

蒋奡松,吴龙华,周通,等.铁钙和有机质基体效应对能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤中镉含量的影响[J]. 岩矿测试,2025,44(3):447-459. DOI: 10.15898/j.ykcs.202412250277.

JIANG Aosong, WU Longhua, ZHOU Tong, et al. Effects of Iron-Calcium and Organic Matter Matrix on Cadmium Detection in Soil by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy[J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(3): 447–459. DOI: 10.15898/j.ykcs.202412250277.

铁钙和有机质基体效应对能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤中 镉含量的影响

蒋奡松^{1,2}, 吴龙华¹, 周通¹, 李柱¹, 王晶晶³, 黄玉娟^{1*}

(1. 中国科学院南京土壤研究所,土壤与农业可持续发展国家重点实验室,江苏南京 211135;

2. 中国科学院大学,北京 100049;

3. 苏州佳谱科技有限公司, 江苏 苏州 215004)

摘要:镉(Cd)是一种有毒有害重金属,能量色散X射线荧光光谱(EDXRF)技术被广泛应用于检测污染土壤中Cd含量。然而,土壤中的共存元素和有机质等基体组分可能通过X射线的吸收增强、谱线重叠或散射效应干扰Cd检测结果,当前土壤不同组分对检测结果的影响尚未得到充分研究,对仪器的检测精度和准确性构成挑战。本文以硅藻土为基质,分别添加不同浓度的铁(Fe)、钙(Ca)和腐植酸,评估这些成分对Cd荧光信号的干扰情况,并探讨仪器本身的重叠干扰扣除和校正方法在不同元素含量条件下对Cd荧光强度的影响。结果表明,土壤基质中Fe、Ca的大量存在(>5%)会通过元素间吸收效应导致Cd的EDXRF测定值被低估,而腐植酸的大量存在(>10%)则会抬高光谱图中的低能散射背景,增加了低浓度Cd的测定误差。基于正交试验设计,引入Fe、Ca及腐植酸作为校正因子,建立了一种多元线性回归的校正模型,通过该模型显著提高了EDXRF测定土壤样品Cd含量的精度,Cd含量测定值与标准值的平均相对误差在未校正情况下的20.67%降至校正后的7.64%。本研究通过合理的校正措施能够显著提升EDXRF技术在不同类型土壤中的应用潜力,为环境监测提供了一种高效、便捷、准确的检测手段。

关键词: 镉; 能量色散 X 射线荧光光谱法; 共存元素; 有机质; 基体效应; 校正模型

要点:

(1) 通过硅藻土中外源添加铁、钙及腐植酸,对真实土壤组分进行模拟,探究复杂基质土壤中的基体效应。

(2) 土壤中大量存在的铁和钙会通过元素间吸收增强效应导致 Cd 测定结果被低估,腐植酸则会增大低浓度 Cd 检测的误差。

(3) 通过针对铁、钙及腐植酸建立 Cd 的土壤组分校正模型,可以有效地减少干扰因素的影响。

中图分类号: X52 文献标识码: A

土壤重金属污染是当今环境科学研究面临的重 大挑战,尤其是在工业化和城市化迅速发展的背景 下,重金属如镉 (Cd)的污染问题愈发严重。由于 Cd具有高毒性、生物易累积等特性,使得 Cd 的检测 与监测对其风险评估显得尤为重要。电感耦合等离子体质谱法 (ICP-MS) 和原子吸收光谱法 (AAS)^[1]等土壤重金属实验室检测方法,具备较高的准确度, 但往往需要复杂的样品前处理过程,且耗时较长。

收稿日期: 2024-12-25; 修回日期: 2025-03-19; 接受日期: 2025-04-17; 网络出版日期: 2025-05-05 基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFC3700805)

第一作者: 蒋奡松, 硕士研究生, 主要专业方向为便携式 XRF 应用与校正。E-mail: 18019592389@163.com。

通信作者:黄玉娟,硕士,助理研究员,从事环境污染物分析工作。E-mail: yjhuang@issas.ac.cn。

因此,迫切需要建立一种高效、快速、精度高且无损的检测技术,以满足土壤 Cd 污染风险评估与治理修复的工作需求。

能量色散 X 射线荧光光谱法 (EDXRF) 作为一 种样品检测分析技术,展现出多项显著优势。首先, XRF 能够实现对固体样品进行直接分析,无需复杂 的前处理程序,显著提高了分析效率。其次, XRF 可 以同时测定多种元素,已在环境监测和矿产资源开 发等领域具有广泛的应用前景^[2]。然而,待测样品 组分的复杂性会产生严重的基体效应^[3-4],具体表 现为样品中的主量元素通过吸收、增强或光谱峰重 叠等效应对目标元素的 X 射线荧光强度产生干 扰^[5],导致 EDXRF 在测定目标重金属元素时,可能 由于自身算法的限制制约了准确度和精密度。Fe 和 Ca 作为土壤中普遍存在的元素, 其大量存在可能 会对其他元素的荧光信号产生干扰,进而影响定量 分析的准确性^[6-7],如 Fe 对 Cr、V 的增强效应^[8] 以及对 Co 的谱线吸收干扰^[9],且已有研究表明, Fe、 Ca 对白云鄂博矿中 Ce 元素会产生较大的基体效 应^[10]。因传统的线性回归校正方法易受异常值干 扰,难以有效地消除主量元素的影响,针对这一问题, 近年来已有研究提出通过引入主量元素 (如 Fe、Ca、 Cu等)作为校正指标^[11-12],结合多元线性回归或偏 最小二乘法优化模型可以很好地优化检测结果。同 时,腐植酸等有机物质的存在也会通过改变土壤的 理化特性,进而影响 Cd 在土壤中的行为及其在 EDXRF 测定中的响应^[13]。因此,除了考虑土壤中 主要组分的单因素影响外,土壤中不同组分的交互 作用对 XRF 测定重金属造成的影响也需要开展深 入的研究。

