

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2023061902

CSTR:32061.14.hjhx.2023061902

郭琳钰, 洪志能, 徐海蓉, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法原位测定梯度薄膜扩散技术提取的土壤有效态铜[J]. 环境化学, 2024, 43(12): 4204-4215.

GUO Linyu, HONG Zhineng, XU Hairong, et al. A novel method for determination of available Cu(II) in soil by integrating Diffusive Gradients in Thin-films and portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. Environmental Chemistry, 2024, 43(12): 4204-4215.

## 便携式 X 射线荧光光谱法原位测定梯度薄膜扩散 技术提取的土壤有效态铜\*

郭琳钰<sup>1,2#</sup> 洪志能<sup>1#</sup> 徐海蓉<sup>1,4</sup> 施杨潇潇<sup>1,2</sup> 闫静<sup>1</sup>  
申佳<sup>1,5</sup> 崔佳崎<sup>1</sup> 胡文友<sup>3</sup> 徐仁扣<sup>1,2\*\*</sup>

(1. 土壤与农业可持续发展国家重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京, 210008; 2. 中国科学院大学, 北京, 100049; 3. 土壤环境与污染修复重点实验室(中国科学院南京土壤研究所), 南京, 210008; 4. 南京林业大学生物与环境学院, 南京, 210037; 5. 上海大学环境与化学工程学院, 上海, 200444)

**摘要** 土壤铜(Cu)污染日益严重, 铜的毒性主要取决于其生物有效性, 迫切需要开展有效态铜的现场快速测定. 本研究将便携式 X 射线荧光光谱法(pXRF)与梯度薄膜扩散技术(DGT)联用, 首先用 DGT 方法提取土壤有效态 Cu(II), 然后直接利用 pXRF 测定风干 DGT 固定膜中的 Cu(II), 并与实验室传统洗脱法-原子吸收分光光度法(AAS)测定结果进行比较, 以评估测定结果的可靠性. 首先在标准溶液体系建立 pXRF 信号值与 DGT 提取的有效态 Cu(II) 累积量之间的线性关系; 进而在 Cu(II)、Pb(II)、Cd(II)、Ni(II)、Zn(II) 多金属离子共存体系进行测定, 以考察共存阳离子对测定的干扰情况. 最后将 DGT-pXRF 联用技术应用于两种不同浓度 Cu(II) 染毒老化的模拟污染土壤中测定有效态 Cu(II). 结果表明, DGT 提取的有效态 Cu(II) 的 pXRF 直接测定结果与实验室传统洗脱法测定结果相关性好, 相关系数达 0.9963; pXRF 可准确测定低至  $1.14 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $0.0724 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的 DGT 提取有效态 Cu(II) 含量; 共存于体系中的 Pb(II)、Cd(II)、Ni(II) 和 Zn(II) 不干扰 DGT 提取的有效态 Cu(II) 的 pXRF 测定; pXRF 与 DGT 联用技术应用于污染土壤时, pXRF 直接测定获取的 DGT 固定膜中有效态铜浓度与洗脱法测定获取的有效态 Cu(II) 结果一致. 总之, 应用 pXRF 直接测定 DGT 固定膜提取的土壤有效态铜的方法满足准确度和精确度的要求, pXRF 与 DGT 联用可实现 DGT 提取的土壤有效态 Cu(II) 的现场快速测定. 该方法的应用与推广可极大节省实验室分析的时间、人力、物力等成本, 并为野外现场直接测定有效态重金属提供了新的技术方向.

**关键词** 便携式 X 射线荧光光谱法, 污染土壤, 有效态铜, DGT, 现场测定.

**中图分类号** X-1; O6 **文献标识码** A

## A novel method for determination of available Cu(II) in soil by integrating Diffusive Gradients in Thin-films and portable X-ray fluorescence spectrometry

GUO Linyu<sup>1,2#</sup> HONG Zhineng<sup>1#</sup> XU Hairong<sup>1,4</sup> SHI Yangxiaoxiao<sup>1,2</sup> YAN Jing<sup>1</sup>  
SHEN Jia<sup>1,5</sup> CUI Jiaqi<sup>1</sup> HU Wenyu<sup>3</sup> XU Renkou<sup>1,2\*\*</sup>

2023年6月19日收稿(Received: June 19, 2023).

\* 国家重点研发计划(2020YFC1806801)资助.

Supported by the National Key Research and Development of China (2020YFC1806801).

\*\* 通信联系人 Corresponding author, E-mail: rkxu@issas.ac.cn

#对论文有同等贡献. contributed equally.

(1. State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China; 3. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, 210008, China; 4. College of Biology and Environment, Nanjing Forestry University, Nanjing, 210037, China; 5. School of Environmental and Chemical engineering, Shanghai University, Shanghai, 200444, China)

**Abstract** Soil copper (Cu) pollution has been an increasingly serious concern in all aspects of life. The available Cu(II) with exceedingly high bioavailability might pose a threat to human health and surrounding environment. However, the existing methods for determination of available Cu(II) speciation are cumbersome and inefficient. The present study aimed to develop a novel method for determination of available Cu(II) speciation by integrating both Diffusive Gradients in Thin-films (DGT) and portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF). Available Cu(II) in soils was extracted by Chelex DGT, and determined by traditional Atomic absorption spectroscopy (AAS) after acid elution and portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF), respectively. The available Cu(II) determined by AAS was set as the standard to measure the accuracy of the value directly determined by pXRF in air dried DGT binding gel. Initially, the calibration curves of pXRF signals and traditional HNO<sub>3</sub> elution method for available Cu(II) accumulated in DGT binding gels was established in standard solution system. Furthermore, the interferences of lead (Pb), nickel (Ni), cadmium (Cd), and zinc (Zn) with available Cu(II) during determination by pXRF in multi metal ion coexisting system was examined. Finally, the pXRF was used to determine the available Cu(II) in soils extracted with DGT. The results showed that: There was a strong linear relationship between available Cu(II) accumulated in DGT Chelex binding gel determined by pXRF directly and that determined by the traditional elution method with AAS in the laboratory ( $R^2 = 0.9963$ ); pXRF can accurately measure as low as  $1.14 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $0.0724 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ) of available Cu(II) extracted by DGT; The coexisting Pb(II), Cd(II), Ni(II), and Zn(II) did not interfere with the pXRF determination of available Cu(II) extracted by DGT; The available Cu(II) accumulated in DGT binding gel extracted from soils measured by pXRF directly was consistent with that determined by traditional elution method. Therefore, this new method for determination of available Cu(II) in soil by combining DGT and pXRF could meet the requirements of the accuracy and precision, which supported the direct determination of available heavy metals in the field. The application and promotion of this method can greatly save laboratory analysis time, manpower, material resources, and other costs.

**Keywords** portable X-ray fluorescence spectrometry (pXRF), contaminated soil, available Cu(II), DGT, field determination.

