

固体进样在土壤金属元素测定中的应用及展望

穆莉, 唐鑫, 温婧玉, 翁靓娴, 杨沁雨, 肖笛, 孔可可, 裴立军, 刘潇威

引用本文:

穆莉, 唐鑫, 温婧玉, 等. 固体进样在土壤金属元素测定中的应用及展望[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 226-237.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11654/jaes.2021-0713>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

高光谱遥感技术在土壤重金属含量测定领域的应用与发展

刘彦平, 罗晴, 程和发

农业环境科学学报. 2020, 39(12): 2699-2709 <https://doi.org/10.11654/jaes.2020-0944>

纳米材料在有机污染土壤修复中的应用与展望

岳宗恺, 周启星

农业环境科学学报. 2017, 36(10): 1929-1937 <https://doi.org/10.11654/jaes.2017-0330>

我国土壤-蔬菜作物系统重金属污染及其安全生产综合农艺调控技术

冯英, 马璐瑶, 王琼, 吴英杰, 黄路宽, 周其耀, 杨肖娥

农业环境科学学报. 2018, 37(11): 2359-2370 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0787>

土壤中砷的形态及其连续提取方法研究进展

刘冠男, 陈明, 李悟庆, 巩文雯

农业环境科学学报. 2018, 37(12): 2629-2638 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0544>

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

彭洪柳, 杨周生, 赵婕, 宋础, 周通, 李柱, 胡鹏杰, 王朝阳, 葛延妍, 何鸿浮, 黄建宁, 吕豪, 孙剑, 吴龙华

农业环境科学学报. 2018, 37(7): 1386-1395 <https://doi.org/10.11654/jaes.2018-0568>



关注微信公众号, 获得更多资讯信息

穆莉, 唐鑫, 温婧玉, 等. 固体进样在土壤金属元素测定中的应用及展望[J]. 农业环境科学学报, 2022, 41(2): 226–237.

MU L, TANG X, WEN J Y, et al. Application and development of solid sampling techniques for the detection of metal elements in soil[J]. Journal of Agro-Environment Science, 2022, 41(2): 226–237.



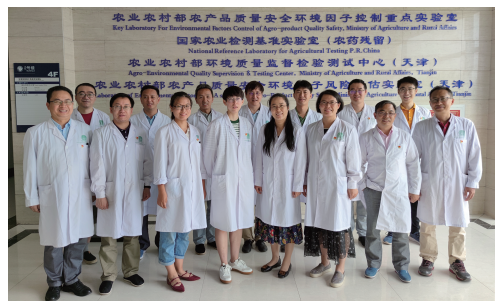
开放科学 OSID

专家、团队介绍



穆莉, 农业农村部环境保护科研监测所, 副研究员。长期从事有毒物质砷与新型材料农业环境转化及其**风险效应调控研究**, 以第一或通信作者在 *ES&T*、*JHM*、*Biomaterials*、*Sci Total Environ*、*Ecotoxi Environ Safety* 等期刊上发表 SCI 论文 18 篇, 主持国家自然科学基金项目、天津市自然科学基金项目、海南省重点研发课题、国网环境监测项目等共计 13 项, 参加中国农科院协同创新工程、国家重点研发计划项目等 15 项。同时, 依托农业农村部环境质量监督检验测试中心(天津)优质分析平台, 基于 HPLC-ICP-MS、HPLC-MS、GS-MS 分析技术, 建立起了农业产地环境植物样品金属组学及代谢组学分析相关方法, 并将电热蒸发等直接进样方式与原子光谱分析仪相串联, 实现了重金属元素的快速免消解直接进样分析, 为农业环境样品中有毒物质快速分析提供新的方法技术参考, 制定相关标准 4 项。获天津市自然科学特等奖 1 项, 《农业环境科学学报》年度优秀论文奖 1 项, 参编著作 3 部, 登记软件著作权 3 项, 申请专利 3 项。