本文采用正交试验设计,通过在硅藻土中添加 不同浓度的 Fe、Ca 及腐殖质来模拟土壤,分别开展 单因素添加 Fe、Ca、腐植酸试验和多因素添加试验, 系统地探讨土壤不同组分变化对 EDXRF 检测 Cd 结果的影响,并建立了适用于 EDXRF 检测土壤 Cd 的校正模型,以提高土壤 Cd 的检测准确性,拟为污 染场地风险评估中的土壤 Cd 快速、高精度检测提供 技术支撑,提高 EDXRF 在重金属污染土壤风险管控 和治理修复中的应用潜力。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

可便携台式能量色散 X 射线荧光光谱仪 (EDXRF, E-max型, 苏州佳谱科技有限公司), 用于硅 藻土样品测试工作。该仪器配有 LiF 双曲面聚焦晶体、Mo 靶材的侧窗 X 射线管,最高激发电压为50kV,最大工作电流为 1mA, Fast SDD 硅漂移探测器 (分辨率 125eV)。通过高斯函数和洛伦兹函数拟合元素特征谱图,结合最小二乘法优化全谱信号与数学模型信号的一致性来实现全谱拟合,并基于元素的光谱信号解析,结合基本参数法利用探测器参数和入射光参数等修正因子,实现优化元素间的干扰校正。

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS, NexION 2000 型, 美国 PerkinElmer 公司), 用于土壤样品元素 含量的检测。

1.2 实验样品和主要试剂

土 壤 标 准 物 质: GBW07401、GBW07404、 GBW07405、GBW07408a、GBW07311、GBW07312, 均由中国地质科学院地球物理地球化学勘探研究所 研制。

土壤样品:砖红壤,采自广东省湛江市徐闻县; 紫色土,采自贵州省贵阳市乌当区;灰钙土,采自甘 肃省白银市白银区;暗棕壤,采自吉林省延吉市依兰 县;棕壤,采自辽宁省沈阳市沈河区。所有土壤样品 均磨细,过100目筛,备用。

主要试剂:硝酸镉、硅酸钙、氧化铁、重铬酸钾、 硫酸亚铁为分析纯,均购自上海阿拉丁生化科技股 份有限公司;硅藻土基体为化学纯,腐植酸中的黄腐 酸占比≥90%,均购自上海麦克林生化科技股份有限 公司;硝酸、硫酸、高氯酸、过氧化氢均为优级纯。

1.3 不同组分模拟土壤样品的制备

1.3.1 单因素试验组

为探究土壤中 Fe、Ca及有机质含量变化对 EDXRF 测定 Cd 的影响,参考了《中国土壤环境元素 背景值》,在100目的硅藻土中分别单独添加不同质 量的氧化铁、硅酸钙或腐植酸,研磨混匀后再次过筛, 制备了 6 组不同浓度梯度的含 Fe、Ca或腐植酸的硅 藻土样品。其中 Fe浓度梯度为 3%、5%、7%、9%、 11% 和 13%, Ca浓度梯度为 1%、3%、5%、7%、9% 和 11%,腐植酸浓度梯度为 1%、2.5%、5%、10%、 15% 和 20%。上述 Fe、Ca和腐植酸浓度范围囊括 了实际土壤样品中 Fe、Ca及有机质的浓度。然后, 在每组硅藻土样品中选取 20g 样品,根据《土壤环境 质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018) 中 Cd 的风险筛选值及管制值,均匀地 添加不同体积的硝酸镉溶液,制备 Cd 浓度分别为 0.3、0.6、1.5、3.0 和 6.0mg/kg 的硅藻土样品。具体 添加方法如下:使用分析纯硝酸镉直接配制 100mg/L的Cd溶液,通过微量移液器准确量取所需 体积的硝酸镉溶液,逐滴、均匀地加入硅藻土样品中。 添加后,充分搅拌样品并风干,最后研磨至过100目 筛,确保样品均匀性。

1.3.2 正交试验组

为进一步探究 Fe、Ca 和腐植酸三种物质对 Cd 测定的影响,本实验结合单因素试验中添加的各物 质浓度,按照正交试验方法设置四因素五水平试验, 对实验参数进行组合,并控制整个正交试验表格中 每个因素出现了同等的次数,样品编号为 ZJ1~ZJ25, 制备方法同单因素试验组。实验结果见表 1,获得的 样品可模拟实际土壤中 Fe、Ca 和腐植酸含量。

表1 正交设计 Fe、Ca 及腐植酸添加试验

Table 1 Orthogonal design of Fe, Ca and humic acid addition tests.

择日始旦	Fe 添加量	Ca 添加量	腐植酸添加量	Cd 添加量	
件吅细写	(%)	(%) (%)		(mg/kg)	
ZJ-1	3	3	1	0.3	
ZJ-2	3	5	2.5	0.6	
ZJ-3	3	7	5	1.5	
ZJ-4	3	9	10	3	
ZJ-5	3	11	20	6	
ZJ-6	5	3	2.5	1.5	
ZJ-7	5	5	5	3	
ZJ-8	5	7	10	6	
ZJ-9	5	11	1	0.6	
ZJ-10	5	9	20	0.3	
ZJ-11	7	3	5	6	
ZJ-12	7	5	10	0.3	
ZJ-13	7	7	20	0.6	
ZJ-14	7	9	1	1.5	
ZJ-15	7	11	2.5	3	
ZJ-16	10	3	10	0.6	
ZJ-17	10	5	20	1.5	
ZJ-18	10	7	1	3	
ZJ-19	10	9	2.5	6	
ZJ-20	10	11	5	0.3	
ZJ-21	13	3	20	3	
ZJ-22	13	5	1	6	
ZJ-23	13	7	2.5	0.3	
ZJ-24	13	9	5	0.6	
ZJ-25	13	11	10	1.5	

将上述两组样品置于培养杯中,添加去离子水 至质量含水量的 70%,在恒温恒湿培养箱中培养 60d, 每隔三日添加去离子水至质量含水量的 70%。待 60d 培养结束后,置于通风干燥处晾干,研磨过 100 目筛,备用。

1.3.3 均匀性验证

对 1.3.2 节所得的每组样品通过重复制备三次 待测样品,并结合 XRF 的多次测定结果对外源添加 样品的均匀性进行初步验证,所得部分结果见表 2。 三次制备样品检测结果的相对标准偏差 (RSD) 均小 于 10%,表明样品均匀性良好。

表 2 Fe 添加组样品均匀性验证结果

Table 2 Verification of the uniformity in the Fe addition group.

