

引用格式:王蕾越,战可涛,尹亮. 基于新型滤波准直器的土壤重金属 EDXRF 检测方法[J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2021, 48(4): 111–118.

WANG LeiYue, ZHAN KeTao, YIN Liang. An EDXRF detection method of heavy metals in soil based on new filter collimator[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2021, 48(4): 111–118.

基于新型滤波准直器的土壤重金属 EDXRF 检测方法

王蕾越 战可涛 尹 亮*

(北京化工大学 数理学院, 北京 100029)

摘 要: 能量色散 X 射线荧光光谱仪(EDXRF)的体积小、价格低,但测量土壤重金属含量的准确度和重复性较差。提出一种用于 EDXRF 的新型滤波准直器,设计了多档位滤光片以及可调啮合准直窗口,并验证了加装新型滤波准直器的 EDXRF 的测量重复性和准确性。结果表明,自制土壤样品测试中,加装滤波准直器后测得的 Cr、Cu、Zn 元素含量的标准差比安装前降低了 50% 以上;国家标准样品测试中,与加装滤波准直器前相比,加装后 Cu、Zn、As、Pb、Cr、Hg 元素含量的测量标准差分别降低了 45.0%、42.8%、35.2%、23.1%、27.5%、91.7%,表明安装滤波准直器可以有效提升仪器测量的重复性;使用加装滤波准直器的 EDXRF 测定干燥土壤和含水率 10% 的土壤,发现降低含水率可以有效提升测量重复性。将自行设计的 EDXRF 与第三方检测机构的测试结果进行比较,发现二者测得的 Pb、As、Cr、Zn、Cu 元素含量基本一致或相差较小,说明自行设计的 EDXRF 对大部分元素含量具有较好的测量准确性。

关键词: 滤波准直器; 土壤重金属检测; 能量色散 X 射线荧光光谱法(EDXRF)

中图分类号: TL817 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2021.04.014

引 言

随着国内工业的快速发展,土壤重金属污染的问题越来越严重,污染治理迫在眉睫。而治理污染需要采样检测以确定土壤的污染程度,根据污染元素的种类及含量制定相应的治理方案,治理后需要再次检测以评估治理效果。因此,快速、准确、经济的检测方法在治理前检测和治理后评估的环节中必不可少。

目前,土壤重金属检测主要有两类方法。一类方法是包括原子荧光光度计法、原子吸收分光光度计法等在内的实验室化学方法,此类方法测量准确,精度高,但是测量前需要湿法消解,过程复杂繁琐,不易操作,且样品一次消耗,无法重复测量。另一类方法是 X 射线荧光光谱法(X-ray fluorescence spectrometry, XRF),XRF 又分为波长色散 X 射线荧光

光谱法(wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry, WDXRF)和能量色散 X 射线荧光光谱法(energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, EDXRF)。WDXRF 采用分光晶体和测角仪来选择待测荧光的波长,使用探测器记录强度,从而得到光谱,再由光谱分析结果,计算元素含量。WDXRF 仪器体积庞大,价格高昂,使用条件较为严苛。EDXRF 则是使用硅漂移探测器(silicon drift detector, SDD)等半导体探测器记录不同能量的光子,输出为一系列脉冲,脉冲高度代表波长,脉冲数量代表强度,从而得到光谱,再由光谱分析结果,计算元素含量。EDXRF 体积小、结构精简、使用简单、测量速度快、测量元素范围广,非常适合用于土壤重金属含量检测。

近年来,业内对 EDXRF 有较为深入的研究。胡明情^[1]认为在样品厚度大于 10 mm、颗粒度一致且干燥的情况下,EDXRF 的测量结果较为可信。陆安祥等^[2]使用便携式 EDXRF 对土壤元素含量进行测量,发现颗粒度满足 100 目筛时测量精确度较高。陈霄龙^[3]使用 EDXRF 对设置梯度含水率的土壤样品进行测量,发现含水量对测量准确度的影响较大。

收稿日期: 2020-11-30

第一作者: 男, 1995 年生, 硕士生

* 通信联系人

E-mail: yinliang@mail.buct.edu.cn

戴春岭等^[4]对压片前后的土壤样品进行测量,结果表明是否压片对测量结果的影响较小。邝荣禧等^[5]对原位检测和异位检测的效果进行了比较,发现异位检测的精度更接近化学方法。王豹等^[6]测量了多种土壤元素含量,发现 EDXRF 更适合检测 Pb、Zn、Cr、Cu 元素。但是目前 EDXRF 的测量准确性及重复性有待进一步提高。