所属**环境危害因子风险评估创新团队**长期致力于产地环境污染检测技术与装备研究、危害因子风险评估研究、作物营养评价及功能调控研究, 并取得了多项显著成果。近年来发表高水平科研论文 30 余篇, 授权国家发明专利 10 余项, 实用新型专利 20 余项, 颁布污染物检测国家标准 5 项及行业标准 8 项, 建立了重金属免消解快速检测技术及植物源性产品中农药残留高通量检测方法, 搭建了污染物代谢组学分析平台, 绘制了全国稻米镉污染风险分布图。团队负责农业农村部环境质量监督检验测试中心(天津)的日常运行工作, 现中心标准物质年产量高达 4 万支, 其中农药国家标准物质 162 种, 土壤、大米等实验室对照品 10 余种, 用户群体已延展到农业质检、食品检测、环境监测以及大专院校等多个领域, 还可提供多类型多级化的定制服务。此外, 本中心曾承担 2012 年农业部牵头的重金属污染普查工作及 2018 年全国土壤污染详查质量控制工作, 具有丰富的重金属、农药多残留检测经验, 可对外提供相关检测技术服务, 并可出具机构检测报告。



固体进样在土壤金属元素测定中的应用及展望

穆莉¹, 唐鑫¹, 温婧玉¹, 翁靓娴¹, 杨沁雨², 肖笛¹, 孔可可³, 裴立军³, 刘潇威^{1*}

(1. 农业农村部环境保护科研监测所, 农业农村部农产品质量安全环境因子控制重点实验室, 天津市农业环境与农产品安全重点实验室, 天津 300191; 2. 南开大学环境科学与工程学院, 天津 300350; 3. 江苏天瑞仪器股份有限公司, 江苏 苏州 215300)

摘要: 准确快速的土壤重金属检测方法能为土壤重金属污染防治提供基础条件。直接固体进样技术因具有能简化样品前处理、缩短分析时间、减少有害化学试剂使用等特点, 已被广泛用于农业土壤环境样品中各类金属元素含量的测定。鉴于此, 本文首先概述了电热蒸发、激光烧蚀、等离子体进样、中子活化技术等典型土壤固体样品导入技术。其次, 根据检测器的不同对固体进样技术进行了分类, 并对其工作原理、国内外最新研究进展及标准现状进行了总结。本文进一步从样品的称样量及目数选择、校准方法、基体干扰和消除技术方面对土壤直接固体进样技术存在的问题进行了概述。最后, 从土壤固体进样技术的自动化程度、精度提高、成本节约等方面对其未来发展方向进行了展望。

关键词: 土壤固体进样; 金属测定; 样品导入; 技术分类; 研究进展; 标准现状; 未来发展

中图分类号: X833 文献标志码: A 文章编号: 1672-2043(2022)02-0226-12 doi:10.11654/jaes.2021-0713

收稿日期: 2021-06-22 录用日期: 2021-09-18

作者简介: 穆莉(1982—), 女, 山东泰安人, 副研究员, 从事农业环境质量安全与风险评估研究。E-mail: muli@caas.cn

*通信作者: 刘潇威 E-mail: xwliu@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(21876092, 22176103)

Project supported: The National Natural Science Foundation of China(21876092, 22176103)

Application and development of solid sampling techniques for the detection of metal elements in soil

MU Li¹, TANG Xin¹, WEN Jingyu¹, WENG Liangxian¹, YANG Qinyu², XIAO Di¹, KONG Keke³, PEI Lijun³, LIU Xiaowei^{1*}

(1. Key Laboratory for Environmental Factors Control of Agro-Product Quality Safety (Ministry of Agriculture and Rural Affairs), Tianjin Key Laboratory of Agro-Environment and Safe-Product, Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Tianjin 300191, China; 2. College of Environmental Science and Engineering, Nankai University, Tianjin 300350, China; 3. Jiangsu Tianrui Instrument Co., Ltd., Suzhou 215300, China)