Fe 含量			RSD(%)		
(%)	Cd 浓度				
	0.3mg/kg	0.6mg/kg	1.5mg/kg	3.0mg/kg	6.0mg/kg
3	5.24	8.13	6.82	3.75	6.70
5	8.95	2.23	2.45	3.44	1.77
7	1.37	3.34	1.48	1.74	2.50
9	4.15	7.39	6.05	0.68	1.69
11	2.79	0.66	2.64	1.27	0.39
13	8.12	4.03	0.63	1.34	2.36

注: Ca、腐植酸添加组及正交添加组检测结果的 RSD 均小于 10%。

1.4 土壤 Cd 和有机质含量分析方法

1.4.1 EDXRF 测定土壤 Cd 含量

使用颈圈套取 X 射线专用聚丙烯膜将样品杯底 部密封,取 1g 样品装入样品杯中,使用杯柱插入样 品杯将样品压实,使样品测试面光滑平整。将样品 杯放置入 EDXRF 仪器,设置分析时间为 300s 进行 土样 Cd 测定,每个样品测定三次取均值。

1.4.2 酸消解 ICP-MS 测定土壤 Cd 含量

采用改进的 US EPA 3052 方法进行土壤酸消解。 具体操作如下:称取过 100 目筛的土壤样品约 0.1g 于 7mL 聚四氟乙烯 (PFA) 材质溶样杯中,加入 2mL 浓硝酸和 1mL 高氯酸,在 120℃ 消解 2h,然后升温 至 200℃ 消解 4h,开盖、蒸发硝酸后加入 1mL 氢氟 酸继续消解 1h,待溶液清亮时 200℃ 蒸干,最后用 1%(*m/V*)稀硝酸定容至 10mL,经 0.45µm 过滤后使 用 ICP-MS 测定消解液中 Cd 含量。

1.4.3 重铬酸钾氧化-外加热法测定土壤有机质含量

采用重铬酸钾氧化-外加热法 (NY/T 1121.6— 2006) 测定土壤有机质含量。具体操作如下:称取过 100 目筛的土壤样品 0.1g, 加入 5mL 0.80mol/L 重铬 酸钾溶液和 5mL 浓硫酸, 180℃ 油浴加热 5min, 冷 却后稀释滴定, 以邻菲啰啉为指示剂, 用 0.2mol/L 硫 酸亚铁溶液滴定至终点, 直至溶液颜色由橙黄变为

— 449 —

蓝绿,最后变为砖红色即为滴定终点。根据所用硫酸亚铁溶液的体积,计算土壤样品中有机质含量。

1.5 仪器检出限

采用谱峰背景法^[14]对 XRF 检出限进行确定, 同时参考《HJ 168—2020》中对于检出限的相关规定, 使用重复测定法测试方法检出限并对比,以验证仪 器理论性能与实际分析条件的一致性。

谱峰背景法测试的仪器检出限 (MDL_{PB}), 根据 目标元素谱峰背景计数标准偏差计算, 计算公式为:

$$\text{MDL}_{\text{P/B}} = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{R_{\text{b}}}{T_{\text{b}}}}$$

式中: *S* 为单位含量的计数率; *R*_b 为背景计数率; *T*_b 为背景的测量活时间(s)。

重复测定法的仪器检出限 (MDL_{RM}) 计算公 式为:

 $MDL_{RM} = t_{(n-1, 0.99)} \times s$

式中: n 为样品的平行测试次数; s 为 n 次测试结果的标准偏差; t 为自由度 n-1 时, 置信度为 99% 时 t 分 布值 (单侧)。

1.6 数据整理与统计分析

采用 Excel 2019 计算相对误差和相对标准偏差, Origin 2021 对实验所得数据进行拟合建立回归方程 并作图, Python 对正交试验组结果进行多元线性回 归方程建模并作图。

2 实验结果与讨论

2.1 仪器检出限

— 450 —

使用谱峰背景法测定仪器检出限,对空白样品 (纯硅藻土基体)进行 10次重复测定,采集 Cd-Kα₁ 特征峰 (23.17keV)及其邻近背景区 (22.8~23.0keV) 的净计数。根据公式计算检出限,以 5 倍检出限计 算定量限。

使用重复测定法测定仪器检出限,对空白样品进行平行测定 21 次,计算标准偏差,根据公式计算检出限 [*t*_{(20,099}=2.528],以 5 倍检出限计算定量限。

通过计算,使用谱峰背景法和重复测定法测定的 Cd 元素检出限分别为 0.05mg/kg 和 0.07mg/kg, 定量限分别为 0.25mg/kg 和 0.35mg/kg, 满足本实验中对于各 Cd 添加组硅藻土样品的测定。

2.2 土壤 Fe 含量对 EDXRF 测定 Cd 的影响

2.2.1 Fe 添加对 Cd-EDXRF 测定结果的影响分析

Fe 作为土壤中常见的主要金属氧化物组分,其 对 X 射线的强吸收和潜在的谱线干扰^[15]可能影响 Cd 的检测准确性。因此,本研究选择 Fe 作为代表性 干扰元素之一,系统地评估 Fe 对 EDXRF 测定土壤 Cd 的基体效应,对添加氧化铁的硅藻土样品进行 EDXRF 分析,测量 Cd 的荧光强度,通过对样品的荧 光强度值进行线性拟合,得到相应的线性方程 (图 1)。从图 1 可以看出,对于相同 Cd 浓度的硅藻 土样品,外源添加 Fe 会显著降低 Cd 的荧光强度,进 而导致 EDXRF 测定值低于土壤样品中的 Cd 实际 浓度。

图 2 则是 EDXRF 测定样品中 Cd 的相对误差 与 Fe 浓度的相关性分析。随着 Fe 浓度的增加, Cd 浓度为 0.3~6mg/kg 的样品在 EDXRF 检测中的 相对误差均呈升高的趋势。例如,在 Cd 浓度为 0.3mg/kg 的样品组中,随着 Fe 含量的增大,相对误 差从 1.14% 增加至 55.1%。而随着样品 Cd 浓度的 增加,图 3 中各组的斜率表现出逐渐变小的趋势,表



图1 不同浓度铁处理下 Cd 的荧光强度与土壤 Cd 浓度之间 的关系

Fig. 1 Relationship between the fluorescence intensity of Cd and soil Cd concentration under different concentrations of iron.



