

# X 射线荧光光谱法在环境监测中的发展与应用

杨晓红, 陈丽琼\*, 刘婉秋

(云南省生态环境监测中心, 昆明 650034)

**摘要:** 对 X 射线荧光光谱法(XRF)在土壤、大气、水和固体废物等环境介质,以及在线监测、应急监测中的研究进展和应用现状进行了综述,总结了该技术在测定方法、仪器设备、标准方法及标准物质等方面存在的问题并提出建议,对 XRF 在环境监测领域未来的发展进行了展望(引用文献 78 篇)。

**关键词:** X 射线荧光光谱法; 环境监测; 应用; 展望

**中图分类号:** O65      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1001-4020(2022)07-0861-08

随着科技快速发展和社会不断进步,交通运输、工业生产和人们生活所导致的环境污染越来越严重,污染事故频繁发生,生态环境保护也逐渐成为举世瞩目的社会课题。我国“十二五”至“十四五”规划都将重金属污染综合防治列入其中,2021 年生态环境部《关于进一步加强重金属污染防控的意见》中将铅、汞、镉、铬、砷和铊等 5 种元素定为重点污染物。

环境监测中常用的重金属元素分析方法有滴定法<sup>[1]</sup>、分光光度法<sup>[2]</sup>、原子荧光光谱法<sup>[3-6]</sup>、原子吸收分光光度法<sup>[7-10]</sup>、电感耦合等离子体原子发射光谱法<sup>[11-13]</sup>和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)<sup>[14-16]</sup>等,这些方法大多都需要用酸消解处理样品,操作复杂、耗时耗力、试剂用量大、容易产生二次污染。X 射线荧光光谱法(XRF)是利用 X 射线作为激发光源,照射待测样品,使待测元素产生二次特征 X 射线(即荧光),根据特征 X 射线的频率、能量以及强度来对样品中的待测元素定性或定量分析<sup>[17]</sup>。XRF 不需化学前处理、分析快速、测定范围宽、重现性好、准确度高、成本低并且样品无污染,已成为一种较为成熟、高效的多元素同时测定分析方法<sup>[18-19]</sup>,被广泛应用于环境监测中,为环保部门的监测和管理提供了强有力的数据和技术支持,有效地服务于生态环境保护。

本工作较为全面地综述了 XRF 在土壤、大气、水、固体废物等环境介质,以及在线监测、应急监测

中的研究进展及应用现状,对该技术在实际应用和发展中存在的问题进行总结并提出建议,旨在为环保部门有效推进环境监测和污染防控工作提供技术参考,为科研、仪器开发等领域提供帮助。

## 1 XRF 在土壤分析中的发展与应用

近年来,工业废气、废水、废渣(简称“三废”)的大量排放、化学农药及肥料的不合理使用等致使土壤环境污染问题日益突出。2014 年全国土壤污染调查公报显示,全国土壤总的点位超标率为 16.1%,以无机型污染为主,占全部超标点位的 82.8%<sup>[20-21]</sup>。土壤中重金属迁移慢、降解难、毒性大,不仅会影响生态环境平衡,还会影响农作物的正常生长,通过食物链传递,最终对人体健康造成严重威胁<sup>[22-25]</sup>。快速检测土壤中的重金属,及时反馈重金属污染信息,对环境保护工作和保障人类健康具有重要意义。

美国较早编制了 XRF 用于土壤重金属检测的相关标准和仪器使用方法<sup>[20]</sup>。中国环境监测总站于 1992 年出版的《土壤元素的近代分析方法》中介绍了 XRF 在土壤样品分析应用中的有关问题;2003 年起陆续有 XRF 分析土壤样品的相关文献报道。自 2007 年江苏省环境监测中心将 XRF 用于全国土壤污染状况调查之后,该方法在环境监测中的研究报道日益增加,相关标准也相继出台,如 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》、GB 15618-2018《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》、GB 36600-2018《土壤环境质量 建设用地土壤污染风

收稿日期: 2021-11-16

作者简介: 杨晓红,高级工程师,主要从事环境监测技术与管理研究

\* 通信联系人。287888952@qq.com

险管控标准(试行)》等。但在近年的土壤详查中,HJ 780-2015 未被列入使用方法。由于人力设备资源缺乏、时间紧、任务重,给各监测单位造成了不小的压力。笔者认为在检测结果能满足相关标准要求的情况下,建议将 HJ 780-2015 纳入推荐分析方法的行列,各单位和分析人员可根据实际情况做出不同选择,以便快速、高效地完成监测任务。