据全国土壤污染调查公报显示,我国铜污染点位超标率已达 2.1%<sup>[1]</sup>,污染区主要分布于中国南方,农业生产和矿区开采等活动均会加剧铜污染<sup>[2-3]</sup>。近年越来越多的研究表明,禽畜粪便是土壤铜输入的重要来源,因为铜常作为生长促进剂被添加进饲料里<sup>[4-5]</sup>。铜很容易通过食物链和日常的手口接触等暴露途径进入人体,对人体健康产生严重威胁<sup>[6-7]</sup>。铜是人体必需营养元素,但过量积累也可能导致铜中毒<sup>[8]</sup>,增大人体患心血管疾病、关节炎或癌症的风险。铜的毒性主要取决于其生物有效性,铜的生物有效性主要取决于其赋存形态,有效态铜对其生物有效性和毒性影响最大<sup>[9]</sup>。铜以自由离子、有机结合态、无机结合态、矿物晶格结合态等形式存在于土壤中<sup>[10]</sup>,但仅水溶性游离态和有机及无机络合态是较容易被植物吸收的有效形态<sup>[11]</sup>。如 Tessier 提取法中有效态铜主要指交换态和碳酸盐结合态,该法将土壤重金属分为 5 种形态:交换态(包括水溶自由离子态、无机络合态等)、碳酸盐结合态、铁锰氧化物结合态、有机结合态、残渣态(包裹在原生和次生矿物晶格中)<sup>[12]</sup>。但就迁移能力和生物有效性来说,(1)交换态迁移能力最强,生物有效性最高;(2)碳酸盐结合态对环境条件敏感,酸性条件极易释放,生物有效性较高<sup>[12]</sup>;(3)铁锰氧化物结合态和有机结合态生物有效性较低;(4)残渣态迁移能力最差,生物

有效性最低<sup>[13]</sup>。孙境蔚等<sup>[14]</sup>调查系列茶园土壤-茶树体系中重金属生物有效性发现,重金属总量对重金属生物有效性影响不大。同时茶树根系中 Cu 含量与土壤有效态铜呈显著正相关,表明茶树根系中 Cu 主要来自于土壤中有效态铜。因此深入了解土壤有效态铜的迁移转化将有利于预测并控制土壤铜的环境风险,但目前关于土壤有效态铜的现场快速表征技术还比较缺乏。

过去往往通过连续提取或一次提取等化学提取方法来表征重金属的形态,除上文提到的 Tessier 法<sup>[15]</sup>,还有 Sposito 等<sup>[16]</sup>提出的方法以及 BCR 化学提取方法。但用这些方法提取的不同形态 Cu 是人为操作定义,并不能反映重金属的真实形态。梯度扩散薄膜技术(diffusive gradients in thin-films, DGT)是提取有效态重金属的新方法,DGT 方法将在特定时间内穿过一定厚度具有特异性功能扩散膜并累积于吸附膜上的重金属称为有效态重金属<sup>[17]</sup>。DGT 可原位提取有效态重金属,避免异位提取带来重金属形态转化等问题,如铁锰氧化物结合态含量下降<sup>[18]</sup>。DGT 技术创新性引入动态过程概念,如 DGT 可更好地模拟植物根系吸收金属离子的过程,故其能更好地表征重金属的生物有效性。Philipps 等<sup>[19]</sup>发现,相同复合污染环境鱼类铜和铅的累积量与 DGT 累积提取量有较好相关性,并发现 Pb 累积量与 Cu 浓度显著正相关,这是因为 Cu 优先与有机配体结合并竞争 Pb 的吸附位点使 Pb 移动性和生物有效性增强。Wang 等<sup>[20]</sup>也发现,DGT 在模拟大米 Cd 生物有效性和野外河流 Cu、Pb 污染浓度等方面取得良好应用效果。Bai 等<sup>[21]</sup>也发现,DGT 同时预测 Cu、Pb、Zn、Cr、Cd、As 等植物有效性较之传统 EDTA 提取法具有更好的准确性。DGT 在测定重金属生物有效性方面具有不可比拟的优势,但目前 DGT 原位富集重金属后必须带到实验室进行洗脱,然后用原子吸收分光光度法(AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)和电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定。该洗脱法不能在野外条件下直接应用,并且具有过程复杂、分析周期长、测试费用高等缺点<sup>[22]</sup>。因此,寻找一种能够与 DGT 联用实现 DGT 提取的有效态重金属的现场直接测定的方法具有重要意义。

便携式 X 射线荧光光谱法(portable X-ray fluorescence spectrometry method, pXRF)是一种简便、快速的元素检测分析技术。国际标准化组织(ISO)、美国环境保护署(EPA)和职业安全与健康研究所(NIOSH)已将该方法作为元素标准分析方法之一。目前,pXRF 法已被广泛应用于地质勘探、采矿勘察、环境检测等领域<sup>[23]</sup>。de Lima 等<sup>[24]</sup>基于 pXRF 测定了巴西热带农业区不同利用方式下的土壤组分含量,发现 pXRF 测定结果与实验室传统方法的测定结果一致并可准确测定植物有效态铜。Qu 等<sup>[25-26]</sup>通过改进校正方法修正了土地利用类型、土壤水分、土壤有机质和土壤粒度等多种土壤因素空间异质对测定的影响,实现了 pXRF 大范围土壤重金属快速准确测定。但目前 pXRF 多直接应用于土壤样品测定重金属总量,未关注与土壤有效态重金属提取技术的联用实现有效态重金属的现场测定。

为实现有效态铜经 DGT 提取富集后无需经传统实验室洗脱进行直接分析测定,本研究将 DGT 与 pXRF 技术联用,采用 pXRF 直接测定 DGT 固定膜上的有效态铜含量。

## 1 材料与方法(Materials and methods)

### 1.1 pXRF 直接测定 DGT 提取的有效态铜方法建立

#### 1.1.1 标准溶液体系 DGT 有效态铜累积量与 pXRF 信号值的校正曲线

本实验 Chelex DGT 装置购自中科智感环境科技有限公司(中国南京)。在室温条件下(25 °C),将 Chelex DGT 装置浸泡在 100 mL 含有 0、0.1、0.2、0.3、0.5、1、1.5 mmol·L<sup>-1</sup> Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 溶液中,溶液中含有 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 作为背景电解质。用 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节溶液 pH 并稳定至 4.0 左右(以防止铜沉淀),每个浓度设置 4 次重复。搅拌状态下吸附 8 h 后,用去离子水冲洗 DGT 外壳,取出结合相凝胶。洗脱法测定 DGT 有效态铜时,将 2 份 DGT 固定膜置于 1.8 mL 1 mol·L<sup>-1</sup> 硝酸溶液中,室温下洗脱 24 h,然后取 1 mL 洗脱液稀释 10 倍后作为待测液,用 AAS 测定其铜浓度。DGT 取出后,用移液枪移取 10 mL 剩余溶液,用 AAS 测定剩余溶液铜浓度即得平衡溶液 Cu(II)浓度(C<sub>sol</sub>),以确定 DGT 测定结果的准确性。

pXRF 测定主要受水分、粒度、测试模式、测试时间等的影响<sup>[27]</sup>。为消除水分、粒度对 pXRF 快速无损测定 DGT 固定膜活性铜含量的影响,需将未经研磨处理等 DGT 固定膜原状干燥。将 DGT 固定膜

置于室温下自然风干 48 h 或 40 °C 鼓风干燥至固定膜恒重后, 将风干的 DGT 固定膜分装至自封袋(普通塑料袋), 然后用 pXRF(Niton XL5, Thermo fisher scientific, USA) 直接测定其 DGT 有效态铜含量. 前人研究已发现普通塑料袋对 pXRF 测定性能没有影响<sup>[28]</sup>. 便携式 pXRF 以 50 kV 银阳极-X 射线管作为激发光源, 检测器为具有石墨烯窗口的大型硅漂移检测器, 以标准 8 mm 光斑尺寸进行大面积样品检测. 在 pXRF 仪器探头进行温度等自检完成后, 均选定 soil mode 为分析模式. 由于 pXRF 的信号随着检测器和待测样品之间的距离呈指数衰减<sup>[29]</sup>, 测试时将 pXRF 贴紧装有 DGT 固定膜的自封袋, pXRF 探头随机对准 DGT 中心区域(避免风干后 DGT 固定膜边缘轻微翘边的影响), 扣动扳机 90 s 进行原位测定(该模式时间下能测出荧光区域高、中、低浓度梯度的铜). 本研究统一了 pXRF 测试模式(Soil mode)和测试时间(90 s), 避免了 pXRF 测试模式和测试时间对读数准确性的影响.