图2 EDXRF 测定 Cd 相对误差与 Fe 浓度变化的关系

Fig. 2 The relationship between the relative error of Cd and the change of Fe concentration by EDXRF.

明样品 Fe浓度变化对 Cd 测定相对误差的影响逐渐 减弱。例如,在样品中 Fe浓度为 13% 时,相对误差 从 Cd浓度为 0.3mg/kg 时的 55.1%,降至 Cd浓度为 6mg/kg 时的 1.57%。

2.2.2 Fe 基体效应对 Cd 测定的干扰机制分析

将 EDXRF 分别测定 3% Fe 添加样品与 13% Fe 添加样品所得的光谱图 (图 3)进行对比,图 3a 中 高 Fe 添加样品中 Fe 的 Kα₁-6.40keV 和 Kβ₁-7.05keV 谱线明显高于低 Fe 添加样品。同时,由于样品中 Fe 含量增大,Fe 的高原子序数 (Z=26)显著增强了样 品对 X 射线的吸收效应,在密度增大的同时也减小 了散射 X 射线在样品中的穿透深度和散射路径^[16], 从而减少了康普顿散射和高能散射的发生概率。 因此,高 Fe 添加样品不仅降低了散射背景,还使得 谱图中的康普顿峰和高能散射峰强度显著低于低铁 添加组。而在 Cd 的 Kα₁-23.17keV 处, 通过采用高 斯函数与洛伦兹函数的叠加函数拟合实际元素的 X 射线荧光信号峰, 得到图 3 中 b 和 c, 对比发现两 种添加的样品中在 23.1keV 处均存在 Fe 的伪峰存在。 高计数率下, 硅漂移探测器可能产生脉冲堆积效 应^[17], 导致 Fe 的三次或四次脉冲堆积峰出现在 23keV 附近, 仪器解谱算法可能错误地将高阶衍射峰 识别为 Fe 的伪峰。该伪峰具体表现为: 随着 Fe 含 量升高时, 伪峰信号也会增强, 从而对 Cd 的谱峰造 成可能性的干扰, 特别是在样品中 Cd 浓度较低时, 其干扰更为显著。

上述实验结果表明,样品中 Fe 的外源添加会通 过基体效应吸收部分 Cd 的 X 射线荧光,导致样品 Cd 含量测定值被低估,且其干扰效应随着 Fe 浓度的 增加而线性增强。这可能由两部分原因所造成的:



图3 高铁 (13%) 与低铁 (3%) 样品光谱图对比

Fig. 3 Comparison of spectra between high-Fe and low-Fe samples: (a) Initial spectra; (b) Fitting spectrum of 3% Fe group; (c) Fitting spectrum of 13% Fe group.

– 451 —

一是高浓度 Fe 的荧光信号会与 Cd 的荧光信号产生 干扰 (图 2 中 b, c),高浓度 Fe 会在 Cd 的 Kα₁ 谱峰能 量处产生伪峰发生干扰,进而导致仪器软件解谱的 重叠和干扰扣除方法^[18]使 Cd 的净峰面积在高 Fe 浓度时被更多的扣除;二是由于基体效应, Fe 在较高 浓度下会吸收一部分 Cd 的特征 X 射线^[19],从而掩 盖或扭曲 Cd 的实际浓度,这与已有研究中 Fe 的添 加会吸收 As 荧光强度,当 Fe 元素 质量 分数从 0.63% 增加到 14.11% 后, As 元素 的荧光强度从 812.5cps 下降到 433.5cps 的实验结果^[20]相同。但 在土壤 Fe 浓度不变的条件下,土壤 Cd 浓度的增加 会减弱 Fe 对 EDXRF 测定结果的影响,因为其自身 Cd-Kα 信号强度显著增强,使得仪器检测系统能更 有效地区分 Cd 信号与干扰信号^[21],提高了信噪比, 从而减少干扰元素的影响。

2.3 土壤 Ca 含量对 EDXRF 测定 Cd 的影响

2.3.1 Ca 添加对 Cd-EDXRF 测定结果的影响分析

Ca(Z=20)同样作为土壤中常见的中等原子序数 元素,大量存在于钙层土、石灰土等土壤类型中,Ca 的K吸收限(4.04keV)低于Cd的Kα线(23.1keV), 因此不会直接影响干扰Cd的谱线,但Ca的存在会 增加样品对入射X射线及X射线荧光的整体吸 收^[22],降低激发效率。

本文对添加硅酸钙的硅藻土样品进行 EDXRF 分析,测得各个 Cd 添加组样品的荧光强度,通过对 样品的荧光强度值进行线性拟合,分别得到相应的 线性方程 (图 4)。可以看出,随着外源添加的 Ca 含 量增大,相应的 Cd 荧光强度会一定程度地降低,进 而导致 EDXRF 对 Cd 含量的低估。图 5 是 EDXRF 测定土壤 Cd 的相对误差与 Ca 浓度的相关性分析, 可以看出,随着 Ca 浓度的增加,Cd 浓度为 0.3~ 6mg/kg 的土壤样品在 EDXRF 检测中的相对误差均 呈上升趋势。如在 Cd 浓度为 0.3mg/kg 的样品组中, 随着 Ca 含量的增大,相对误差从 1.82% 增加至 14.89%。而随着土壤 Cd 浓度的增加,不同组别的斜 率呈减小趋势,这说明土壤 Ca 浓度变化对 Cd 测定 的相对误差影响在逐渐减弱,前人研究也发现,随着 目标元素浓度的升高,样品中基体效应对其影响也 逐渐降低^[23]。例如,当土壤样品中 Ca 含量为 11% 时,相对误差从 Cd 浓度为 0.3mg/kg 时的 14.89%,降至 Cd 浓度为 6mg/kg 时的 2.64%。 2.3.2 Ca 基体效应对 Cd 测定的干扰机制分析