在土壤分析中,XRF 较传统分析方法具有明显的优势,适用于基体复杂的土壤和水系沉积物等中常量和痕量元素的快速检测、筛查,为土壤重金属污染防治与制定科学合理的环境保护规划提供依据<sup>[26-27]</sup>。XRF 在土壤环境监测中的应用主要针对样品制备、方法检出限、仪器检测条件、稳定性、谱线重叠、基体干扰校正和组分分析等方面展开研究与讨论。张莉娟等<sup>[28]</sup>运用行星式粉碎制样机,将水系沉积物和土壤标准物质粉碎至微米级,建立了超细粉末压片-XRF 测定样品中  $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$  等主量元素的方法,该方法的精密度、检出限均优于熔融法的,准确度比常规压片法显著提高。李亚等<sup>[29]</sup>使用混合熔剂熔融制样后,采用 XRF 测定有机碳含量较高的土壤样品,该方法的分析时间比湿法化学法的短,精密度、准确度较直接压片法有大幅度提高。王川<sup>[30]</sup>采用四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂熔融制样,用 XRF 测定沉积物和土壤中 20 种主次组分的含量,该方法准确可靠,可代替传统的化学分析方法。黄秋鑫等<sup>[31]</sup>通过对土壤样品的粒度、密度、样品量、检测参数及干扰效应等进行研究,建立了 XRF 测定土壤样品中铅、镉、汞、铬、砷、铜、锌、镍含量的方法。陈素兰等<sup>[32]</sup>用硼酸垫底、镶边,粉末压制土壤及底泥粉末样品,理论  $\alpha$  系数法校正基体效应,校准样品校正谱线重叠,采用 XRF 测定了其中铜、铅、铬、锌、镍等多种元素的含量。王亚婷等<sup>[33]</sup>使用经验系数法和散射内标法校正基体效应,建立了粉末压片-XRF 测定土壤和水系沉积物中 34 种主、次痕量元素的方法,该方法检出限低,拓宽了痕量元素的分析范围。赵玉岩等<sup>[34]</sup>建立了 XRF 间接分析盐碱土中高含量水溶性盐阳离子的方法,该方法准确度高、操作简便、安全可靠。此外,XRF 还被广泛应用于土壤中稀土元素,锰、钍、氯、硫等痕量元素及非金属元素的测定与研究<sup>[35-41]</sup>。

XRF 在土壤重金属检测的实际分析中也存在一些问题:一般情况下土壤中镉含量较低,而 XRF

的灵敏度在  $10^{-6}$  级,难以满足土壤中镉的分析,但可以用 XRF 对镉含量较高的样品进行半定量预警检测;现有土壤标准物质中镉含量范围较窄,导致 XRF 测定镉的标准曲线线性较差,且灵敏度低,难以满足土壤标准中低含量镉的限值要求。若能拓宽标准物质中镉的含量范围,改善标准曲线的线性,或许可以尝试使用 XRF 分析土壤中的镉。

## 2 XRF 在大气分析中的发展与应用

随着工业快速发展、机动车持有量和无组织污染物排放量的增加,加上早有的煤烟型污染,我国的大气污染越来越严重。大气颗粒物是形成雾霾的主要原因,对人体健康和环境质量影响较大,其组分分析及来源解析等方面的研究越来越受国内外研究者的重视。

大气颗粒物中无机元素的定量分析数据是颗粒物来源解析的重要基础。XRF 不需要对样品进行预处理,可避免样品污染和元素损失,测定范围宽,可同时分析多种元素,操作简单、分析快速、准确度和灵敏度高,被美国环保署(EPA)推荐为颗粒物来源解析的标准方法之一[EPA Method IO-3.3 *Determination of Metals in Ambient Particulate Matter Using X-Ray Fluorescence (XRF) Spectroscopy*]。比利时安特卫普大学微区及痕量分析中心在大气颗粒物分析领域占有重要地位;ESPEN 教授研发的 AXIL 软件在 EDX-XRF 谱图解析及元素定量分析中得到广泛运用<sup>[42-43]</sup>。在我国,XRF 在大气颗粒物分析发展及应用中也取得了一定的成果,如 1991 年出版的《环境样品 X 射线荧光光谱分析》、2003 年出版的《环境空气和废气监测分析方法》,相关标准有 HJ 830-2017《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》、HJ 829-2017《环境空气 颗粒物中无机元素的测定 能量色散 X 射线荧光光谱法》。

在大气环境监测方面,当前国内  $\text{PM}_{2.5}$  组分分析大多采用 EPA 在 1999 年推荐的 ICP-MS,而采用 XRF 分析颗粒物中无机元素的应用相对较少。谈静等<sup>[44]</sup>采用全自动扫描型波长色散 X 射线荧光光谱仪对  $\text{PM}_{2.5}$  样品中的无机元素进行分析,结果表明测试滤膜的有效直径对测试结果无明显影响,而测量直径越大,检测的元素种类越多。高捷等<sup>[45]</sup>使用普通液体杯,在氦气介质下直接利用波长色散 X 射线荧光光谱仪在低功率、短时间内检测环境空