Abstract: In recent years, soil pollution has become a serious problem in China. Accurate and fast methods for the detection of heavy metals in soils can help the prevention and control of heavy metal soil pollution. Direct solid sampling technique has been widely used in the determination of various elements in agricultural soil samples because it can simplify sample preparation, shorten analysis time, and reduce the use of harmful chemical reagents. In view of this, reviews on introduction technologies of typical soil solid samples, such as electrothermal evaporation, laser ablation, plasma injection, and neutron activation, were first summarized in this article. Second, solid sampling technique was classified according to different detectors, and its principle, latest research progress both at home and abroad, and standard status were summarized. Furthermore, problems existing in soil solid sampling techniques such as sample weighing and mesh selection, calibration method, matrix interference, and elimination technology were summarized. Finally, prospects and aspects for the future development of soil solid sampling technology were summarized, which include automation degree, field application, accuracy improvement, and cost saving.

Keywords: soil solid sampling; metal determination; sample introduction; technical classification; research progress; standard status; future development

2020年底刊登于《中国环境报》的《“十四五”土壤污染防治要深入实施四大行动》指出,应落实《土壤污染防治法》各项任务的总体要求,重点解决我国生态环境修复、管控技术与装备水平较低等问题,所以准确快速的土壤重金属检测方法必不可少。当前土壤重金属的检测方法主要依赖于化学试剂消解的样品前处理,这些方法通常存在前处理复杂、试剂消耗大、污染环境等问题,而固体直接进样(Solid sampling, SS)因能简化样品前处理,同时存在有害化学试剂使用少、环保安全、操作简便快速等优点,近年来得到迅速发展和应用^[1]。根据检测器不同,土壤固体直接进样技术可分为:固体直接进样原子吸收光谱法(Solid sampling & atomic absorption spectroscopy, SS-AAS)、固体直接进样原子荧光光谱法(Solid sampling & atomic fluorescence spectrometry, SS-AFS)、固体直接进样电感耦合等离子体质谱法(Solid sampling & inductively coupled plasma mass spectrometry, SS-ICP-MS)、X射线荧光光谱法(X-ray fluorescence, XRF)、X射线吸收精细结构(X-ray absorption fine structure, XAFS)、激光诱导击穿光谱法(Laser induced breakdown spectrometry, LIBS)和中子活化分析(Instrumental neutron activation analysis, INAA)等^[2-7]。固体直接进样技术始于1957年,L'VOV等^[8]直接将氯化钠放在石墨坩埚上进行电热蒸发,然后连接AAS进行测定。目前固体直接进样技术发展快速,被广泛应用于食品、生物样品、工业制品等各类固

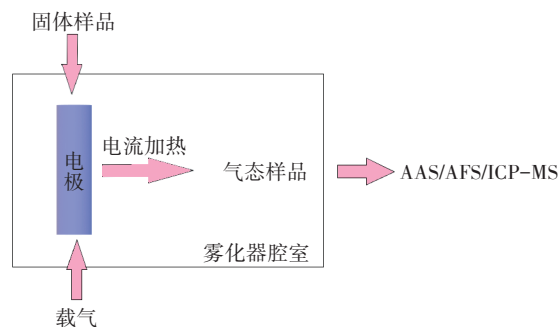


图1 电热蒸发原理示意图

Figure 1 Electrothermal evaporation principle schematic

体物质中金属元素的测定^[9]。在土壤重金属检测方面,由于土壤基质极其复杂,不同类型的土壤中有机质含量、水分含量、元素组成、颗粒大小、孔隙度等差异极大,将固体直接进样技术应用于土壤金属元素的测定存在诸多困难与挑战,鉴于此,本文对土壤固体直接进样技术及其发展现状进行了概述,总结了各项技术的优缺点、国内研究进展及标准现状,提出了土壤直接固体进样技术存在的问题及未来发展趋势,旨在为土壤重金属检测技术的发展提供参考。