将 pXRF 测定的 DGT 空白固定膜有效态铜信号值标准差(SD)的 3 倍作为 pXRF 直接测定 DGT 有效态铜方法的检出限<sup>[30]</sup>.

### 1.1.2 多重金属体系中 DGT 有效态铜的测定及共存离子干扰检验

以 1:1:1:1:1 比例配制浓度梯度为 0、0.1、0.2、0.3、0.5、1、1.5 mmol·L<sup>-1</sup> 的 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 混合溶液, 以 0.01 mol·L<sup>-1</sup> NaNO<sub>3</sub> 为背景电解质. 在放入 DGT 装置前, 用 HNO<sub>3</sub> 和 NaOH 调节溶液 pH 并稳定至 4.0 左右(以防止金属离子沉淀). 采用 1.1.1 节所述方法进行 DGT 装置的放置、固定膜的回收、DGT 有效态铜洗脱法-AAS 测定和 pXRF 直接测定.

## 1.2 土壤体系应用

### 1.2.1 土壤样品的采集和理化性质分析

供试的两种土壤均为农田土壤, 分别采自江苏南京和浙江台州. 除去土壤表面的覆盖物后, 取 0—20 cm 的表层土壤, 自然风干, 磨碎过 60 目筛备用. 按 1:2.5 的土水比制备土壤悬液, 振荡 30 min 后用 pH 计(Five Easy Plus, Mettler Toledo, Switzerland)测定土壤 pH. 使用重铬酸钾氧化法测定土壤有机质含量. 采用醋酸铵法测定土壤阳离子交换量(cation exchange capacity, CEC). 使用 HF-HClO<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 消煮提取土壤总 Cu(II)、Pb(II)、Ni(II)、Cd(II)、Zn(II)<sup>[31]</sup> 并用火焰原子吸收光谱法测定.

### 1.2.2 土壤染毒和老化

将磨细过 60 目(0.25 mm)筛的风干土按照最大田间持水量(MFMC)的 30% 添加含 Cu 溶液后搅拌混合均匀, 最终土壤染毒浓度梯度为 0、0.5、1、5、10、15、20、25、30、40 mmol·kg<sup>-1</sup>. 将染毒土壤置于恒温培养箱(LX500-D, 冠森生物科技有限公司, 上海), 在 (25±1) °C 条件下培养, 并每隔 3 天补充水分, 老化 30 d 后将染毒土壤取出、风干, 研磨过 60 目筛备用.

### 1.2.3 DGT 原位提取土壤有效态铜

用于 DGT 原位提取的染毒土壤按照 MFMC 的 80% 构建土-水平衡体系, 置于 (25±1) °C 恒温培养箱中培养. 将 DGT 装置用超纯水冲洗后, 取平衡 3 d、重量为 4.5 g 的土水混合物置于 DGT 装置的凹槽内, 与 DGT 外膜充分接触. 24 h 后, 利用塑料镊子将固定膜从 DGT 装置中取出, 利用超纯水冲洗膜表面以便进行后续测定.

### 1.2.4 pXRF 测定 DGT 提取的土壤有效态铜

将原位提取污染土壤有效态铜并风干后的 DGT 固定膜装入干净自封袋, 用 pXRF 直接测定, 每隔 10 min 测定 1 次, 连续测量 1 h, 共测量 7 次. 具体测定步骤与 1.1.1 节相同, 测定流程见图 1.

### 1.2.5 污染土壤溶液中 Cu(II) 的原子吸收分光光度法测定

将 DGT 提取土壤有效态 Cu(II) 后凹槽中的土水混合物转移到 10 mL 离心管中, 离心分离(9000 r·min<sup>-1</sup>) 5 min, 取少量上清液稀释, 经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后, 用 AAS 测定溶液中的 Cu(II).

## 1.3 DGT 提取有效态铜的计算方法

传统实验室洗脱法 C<sub>DGT</sub> 计算公式:

$$M = \frac{C_e (V_e + V_g)}{f_e} \quad (1)$$

$$C_{DGT} = \frac{M \Delta g}{DtA} \quad (2)$$

式中,  $M$  为结合相中  $\text{Cu}(\text{II})$  累积量 ( $\text{nmol}$ ),  $C_e$  为洗脱液中目标金属离子浓度 ( $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ),  $V_g$  为凝胶体积 ( $0.2\text{ mL}$ )<sup>[32]</sup>,  $V_e$  为洗脱液体积 ( $1.8\text{ mL}$ ),  $f_e$  为洗脱效率 ( $\text{Cu}$ : 1.03),  $\Delta g$  为过滤膜和扩散膜的总厚度 ( $0.09\text{ cm}$ ),  $D$  为分析物扩散系数 ( $\text{Cu}$ :  $6.59\times 10^{-6}$ ),  $A$  为装置暴露窗口面积 ( $3.14\text{ cm}^2$ ),  $t$  为 DGT 的放置时间 (标准溶液和多重金属离子共存体系:  $28800\text{ s}$ ; 土壤体系:  $86400\text{ s}$ ).

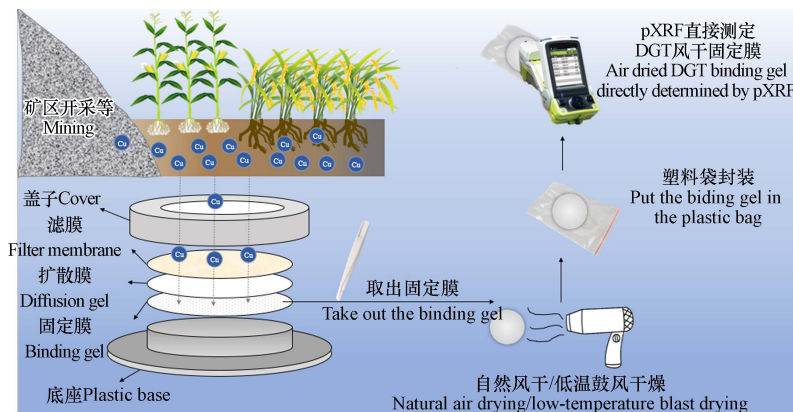


图 1 pXRF 直接测定 DGT 提取有效态铜流程示意图

Fig.1 Schematic diagram of the direct determination for the available  $\text{Cu}(\text{II})$  accumulated in Chelex DGT binding gels using pXRF

#### 1.4 数据处理

由标准溶液体系获得 DGT 有效态铜累积量与 pXRF 信号值之间的线性关系, 然后将多种重金属共存体系、土壤体系获得的 pXRF 信号值代入上述线性关系, 计算得到 DGT 有效态铜累积量. 进而比较实验室洗脱法-AAS 实测值和 pXRF 直接测定 DGT 风干固定膜中  $\text{Cu}(\text{II})$ , 计算得到的 DGT 有效态铜累积量差异. 为了检验 pXRF 测定 DGT 有效态铜结果的可靠性, 对 DGT-pXRF 联用方法的精密度和准确度进行了分析. 分别采用相对误差 (RPD) 和相对标准偏差 (RSD) 2 个指标来评价 pXRF 的准确度和精密度, 该方法符合评价指标应尽可能简化的原则. RSD 的计算公式如下:

$$\text{RSD} = \frac{\text{SD}}{\bar{X}} \times 100\% = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 / (N-1)}}{\bar{X}} \times 100\% \quad (3)$$

式中,  $X_i$  为 pXRF 测定 DGT 有效态铜的信号值,  $\bar{X}$  为 pXRF 测定值的总体样本平均值,  $N$  为测定样本数量, SD 为分析样本的标准偏差, RSD 为分析样本的相对标准偏差.