多元素样品测量时,直接用初级谱照射,各类元素荧光光谱会发生散射偏移,与初级谱散射叠加,所产生的叠加谱相对荧光谱而言峰背比大大降低^[7],导致测量值与实际值之间产生巨大误差。针对此问题,戴志勇^[8]认为应在 X 射线射管和待测样品(如矿石)之间放置滤光片,以得到单色性更好的 X 光并降低光谱待分析范围内由原级谱散引起的干扰,从而提高待测元素的测量精度。蔡顺燕等^[9]在测定铜钼矿石中的 Cu 含量时,发现使用 Ti 滤光片会取得较好的峰背比。Pessanha 等^[10]使用多种滤光片测定了不同的目标样品(如青铜合金、植被树叶、黏土等),发现荧光能量小于 5 keV 的元素在不加滤光片时滤光效果较好,在 5 ~ 15 keV 的元素在使用 AlCu 叠层滤光片时效果较好。Ogawa 等^[11]指出在测量黄铜合金中的 Pb 含量时,使用 20 μm Ti 作为滤光片较其他滤光片可以使测量误差最小。上述研究工作的目标样品多为合金或矿石,而针对土壤样品的滤波效果的研究较少。

土壤中需要测量的重金属元素种类较多,需要实时更换滤光片,且滤光片透射后的次级射线杂散程度不一,不适合直接作为激发源,因此现有的滤波准直器无法满足要求。本文针对该问题,使用程序控制的钨合金可变光窗及准直结构对初级谱进行自动切换调制,可以得到具有多种能量分布窗口的谱线,不同谱线激发样品中对应轨道能量内的待测元素。经实验验证,本方法可以提升 EDXRF 测量土壤中重金属含量的重复性,并且具有较好的测量准确性。

1 滤波准直器结构及系统设计

常用的 X 射线滤光片材料有 Kapton、Al、Zr、Ag、Ti、Ni、Mo、Sn、Pb、CuMo、CuAl 等。每种滤光片材料都有独特的窗口,适合的测量元素不同,需要结合待测元素的特征能量曲线进行选择。表 1 为土壤常规重金属污染源的荧光 X 射线能量。由表中数据可知,元素荧光能量的分布范围非常广泛。由于

一种滤光片配置无法针对土壤中所有待测元素,在测量某些元素时很可能出现滤波效果差甚至完全遮挡特征峰的现象,为了提高测量准确性及测量效率,本文从常用滤光片材料中选择 6 种来配置档位,详细参数如表 2 所示。

表 1 土壤常规重金属的元素荧光能量
Table 1 Elemental fluorescence energies of typical heavy metals in soil

元素	K _α 线能量/ keV	K _β 线能量/ keV	L _α 线能量/ keV	L _β 线能量/ keV
Cr	5.41	5.95	0.57	0.58
Fe	6.40	7.06	0.70	0.72
Cu	8.04	8.90	0.93	0.95
Zn	8.63	9.57	1.01	1.03
As	10.54	11.73	1.28	1.32
Cd	23.17	26.09	3.13	3.32
Hg	70.82	80.26	9.99	11.82
Pb	74.96	84.92	10.55	12.61

表 2 各档位滤光片参数
Table 2 Parameters of each filter piece

档位	滤光片材料	滤光片厚度/μm
1	Al	50
2	Cu	100
3	Ti	50
4	CuAl	50
5	麦拉膜	6
6	Ag	50

滤光片放置在如图 1 所示的可变光窗子窗中,加钨合金垫圈及螺纹锁紧固,6 个滤光片按顺序配置。可变光窗中心为固定转轴,以特制结构固定于机体结构架,同时受伺服系统控制。6 个子窗中任意时刻都有一个处于准直中心线上,称之为当前子窗,当前子窗前方正对 X 光管铍窗,后方固定于啮合准直器上。光窗档位可由程序调控,实现多个子窗的选择和切换。

啮合准直器采用如图 2 所示的可控光阑结构,分为 L-1、L-2 两层。其中,L-1 层有 12 个侧视图为 Z 字形的啮合齿,每个齿占据 30°,厚度 10 mm,整体组合直径 40 mm。L-2 层为组合压片,中心为直径 20 mm 的孔,组合后依靠特制结构固定于结构架。伺服电机通过控制上下叠层的相对角,可以得

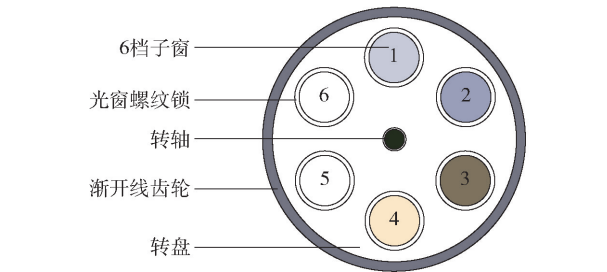


图 1 可变光窗结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the variable light window structure

