能量色散 X 射线荧光光谱分析方法性能评估

刘美珍 范爽 李玉武

国环绿洲（固安）环境科技有限公司，河北固安，065500；

摘要：为评估土壤、水系沉积物中重金属元素能量色散 X 射线荧光光谱分析方法性能，组织多家检测实验室利用统一提供的土壤和水系沉积物标准样品，对砷、钒、铬、锰、镍、铅、铜、锌、钴、钼等重金属元素进行了定量测试，方法检出限采用重复测定低含量重金属样品测试结果的标准偏差数据计算，结果大多数实验室用能量色散 X 射线荧光光谱分析方法检测土壤和水系沉积物中重金属砷、钒、铬、锰、镍、铅、铜、锌能够满足定量分析要求；钴的标准样品含量范围较窄，精密度和准确度需要进一步评估；样品中钼的质量分数大于 1mg/kg 时，才能达到定量分析要求。

关键词：土壤；水系沉积物；重金属；能量色散 X 射线荧光光谱；分析方法性能；能评估及应用

DOI：10.64216/3080-1508.25.09.022

1 评估背景与目的

1.1 评估背景

随着工业生产（冶炼、电镀、化工）、农业活动（化肥农药施用、污水灌溉）及城市化进程的加快，重金属通过“点源 + 面源”双重途径持续输入土壤和水系环境。在工业领域，某电镀工业园区每年排放的废水含铬量达 50-80mg/L，未经深度处理直接排放，导致周边 5 公里范围内土壤铬含量超标 2-5 倍；在农业领域，长期施用含镉磷肥（部分磷肥镉含量达 0.5-2mg/kg），使得我国南方酸性土壤区耕地镉超标面积逐年扩大。重金属污染的复杂性与隐蔽性，对检测技术的“精准度”与“时效性”提出了更高要求。

1.2 评估目的

明确方法性能边界：量化 EDXRF 方法对不同重金属元素（As、V、Cr、Mn、Ni、Pb、Cu、Zn、Co、Mo）的检出限、精密度、准确度，确定其适用的元素种类及含量范围，为不同检测场景（筛查 / 精准分析）的方法选择提供依据；

分析偏差来源：对比不同类型实验室（国家级监测中心、第三方机构、科研院所）的检测结果，识别影响数据一致性的关键因素（仪器性能、操作流程、质量控制措施等），提出针对性改进方案；构建标准化体系：形成 EDXRF 方法性能评估的规范流程（包括样品制备、仪器参数设定、质量控制要求等），为环境监测机构的日常方法验证、实验室间比对提供参考，推动行业检测数据“互联互通”。

2 评估方法与过程

2.1 样品准备

本次评估采用国家地质实验测试中心认证的 GBW 系列一级标准物质共 12 个样品，涵盖土壤（GBW07401 - GBW07408）和水系沉积物（GSD-2、GSD-5、GSD-8、GSD-11），覆盖主要土壤类型及不同水域沉积物，重金属含量梯度从清洁到重度污染。土壤样品如 GBW07405 含 Cr 350mg/kg、Pb 300mg/kg；水沉积物如 GSD-5 含 As 120mg/kg、Cd 5mg/kg。样品经均匀性与稳定性检验：随机抽 10 份平行样，关键元素相对偏差 < 3%；长期监测 12 个月，重金属波动 < 2%。分发前采用真空铝箔包装（20g/袋），附说明书，包括推荐方法、标准值及不确定度，保证样品运输与测试稳定性。

实验室参与本次评估共邀请 15 家实验室参与，涵盖三类机构，以全面反映 EDXRF 方法在不同应用场景下的性能表现

所有参与实验室需满足以下准入条件：具备 CMA 资质，且认证项目包含“EDXRF 法测定土壤和沉积物中重金属”；提供近 6 个月内的仪器校准报告（由国家计量认证机构出具），确保仪器性能达标；操作人员需具备 3 年以上 EDXRF 仪器操作经验，且通过本次评估统一组织的技能考核。

2.3 定量测试流程

2.3.1 样品前处理

研磨与筛分：将标准样品置于玛瑙研钵中（避免金属污染），手工研磨至粒径 < 75 μm（过 200 目尼龙筛），

确保样品颗粒均匀,减少粒度效应对检测结果的影响;压片制备:采用全自动压片机(压力 30MPa,保压 30 秒),将研磨后的样品压制成直径 30mm、厚度 5mm 的圆形样片,样片表面需平整、无裂纹,密度控制在 $1.8-2.0\text{g/cm}^3$ (通过称量样片质量与体积计算);空白对照:每批样品(20 个)制备 1 个空白样片(仅用聚乙烯粉末压制),用于扣除仪器背景干扰。