RPD 的计算公式如下:

$$\text{RPD} = \frac{C_s - C_k}{C_k} \times 100\% \quad (4)$$

式中,  $C_k$  为 DGT 传统方法测定值 (即洗脱法测定值),  $C_s$  为 pXRF 方法测定值, RPD 为两种结果的相对误差, 该值越趋向于 0, 则结果越准确.

利用 Excel 2019 和 SPSS 25.0 进行数据处理和图表绘制.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 pXRF 直接测定 DGT 有效态铜方法建立

#### 2.1.1 标准溶液体系 DGT 有效态铜累积量与 pXRF 信号值的校正曲线

为了将 DGT 与 pXRF 联用测定土壤有效态铜, 建立了  $\text{Cu}(\text{II})$  在固定膜上累积量的 pXRF 测定信号值与传统实验室洗脱法测定的  $\text{Cu}(\text{II})$  含量之间的线性关系. 结果表明, pXRF 信号值与  $\text{Cu}(\text{II})$  含量之间呈很好的线性关系, 相关系数  $R^2$  达 0.9963 (图 2), 说明用 pXRF 直接测定法取代实验室传统洗脱法来定量 DGT 有效态铜是可行的.

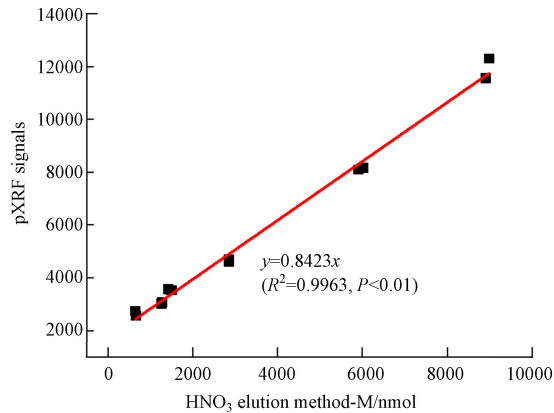


图2 标准溶液体系 DGT 有效态 Cu(II) 累积量的 pXRF 信号值与传统洗脱法测定 Cu(II) 含量之间的线性关系  
 Fig.2 The linear relationship between pXRF signals and available Cu(II) accumulated in DGT binding gels from Cu(II) standard solution system determined by traditional HNO<sub>3</sub> elution method

为检验 DGT 原位提取有效态 Cu(II) 的准确性和稳定性, 比较了 DGT 有效态浓度( $C_{DGT}$ )与溶液实际浓度( $C_{sol}$ )之间的关系. DGT 测定的有效性和适用条件常通过有效态浓度( $C_{DGT}$ )与溶液实际浓度( $C_{sol}$ )的比值关系来判断,  $C_{DGT}/C_{sol}$  比值在 0.9 到 1.1 之间说明 DGT 的测定结果是有效的<sup>[33]</sup>. 如图 3 所示, 标准溶液体系的  $C_{DGT}$  与  $C_{sol}$  呈极显著线性相关, 相关系数达 0.9987,  $C_{DGT}/C_{sol}$  比值在 0.9—1.1 之间, 说明标准溶液体系的 DGT 有效态铜浓度是有效且准确的. 这确保了后续可利用该校准曲线计算得到土壤体系有效态铜的准确值.

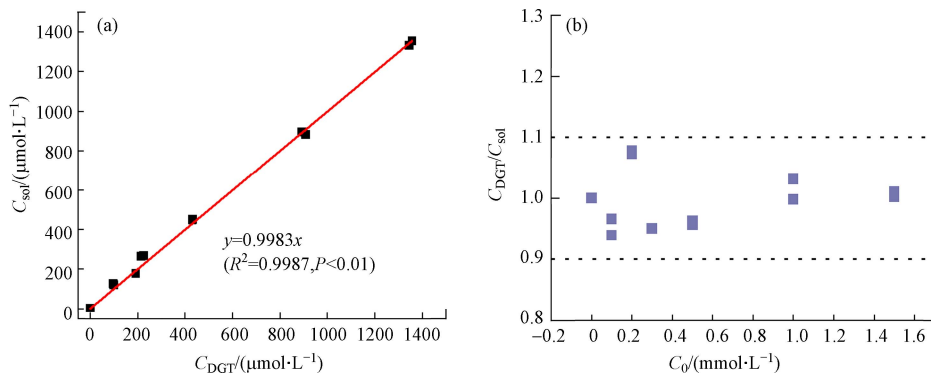


图3 pH 4.0 的 Cu(II) 标准溶液体系中, DGT 提取的有效态 Cu(II) 浓度( $C_{DGT}$ )与溶液 Cu(II) 浓度( $C_{sol}$ )之间的线性关系(a)及  $C_{DGT}/C_{sol}$  值随 Cu(II) 初始浓度的变化趋势(b)

Fig.3 The linear relationship between available Cu(II) concentration extracted by DGT ( $C_{DGT}$ ) and Cu(II) concentration in standard solutions ( $C_{sol}$ ) at pH 4.0(a) and the change trend of the ratios of  $C_{DGT}/C_{sol}$  with initial concentration of Cu(II) (b)

根据校准曲线计算, Chelex DGT 固定膜对 Cu(II) 的空白吸附量和方法检出限分别为 7.55 nmol 和 1.14  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 本实验传统洗脱法计算得到 Chelex DGT 固定膜对 Cu(II) 的空白吸附量和方法检出限分别为 5.95 nmol 和 0.95  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 可见, pXRF 与 DGT 联用技术可满足对环境痕量有效态重金属的现场直接测定.

### 2.1.2 多重金属体系共存离子干扰检验

为了检验其它金属离子共存于 DGT 固定膜时是否会因金属离子之间的荧光信号重叠等问题影响 pXRF 测定的准确性, 本实验比较了重金属阳离子 Cu(II)、Pb(II)、Ni(II)、Cd(II)、Zn(II) 共存体系 DGT 提取有效态 Cu(II) 累积量的传统实验室洗脱法测定结果和 pXRF 直接测定结果之间的相关关系. 如图 4a 所示, pXRF 测定信号值和 DGT 有效态铜累积量呈极显著线性相关( $P<0.01$ ), 相关系数达 0.9959. 工作曲线斜率为 0.8868, 与标准溶液体系校准曲线斜率(0.8423)较为接近(图 2), 相对误差为 5.28%. 说明 pXRF 联用测定 DGT 有效态 Cu(II) 受其它共存阳离子的干扰较小, 可直接应用于复合污染土壤等多重金属离子共存体系的测定. 同时,  $C_{DGT}$  与实际铜浓度  $C_{sol}$  极显著正相关( $P<0.01$ ), 相关系数 0.9892, 斜率在 0.9—1.1 之间(图 4b), 说明 pXRF 与 DGT 联用对有效态铜的测定结果较准确.

该体系不同浓度梯度下,将 pXRF 信号值代入校准曲线计算得到的 DGT 有效态铜累积量和  $C_{DGT}$ ,其结果与传统洗脱法实测值较为接近(图 4c, d), pXRF 测定值与洗脱法-AAS 实测值比值均在  $1.0 \pm 0.05$  范围内. Pb(II)、Ni(II)、Cd(II)、Zn(II) 在不同共存浓度( $0-1.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )下, pXRF 直接测定法与实验室传统洗脱法测定结果相对误差均在  $\pm 10\%$  以内(图 4e). 这些结果说明, Pb(II)、Ni(II)、Cd(II)、Zn(II) 等共存金属离子对 pXRF 直接快速测定 DGT 提取的有效态铜的干扰很小,可以忽略.