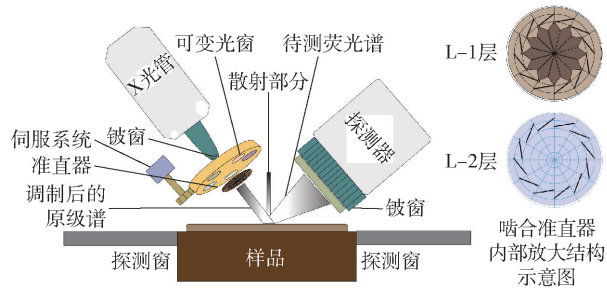


图 2 滤波准直器结构示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the filter collimator structure

到对应直径的光窗孔径,从而控制 X 射线发散角。

陈旭等^[12]指出,钨合金具有密度大、价格低、危险性小等特点,适合用于 X 射线屏蔽、准直场合。因此本文使用钨镍铁合金(合金中钨的质量分数约为 95%)制作滤波准直器。除滤光片外,所有能够被 X 光照射到的地方都使用钨镍铁合金加工,这样可以对杂散射线起到很好的阻挡作用。

自行设计的 EDXRF 由 4 部分组成:1) X 光管,包含 X 光管、冷却组件、电控组件、靶材、铍窗等,负责产生用于激发的初级谱,使用美国 Moxtek 公司生产的 TUB00050-AG2 端窗 X 射线管;2) 新型滤波准直器;3) 探测器,使用 AMPTEK 公司的 1-2-3 FAST SDD 探测器,负责接收荧光射线并产生可测量的电脉冲;4) 检测控制处理电路,负责对电脉冲进行放大、整形、采样、变换、记录、发送。仪器系统的电路控制示意图如图 3 所示。不同功能的组件采用相应的硬件设计及编程语言,可有效提升开发效率。

2 实验验证

2.1 实验材料

重金属标准溶液(其中 Cr、Cu、Zn 离子的质量浓度均为 1 000 μg/mL)购自 AccuStandard 公司;国

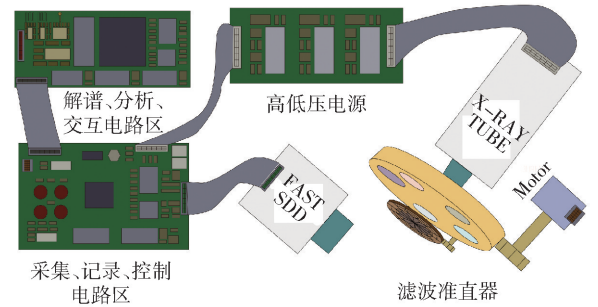


图 3 电路控制示意图

Fig. 3 Schematic diagram of circuit control

家标准土壤样品 GSS-2、GSS-3、GSS-14、GSS-21 购自中国地质科学院。

2.2 实验方法

2.2.1 样品预处理

采集土样,去除石子、杂草,封口,烘干,研磨,过 100 目筛(孔径 150 μm),得到实验用基质土。将含有 Cr、Cu、Zn 离子的标准溶液分别加入基质土,使土壤中 3 种金属元素的含量分别为 70、80、140 mg/kg,得到自制土壤样品。

2.2.2 滤光片与准直器选择

测试土壤样品时,滤波准直器的选择条件如表 3 所示。其中,Cr 元素的荧光能量为 5.4 keV 左右,附近干扰元素较少,添加 Al 滤光片以消除低原子序数元素的影响。Cu 元素的峰位靠后,蔡顺燕等^[9]指出测量 Cu 元素时使用 Ti 滤光片的效果较好。Zn 元素的峰位紧挨 Cu 元素,按照质量吸收限滤除 Cu 元素干扰,应当使用 Ni 元素作为滤光片。但是 Maier 等^[7]指出,滤光后的次级射线激发样品后光谱会发生散射偏移,正好将待测元素峰值暴露。Pessanha 等^[10]指出对于荧光能量在 5 ~ 15 keV 范围内的元素,使用 CuAl 作为滤光片材料可以有效提高检测限。而 As 和 Zn 元素的 K_α系谱线荧光能量分别为 10.54 keV 和 8.63 keV,正好处于上述范围中心,因此本文使用 CuAl 叠层滤光片。测量 Hg、Cd 元素时因元素含量极低,因此选择麦拉膜档位,不采用滤光