将 EDXRF 分别测定 1% Ca 添加样品与 11% Ca 添加样品所得的光谱图 (图 6)进行对比,图 6a 中, 由于高浓度 Ca 的添加,11% Ca 添加样品 Ca 的 Kα₁-3.69keV 谱线明显高于低 Ca 添加样品。与 Fe 不同,样品中 Ca 含量的增多会降低平均原子序数, 导致更高的康普顿散射概率、更少的散射光子吸收 以及更低的荧光产额^[24]。这些因素共同作用,使得 康普顿散射背景显著增强,因此谱图中散射峰的强度 明显高于低钙添加组。通过采用高斯函数与洛伦兹 函数的叠加函数拟合实际元素的 X 射线荧光信号峰, 得到 Cd 的 Kα₁-23.17keV 处的信号峰 (图 6 中 b 和 c), 对比发现当样品中 Ca 含量较高时,会出现 Ca 的伪 影信号,抬高了光谱的背景,但只要对光谱的背景进 行正确地扣除^[25],就可消除此种影响。进一步观





Fig. 4 Relationship between Cd fluorescence intensity and Ca concentration under different Cd concentrations.



图5 EDXRF 测定土壤 Cd 含量相对误差与 Ca 浓度变化的 关系

Fig. 5 Relationship between relative error of Cd content measured by EDXRF and Ca concentrations.

察发现, 通过拟合得到的 11% Ca 添加的样品中 Cd 的信号峰要略微低于 1% Ca 添加的信号峰, 这主要 是由于样品中的元素间吸收增强效应, 大量的 Ca 元 素吸收了一定 Cd 的荧光信号, 从而导致 Cd 测定值 被低估。

综上所述, 土壤中 Ca 的外源添加也会减弱 Cd 的荧光强度, 导致土壤 Cd 浓度测定值的低估, 且其 干扰效应随着 Ca 浓度的增加而线性增强。不同于 Fe 对 Cd 的干扰机理, 这主要是由于样品间的吸收增 强效应导致了较高含量的 Ca 会吸收 Cd 的特征 X 射线, 从而减少 Cd 的荧光信号。

- 2.4 土壤腐植酸含量对 EDXRF 测定 Cd 的影响
- 2.4.1 腐植酸添加对 Cd-EDXRF 测定结果的影响分析 有机质作为轻元素基质,主要通过散射效应和





Fig. 6 Comparison of EDXRF spectra between high-Ca and low-Ca samples: (a) Initial spectra; (b) Fitting spectrum of 1% Ca group;(c) Fitting spectrum of 11% Ca group.

低能吸收影响 Cd 的检测^[26],为探究有机质对 EDXRF 测定影响, 选取腐植酸作为有机质替代物。 对腐植酸添加组土壤样品进行测定,获得样品中 Cd 的测定值,并将该测定值与样品的 Cd 添加值进行线 性拟合 (图 7),得到各线性方程的拟合斜率。可以看 出,不同腐植酸添加组的土壤样品 Cd 测定值与添加 值之间线性关系显著 (R²>0.99), 且各线性方程的拟 合斜率也近似于理论曲线 (a;=1)。通过 Pearson 相关 性分析发现,除 Cd 为 0.3mg/kg 的添加处理组中 Cd 测定值与腐植酸含量之间相关系数为 0.849, 表现为 显著相关 (p<0.05), 其余 Cd 浓度处理组下与腐植酸 含量并不存在显著相关性,这表明在测定样品中 Cd时,腐植酸含量的大小对其干扰较小。分别有学 者通过氧化去除^[27]和实际测量^[28]土壤中的有机 质,并结合 EDXRF 的检测结果进行分析,认为有机 质对 EDXRF 测定值的影响较小,并且该影响可以通 过方程常数进行校准,这一结论与本文硅藻土的实 验结果相似。

如图 8 所示,当样品中 Cd浓度在 0.3mg/kg 左 右时,腐植酸添加对 EDXRF 测定样品 Cd 含量的相 对误差和相对标准偏差影响较大,且随着腐植酸含 量的增加,EDXRF 的测定值相对误差呈增大的趋势。 而当样品 Cd浓度介于 0.6~6mg/kg 时,不同含量的 腐植酸添加则表现为,对 EDXRF 测定样品 Cd 时的 相对误差和相对标准偏差影响较小。

2.4.2 腐植酸对 Cd 测定的干扰机制分析

根据 EDXRF 分别测定 1% 腐植酸添加样品与 20% 腐植酸添加样品所得的光谱图 (图 9) 对比来看, 在图 9a 中 20% 腐植酸添加组中康普顿峰明显高于 1% 腐植酸添加组,图 9 中 b 和 c 的对比中也可以看



图7 不同腐植酸添加下 Cd 的 EDXRF 测定值与 Cd 含量 之间的关系

Fig. 7 Relationship between measured value by EDXRF and Cd content at different humic acid additions.

到在 Cd 的 Kα₁-23.17keV 处, 20% 腐植酸添加组的 背景峰显著高于 1% 腐植酸添加组,这可能是由于腐 植酸等有机物质在元素组成上属于土壤中的轻元素 组分,其主要成分为 C、H、O、N^[29]。因此,在进行 XRF 检测时,这些添加的有机质会引发不同类型的 散射,在光谱背景以及瑞利峰和康普顿峰的强度中 表现出来^[30]。当样品中 Cd 浓度较低时,仪器检测 到的 Cd 信号峰会受到更大程度的噪声干扰,导致在 低浓度下 Cd 的测定值受腐植酸影响更为显著。

3 正交试验校准模型的建立与验证

3.1 基于正交试验的 Cd 测定校正模型构建

土壤基质的复杂性会对 EDXRF 仪器的测定产 生影响, 而当前 XRF 厂商仪器内置的土壤校准模式 是简单地基于 SiO₂ 和硅铝四面体开发, 因此本研究 默认硅、铝对 EDXRF 测定的影响已被内置的校准



图8 土壤腐植酸含量变化对 EDXRF 测定 Cd 含量相对误差 (a) 及相对标准偏差 (b) 的影响

Fig. 8 Effect of soil humic acid content on the relative error (a) and relative standard deviation (b) of Cd content measured by EDXRF.