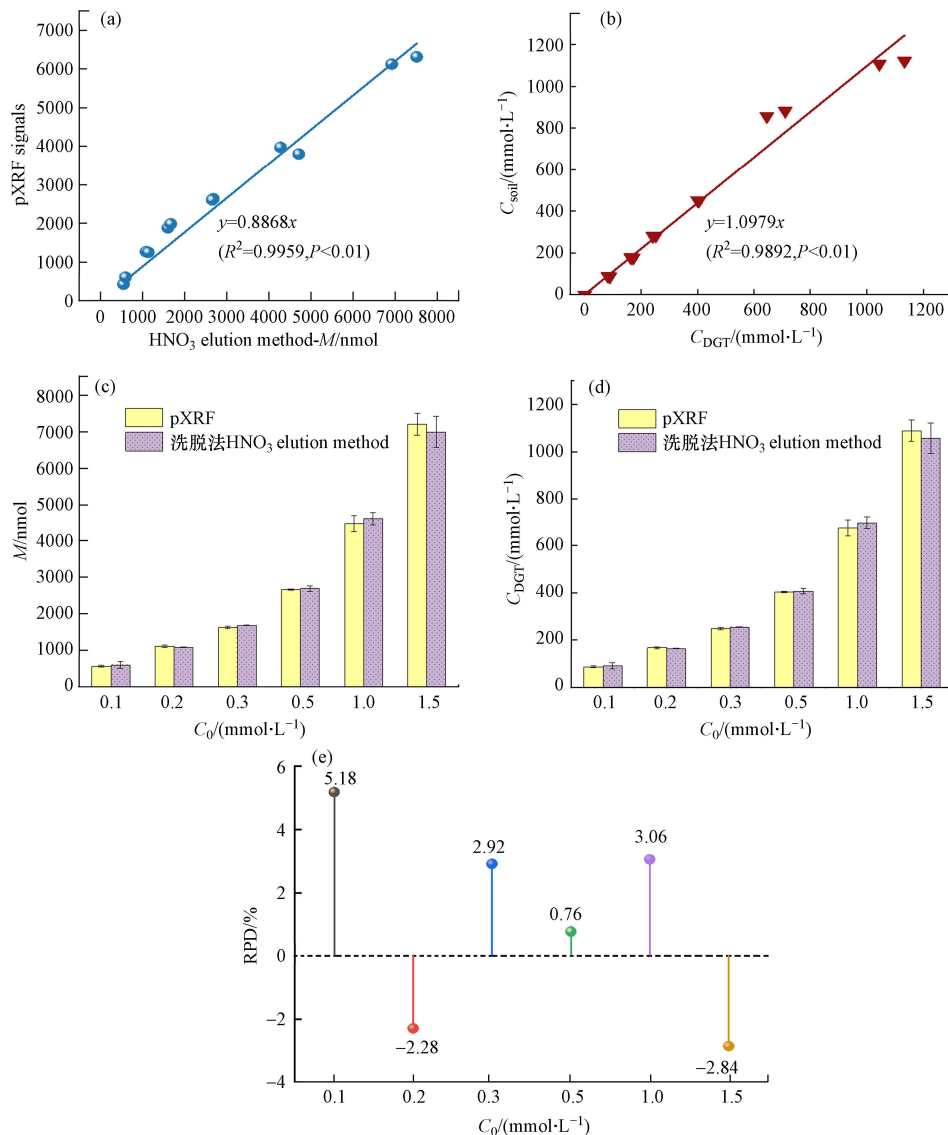


图 4 Cu(II)、Pb(II)、Ni(II)、Cd(II)、Zn(II) 多金属离子共存体系 DGT-pXRF 联用测定有效态铜

(a) pXRF 荧光信号与洗脱法测定 DGT 有效态铜累积量之间的线性关系; (b) 多重金属离子体系 DGT 提取的有效态 Cu(II) 浓度 ( $C_{DGT}$ ) 与取出 DGT 后剩余溶液 Cu(II) 浓度 ( $C_{sol}$ ) 之间的线性关系; (c, d) pXRF 与 DGT 联用测定的有效态 Cu(II) 与洗脱法实测值的比较; (e) 不同初始浓度梯度下多金属离子共存体系 pXRF 直接测定 DGT 有效态铜方法的相对误差

Fig.4 Determination of available Cu(II) accumulated in Chelex DGT from coexisting solutions of multiple heavy metal cations of Cu(II), Pb(II), Ni(II), Cd(II) and Zn(II) by pXRF

(a) The linear relationship between pXRF signals and available Cu(II) accumulated in DGT binding gels from Cu(II) standard solution system determined by traditional HNO<sub>3</sub> elution method; (b) Linear relationship between available Cu(II) concentration extracted by DGT ( $C_{DGT}$ ) and Cu(II) concentration ( $C_{sol}$ ) in the multi heavy metal solutions; (c, d) Comparison of available Cu(II) measured by pXRF and that by traditional elution method; (e) RPD of available Cu(II) accumulated in DGT binding gels directly determined by pXRF in different initial concentrations of multi heavy metal solutions

## 2.2 土壤体系应用与验证

### 2.2.1 土壤基本理化性质

为验证 DGT-pXRF 联用直接测定土壤有效性铜浓度的可行性,选择江苏南京的黄棕壤和浙江台

州的水稻土, 先进行模拟 Cu 污染处理, 然后用 DGT 提取土壤有效态 Cu, 再分别用 pXRF 和洗脱法分别测定有效态含量. 供试土壤的基本性质列于表 1. 台州水稻土的 CEC 和有机质含量均高于南京黄棕壤. 南京黄棕壤呈中性, 台州水稻土偏酸性. 水稻土的黏粒含量高于黄棕壤.

表 1 土壤基本理化性质

Table 1 Basic physicochemical properties of the soils

土样 Soil	采样地 Location	母质 Parent material	pH	有机质/% Organic matter	CEC/( $\text{cmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	粒度分析/% Particle size		
						粘 Clay	粉 Silt	砂 Sand
南京黄棕壤	江苏南京	下蜀黄土	7.40	0.68	14.70	9.7	78.7	11.6
台州水稻土	浙江台州	海相沉积物	5.23	4.99	26.57	23.3	52.0	24.7

供试土壤的重金属总量及有效态含量列于表 2. 由表 2 可知, 水稻土的总 Cu(II)、总 Cd(II)、总 Zn(II) 含量高于南京黄棕壤, 但两种水稻土中铜的 DGT 有效态  $C_{\text{DGT}}$ 、水溶态铜  $C_{\text{sol}}$  含量相差不大. 说明重金属总量并不能完全指示重金属有效态含量及其生物有效性. 重金属在土壤中的赋存形态与土壤 pH、有机质含量等理化性质有关<sup>[34]</sup>. Zn(II) 在两种土壤中的总量、DGT 有效态、水溶态含量较之其它重金属均较高, Pb(II)、Ni(II)、Cd(II)、Zn(II) 在两种土壤中的有效态含量均较低.