气中的无机元素,标准滤膜与实际滤膜的测定结果显示,该方法准确可靠,具有通用性和可操作性,能够满足目前的监测需求。刘少玉等<sup>[46]</sup>采用 XRF 测定了大气颗粒物中 40 多种元素的含量,样品不需要经过前处理,耗时短,对空气滤膜标准样品进行分析,测定值与标准值基本一致,并且标准偏差较小。王广西等<sup>[47]</sup>应用波长色散 X 射线荧光光谱仪测定了大气 PM<sub>2.5</sub> 颗粒物中铜和锌的含量,该方法简单快速、精密度高、准确度高、检出限低,为大气颗粒物元素组成和来源解析提供了数据依据。吉昂等<sup>[48]</sup>应用高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪对玻璃纤维滤膜采集的 PM<sub>10</sub> 颗粒物中的元素进行定量分析,并将测定对象扩展到 62 个元素。李玉武等<sup>[42]</sup>用 XRF 测定了大气颗粒物样品中 14 种无机元素的含量,并对测定结果的不确定度进行了来源分析和评估。唐信英等<sup>[49]</sup>和庄马展<sup>[50]</sup>分别利用 XRF 分析了成都和厦门部分地区的 PM<sub>2.5</sub> 样品中的多种元素,并对其时空变化特征和重金属的健康风险评价进行了研究。

大气颗粒物标准样品作为量值传递和溯源的计量器具,是大气环境质量监管技术体系的重要物质基础,与 XRF 及配套仪器的研发及应用有着密切的关系。但目前适用于 XRF 的滤膜标准样品的相关研究及报道较少,市售滤膜标准样品价格昂贵,元素含量少,且多为单标准样品,难以满足 XRF 快速发展的需求。另外,滤膜标准样品复杂的制备过程,致使膜上颗粒物与真实样品上的颗粒物存在差异<sup>[51-52]</sup>。因此,大力发展 XRF 技术的同时,也要加大标准样品的科研及资金投入力度,加快和改进标准样品的研制,拓宽元素浓度水平,缓解当前对标准样品的需求。

### 3 XRF 在水分析中的发展与应用

XRF 测定金属元素灵敏度低、检出限高,在水质监测方面应用较少,且国内至今尚未制定相关标准。通过研究发现,采用特定的物理或化学制样方法,可以提高其灵敏度。刘树文等<sup>[53]</sup>以二乙基二硫代甲酸钠(DDTC)和 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚(PAN)为沉淀剂,待测元素均匀地沉淀在由低原子序数组成的较大面积的基体上,可大大提高检测的准确度和精密度,还可以从水样中定量回收多种痕量金属元素。李国会等<sup>[54]</sup>以硒为内标,利用自行研制的有 3 个反射体的全反射 X 射线荧光分析仪,同时测定

了天然水中痕量镍、铜、锌、铅、铷和铯,与无火焰原子吸收法和 ICP-MS 的结果相比,该方法检出限更低、精密度更好。刘冉等<sup>[55-56]</sup>采用波长色散 X 射线荧光光谱仪测定水样中的微量钼和铈,结果显示测定结果不受水样酸度和共存离子的影响,并且该方法具有分析快速、检出限低、准确度高、环保的特点。倪子月等<sup>[57]</sup>使用小台式能量色散 X 射线荧光光谱仪对水溶液中多种痕量重金属离子直接测试,各元素校准曲线的相关系数均达到 0.99 以上,检出限在 0.04~0.39 mg·L<sup>-1</sup> 内,该方法不仅操作简单、测定快速,对测定环境的要求也低,可为环境水样中重金属离子的检测提供参考。袁建等<sup>[58]</sup>以镓为内标,采用直接制样-全反射 XRF 测定核废水中铀和钍的含量,测定结果与 ICP-MS 一致。张远欣等<sup>[59]</sup>采用氦气保护水样,建立了直接进样-波长色散 XRF 测定水中的微量砷,结果表明该方法检出限低、准确度高,具有快速、灵敏、环保的特点,适合批量水样的长期测定。姜晨阳等<sup>[60]</sup>以 DDTC 为螯合剂,通过优化试验条件,采用分散液相微萃取结合薄样技术分离富集,建立了能量色散 XRF 测定环境水样中铜含量的方法。结果显示,该方法检出限低、准确度高,适用于水样中痕量铜的测定。甘婷婷等<sup>[61]</sup>以 NaOH 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 为沉淀剂,采用共沉淀法同时富集水体中的铬、镉和铅,制成均匀的薄膜样品后采用能量色散 XRF 进行测定,实现了水体中铬、镉和铅的快速检测分析,为实现生产及生活污水中多种重金属元素的同时在线快速监测提供了依据。刘明等<sup>[62]</sup>建立了直接进样-台式偏振 XRF 测定水体中重金属元素锰、镍、铜、锌、铅含量的方法。结果表明,该方法可用于水体中多种重金属元素的同时分析,且误差小、稳定性好。