— 454 —

模式减弱甚至消除,而其他元素造成的干扰则并未 得到有效校正。本研究通过在硅藻土中按正交试验 方法,添加硅酸钙、氧化铁及腐植酸,模拟不同土壤 基质条件得到土壤中 Cd 测定值与真实添加值(表 3),



图9 高腐植酸 (20%) 与低腐植酸 (1%) 样品光谱图对比

Fig. 9 Comparison of spectra between high and low humic acid samples: (a) Initial spectra; (b) Fitting spectrum of 1% humic acid group; (c) Fitting spectrum of 20% humic acid group.

表 3 正交试验组样品中镉的添加值和 EDXRF 测定值

Table 3	Cadmium addition and	measured values by	EDXRF in the	orthogonal test group.
---------	----------------------	--------------------	--------------	------------------------

样品编号	Cd 添加值	Cd 测定值	相对误差	出口护旦	Cd 添加值	Cd 测定值	相对误差
	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)	件叩姍丂	(mg/kg)	(mg/kg)	(%)
ZJ-1	0.30	0.25	17.3	ZJ-14	1.50	1.40	6.7
ZJ-2	0.60	0.55	8.4	ZJ-15	3.00	2.86	4.8
ZJ-3	1.50	1.44	4.0	ZJ-16	0.60	0.45	24.7
ZJ-4	3.00	2.93	2.3	ZJ-17	1.50	1.33	11.1
ZJ-5	6.00	5.92	1.3	ZJ-18	3.00	2.89	3.8
ZJ-6	1.50	1.50	0.3	ZJ-19	6.00	5.87	2.2
ZJ-7	3.00	3.08	2.8	ZJ-20	0.30	0.22	28.1
ZJ-8	6.00	5.83	2.8	ZJ-21	3.00	2.80	6.6
ZJ-9	0.60	0.54	9.8	ZJ-22	6.00	5.94	1.0
ZJ-10	0.30	0.20	32.1	ZJ-23	0.30	0.15	50.5
ZJ-11	6.00	5.87	2.2	ZJ-24	0.60	0.44	26.8
ZJ-12	0.30	0.24	21.7	ZJ-25	1.50	1.25	23.4
ZJ-13	0.60	0.44	26.2				

获取 Cd 测定值与真实添加值的对应关系。通过引入 Fe、Ca 及有机质的含量作为自变量,量化这些成分对 Cd 测定值的干扰效应,利用最小二乘法拟合多元线性回归方程,优化回归系数,使校正后的 Cd 值与真实添加值之间的误差最小化。得到关于 Cd 的线性回归校正模型如下式,模型均方差为 0.02,根均方差为 0.04, *R*² 为 0.998。

$$y = -0.0618 + 1.3176 \times Fe + 0.8492 \times Ca + 0.4406 \times$$

HA + 1.0010 × Cd

式中: *y* 为预测校正值, Ca、Fe、HA 为样品中 Ca、Fe 及腐植酸含量, 均以%计; Cd 为 EDXRF 测定值, 以 mg/kg 计。

3.2 基于实际样品的校正模型验证与分析

为验证校正模型的实用性与准确性,本研究另 外选取了 Fe、Ca、有机质差异较大的不同类型土壤 样品5个与标准土壤样品5个,分别使用酸消解结 合 ICP-MS 法和 EDXRF 法对不同类型土壤样品中 Cd浓度进行测定,并对标准土壤样品进行 EDXRF 测定。根据 2.3 中建立的校准模型,结合标准土壤样 品的标准值及测得土壤 Fe、Ca、有机质含量对 EDXRF测定值进行校正,得到模型校正值(表 4)。 由表 4 可以看出, EDXRF 对于土壤样品 Cd 的直接 检测相对误差(RE)为2.33%~87.5%(砖红壤样品低 于检出限 0.07mg/kg, 以检出限的 1/3 计), 而采用模 型校正后的 Cd 相对误差为 1.34%~ 30.6%, 平均相 对误差则从 20.67% 降低至 7.64%。采用模型校准后, 尤其是在某些成分含量相对极端的土壤如砖红壤, 土壤 Fe 元素对检测造成的影响可以被很好的校正。 与传统检测模式相比,已有研究表明改进的土壤检

表 4 样品信息及 Cd 含量校正前后的准确度对比

测模式显著提高了 XRF 仪器对碳酸盐岩发育土壤 的检测准确度和精密度^[31]。因此,针对特定类型 土壤构建相应的检测校准模型是可行且必要的,为 EDXRF 在不同土壤基体上应用提供方向。

4 结论

以往研究主要关注单一基体元素的影响,缺乏 对复合基质交互作用的系统解析,复杂基质中基体 效应导致的测定偏差仍是技术难点,本文通过在硅 藻土中外源定量添加 Fe、Ca 及腐植酸,模拟不同基 质中对 EDXRF 测定 Cd 的影响。研究结果表明,外 源添加的 Fe 和 Ca 对 EDXRF 测定土壤 Cd 的荧光 强度及其测定结果产生了较为显著影响。Fe 和 Ca 通过元素间吸收效应 Fe 和 Ca 均会导致 Cd 的荧光 强度减弱,从而造成仪器 Cd 含量被低估,且 Fe 和 Ca 干扰程度随其含量增加而加剧。同时,腐植酸的 增加也会导致测定误差的增加,尤其是在低 Cd 浓度 的土壤样品中这一效应更为明显。基于正交试验设 计的多元线性回归校正模型,则可以有效地将 Cd 检 测的平均相对误差从 20.67% 降至 7.64%,显著提升 了 EDXRF 应用于检测复杂基质的准确性。

本研究结果为 EDXRF 技术在复杂基质中测定 重金属提供了理论支持和实践参考。然而,实验中 Cd浓度的线性范围不足,多因素的复合影响及交互 机制并未过多地探讨,仍是当前研究的局限性。今 后可进一步扩展土壤基质的类型范围,加大 Cd浓度 的线性范围,并结合机器学习方法提升模型的普适 性和预测能力,为土壤重金属污染监测与治理提供 更可靠的技术支持。

Table 4 Sample information and comparison of accuracy before and after Cd content calibration	ion.
---	------