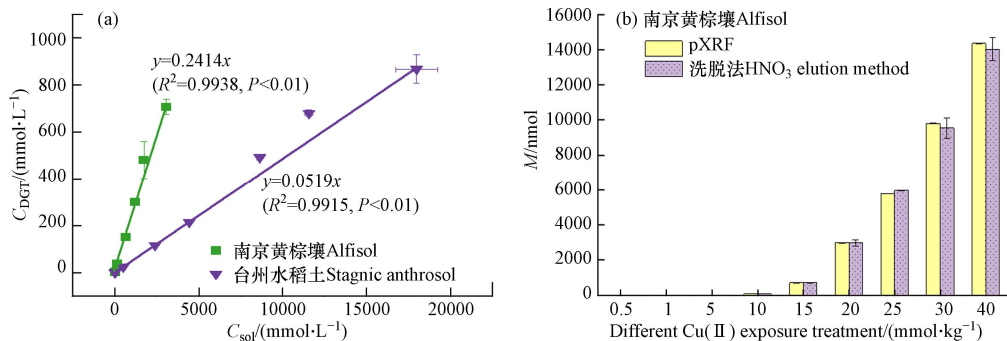
表 2 土壤重金属总量、DGT 有效态和水溶态含量

Table 2 The contents of total heavy metals, available heavy metals accumulated in Chelex DGT and water soluble heavy metals in the soils

重金属形态 heavy metal speciation	南京黄棕壤 Alfisol					台州水稻土 Stagnic anthrosol				
	Cu	Pb	Ni	Cd	Zn	Cu	Pb	Ni	Cd	Zn
总浓度/( $\text{mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$ )	0.5838	0.0629	0.6546	0.0681	1.9975	0.9126	0.0571	0.3603	0.1308	2.6829
DGT 有效态/( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0	0	0	0	0.0039	0	0.0003	0	0	0.0068
水溶态/( $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )	0	0.0002	0	0	0.0037	0	0.0002	0	0	0.0066

### 2.2.2 土壤体系 DGT 有效态铜的 pXRF 直接测定结果与洗脱法测定结果的比较

由图 5a 可知, 南京黄棕壤和台州水稻土 DGT 有效态铜浓度  $C_{\text{DGT}}$  和水溶态铜浓度  $C_{\text{sol}}$  均呈显著线性相关, 相关系数分别为 0.9938 和 0.9915. 说明 DGT 应用于该不同污染程度土壤体系测定有效态铜浓度是可行的. 同时, 南京黄棕壤 DGT 有效态铜浓度和水溶态铜浓度相关性更高, 这可能与南京黄棕壤的粒径分布(表 1)、有机质含量有关, 该土壤中自由态和弱结合态铜离子迁移过程受到有机质吸附等影响更小. pXRF 直接测定法应用于土壤体系时, 其 DGT 有效 Cu(II) 累积量及有效态 Cu(II) 浓度 ( $C_{\text{DGT}}$ ) 测定值和洗脱法测定值较接近, 洗脱法测定值与 pXRF 测定值的比值接近 1.0(图 5b—e), 两种方法相对误差在 -8.85%—5.3% 范围内(图 5f, g), 相对误差均在  $\pm 10\%$  以内. 结合表 2, 再次说明 Zn(II) 等重金属离子的共存并不会干扰 pXRF 联用测定 DGT 有效态铜的准确性, 与 2.1.2 节结果一致. 这些结果说明, pXRF-DGT 联用测定旱地土壤和稻田土壤有效态铜均是可行的, 且共存离子干扰较小, 适用性较强.





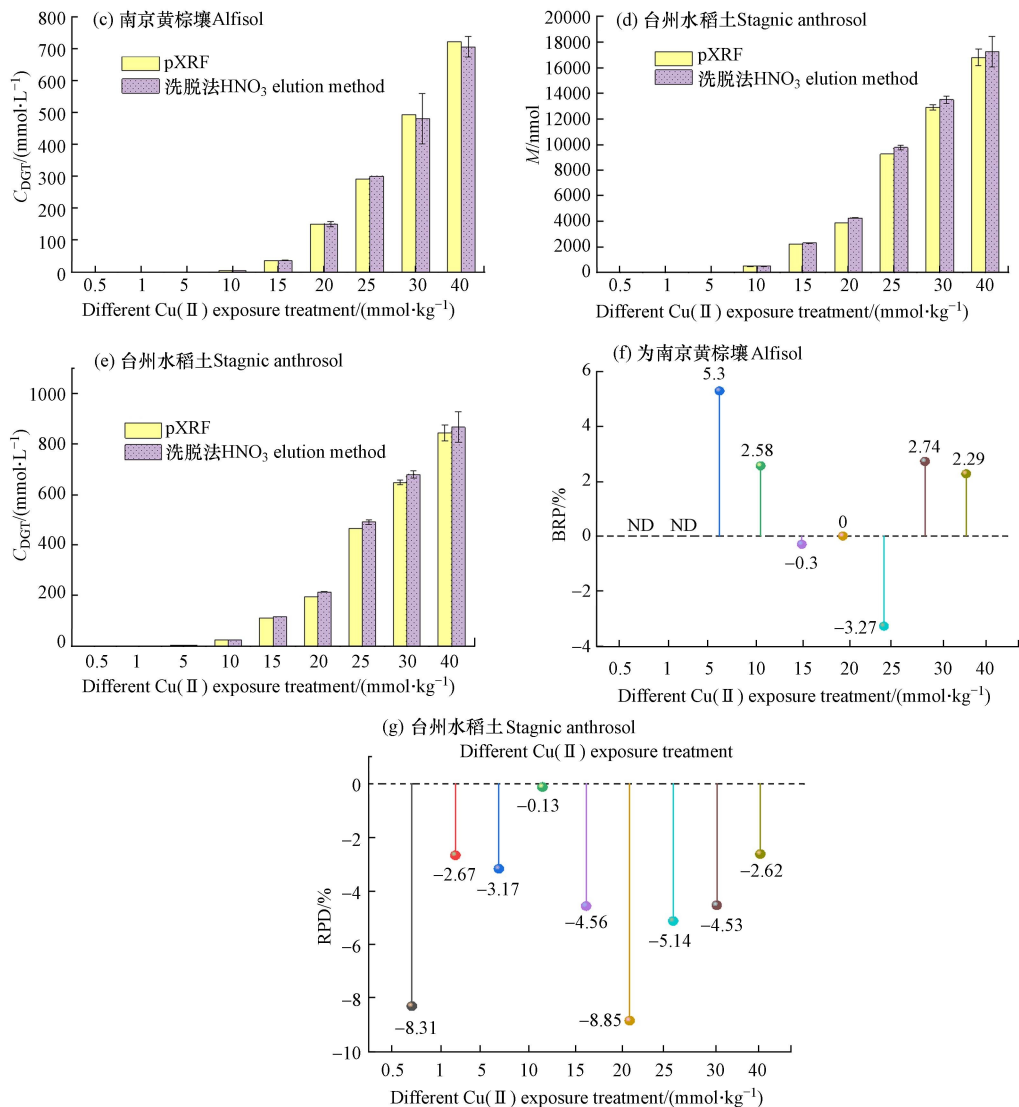


图5 两种土壤体系 DGT-pXRF 联用测定有效态铜

(a) 两种 Cu(II) 染毒土壤有效态 Cu(II) 浓度 ( $C_{DGT}$ ) 与水溶态铜浓度  $C_{sol}$  相关关系; (b—e) 两种土壤体系中 pXRF 直接测定值与洗脱法测定值的比较; (f, g) 两种土壤不同染毒处理下 pXRF 直接测定 DGT 有效态铜方法的相对误差。

Fig.5 Determination of available Cu(II) accumulated in Chelex DGT by pXRF in polluted soils

(a) Relationship between  $C_{DGT}$  and  $C_{sol}$  for Cu(II) in 2 soils; (b—e) Comparison of available Cu(II) measured by pXRF and that by traditional elution method; (f, g) RPD of available Cu(II) accumulated in DGT binding gels directly determined by pXRF in 2 soils with different levels of pollution