目前为止,XRF 在水质环境监测方面的研究和应用仍然相对较少。如何改进技术方法,开发先进适用的仪器设备,拓宽元素的测定范围,提高水样监测结果的精密度和准确度,降低检出限,实现多元素同时定量分析等都是今后研究的方向。

### 4 XRF 在固体废物分析中的发展与应用

固体废物是指人类在生产、生活和其他活动过程中产生的丧失原有利用价值或者虽未丧失利用价值但被抛弃或者放弃的污染环境的固体或半固体物质,分为城市生活垃圾、工业固体物和危险废物。固体废物是环境污染源,尤其是其中的重金属元素,除

了直接污染外,还经常以水、大气和土壤为媒介污染和破坏环境。因此,监测分析固体废物中的重金属元素,对固体废物的合理处置和环境管理有着重要的指导意义。

目前,固体废物中重金属元素分析主要是采用湿化学检测法,以硫酸-硝酸混合溶液或乙酸缓冲溶液为浸提剂,经水平或翻转振荡,得到浸出液,再进行消解后,采用原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法或 ICP-MS 等进行测定。这些方法均需要进行前处理,操作繁琐、耗时较长,且溶解、分离和转移步骤中容易造成污染和引入人为误差。彭梦微等<sup>[63]</sup>采用粉末压片法制样,波长色散 X 射线荧光光谱仪测定了固体废物中铜、铅、锌、铬、镍等 5 种金属元素的含量。结果显示,该方法简便快速、准确可靠。王广西等<sup>[64]</sup>使用 XRF 分析建筑垃圾样品中砷、铅、汞、铬、镉、铜、锌等 7 种元素,结果显示所测样品均检出重金属元素,部分元素的含量甚至超过了土壤环境质量和城镇垃圾农用控制标准,呈现出不同程度的污染风险,为进一步研究建筑垃圾对环境的影响及评价提供了一定的数据依据。固体废物测定标准 HJ 1211-2021《固体废物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》于 2022 年 3 月 1 日公布实施<sup>[65]</sup>。

固体废物处理中水泥窑协同处置是各类固体废物减量化、资源化和无害化处置的有效途径之一<sup>[66]</sup>。便携式 X 射线荧光光谱仪可用于测定固体废物、水泥产品和窑灰中污染物的含量,为固体废物预先筛查分选、控制产品质量和污染控制提供初判数据。实验室 X 射线光谱仪可对固体废物协同处置及水泥生产过程中污染物的迁移转化进行全面监控和有效管理;协同处置后可采用 XRF 对烟气排放中各种无机污染物进行实时在线监控,根据检测结果初步判断排污是否符合相关标准要求<sup>[67-68]</sup>,为实施相关环保管理措施提供依据。

固体废物成分复杂、毒性大、污染严重,监管和处理难度非常大。基于样品前处理简单、分析快速的特性,需要加快 XRF 相应的技术研究及仪器设备的开发应用,以便对污染物进行无损、快速、高效地原位或实验室分析,及时筛查和评估污染因子,为环保部门进一步提出治理方案和环境管理措施提供依据。

## 5 XRF 在在线监测中的发展与应用

虽然 XRF 具有无需预处理样品、分析快速、结

果准确等特点,但在土壤、水和大气污染物等实际监测中,多数还是需将样品送至实验室,经过简单处理后再进行分析,而这个过程时间较长,很难在短时间内给出测定结果。随着人们对环境质量的高度重视,环境样品的监测频次和检出效率越来越高,需要一套能够快速、实时、连续监测的技术方法,从而对不同环境介质中的污染物进行分析,以便及时为环境监督和管理部门做出科学合理的决策提供数据依据。XRF 已被广泛应用于环境监测领域,在大气重金属元素的在线监测中有一些研究成果。