土壤标准物质	Cd 含量 Fe 含量		Ca 含量	SOM	直接测试结果		模型校正结果	
和实际样品	(mg/kg)	(%)	(%)	(%)	Cd 含量	相对误差	Cd 含量	相对误差
					(mg/kg)	(%)	(mg/kg)	(%)
GBW07401	4.3±0.4	4.62	1.23	3.17	4.40	2.33	4.43	2.97
GBW07404	0.35±0.06	7.52	0.19	1.09	0.28	20.0	0.32	7.43
GBW07405	0.45±0.06	8.86	0.07	0.56	0.35	22.2	0.41	9.26
GBW07311	2.3±0.2	3.39	0.47	/	2.42	5.22	2.41	4.75
GBW07312	4.0±0.3	4.34	1.16	/	4.14	3.50	4.15	3.73
砖红壤	0.16	13.5	0.09	2.35	0.02	87.5	0.15	6.25
紫色土	3.07	10.9	1.78	3.42	2.91	8.30	3.02	1.34
灰钙土	0.84	3.17	7.29	1.43	0.72	14.2	0.77	8.51
暗棕壤	0.35	4.13	0.97	13.4	0.26	25.7	0.32	7.94
棕壤	0.25	3.13	0.72	2.22	0.18	28.0	0.17	30.6

注:采用酸消解结合 ICP-MS 法测定非国标样品中 Cd、Fe、Ca 全量,采用重铬酸钾外加热氧化滴定法测定非国标样品中有机质含量。

Effects of Iron-Calcium and Organic Matter Matrix on Cadmium Detection in Soil by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy

JIANG Aosong^{1,2}, WU Longhua¹, ZHOU Tong¹, LI Zhu¹, WANG Jingjing³, HUANG Yujuan^{1*}

- State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing 211135, China;
- 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;
- 3. Suzhou JPscientific Technology Co., Ltd., Suzhou 215004, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Real soil components were simulated by the exogenous addition of iron, calcium and humic acid in diatomite, and the matrix effect in complex substrate soil was explored.
- (2) The abundance of iron and calcium in the soil leads to the underestimation of Cd determination results through the effect of inter-element absorption, and humic acid increases the error of low concentration Cd detection.
- (3) Establishing a soil component correction model for Cd, specifically targeting Fe, Ca, and humic acid, can effectively reduce the influence of interfering factors.

ABSTRACT: Cadmium (Cd) is a toxic and harmful heavy metal, and energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy (EDXRF) technology is widely used to detect Cd content in contaminated soil. However, matrix components such as coexisting elements and organic matter in soil may interfere with Cd detection results through X-ray absorption enhancement, spectral line overlap or scattering effect, and the influence of different soil components on the detection results has not been fully studied, which poses a challenge to the detection precision and accuracy of the instrument. Different concentrations of iron (Fe), calcium (Ca) and humic acid were added to diatomite as the matrix to evaluate the interference of these components on the Cd fluorescence signal, and the effects of overlapping interference deduction and correction methods on the Cd fluorescence intensity under different element content conditions were discussed. The results showed that the presence of Fe and Ca in the soil matrix (>5%) could lead to the underestimation of the EDXRF measurement of Cd through the inter-element absorption effect, while the presence of humic acid (>10%) could raise the low-energy scattering background in the spectral pattern and increase the determination error of low-concentration Cd. Based on the orthogonal experimental design, Fe, Ca and humic acid were introduced as correction factors, and a multiple linear regression correction model was established, which significantly improved the accuracy of EDXRF in determining Cd content in soil samples. The average relative error between the measured value of Cd content and the standard value decreased from 20.67% without correction to 7.64% after correction. This study demonstrates that the application potential of EDXRF technology in different types of soil through reasonable correction measures can be significantly improved, and an efficient, convenient and accurate detection method for environmental monitoring can be established. KEY WORDS: cadmium; energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry; coexisting elements; organic matter;

matrix effects; correction model

参考文献

[1] 李冰,周剑雄,詹秀春.无机多元素现代仪器分析技术
[J].地质学报,2011,85(11):1878-1916.
Li B, Zhou J X, Zhan X C. Modern instrumental analysis techniques for inorganic multi-element[J]. Acta Geologica

Sinica, 2011, 85(11): 1878-1916.

[2] 袁静,刘建坤,郑荣华,等.高能偏振能量色散 X 射线 荧光光谱仪特性研究及地质样品中主微量元素分析
 [J]. 岩矿测试, 2020, 39(6): 816-827.
 Yuan J, Liu J K, Zheng R H, et al. Characteristics of high-

energy polarization energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer and analysis of major and trace elements in geological samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6): 816–827.

- [3] Ulmanu M, Anger I, Gamen E, et al. Rapid determination of some heavy metals in soil using an X-ray fluorescence portable instrument[J]. Research Journal of Agricultural Science, 2011, 43(3): 235–241.
- [4] Peralta E, Pérez G, Ojeda G, et al. Heavy metal availability assessment using portable X-ray fluorescence and single extraction procedures on former vineyard polluted soils[J]. Science of the Total Environment, 2020, 726: 138670.
- [5] dos Anjos M J, Lopes R T, de Jesus E F O, et al. Quantitative analysis of metals in soil using X-ray fluorescence[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2000, 55(7): 1189–1194.
- [6] Kirichkov M V, Polyakov V A, Shende S S, et al. Application of X-ray based modern instrumental techniques to determine the heavy metals in soils, minerals and organic media[J]. Chemosphere, 2024, 349: 140782.
- [7] 彭洪柳,杨周生,赵婕,等.高精度便携式 X 射线荧光 光谱仪在污染农田土壤重金属速测中的应用研究[J]. 农业环境科学学报, 2018, 37(7): 1386-1395.
 Peng H L, Yang Z S, Zhao J, et al. Application of highprecision portable X-ray fluorescence spectrometer in the rapid detection of heavy metals in polluted farmland soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2018, 37(7): 1386-1395.
- [8] Boydaş E, Boydaş M G, Alim B. Examination of absorption effects at the Compton to coherent scattering intensities X-rays using Fe-Ca and Fe-Ti binary compounds with WDXRF[C]// II .International Conference on Advances in Natural and Applied Sciences. Turkey: Antalya, 2017: 020088.
- [9] 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.
 Ni Z Y, Chen J W, Liu M B, et al. Interference correction for determination of chromium and manganese in soil by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(10): 10-14.
- [10] 齐海君,王建英,张雪峰,等.白云鄂博矿中铈铁钙 EDXRF 分析的基体效应研究[J].光谱学与光谱分析, 2015,35(12):3510-3513.