2.3.2 仪器校准与参数设定

校准样品按基体选用(土壤 GBW07401-GBW07408,沉积物 GBW07301-GBW07314),建立元素-荧光线性曲线, $R^2 \geq 0.995$,误差 $< 5\%$ 。测试采用主次元素分阶段:主元素(Cr、Mn、Zn) 40kV/50 μA /60 秒,次元素(Co、Mo) 50kV/60 μA /120 秒。

2.3.3 平行测试与质量控制

平每个标准样品平行测试 3 次,平均值为结果,偏差 $< 10\%$ 否则复测;每 10 个样品插入 1 个质控样(GBW07403),偏差 $> 10\%$ 需重新校准;提交原始数据表含平行结果、标准差、RSD、操作日志,15 个工作日内上交加盖 CMA 报告,逾期或缺失数据实验室排除。

3 评估结果分析

3.1 整体性能概况

从实验室类型来看,国家级/省级监测中心的整体综合合格率(92%)显著高于第三方检测机构(78%)与科研院所实验室(85%),主要原因在于前者具备更完善的质量控制体系与更成熟的基体校正技术。

3.2 分元素性能评估

3.2.1 优异性能元素:As、V、Cr、Mn、Ni、Pb、Cu、Zn

针对 8 种元素,EDXRF 检出限均低于 GB 15618-2018 风险筛值 1/10,如 As 为 0.8mg/kg 、Pb 为 2.5mg/kg ;15 家实验室 RSD 均 $< 8\%$,Mn、Zn 分别为 3.2%、4.1%;RE 平均 $< 10\%$,国家级中心 Cr RE 仅 2.3%,满足环境监测定量分析要求。

3.2.2 待优化元素 1:钴(Co)——含量范围窄与荧光干扰制约性能

Co 元素的检测性能问题主要源于两个核心因素,导致其综合合格率仅为 68%:

标准样品含量范围窄,校准曲线稳定性差:本次评估中 Co 的标准样品含量仅为 $5-30\text{mg/kg}$,且梯度间隔小(5mg/kg /梯度),仪器难以建立覆盖宽含量范围的

稳定线性校准曲线。部分实验室的校准曲线相关系数 R^2 仅为 0.985,低于要求的 0.995,导致中低含量($< 10\text{mg/kg}$) Co 元素检测偏差较大;荧光干扰显著,峰分离困难:Co 的特征 X 射线能量为 6.93keV ,与 Ni (7.47keV) 的特征峰距离极近(仅 0.54keV),而多数实验室使用的 EDXRF 仪器分辨率($150-200\text{eV}$)难以完全分离两个峰。当样品中 Ni 含量较高(如 $> 100\text{mg/kg}$) 时, Ni 的荧光峰会叠加在 Co 的峰上,导致 Co 的检测值偏高,RE 绝对值可达 15%-20%,超出合格范围。

3.2.3 待优化元素 2:钼(Mo)——低含量下灵敏度不足

Mo 元素的检测性能呈现明显的“含量依赖性”特征,其综合合格率低(52%)的核心问题是低含量下灵敏度不足:

高含量($> 1\text{mg/kg}$):15 家实验室的综合合格率达 82%,RSD 平均为 7.8%,RE 绝对值平均为 12.3%,可满足定量分析要求,例如某科研院所实验室检测 Mo 含量为 5mg/kg 的样品,RE 仅为 8.5%;

低含量($< 1\text{mg/kg}$):合格率骤降至 27%,主要原因在于方法检出限不足——多数实验室 Mo 的 MDL 为 $0.5-0.8\text{mg/kg}$,当样品中 Mo 含量接近或低于 MDL 时,测试结果波动极大,RSD 可达 20%-30%,甚至出现“未检出”的误判(实际含量为 0.6mg/kg ,部分实验室检测结果为“ $< 0.5\text{mg/kg}$ ”)。

3.3 实验室间差异深度分析

仪器性能差异:国家级监测中心使用的高端仪器(如赛默飞 ARL QUANT'X)配备高分辨率 SDD 探测器(分辨率 125eV)和先进的基体校正算法,对 Co、Mo 等难测元素的把控能力显著优于第三方机构的中端仪器(如天瑞 EDX3000B,分辨率 200eV)。数据显示,两类实验室检测 Co 元素的 RSD 差值可达 6.8%;操作规范性:第三方检测机构为追求效率,常简化测试参数,例如将次元素(Co、Mo)的测试时间从 120 秒缩短至 90 秒,导致信号积累不足,RSD 升高 2-3 个百分点;而国家级监测中心严格遵循操作规程,每批样品均进行空白测试与质控验证,数据稳定性更高;质量控制水平:科研院所实验室虽在方法创新(如自主研发“基体效应补偿模型”)方面表现突出,可将 Co 元素 RSD 降低 3%-5%,但由于操作人员流动性较大,测试流程灵活性高,不同人员间的结果一致性略差(RSD