基于空气动力学原理,利用粉尘切割器将不同粒径的大气颗粒物分离出来,再通过 XRF 在线测定其中的金属元素含量。栾旭东等<sup>[69]</sup>应用 EHM-100 型大气重金属分析仪对江苏省昆山市某区域空气进行了超过半年的在线监测,并与实验室方法进行对比,结果具有较好的相关性。利用该分析仪实现了无人值守长时间自动监测,可同时分析 28 种元素,并且方法的检出限低、灵敏度高,设备维护简单。叶华俊等<sup>[70]</sup>针对大气中铅、铬、镉等元素在线监测的需求,研制了基于 XRF 的大气重金属在线分析仪。该仪器性能稳定,达到国际同类仪器水平,能同时分析 20 多种元素,检出限低、无损快速、使用方便、维护成本低,具有较强的现场应用能力。方哲等<sup>[71-72]</sup>基于 XRF 分别搭建了大气重金属分析仪和适用于烟气中重金属铅元素的在线分析仪,建立了大气颗粒物中多种重金属元素同时在线分析和烟气中铅元素的在线分析方法。通过对标准膜片检测,以及与标准方法比对,证明了上述方法的准确性,并且现场应用以及数据分析结果表明上述方法能够满足重金属元素实时监测的需求。除此之外,XRF 在土壤、水和固体废物介质中的在线监测尚未见相关报道,急需针对技术方法和仪器设备大力开展研究和推广应用。

## 6 XRF 在应急监测中的发展与应用

随着人们社会活动日益频繁,环境风险不断加剧,突发性环境污染事故呈高发态势。因污染形势多样,且具有突发性、不可控性和难以预测性,对社会和生命财产造成了巨大的安全威胁。科学、准确、快速地对突发性环境污染事故实施应急监测,是有效控制事态发展和降低危害的关键环节之一。环境事故发生时,需要根据实际情况迅速做出反应,使用先进的设备和方法快速获取监测数据,并对其进行

分析评估,如引发事故的原因,特征污染物的种类和浓度,以及在不同介质中的扩散规律及速率。只有提高应急监测工作的效率,才能为环境监测及管理部門赢得提出应急预案的宝贵时间,及时采取应对措施,最大化降低事故对环境和社会造成的危害。

便携式 XRF 重金属元素测定仪体积小、方便快捷、谱线简单、无破坏性、不产生污染,可用于土壤重金属元素的同时测定,并被纳入 2018 年度国家环境保护标准计划项目。作为 XRF 在环境应急监测中的辅助手段,可对现场和野外的环境污染问题进行实地分析,大大提高了环境污染事故的监测效率。

段雪梅等<sup>[73]</sup>采用便携式 XRF 重金属元素测定仪分析了土壤中铜、锌、砷、铅、铬等元素,并与国家标准方法进行比对,结果表明该仪器的准确度较好,但测定铬时波动较大。将该仪器用于应急污染事故监测,可迅速锁定污染物及污染区域,实现野外分析的预判。杨桂兰等<sup>[74]</sup>、侯张明<sup>[75]</sup>、陆安祥等<sup>[76]</sup>和韩平等<sup>[77]</sup>分别利用便携式 X 射线荧光光谱仪测定了土壤中铜、铅、锌、铬和砷等元素的含量,分析了土壤粒径、含水量、土壤类型对检测结果的影响。通过检测土壤标准样品,验证了便携式 X 射线荧光光谱仪较好的精密度和准确度,以及快速检测的适用性,提高了土壤质量监测水平。冉景等<sup>[24]</sup>应用便携式 X 射线荧光光谱法(PXRF)分别在原位和实验室条件下测定了 53 个土壤样品中铜、铅、锌、铬、镍和砷等元素的含量,并与原子吸收光谱法和原子荧光光谱法所得结果进行比对,结果证明 PXRF 更适用于土壤重金属元素污染的快速检测。王立前等<sup>[78]</sup>通过对不同土壤标准样品和留样进行实测比对,考察了不同品牌便携式 X 射线荧光光谱仪在分析不同样品时的工作性能,根据测试结果的准确度、精密度、可比性和仪器的辐射安全性,优选出最佳仪器品牌,并对便携式 X 射线荧光光谱仪在土壤环境监测中存在的问题进行了探讨。

便携式 XRF 重金属元素测定仪与实验室设备相比,稳定性及其他性能相对较差,甚至只能进行定性或半定量分析。在实际应用中,要充分做好仪器优化和元素筛选,加强便携式测定仪的研发力度,对便携式测定方法进行研究和改进,拓宽其在大气、水和固体废物等环境介质中的应用范围。

## 7 结语与展望

伴随着“绿水青山就是金山银山”理念的提出,

生态文明建设被纳入“五位一体”总布局和五年规划。生态环境监测是环境保护与污染治理过程中的重要一环,XRF 在环境监测中已被广泛应用,但仍然存在一些问题需要研究和改进。