Chen 等研究也表明将现场便携式 X 射线荧光光谱法 pXRF 与 DGT 技术联用能实现水/湿地中重金属/类金属的原位监测<sup>[29]</sup>。近年来,随着 XRF 仪器的发展,XRF 的检测限和微观分析能力不断提高。如全反射 X 射线荧光光谱法(TXRF)改变了掠射角,较之传统能量色散 X 射线荧光光谱法具有更低的检测限和更好的微观分析能力<sup>[35]</sup>。Marguí 等改进了 Hg 的预富集膜和提取方法,并将其与 TXRF 联用实现了水体低检测限、高灵敏度的汞检测,克服了以往 Hg 因高蒸汽压和低沸点带来的测定损失和测定误差<sup>[36]</sup>。DGT 和 XRF 的联用在未来检测活性重金属方面具有较大应用潜力。

### 2.3 pXRF 测定的稳定性和精确度

为了检验 pXRF 测定结果的重现性和 pXRF-DGT 联用技术测定有效态铜方法的精密度,用 DGT 提取低(图 6a)、中(图 6b)、高(图 6c)浓度 Cu(II) 污染的黄棕壤中有效态铜,将 DGT 固定膜风干后在其中心区域随机选择位置用 pXRF 进行连续多次测定,每间隔 10 min 读取 1 次数据,共测定 7 次。pXRF 信号值随时间的变化曲线列于图 6。结果表明,对照和  $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  处理 pXRF 信号的重现性不好,  $1.0 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  和  $5.0 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  处理的重现性较好,  $10\text{--}40 \text{ mmol}\cdot\text{kg}^{-1}$  处理测定结果的重现性很好。

这说明除很低 Cu(II) 浓度外, pXRF 直接测定 DGT 有效态铜方法不受时空异质性、DGT 固定膜累积 Cu(II) 分布不均等的影响. 取低、中、高浓度 DGT 有效态铜 7 次 pXRF 信号值的平均值, 计算测定结果的标准偏差 RSD, 以评估 pXRF 测定 DGT 有效态铜方法的精密度. 除 0.5、1、5 mmol·kg<sup>-1</sup> Cu(II) 污染处理 pXRF 测定值的 RSD 超过 5% 外(分别为 14.12%、19.78%、7.10%), 其余中高浓度染毒处理体系 pXRF 测定值的 RSD 均在 5% 以下. 10、15、20、25、30、40 mmol·kg<sup>-1</sup> Cu(II) 污染黄棕壤的 DGT 有效态铜 pXRF 测定值的 RSD 分别为 4.19%、0.85%、0.29%、0.05%、0.05%、0.04%. 这些结果表明 pXRF 测定 DGT 有效态铜方法的精确度良好, 符合美国环境保护署和我国农田土壤环境质量检测技术规范中规定的仪器检测精密度要求<sup>[37-38]</sup>.

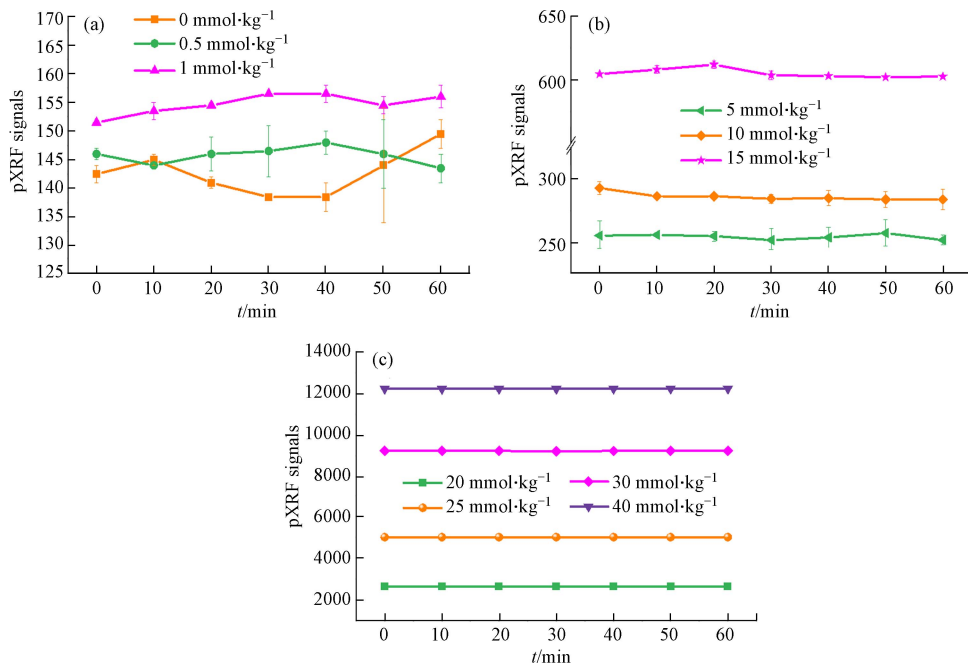


图 6 低(a)、中(b)、高(c)浓度 Cu(II) 染毒处理南京黄棕壤 DGT 风干固定膜 pXRF 信号值随时间的变化趋势

**Fig.6** The change trends of the fluorescence signal values of pXRF used for the measurement of available Cu(II) accumulated in Chelex DGT binding gels in polluted Alfisol with time(Low (a), middle(b), high(c) concentration Cu(II) contaminated Alfisol)

### 3 结论(Conclusion)

便携式 X 射线荧光光谱法(pXRF)是一种快速、简便测定重金属含量的方法. pXRF 直接测定 DGT 提取的土壤有效态铜含量时, 只需将提取后的 DGT 固定膜进行简单风干后用普通塑料自封袋存放即可测定, 无需进行复杂的洗脱等前处理. pXRF 直接测定法和传统实验室洗脱法测定结果一致, 说明 pXRF 直接测定 DGT 膜上 Cu(II) 的方法可行. 与传统实验室洗脱-原子吸收光谱/电感耦合等离子体发射光谱法/电感耦合等离子体质谱法相比, X 射线荧光光谱法的联用节约了测定的时间、劳动力和分析测试费, 并为野外现场测定有效态重金属提供了可能, 未来应进一步研究 pXRF 和 DGT 等多技术的联用对其他有效态重金属测定的可行性. 并进一步关注不同类型 X 射线荧光光谱法与 DGT 技术的联用, 以提高多元素重(类)金属的检测极限和灵敏度, 为重金属污染预防、控制、治理的现场决策提供技术支撑.

#### 参考文献 (References)

- [ 1 ] 全国土壤污染状况调查公报 [J]. 中国环保产业, 2014(5): 10-11.  
National Soil Pollution Survey Bulletin[J]. China Environmental Protection Industry, 2014(5): 10-11 (in Chinese).
- [ 2 ] ZHANG M H, JOUQUET P, DAI J, et al. Assessment of bioremediation potential of metal contaminated soils (Cu, Cd, Pb and Zn) by