1 固体进样的样品导入技术

1.1 电热蒸发技术

电热蒸发(Electrothermal vaporization, ETV)技术是利用电流加热,使样品中的待测元素以气溶胶的形式进入测量仪器或激发源的一种固体进样技术(图1),该进样技术具有样品导入率高、容易操作等优点,

与之匹配的配件来源广泛,适用于原子荧光、原子吸收、原子发射等多种检测系统^[10]。ETV技术最早由NIXON等^[11]在1974年应用于电感耦合等离子体原子发射光谱(Inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, ICP-AES)分析。目前最常用的ETV材料主要有金属材料、碳材料和石英材料。金属材料中,由于金属钨具有熔点高、电阻率大、强度好、成本低、易获取以及良好的导电、导热性能和延展性等优点,成为目前最常用的ETV金属材料。然而金属材料在高温下易与空气和样品中的组分发生反应,且在高温下蒸发可能会造成谱线干扰或其他形式的干扰^[12],因此,也有研究采用石墨材料作为蒸发器,当电流通过碳丝时,碳丝的温度迅速升高,使放置于碳丝上的样品开始蒸发并随着载气进入测定仪器中。由石墨制成的石墨管在ETV-AAS上使用时既可作蒸发器,也可作原子化器,而与ICP-MS/OES联用时仅作为蒸发器使用^[13]。碳材料作为ETV材料时损耗较大,为减少其损耗和增加其使用寿命,将一些高熔点金属电镀或热解在石墨管的表层,可以使石墨管内部受热均匀,有效提高碳材料的使用寿命^[14]。石英也可以作为ETV材料,其具有进样效率高、基体干扰小的优势,然而石英熔点较低(1 000℃左右),因此一般适用于汞、铅、砷等低熔点金属元素的测定^[15]。但是在实际使用时,无论选择的是碳材料还是金属材料,其原理都是采用电阻式加热的方式在加热材料的两端引入电极,因此电极接触的好坏是影响加热的关键因素,为使电极更好接触,通常会在电极附近形成低温区域,但该区域易造成元素残留,从而影响测定的稳定性。有研究指出电磁感应电热蒸发器(Inductive electrothermal vaporization, IETV)可通过强制电流趋肤增加表面电阻,从而突破常规铁磁性金属材料达到1 200℃的居里点后失磁而无法继续加热的阻碍,实现非接触式ETV进样^[16]。

1.2 激光烧蚀技术

激光烧蚀(Laser ignition, LA)技术是将一定量的高强度激光脉冲束照射在样品表面,导致样品表面温度急剧上升,从而产生高温等离子体的进样技术(图2),该技术具有分析速度快、灵敏度高的特点,可

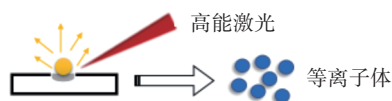


图2 激光烧蚀原理图

Figure 2 Laser ablation schematic

以直接完成样品干燥、灰化、蒸发步骤,产生等离子体,在与ICP-MS串联时几乎可以做到无损检测,其主要缺点是稳定性较差^[17]。目前,基于LA技术的光谱分析技术有LIBS和激光烧蚀吸收光谱(Laser ablation absorption spectrum, LAAS)^[18]。

1.3 等离子体进样技术

目前分析仪器中常见的等离子体可分为高温等离子体和低温等离子体两类。高温等离子体有电感耦合等离子体、微波等离子体等。电感耦合等离子体是通过电磁感应产生电流作为能量来源的等离子体源。微波等离子体直接固体进样装置由NIU等^[19]研制,并且利用微波等离子体原子发射光谱(Microwave plasma atomic emission spectroscopy, MWP-AES)成功测定了地质样品中的铜、铅、铬、钴等元素的含量,MWP-AES可以直接测定固体样品的元素含量,与固体直接作用来加热样品,使固体元素中的原子连续激发,从而进行测定。低温等离子体可以直接导入固体元素,也可与ICP-MS联用。与LA和LIBS相比,低温等离子体探针结构简单、检测成本低,但是激发能力和分析稳定能力都有待增强^[20]。