Qi H J, Wang J Y, Zhang X F, et al. Matrix effect of

EDXRF analysis of cerium FeC in Baiyun Obo ore [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(12): 3510–3513.

- [11] Wang M, Gu Y, Lu H, et al. Matrix effect correction method based on the main spectral parameters for rock samples in an *in situ* energy dispersive X-ray fluorescence analysis[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2022, 193: 106438.
- [12] Lu J, Guo J, Wei Q, et al. A matrix effect correction method for portable X-ray fluorescence data[J]. Applied Sciences, 2022, 12(2): 568.
- [13] Ravansari R, Wilson S C, Wilson B R, et al. Rapid PXRF soil organic carbon and organic matter assessment using novel modular radiation detector assembly[J]. Geoderma, 2021, 382: 114728.
- [14] 袁良经,贾云海,程大伟.X射线荧光光谱分析方法的 检出限测量方法研究[J].光谱学与光谱分析,2023, 43(2):412-418.

Yuan L J, Jia Y H, Cheng D W. Research on detection limit measurement method of X-ray fluorescence spectroscopy analysis[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(2): 412–418.

[15] 李哲, 庹先国, 穆克亮, 等. 矿样中钛铁 EDXRF 分析的 基体效应和神经网络校正研究[J]. 核技术, 2009, 32(1): 35-40.

Li Z, Tuo X G, Mu K L, et al. Matrix effect and ANN correcting technique in EDXRF analysis of Ti and Fe in core samples[J]. Nuclear Techniques, 2009, 32(1): 35–40.

- [16] Hulett L D, Dunn H W, Tarter J G. Quantitative analysis by X-ray fluorescence using first principles for matrix correction[J]. Journal of Radioanalytical Chemistry, 1978, 43(2): 541–557.
- [17] Gardner R P, Xu L. Status of the Monte Carlo library leastsquares (MCLLS) approach for non-linear radiation analyzer problems[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2009, 78(10): 843–851.
- [18] Zhao F, Wang A. A background subtraction approach based on complex wavelet transforms in EDXRF: Background subtraction approach based on complex wavelet[J]. X-Ray Spectrometry, 2015, 44(2): 41–47.
- [19] Bowers C. Matrix effect corrections in X-ray fluorescence spectrometry[J]. Journal of Chemical Education, 2019, 96(11): 2597–2599.
- [20] 唐晓勇, 倪晓芳, 商照聪, 等. 土壤中铁对砷的便携式 X 射线荧光光谱仪分析基体效应研究与校正[J]. 冶金 分析, 2021, 41(1): 69-74.
 Tang X Y, Ni X F, Shang Z C, et al. Study and

— 458 —

correction of matrix effect of iron on arsenic in soil by portable X-ray fluorescence spectrometer[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(1): 69–74.

- [21] Lee C, Monteith S, Ferguson R, et al. Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using a matrix corrected fundamental parameters algorithm vs. acid digestion with ICP-AES: A comparison of two methods for soil elemental analysis[J]. Communications in Soil Science and Plant Analysis, 2025, 56(3): 354–368.
- [22] 谈春明. X 射线 RoHS 荧光分析基体效应吸收校正的 MCNP 模 拟 [J]. 原子能科学技术, 2012, 46(11): 1372-1376.
 Tan C M. MCNP simulation for absorption correction of matrix effect for X-ray RoHS fluorescence analysis[J].

Atomic Energy Science and Technology, 2012, 46(11): 1372–1376.

[23] 唐晓勇, 倪晓芳, 商照聪. 土壤中铁元素对铬元素
 p-XRF 测定准确度的影响与校正[J]. 岩矿测试, 2020, 39(3): 467-474.
 Tang X Y, Ni X F, Shang Z C. Effect and correction of

iron in soil on the accuracy of P-XRF determination of chromium[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(3): 467–474.

- [24] 吉昂, 卓尚军, 李国会. 能量色散 X 射线荧光光谱[M]. 北京: 科学出版社, 2011: 35-40.
 Ji A, Zhuo S J, Li G H. Energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy[M]. Beijing: Science Press, 2011: 35-40.
- [25] Jia L, Gu Y, Zhang Q, et al. The accuracy evaluation method of baseline estimation algorithms in energy dispersive X-ray fluorescence spectrum analysis[J]. X-Ray Spectrometry, 2023, 52(1): 22–27.
- [26] Mikhailov I F, Mikhailov A I, Borisova S S, et al. X-ray

fluorescent method for the analysis of trace elements in bio-materials with correction of the matrix effect[J]. Review of Scientific Instruments, 2023, 94(12): 124101.

[27] 陈曾思澈, 徐亚, 雷国元, 等. PXRF 土壤重金属检测的 影响因素模式与校正方法[J]. 中国环境科学, 2020, 40(2): 708-715.
Chen Z S C, Xu Y, Lei G Y. Influencing factors, modes and correction methods for soil heavy metal detection by

PXRF[J]. China Environmental Science, 2020, 40(2): 708–715.

- [28] Shand C A, Wendler R. Portable X-ray fluorescence analysis of mineral and organic soils and the influence of organic matter[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 143: 31–42.
- [29] 武天云, Jeff J. Schoenau, 李凤民, 等. 土壤有机质概念 和分组技术研究进展[J]. 应用生态学报, 2004(4): 717-722.
 Wu T Y, Schoenau J J, Li F M, et al. Research progress on soil organic matter concept and grouping technology[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2004(4): 717-722.
- [30] Bortoleto G G, Pataca L C M. A new application of X-ray scattering using principal component analysisclassification of vegetable oils[J]. Analytica Chimica Acta, 2005, 539: 283–287.
- [31] 徐少强,杨菲,刘爽,等. 便携式 XRF 对西南喀斯特地 区碳酸盐岩风化壳土壤分析适用性评估[J]. 地球与 环境, 2023, 52(1): 1-10.
 Xu S Q, Yang F, Liu S, et al. Applicability of portable XRF for carbonate weathered crust soil analysis in southwest karst region[J]. Earth and Environment, 2023,

52(1): 1-10.