在测定方法方面,部分元素的检出限相对较高;低浓度样品的精密度和准确度较低;实际工作中元素测定范围相对较窄;轻元素和汞、镉等部分重金属元素的研究和应用较少;现场监测还处于定性或半定量水平;在线连续监测研究和应用较少。因此,在原有研究的基础上,需要进一步研究如何降低环境样品测定的检出限,提高精密度和准确度,改进制样和监测技术,深入开展现场测定和在线连续测定方法的研究和应用。

在仪器设备方面,目前市场上 X 射线荧光光谱仪价格昂贵,只有政府部门和少数规模相对较大的企业能够承担;与实验室快速连续测定方法相配套的前处理仪器机械化、自动化水平不高,大大影响了工作效率,限制了该方法的快速发展和推广应用。因此,政府和研发部门需要加大研发力度和资金投入,改进仪器性能,提高仪器的自动化和智能化水平,优化设备体积,研发灵敏度高、检出限低、可连续测定的仪器设备。

在标准方法方面,在水环境、现场监测、应急监测以及在线监测方面尚未报道相关标准的研究及制定。建议国家标准制定及管理部门针对环境监测工作的实际需求,进一步扩大环境监测方法标准的研究范围,以便全方位满足环境监测的需求,更好地服务于环境监测与管理工作。

在标准物质方面,由于受到技术水平和生产能力的限制,土壤、沉积物、大气等标准物质价格昂贵、浓度范围小、研发难度大,限制了 XRF 的应用。因此,需要不断研究和改进标准物质的制备方法,提高技术水平和生产能力,拓宽标准物质的种类和浓度范围,促进 XRF 在环境监测领域的发展和应用。

## 参考文献:

- [1] 国家环境保护局.水质 钙和镁总量的测定 EDTA 滴定法:GB 7477-1987[S].北京:中国标准出版社,1987.
- [2] 国家环境保护总局.大气固定污染源 镉的测定 对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸分光光度法:HJ/T 64.3-2001[S].北京:中国环境科学出版社,2001.
- [3] 环境保护部.水质 汞、砷、硒、铋和锑的测定 原子荧光法:HJ 694-2014[S].北京:中国环境科学出版社,2014.

- [4] 环境保护部.固体废物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法:HJ 702-2014[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
- [5] 环境保护部.土壤和沉积物 汞、砷、硒、铋、锑的测定 微波消解/原子荧光法:HJ 680-2013[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
- [6] 生态环境部.环境空气和废气 颗粒物中砷、硒、铋、锑的测定 原子荧光法:HJ 1133-2020[S].北京:中国环境科学出版社,2020.
- [7] 生态环境部.水质 锑的测定 石墨炉原子吸收分光光度法:HJ 1047-2019[S].北京:中国环境出版集团,2020.
- [8] 生态环境部.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[S].北京:中国环境出版社,2019.
- [9] 环境保护部.固定污染源废气 铅的测定 火焰原子吸收分光光度法:HJ 538-2009[S].北京:中国环境科学出版社,2010.
- [10] 环境保护部.环境空气 铅的测定 石墨炉原子吸收分光光度法:HJ 539-2015[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- [11] 环境保护部.固体废物 22 种金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法:HJ 781-2016[S].北京:中国环境科学出版社,2016.
- [12] 环境保护部.水质 32 种元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法:HJ 776-2015[S].北京:中国环境科学出版社,2016.
- [13] 环境保护部.空气和废气 颗粒物中金属元素的测定 电感耦合等离子体发射光谱法:HJ 777-2015[S].北京:中国环境科学出版社,2016.
- [14] 环境保护部.空气和废气 颗粒物中铅等金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法:HJ 657-2013[S].北京:中国环境科学出版社,2013.
- [15] 环境保护部.固体废物 金属元素的测定 电感耦合等离子体质谱法:HJ 766-2015[S].北京:中国环境科学出版社,2015.
- [16] 环境保护部.水质 65 种元素的测定 电感耦合等离子体质谱法:HJ 700-2014[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
- [17] 王世芳,韩平,王纪华,等.X射线荧光光谱分析法在土壤重金属检测中的应用研究进展[J].食品安全质量检测学报,2016,7(11):4394-4400.
- [18] 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.
- [19] 梁国立,邓赛文,吴晓军,等.X射线荧光光谱分析检出限问题的探讨与建议[J].岩矿测试,2003,22(4):291-296.
- [20] 孟蕾,韩平,王世芳,等.X射线荧光光谱在土壤重金属检测中的应用进展[J].食品与机械,2017,33(8):210-213.
- [21] 国土资源部.环境保护部和国土资源部发布全国土壤污染状况调查公报[J].资源与人居环境,2014(4):26-27.
- [22] 邓文博,李旭祥.关中地区土壤重金属空间分布特征及其污染评价[J].地球环境学报,2015,6(4):219-223.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] QUERALT I, OVEJERO M, CARVALHO M L, et al. Quantitative determination of essential and trace element content of medicinal plants and their infusions by XRF and ICP techniques[J]. X-Ray Spectrometry, 2005,34(3):213-217.
- [26] 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] 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.
- [28] 张莉娟,刘义博,李小莉,等.超细粉末压片法-X射线荧光光谱测定水系沉积物和土壤中的主量元素[J].岩矿测试,2014,33(4):517-522.
- [29] 李亚,王英凯,张旭,等.X射线荧光光谱法测定高含量有机碳样品中的钾、钠、钙、镁、硅、铝、铁、钛、锰、磷[J].中国无机分析化学,2021,11(2):57-61.
- [30] 王川.熔融制样-X射线荧光光谱法测定深海沉积物中 20 种主次组分[J].冶金分析,2020,40(6):49-55.
- [31] 黄秋鑫,孙秀敏.粉末标准曲线 XRF 法检测土壤中的重/类金属[J].环境科学与技术,2014,37(9):92-98.
- [32] 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.
- [33] 王亚婷,贾长城,何芳,等.X射线荧光光谱法测定土壤中 34 种主、次痕量元素[J].城市地质,2018,13(1):100-107.
- [34] 赵玉岩,张泽宇,汤肖丹,等.X射线荧光光谱法分析盐碱土中高含水量水溶性盐阳离子[J].光谱学与光谱分析,2020,40(5):1467-1472.
- [35] 贺忠翔.能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中稀土元素[J].中国环境监测,2019,35(6):124-128.