- earthworms from their tolerance, accumulation and impact on metal activation and soil quality: A case study in South China[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 820: 152834.
- [ 3 ] HOU S N, ZHENG N, TANG L, et al. Pollution characteristics, sources, and health risk assessment of human exposure to Cu, Zn, Cd and Pb pollution in urban street dust across China between 2009 and 2018[J]. *Environment International*, 2019, 128: 430-437.
- [ 4 ] CHENG Y, LUO L, LV J T, et al. Copper speciation evolution in swine manure induced by pyrolysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2020, 54(14): 9008-9014.
- [ 5 ] ARAÚJO E, STRAWN D G, MORRA M, et al. Association between extracted copper and dissolved organic matter in dairy-manure amended soils[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 246: 1020-1026.
- [ 6 ] URIU-ADAMS J Y, KEEN C L. Copper, oxidative stress, and human health[J]. *Molecular Aspects of Medicine*, 2005, 26(4/5): 268-298.
- [ 7 ] LEE J S, CHON H T, KIM K W. Human risk assessment of As, Cd, Cu and Zn in the abandoned metal mine site[J]. *Environmental Geochemistry and Health*, 2005, 27(2): 185-191.
- [ 8 ] STRAIN S. Copper in the food chain and human health (foodcue) [J]. *Italian Journal of Food Science*. 1999, 11: 81.
- [ 9 ] BOST M, HOUDART S, OBERLI M, et al. Dietary copper and human health: Current evidence and unresolved issues[J]. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, 2016, 35: 107-115.
- [10] SHUMAN L M, HARGROVE W L. Effect of tillage on the distribution of manganese, copper, iron, and zinc in soil fractions[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1985, 49(5): 1117-1121.
- [11] SHAHID M, PINELLI E, DUMAT C. Review of Pb availability and toxicity to plants in relation with metal speciation;role of synthetic and natural organic ligands[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, 219/220: 1-12.
- [12] 李佳璐, 姜霞, 王书航, 等. 丹江口水库沉积物重金属形态分布特征及其迁移能力 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(4): 1207-1217. LI J L, JIANG X, WANG S H, et al. Heavy metal in sediment of Danjiangkou Reservoir: Chemical speciation and mobility[J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(4): 1207-1217 (in Chinese).
- [13] 刘洁, 孙可, 韩兰芳. 生物炭对土壤重金属形态及生物有效性影响的研究进展 [J]. *环境化学*, 2021, 40(6): 1643-1658. LIU J, SUN K, HAN L F. Effect of biochar on soil heavy metal speciation and bioavailability: A review[J]. *Environmental Chemistry*, 2021, 40(6): 1643-1658 (in Chinese).
- [14] 孙境蔚, 胡恭任, 于瑞莲, 等. 铁观音茶园土壤-茶树体系中重金属的生物有效性 [J]. *环境化学*, 2020, 39(10): 2765-2776. SUN J W, HU G R, YU R L, et al. Bioavailability of heavy metals in soil-tea plant system of Tieguanyin tea garden[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(10): 2765-2776 (in Chinese).
- [15] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. *Analytical Chemistry*, 1979, 51(7): 844-851.
- [16] SPOSITO G, LUND L J, CHANG A C. Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phase[J]. *Soil Science Society of America Journal*, 1982, 46(2): 260-264.
- [17] 房煦, 罗军, 高悦, 等. 梯度扩散薄膜技术 (DGT) 的理论及其在环境中的应用 II: 土壤与沉积物原位高分辨分析中的方法与应用 [J]. *农业环境科学学报*, 2017, 36(9): 1693-1702. FANG X, LUO J, GAO Y, et al. Theory and application of diffusive gradients in thin-films in the environment: High-resolution analysis and its applications in soils and sediments[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2017, 36(9): 1693-1702 (in Chinese).
- [18] GIMPEL J, ZHANG H, DAVISON W, et al. *in situ* trace metal speciation in lake surface waters using DGT, dialysis, and filtration[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(1): 138-146.
- [19] PHILIPPS R R, XU X Y, BRINGOLF R B, et al. Evaluation of the DGT technique for predicting uptake of metal mixtures by fathead minnow (*Pimephales promelas*) and yellow lampmussel (*Lampsilis cariosa*)[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 2019, 38(1): 61-70.
- [20] WANG Z, ER Q, ZHANG C C, et al. A new DGT technique based on nano-sized Mg<sub>2</sub>Al layered double hydroxides with DTPA for sampling of eight anionic and cationic metals[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(13): 37679-37690.
- [21] BAI X L, YE W N, ZHOU Y K, et al. Comparison between diffusive gradients in thin film technology (DGT) and traditional methods for prediction of plant available heavy metals in agricultural soil[J]. *Journal of Soils and Sediments*, 2023, 23(3): 1501-1510.
- [22] BURT R, WILSON M A, MAYS M D, et al. Major and trace elements of selected pedons in the USA[J]. *Journal of Environmental Quality*, 2003, 32(6): 2109-2121.
- [23] CHAKRABORTY S, WEINDORF D C, LI B, et al. Development of a hybrid proximal sensing method for rapid identification of petroleum contaminated soils[J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 514: 399-408.
- [24] de LIMA T M, WEINDORF D C, CURI N, et al. Elemental analysis of Cerrado agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometry: Inferences for soil fertility assessment[J]. *Geoderma*, 2019, 353: 264-272.
- [25] QU M K, LIU H B, GUANG X, et al. Improving correction quality for *in-situ* portable X-ray fluorescence (PXRF) using robust geographically weighted regression with categorical land-use types at a regional scale[J]. *Geoderma*, 2022, 409: 115615.
- [26] QU M K, CHEN J, LI W D, et al. Correction of *in situ* portable X-ray fluorescence (PXRF) data of soil heavy metal for enhancing

- spatial prediction[J]. *Environmental Pollution*, 2019, 254(Pt A): 112993.
- [27] WEINDORF D C, BAKR N, ZHU Y D. Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications[M]//*Advances in Agronomy*. Amsterdam: Elsevier, 2014, 128: 1-45.
- [28] SANTANA M L T, RIBEIRO B T, SILVA S H G, et al. Conditions affecting oxide quantification in unknown tropical soils via handheld X-ray fluorescence spectrometer[J]. *Soil Research*, 2018, 56(6): 648-655.
- [29] CHEN Z, WILLIAMS P N, ZHANG H. Rapid and nondestructive measurement of labile Mn, Cu, Zn, Pb and As in DGT by using field portable-XRF[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2013, 15(9): 1768-1774.
- [30] REN M Y, DING S M, SHI D, et al. A new DGT technique comprised in a hybrid sensor for the simultaneous measurement of ammonium, nitrate, phosphorus and dissolved oxygen[J]. *Science of the Total Environment*, 2020, 725: 138447.
- [31] 鲁如坤. 土壤农业化学分析方法 [M]. 北京: 中国农业科技出版社, 2000.
- LU R K. Analytical methods for soil and agro-chemistry[M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Press, 2000 (in Chinese).
- [32] DING S M, XU D, SUN Q, et al. Measurement of dissolved reactive phosphorus using the diffusive gradients in thin films technique with a high-capacity binding phase[J]. *Environmental Science & Technology*, 2010, 44(21): 8169-8174.
- [33] ZHANG H, DAVISON W. Performance characteristics of diffusion gradients in thin films for the *in situ* measurement of trace metals in aqueous solution[J]. *Analytical Chemistry*, 1995, 67(19): 3391-3400.
- [34] 孙彤, 纪艺凝, 李可, 等. 弱碱性玉米地土壤重金属赋存形态及生态风险评价 [J]. *环境化学*, 2020, 39(9): 2469-2478.
- SUN T, JI Y N, LI K, et al. The speciation distributions of heavy metals in weakly alkaline maize soils and its potential ecological risk[J]. *Environmental Chemistry*, 2020, 39(9): 2469-2478 (in Chinese).
- [35] MARGUÍ E, QUERALT I, de ALMEIDA E. X-ray fluorescence spectrometry for environmental analysis: Basic principles, instrumentation, applications and recent trends[J]. *Chemosphere*, 2022, 303: 135006.
- [36] MARGUÍ E, QUERALT I, GUERRA M, et al. Mercury determination at trace levels using membrane preconcentration and benchtop total reflection X-ray fluorescence analysis[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 149: 84-90.
- [37] U. S. EPA. XRF technologies for measuring trace elements in soil and sediment. NitonXLt 700 Series pXRF Analyzer, Innovative technology verification report EPA/540/R-06/004 (2006). US EPA. 2006.
- [38] 中华人民共和国农业部. 农田土壤环境质量监测技术规范: NY/T 395—2000[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- Ministry of Agriculture of the People's Republic of China. Procedural regulations regarding the environment quality monitoring of soil: NY/T 395—2000[S]. Beijing: Standards Press of China, 2000 (in Chinese).