1.4 其他固体进样技术

INAA是可以实现固体样品直接导入和测定的技术,该技术主要利用中子撞击样品产生放射性核素,核素衰变产生 γ 射线,探测器捕捉 γ 射线完成定量测定。该技术可测定元素60多种,具有分析速度快、灵敏度高等优势,但是存在仪器尺寸大、操作复杂、检测成本高等缺点^[21]。

电感加热技术(Inductive heating, IH)是将样品装入石墨杯中,放置在感应线圈中心,对感应线圈施加一定频率的功率从而使样品蒸发的技术。但是由于该技术利用石墨的导电性来产生蒸发所需的热量,其蒸发效率低以及耗能高的问题还有待解决,因此目前仍未得到广泛应用^[22]。

2 土壤固体直接进样技术国内外研究进展及标准现状

2.1 固体进样原子吸收光谱法

AAS是基于气态原子外层电子对紫外光及可见光范围内的原子共振辐射线的吸收强度不同来测定被测元素含量的方法,该技术利用原子外层电子吸收光谱理论,其吸收带宽相对较宽,因此检测速度快、检测准确度高、选择性良好、抗干扰能力强且可以检测多种金属元素,应用范围广泛,但是AAS也存在一定

的缺点,如在检测不同金属元素含量时需要更换光源,且无法对多种元素同时进行检测,在这方面未来还有待突破^[23]。AAS法根据蒸发方式不同可分为火焰原子吸收法和石墨炉原子吸收法,两者区别在于石墨炉原子吸收法具有较高的可控温度,在达到高原子化率时停留的时间更长,是火焰原子吸收光谱法的100~1 000倍,且试样耗量小、绝对灵敏度高,适用于难挥发、难原子化元素和微量元素的分析,检出限一般低于0.122 3 ng^[24]。火焰法目前已经发展得相对成熟,其主要应用于土壤重金属元素的检测,具有操作便捷、易控制、无干扰、可进行小范围检测的优点,但灵敏度较差。值得注意的是,有两类元素在进行检测时并不能使用火焰原子吸收光谱法,分别是耐高温元素(钨、铼、钼等)和共振线在远紫外区的元素(磷、硫和卤素等)^[25]。固体进样原子吸收法中应用较多的为ETV-AAS,该技术在样品成分相对复杂时存在背景吸收干扰,可能影响测试结果的准确性^[26]。目前该技术已较为成熟,徐鹏等^[27]考察了基体改进剂、原子化温度和灰化温度等因素对固体直接进样-石墨炉原子吸收光谱法的影响,并建立了土壤样品中砷、镉、锌、锡、汞、铅、铬、铜和锰的快速测定方法。该方法未来发展方向趋向于现场便携式土壤元素快速测定分析方法。

目前国内的相关标准主要采用AAS技术测定矿物(SN/T 3511—2013)、铜精矿(SN/T 4572—2016)、煤(SN/T 4763—2017)、铁矿石(GB/T 31947—2015)、铬矿石(GB/T 31948—2015)、土壤和沉积物(HJ 923—2017)、包装(SN/T 4697—2016)、涂料(SN/T 3010—2011)和凝析油(SN/T 3912.3—2014)中的汞。在国际标准中,主要采用AAS技术测定动植物材料中的镉(ISO 15774:2017)、食品中的铅、镉(ISO 11212-4:1997)及食品中的锌、铜、铁和铬(DIN EN 14082:2003)。