表 3 滤波准直器的选择条件

Table 3 Selection conditions for the filtering collimator			
元素	滤光片档位	准直器角度/ (°)	准直器开口 直径/mm
Cr	1 档	15	10
Cu	3 档	18	12
As、Zn	4 档	12	8
Hg、Cd、Pb	5 档	21	14

片。测量 Pb 元素时考虑到其 L 系谱线荧光产额较低,因此也选择麦拉膜档位,不设置滤光片。

X 射线透射金属薄膜时,因波长与原子间距接近而发生衍射,衍射峰按照布拉格定律分布。但实际上薄膜并非标准平面,因此不会出现理想的透射与衍射周期相消。因射线为连续谱,所以衍射峰的极大值集中于透射方向,其余方向发生衍射散射。为确保激发待测样品的光通量符合解谱中分离峰时的百分比峰高,根据滤光片类型及透射后衍射峰极大值,确定准直孔开口大小。不同的准直孔大小对应的元素谱线差别较大,采用表 3 的参数配置准直孔时分离解谱效果较好。

滤波前后使用同样的能谱处理方法:使用二氧化硅测量样品后得到本底谱线(主要为二氧化硅基底、空气、样品盒、机械结构中各元素的荧光光谱),将其扣除后对谱线进行平滑处理。使用剥离系数法结合高斯峰拟合将重叠峰分离。结合土壤测量数据库,积分求解净峰面积,并计算元素含量。图 4 为加装滤波准直器后测量国家标准土壤样品 GSS-14 的能量谱图,结果表明铁、镍、锌等元素峰中本底占比高,扣除本底对元素分析校正有较大作用。

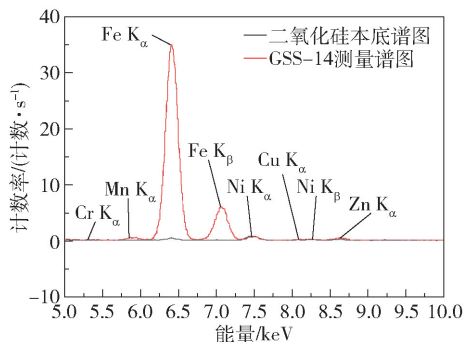
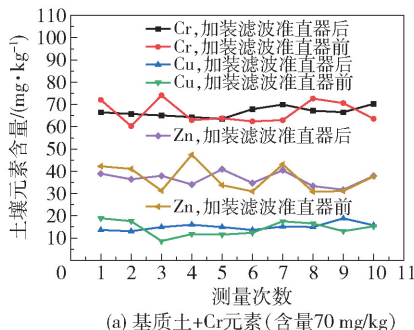
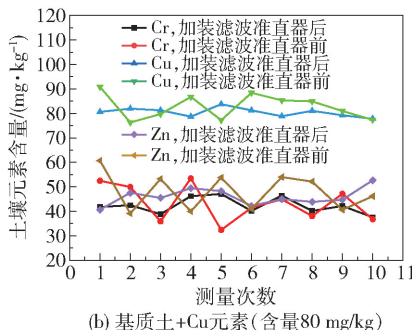


图 4 测量 GSS-14 土壤的能量谱图

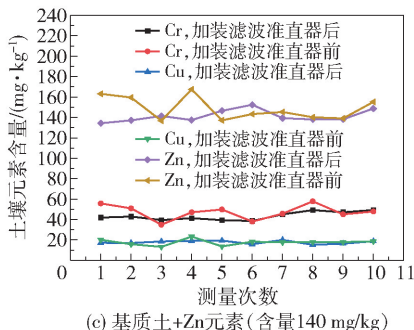
Fig. 4 Energy spectrum of GSS-14 soil



(a) 基质土+Cr元素(含量70 mg/kg)



(b) 基质土+Cu元素(含量80 mg/kg)



(c) 基质土+Zn元素(含量140 mg/kg)

图 5 加装滤波准直器前后自制土壤样品中不同元素含量的测量重复性

Fig. 5 Repeatability test results for self-made soil samples before and after installing the filter collimator

2.2.3 样品测量

自行设计的 EDXRF 仪器预热 30 min,将样品放入仪器测量位中,测试时间 180 s,读取元素含量数据,结果以每 kg 土壤含有的元素质量表示(mg/kg)。