- [36] 李小莉,张勤.粉末压片-X射线荧光光谱法测定土壤、水沉积物和岩石样品中15种稀土元素[J].冶金分析,2013,33(7):35-40.
- [37] 陈春霏,洪欣,王晓飞,等.X射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中的锰[J].岩矿测试,2020,39(5):777-784.
- [38] 倪子月,陈吉文,刘明博,等.能量色散X射线荧光光谱法测定土壤中铬和锰的干扰校正[J].冶金分析,2016,36(10):10-14.
- [39] 洪瑞,周珂.X射线荧光光谱法测定土壤中的钍[J].湖北农业科学,2017,56(8):1554-1556.
- [40] 史东丽,张振华,葛艳梅,等.X射线荧光光谱法测定土壤样品中卤族元素溴[J].当代化工,2011,40(6):656-658.
- [41] 杨牡丹.X射线荧光光谱法测定土壤样品中氯、溴、硫的研究[J].福建分析测试,2020,29(4):1-12.
- [42] 李玉武,马莉.大气颗粒物样品波长色散X射线荧光光谱法无机元素测量结果不确定度评估[J].岩矿测试,2007,26(3):219-224.
- [43] ESPEN P V, JANSSENS K, NOBELS J. AXIL-PC, software for the analysis of complex X-ray spectra [J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1986,1(1):109-114.
- [44] 谈静,胡明华,姜郡亭,等.X射线荧光光谱法在大气颗粒物无机元素分析中的应用[J].分析仪器,2015(6):31-37.
- [45] 高捷,盛成,申如香,等.X射线荧光光谱分析测定环境空气中无机元素[J].分析实验室,2018,37(7):809-812.
- [46] 刘少玉,包艳英,王伟.X射线荧光光谱分析空气滤膜颗粒物中多种元素[J].环境监测管理与技术,2012,24(3):64-68.
- [47] 王广西,李丹,葛良全,等.波长色散X射线荧光光谱法快速测定大气PM<sub>2.5</sub>中Cu和Zn的含量[J].光谱学与光谱分析,2016,36(4):1240-1244.
- [48] 吉昂,郑南,王锦锦,等.高能偏振能量色散-X射线荧光光谱法测定PM<sub>10</sub>大气颗粒物的组成[J].岩矿测试,2011,30(5):528-535.
- [49] 唐信英,罗磊,曹军骥,等.成都市春节期间大气PM<sub>2.5</sub>化学元素的特征[J].环境科学与技术,2013,36(5):151-155,170.
- [50] 庄马展.厦门大气PM<sub>2.5</sub>中元素特征及重金属健康风险评估[J].环境化学,2016,35(8):1723-1732.
- [51] 黄林艳,房丽萍,赵亚娟,等.发展我国大气颗粒物标准样品的国际经验和建议[J].环境监测管理与技术,2017,29(6):1-4.
- [52] 黄林艳,刘海萍,赵亚娟,等.环境基质有机标准样品研究进展[J].环境化学,2017,36(10):2115-2125.
- [53] 刘树文,单玲,张谊理.X射线荧光光谱法测定水中痕量金属[J].石油大学学报(自然科学版),1992,16(4):91-95.
- [54] 李国会,张天佑,黄新跃,等.全反射X射线荧光光谱法同时测定天然水中多种元素[J].岩矿测试,1998,17(2):123-126.
- [55] 刘冉,张航,黄祎玲,等.波长色散X射线荧光光谱法测定水样中的微量钼[J].化学推进剂与高分子材料,2014,12(3):72-74.
- [56] 刘冉,张航,袁永朝,等.波长色散X射线荧光光谱法测定水样中的微量铈[J].化学推进剂与高分子材料,2014,12(5):93-96.
- [57] 倪子月,程大伟,廖学亮,等.能量色散X射线荧光光谱法对水溶液中多种重金属离子的检测方法探讨[J].冶金分析,2021,41(3):27-31.
- [58] 袁建,刘香英,冯硕,等.全反射X射线荧光光谱法测定核废水中的铀和钍[J].核化学与放射化学,2021,43(1):87-90.
- [59] 张远欣,刘冉,夏德强,等.水中微量砷的波长色散X射线荧光光谱测定法[J].环境与健康杂志,2014,31(8):716-717.
- [60] 姜晨阳,潘飞,庄旭明,等.分散液液微萃取-能量色散X射线荧光光谱法测定环境水样中的痕量铜[J].环境化学,2017,36(8):1795-1801.
- [61] 甘婷婷,赵南京,殷高方,等.水体中铬、镉和铅的X射线荧光光谱同时快速分析方法研究[J].光谱学与光谱分析,2017,37(6):1912-1918.
- [62] 刘明,林霖.X射线荧光能谱法测试水样中重金属元素[J].实验科学与技术,2013,11(6):7-8.
- [63] 彭梦微,黄彦明,李业燕.波长色散型X射线荧光光谱法测定固体废物中的重金属含量[J].环境与发展,2020,32(6):30-30.
- [64] 王广西,李丹,侯鑫,等.建筑垃圾中重金属元素的X射线荧光光谱分析[J].核电子学与探测技术,2013,33(7):873-875.
- [65] 生态环境部.固体废物无机元素的测定 波长色散X射线荧光光谱法:HJ 1211-2021[S].北京:中国环境科学出版社,2022.
- [66] 环境保护部.水泥窑协同处置固体废物环境保护技术规范:HJ 662-2013[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
- [67] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.水泥窑协同处置固体废物污染控制标准:GB 30485-2013[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [68] 环境保护部,国家质量监督检验检疫总局.水泥工业大气污染物排放标准:GB 4915-2013[S].北京:中国环境科学出版社,2014.
- [69] 栾旭东,张苏伟,苏琪,等.大气重金属在线分析仪的