2.2 高分辨连续光源原子吸收光谱法

高分辨连续光源原子吸收光谱(High resolution continuous source atomic absorption spectroscopy, HR CS-AAS)由工作温度约为10 000 ℃的高压氙短弧灯和基于阶梯单色仪的光学系统组成,高压氙短弧灯可以在可见光和(远)紫外光区提供高强度光源,分两步分散光线,即首先使用棱镜,然后使用阶梯光栅,最后光线到达用于检测的线阵电荷耦合器件^[28]。HR CS-AAS在理论上解决了普通AAS使用线性光源时需要每一种测定元素配备特定的空心阴极灯,且一次只

能测定一种元素的问题,但需要分辨率非常高且光谱带宽度为原子吸收谱线一半宽度(大约几皮米)的单色仪,这种单色仪开发价格很高,且能够监测的光谱带宽窄(小于1 nm),只能同时测定元素特征线紧密相邻的元素^[29]。要在监测整个紫外可见光谱的同时达到相同的分辨率,需要一台数十万像素且能够快速读数的检测器,要求极为苛刻,目前市面上销售的仪器很难达到。与ETV-AAS相比,HR CS-AAS精度较高,但需要经过多次测量,同时使用测量值、中值以减少异常值的影响,从而获得较低的RSD,且仪器更为复杂,价格昂贵,适合对精度无苛刻要求的高通量痕量和超痕量分析^[30]。PETKO等^[31]采用HR CS-AAS对海洋环境样品(沉积物和生物群)中的总汞进行测定,通过对仪器参数进行优化,获得了重复性好、无干扰的分析信号。

2.3 固体进样原子荧光光谱法

AFS是利用光源发射出光束,照射在被蒸发后的待测样品上,根据不同浓度的样品产生的荧光强度不同来确定待测元素的含量,该技术与AAS和AES等其他光谱分析方法相比,具有检出限较低、基体干扰少、灵敏度高、对系统污染较小等特点^[32],但是该技术最显著的缺点是可测定的元素种类少,目前只能测定砷、锑、铋、汞、锌、镉、锡、碲、铅、硒、锗等11种元素^[33]。由于元素特性不同,该技术可以同时测定两种或多种元素,如杨小斌等^[34]建立了混合酸溶样、氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定土壤中硒和锗的方法,但是该方法需要用混合酸进行样品前处理。在固体直接进样方面,AFS技术现在还无法进行多元素同时测定,郝聪聪等^[35]利用ETV技术,直接将样品中的汞蒸发出来,建立了催化热解-金汞齐法AFS法快速测定土壤中汞的方法。目前该技术国内现行标准主要涉及稻米中镉的测定(LS/T 6125—2017)、农田灌溉水中汞的测定(NY/T 3789—2020)和农田土壤中汞的测定(NY/T 3788—2020)。

2.4 X射线荧光分析仪

X射线荧光通过X射线照射待测样品,利用元素特征次级X射线的能量或波长特性进行分析。X射线荧光光谱可分为波长色散型和能量色散型,其区别在于波长色散型具有分光晶体(图3),分光晶体的作用是提高X射线的衍射能力,将不同波长的射线分开,依次进行波长和强度的测定,从而达到元素的定性、定量分析。能量色散型荧光光谱仪和波长色散型荧光光谱仪的检测限基本相同,但在高能光子范围内