2.3 实验结果

2.3.1 对自制土壤样品的测量重复性

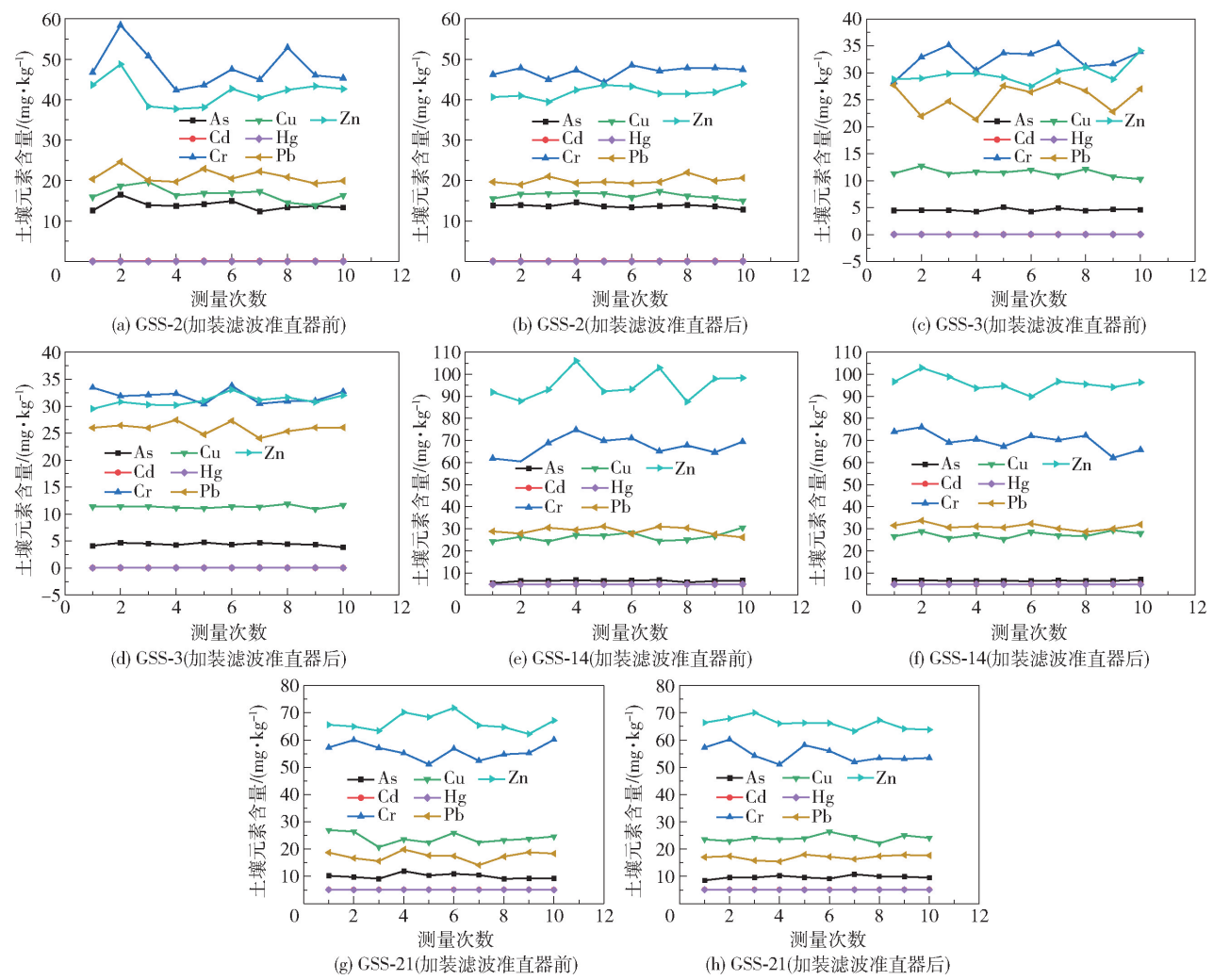
图 5 为自制土壤样品在加装滤波准直器前后的测试结果。经计算可得,安装滤波准直器前 Cr 元素含量的测量标准差为 6.548 mg/kg,安装之后标准差降低为 3.193 mg/kg,Cu 和 Zn 元素含量的测量标准差也从安装前的 3.804 mg/kg 和 8.457 mg/kg 分别降低到 1.679 mg/kg 和 4.179 mg/kg,3 种元素含量的测量标准差都降低了 50% 以上。结果表明安装滤波准直器后与安装前相比,仪器的测量重复性得到提升。

从图中曲线波动及计算得到的标准差可以看出 Cu 元素的标准差在安装滤波准直器前后均小于其他两种元素。通过分析 Cu 元素的 K_{α} 谱线位置与其他元素谱线位置之间的关系,没有发现土壤中与 Cu 元素谱线极为接近的干扰线。而 Cr 元素的 K_{α} 线与钒(V)元素的 K_{β} 线的能量值非常接近,因此 V 元素会极大干扰 Cr 元素的测量值。