- 性能及应用[J].现代科学仪器,2013(1):7-10.
- [70] 叶华俊,郭生良,姜雪娇,等.基于XRF技术的大气重金属在线分析仪的研制[J].仪器仪表学报,2012,33(5):1161-1166.
- [71] 方哲,陈吉文,胡少成,等.基于X射线荧光光谱的大气重金属在线分析方法的评估及应用[J].冶金分析,2015,35(3):1-6.
- [72] 方哲,陈吉文,胡少成,等.基于X射线荧光光谱技术的燃煤电厂烟气重金属铅的在线监测方法应用[J].冶金分析,2016,36(2):1-6.
- [73] 段雪梅,张燕波,文军,等.便携式XRF土壤重金属检测仪在环境应急监测中的应用探讨[J].环境监测管理技术,2017,29(3):49-52.
- [74] 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.
- [75] 侯张明.便携式X荧光仪在测定土壤中Cr、Pb等重金属元素的应用[J].中国高新技术企业,2016(20):41-42.
- [76] 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.
- [77] 韩平,王纪华,陆安祥,等.便携式X射线荧光光谱分析仪测定土壤中重金属[J].光谱学与光谱分析,2012,32(3):826-829.
- [78] 王立前,向峰.便携式X荧光光谱仪的实测比对与应用[J].环境科学导刊,2012,31(5):97-101.

## Development and Application of X-ray Fluorescence Spectrometry in Environmental Monitoring

YANG Xiaohong, CHEN Liqiong\*, LIU Wanqiu

(Yunnan Ecological Environment Monitoring Center, Kunming 650034, China)

**Abstract:** The research progress and application status of X-ray fluorescence spectrometry (XRF) in environmental media including soil, atmosphere, water and solid waste, on-line monitoring and emergency monitoring were reviewed. The problems of this technology in detection methods, equipments, standard methods and standard substances were summarized and the suggestions were put forward. The future development of XRF in the field of environmental monitoring were prospected (78 ref. cited).

**Keywords:** X-ray fluorescence spectrometry; environmental monitoring; application; prospect