差值达 4.2%)，而国家级监测中心通过“双人比对”“密码样测试”等措施，有效降低了人员操作差异。

4 实际应用案例分析

4.1 某电镀工业园区土壤重金属污染排查

4.1.1 项目背景

该工业园区以电镀、五金加工为主导产业，历史上存在电镀废水直排问题，周边土壤疑似受到 Cr、Ni、Cu、Zn 等重金属污染。为快速圈定污染范围、评估风险等级，委托 15 家参与评估的实验室协同开展检测，共布设 500 个土壤采样点（网格法，间距 200 米），要求 7 天内完成全部样品检测并提交报告。

4.1.2 EDXRF 方法应用效果

效率提升：采用“便携式 EDXRF 现场快速筛查 + 台式 EDXRF 实验室验证”，3 天完成 500 样品初筛，筛选 120 个疑似超标样品，4 天实验室精测，总耗时 7 天，比传统 ICP-MS (20 天以上) 快近 3 倍。数据可靠性高，Cr、Ni、Cu、Zn $R^2 > 0.95$ ，Cr 达 0.98，可用于污染分级。成本低，单样 50 元，节省 5 万元，并减少 200L 强酸使用，降低环境风险。

4.1.3 决策支持

基于 EDXRF 检测数据，园区制定了“分区修复”方案：

重度污染区 (Cr > 500mg/kg, 面积约 2 万 m^2)：采用化学淋洗法，通过螯合剂去除土壤中的 Cr^{6+} ；

中度污染区 (Cr 300-500mg/kg, 面积约 5 万 m^2)：采用电动修复法，利用电场作用迁移重金属；

轻度污染区 (Cr 150-300mg/kg, 面积约 10 万 m^2)：采用植物修复法，种植蜈蚣草(对 Cr 具有强富集能力)。方案实施后，半年后复查显示，土壤 Cr 含量平均下降 42%，修复效果显著。

4.2 某河流域水系沉积物重金属季节性监测

4.2.1 项目背景

该河流流经某铅锌矿区，为评估矿区废水排放对流域生态环境的影响，需对河流沿线 20 个监测断面的沉积物进行季度监测（春、夏、秋、冬），重点关注 As、Pb、Zn、Mo 等元素含量变化，分析污染来源与迁移规律。

4.2.2 EDXRF 方法应用亮点

动态监测能力：通过连续 4 个季度的 EDXRF 检测，

发现矿区下游 3 公里断面（断面 8）的 As、Pb 含量呈现明显季节性变化——雨季（夏季）As 含量达 85 mg/kg、Pb 含量达 120mg/kg，分别是旱季（冬季）的 2.1 倍、1.8 倍。结合降雨量数据（夏季降雨量是冬季的 3 倍），推断雨季地表径流携带矿区矿渣入河，是沉积物重金属含量升高的主要原因，为污染溯源提供了关键依据：

低含量元素优化检测：针对沉积物中 Mo 含量较低 (0.8-2.5mg/kg) 的问题，采用“延长测试时间至 150 秒 + 经验系数法基体校正”的优化方案，将 Mo 元素检测合格率从 52% 提升至 78%，成功捕捉到矿区下游 Mo 含量 (2.5mg/kg) 略超背景值 (1.2mg/kg) 的现象，填补了传统方法在低含量 Mo 检测中的空白；

现场适用性：在汛期应急监测中，使用便携式 EDXRF 仪器（牛津 X-MET8000），在监测断面现场完成样品制备（研磨 - 压片）与测试，2 小时内获取初步结果，快速识别出 3 个超标断面，为应急处置（如拦截污染水体、限制矿区排水）争取了宝贵时间。

4.2.3 治理成效

基于监测数据，当地环保部门采取了三项管控措施：要求矿区企业建设“雨水收集池”，减少雨季地表径流冲刷矿渣；

在矿区下游建设“人工湿地”，利用水生植物（如菖蒲）富集沉积物中的重金属；

建立“在线监测 + EDXRF 快速核查”机制，每月对矿区废水排放口周边沉积物进行检测。措施实施 6 个月后，断面 8 的 As、Pb 含量较治理前下降 35%、30%，流域生态环境得到明显改善。

5 结论

能量色散 X 射线荧光光谱分析方法在土壤和水系沉积物重金属检测中已展现出不可替代的优势，其性能局限可通过技术升级与标准完善逐步突破。未来，随着仪器技术的迭代与应用模式的创新，EDXRF 方法将在生态环境监测、污染治理修复、粮食安全保障等领域发挥更大作用，为“美丽中国”建设提供更坚实的技术支撑。

参考文献

[1] X 射线荧光光谱法同时测定土壤硒和金属元素的教学实验设计田小松等；实验室研究与探索；2025.