2.3.2 对国家标准土壤样品的测量重复性

使用加装滤波准直器前后的自研 EDXRF 测量国家标准样品 GSS-2、GSS-3、GSS-14、GSS-21,结果如图 6 所示。由图可知,加装滤波准直器前测得的曲线波动较大,重复性较差;加装滤波准直器后测得的曲线波动较小,重复性较好。结果表明滤波准直器对测量重复性有较大提升。

表 4 为 GSS-14 样品的重复性测试结果。与加装滤波准直器之前相比,加装之后 Cu、Zn、As、Pb、Cr、Hg 元素含量的标准差分别降低了 45.0%、



各图中 Cd 与 Hg 的曲线均重叠。

图 6 加装滤波准直器前后国家标准土壤样品中不同元素含量的测量重复性

Fig.6 Repeatability test results for national standard soil samples before and after installing the filter collimator

表 4 国家标准样品 GSS-14 的重复性测试结果

Table 4 Repeatability results for GSS-14

重复性参数	数值						
	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Zn
标准值/(mg·kg ⁻¹)	6.50	0.20	70.00	27.40	0.09	31.00	96.00
平均值 ^a /(mg·kg ⁻¹)	4.91	0.11	64.93	26.02	0.67	29.28	82.72
平均值 ^b /(mg·kg ⁻¹)	5.03	0.11	72.70	25.08	0.10	29.67	83.67
标准差 ^a /(mg·kg ⁻¹)	0.3217	0.0013	6.8810	1.8073	0.1029	1.8703	4.8059
标准差 ^b /(mg·kg ⁻¹)	0.2084	0.0013	4.9902	0.9949	0.0086	1.4381	2.7509

a—加装滤波准直器前;b—加装滤波准直器后。

42.8%、35.2%、23.1%、27.5%、91.7%，Cd 元素的标准差保持不变。结果表明加装滤波准直器可显著提升测量重复性。

2.3.3 含水率对测量重复性的影响

图 7 为干燥土壤和含水率 10% (体积分数) 的

土壤的重复性测试结果。由图 7(a)可以看出干燥样品的测量结果较为平稳,说明本文设计的 EDXRF 的测量重复性较好。由图 7(b)可以看出含水率 10% 的土壤样品中各元素含量测量值的波动均比干燥样品大。经计算可知,7 种元素因含水

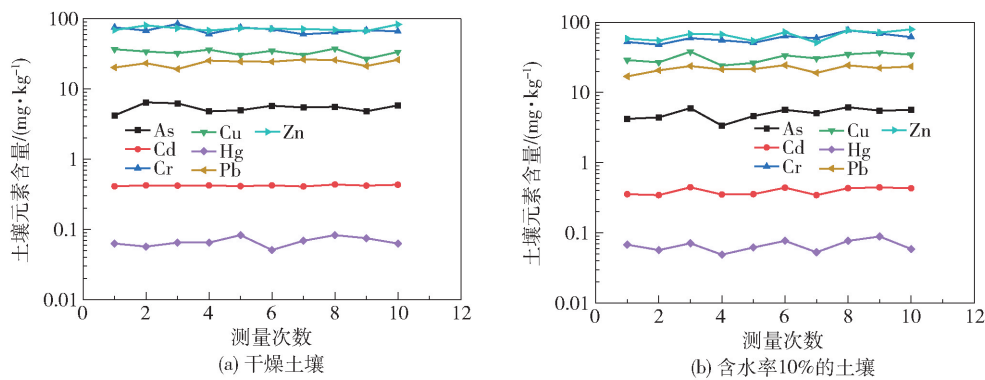


图7 干燥土壤和含水率10%的土壤的测量重复性

Fig. 7 Repeatability results for dry soil and soil with 10% moisture content

率变大导致其标准差增加了20%~100%。以上结果表明含水率增加会显著降低样品中各元素含量的测量重复性。

2.3.4 测量准确性

为了验证仪器测量的准确性,将自行设计的EDXRF与两个第三方检测机构的检测结果进行对比,测试样品为自然采集土壤,处理方式同实验用基质土。表5为第三方检测机构使用的仪器信息,

图8为准确性测量结果。由结果可知,自行设计的EDXRF测得的Hg和Cd元素含量同第三方检测机构的测量值相差较大,Pb和As元素含量的测量值同第三方检测机构基本保持一致,Cr、Zn、Cu元素含量的测量值同第三方检测机构相差较小。结果表明,自行设计的EDXRF对大部分元素含量具有较好的测量准确性,检测性能基本可以满足土壤重金属的快速检测需求。

表5 第三方检测机构所用的仪器信息

Table 5 Instruments used by two third-party testing institutions

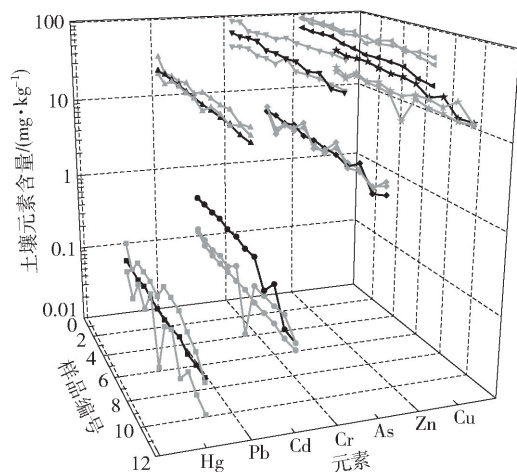
测量元素	检测机构一			检测机构二		
	仪器名称	型号	生产厂家	仪器名称	型号	生产厂家
Hg	原子荧光光度计	BAF-2000	北京宝德仪器有限公司	原子荧光光度计	AFS-933	北京吉天仪器有限公司
Pb	X射线荧光光谱仪	Axios max	荷兰帕纳科公司	原子吸收分光光度计(石墨炉)	240Z AA	安捷伦科技有限公司
Cd	原子吸收分光光度计(石墨炉)	240Z AA	安捷伦科技有限公司	原子吸收分光光度计(石墨炉)	240Z AA	安捷伦科技有限公司
Cr	X射线荧光光谱仪	Axios max	荷兰帕纳科公司	原子吸收分光光度计(火焰)	ICE3300	赛默飞世尔科技公司
As	原子荧光光度计	BAF-2000	北京宝德仪器有限公司	原子荧光光度计	PF32	北京普析通用仪器有限责任公司
Zn	X射线荧光光谱仪	Axios max	荷兰帕纳科公司	原子吸收分光光度计(火焰)	ICE3300	赛默飞世尔科技公司
Cu	X射线荧光光谱仪	Axios max	荷兰帕纳科公司	原子吸收分光光度计(火焰)	ICE3300	赛默飞世尔科技公司

3 结论

(1)测试自制土壤样品时,安装滤波准直器后测得的Cr、Cu、Zn元素含量的标准差比安装前降低了50%以上。在国家标准样品测试中,安装滤波准直器后Cu、Zn、As、Pb、Cr、Hg元素含量的测量标准差比安装前分别降低了45.0%、42.8%、35.2%、

23.1%、27.5%、91.7%。可以看出滤波准直器对大部分重金属元素的测量重复性有显著的提升作用。采用自主设计的EDXRF测量干燥土壤和含水率10%的土壤,发现降低土壤含水率可以有效提高土壤元素测量的重复性。

(2)将自行设计的EDXRF与第三方检测机构的测试结果进行对比,结果表明自行设计的EDXRF



黑色曲线由自行设计的 EDXRF 仪器测得,灰色曲线由两个第三方检测机构测得。

图8 自行设计的 EDXRF 与第三方检测机构的测量结果比较

Fig. 8 Comparison of measurement results for the self-designed EDXRF and the third-party testing institutions

测得的 Pb、As、Cr、Zn、Cu 元素含量同第三方检测机构的测量值基本一致或相差较小,说明自行设计的 EDXRF 检测仪对大部分元素含量具有较好的测量准确性。

以上结果表明,加装新型滤波准直器的自研 EDXRF,在测量大部分土壤元素含量时具有较高的准确度及较好的重复性,适用于需要快速、准确、稳定地测定土壤重金属含量的分析场合,在重金属污染治理中具有一定的推广价值。

参考文献:

- [1] 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.
HU M Q. Influence factors in the determination of heavy metals in soil by XRF[J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2016, 8(2): 23-24, 27. (in Chinese)
- [2] 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.
LU A X, WANG J H, PAN L G, et al. Determination of Cr, Cu, Zn, Pb and As in soil by field portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(10): 2848-2852. (in Chinese)
- [3] 陈霄龙. X 射线荧光光谱法检测土壤中重金属的研究[D]. 长春: 长春理工大学, 2014.
CHEN X L. Research of X-ray fluorescence spectroscopy to detect heavy metal in soil[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2014. (in Chinese)
- [4] 戴春岭, 齐堃, 张菲菲, 等. X 射线荧光光谱法快速检测土壤中的重金属元素[C]//中国环境科学学会 2011 年学术年会论文集(第二卷). 乌鲁木齐, 2011: 1643-1646.
DAI C L, QI K, ZHANG F F, et al. Rapid detection of heavy metal elements in soil by X-ray fluorescence spectrometry[C]//Proceedings of the 2011 Annual Conference of the Chinese Society for Environmental Sciences (Volume 2). Urumqi, 2011: 1643-1646. (in Chinese)
- [5] 邱荣禧, 胡文友, 何跃, 等. 便携式 X 射线荧光光谱法(PXRF)在矿区农田土壤重金属快速检测中的应用研究[J]. 土壤, 2015, 47(3): 589-595.
KUANG R X, HU W Y, HE Y, et al. Application of portable X-ray fluorescence (PXRF) for rapid analysis of heavy metals in agricultural soils around mining area[J]. Soils, 2015, 47(3): 589-595. (in Chinese)
- [6] 王豹, 余建新, 黄标, 等. 便携式 X 射线荧光光谱仪快速监测重金属土壤环境质量[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6): 1735-1740.
WANG B, YU J X, HUANG B, et al. Fast monitoring soil environmental qualities of heavy metal by portable X-ray fluorescence spectrometer[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(6): 1735-1740. (in Chinese)
- [7] MAIER D, LIMOUSIN O, RENAUD D, et al. Optimal X-ray filters for EDXRF analysis[J]. Journal of Instrumentation, 2020, 15(1): P01015.
- [8] 戴志勇. 能量色散 X 射线荧光光谱仪系统设计[D]. 南京: 东南大学, 2018.
DAI Z Y. The system design of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer[D]. Nanjing: Southeast University, 2018. (in Chinese)
- [9] 蔡顺燕, 周建斌, 庾先国, 等. EDXRF 测定铜钼含量的滤光片优化选择[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(6): 1934-1939.
CAI S Y, ZHOU J B, TUO X G, et al. Optimized filter selection for measuring copper and molybdenum contents by EDXRF[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(6): 1934-1939. (in Chinese)
- [10] PESSANHA S, SAMOUCO A, ADÃO R, et al. Detection limits evaluation of a portable energy dispersive X-ray fluorescence setup using different filter combinations[J]. X-ray Spectrometry. 2017, 46: 102-106.

- [11] OGAWA R, OCHI H, NISHINO M, et al. Effect of primary filter using theoretical intensity of fluorescent X-rays and scattered X-rays[J]. X-ray Spectrometry, 2010, 39: 399 – 406.
- [12] 陈旭, 魏存峰, 孙晋川, 等. 钨合金的 X 射线屏蔽性能模拟分析与实验验证[J]. 中国体视学与图像分析,

2019, 24(1): 9 – 15.

CHEN X, WEI C F, SUN J C, et al. Simulation analysis and experimental verification on the X-ray protective properties of tungsten alloy[J]. Chinese Journal of Stereology and Image Analysis, 2019, 24(1): 9 – 15. (in Chinese)

An EDXRF detection method of heavy metals in soil based on new filter collimator

WANG LeiYue ZHAN KeTao YIN Liang*

(College of Mathematics and Physics, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometers (EDXRF) are small in size and low cost, but the accuracy and reproducibility of soil heavy metal content measurements are poor. A new type of filter collimator for EDXRF has been proposed in this work, and a multi-gear filter and an adjustable meshing collimating window have been designed. The reproducibility and accuracy of EDXRF measurements incorporating the new filter collimator have been verified. The results show that for measurements on self-made soil samples, the standard deviations of Cr, Cu, Zn element contents were reduced by more than 50% after installing the new filter collimator. For measurements on national standard samples, the standard deviations of Cu, Zn, As, Pb, Cr and Hg element contents were reduced by 45.0%, 42.8%, 35.2%, 23.1%, 27.5%, 91.7%, respectively, after installing the filter collimator. These results show that installation of the filter collimator can effectively improve the reproducibility of EDXRF measurements. When using EDXRF with the filter collimator to analyze soil samples with different moisture contents, it was found that reducing the moisture content can effectively improve measurement reproducibility. When the results for EDXRF with the filter collimator were compared with those of third-party testing agencies, it was found that the measured Pb, As, Cr, Zn, Cu element contents were almost identical or showed only small differences, indicating that EDXRF incorporating the new filter collimator has high accuracy for most heavy metals commonly found in soil.

Key words: filter collimator; soil heavy metal detection; EDXRF

(责任编辑:于少云)