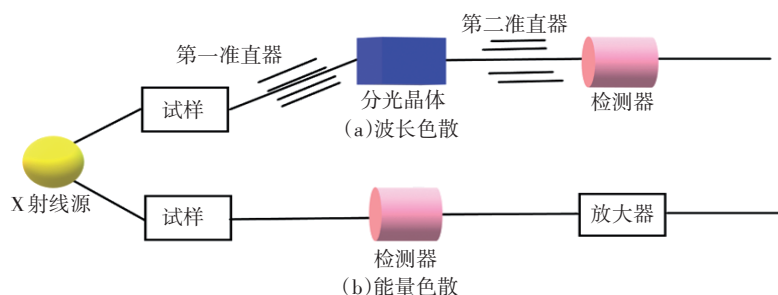


图3 X射线荧光光谱仪原理图

Figure 3 Schematic diagram of X-ray fluorescence spectrometer

能量色散型分辨率更高,在低能光子范围内,波长色散型的分辨率更高,两种仪器各有所长^[36]。制样简单的X射线荧光分析仪不需要配备消解设备,减小了消解过程对样品测定准确性的影响,使复杂的样品前处理变得简单^[37]。黄秋鑫等^[38]建立了粉末标准曲线XRF法检测土壤中重/类金属的方法,与ICP-MS方法检测结果吻合度高、稳定性好、检出限低($4.5\sim 58.9\text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$),基本满足相关检测标准要求。XRF测试技术也可与多种分析模式相结合,如模式识别方法及瞬发伽玛中子活化分析与XRF联合检测技术,极大增加了XRF的应用领域和范围。目前最热门的是便携式XRF,其在土壤田间现场测试中应用较多^[4]。便携式X射线荧光(Portable X-ray fluorescence, PXRF)光谱法是一种近端传感技术,利用低功率X射线对土壤中的元素进行测定,该技术快速、便携、可多元素分析,分析范围可以从痕量水平到纯金属,其结果通常与传统的实验室技术相当。通过PXRF测定的元素数据可以直接用于土壤参数评估(如总钙、总铁),或者通过简单或多元线性回归作为预测其他土壤参数(如土壤阳离子交换能力、土壤反应、土壤盐度)的替代数据,PXRF在农业、土壤学和环境质量评估应用中被证明是有效的^[39]。相比于AAS、AFS和ICP-MS, XRF是一种物理分析手段,可以同时测定多种元素且不会对样品造成破坏,一个样品可以多次测量,减少了由于样品异质性或称量带来的误差,替代了传统的化学分析方法和单一元素测定仪器,适合测定强荧光发射属性的元素^[40]。然而,由于XRF的测量受很多因素影响,如基质干扰、分析时间、仪器稳定性、检测器分辨率、电源波动和仪器漂移等,所以在精密度和准确度方面有所欠缺,难以准确测量汞和镉,在土壤环境样品测定方面的应用受到了限制^[41]。

目前国内外标准中,固体进样XRF的现行标准主要涉及实验室条件下基于能量色散型X射线荧光

光谱仪测定稻米镉(GB/T 6115—2016),饲料中铜、铁、锰、锌(DB22/T 1994—2013),土壤与沉积物中的无机元素(ISO 18227:2014、DB61/T 1162—2018、HJ 780—2015),分析工业硅的杂质(GB/T 14849.5—2014)以及饰品中有害元素无需研磨的直接测定(GB/T 28020—2011)。便携式的XRF目前可以规范检测不锈钢中的锰、镍、铬、钼、铜和钛含量(GB/T 36226—2018)以及土壤和废弃物中的特定元素(DS/EN 16424:2014、ISO 13196:2013)。

2.5 X射线吸收精细结构谱

目前,XAFS已经发展成为一种强大的局部结构技术,引入到了土壤重金属污染研究领域,但由于国内起步相对较晚且设备平台资源缺乏,当前相关研究还比较有限。通常XAFS谱可分为两类,即X射线吸收近边结构(X-ray absorption near-edge structure, XANES)和扩展X射线吸收精细结构(Extended X-ray absorption fine structure, EXAFS)^[42]。EXAFS的特点是连续缓慢的弱振荡,主要与待测元素周围的近邻环境密切相关,可提供配位化学信息,包括配位原子的种类、数量和间距等。目前的研究表明,在许多情况下EXAFS不够灵敏,由于原子的多分散性和无序效应而无法识别单个原子^[43]。

XANES是一种研究环境中痕量元素种态及含量的独特方法,相比于EXAFS,XANES表现为连续的强振荡,主要与待测元素氧化状态和配体的电负性有关。XANES是指材料在吸收边前20 eV到边后50 eV范围内吸收系数曲线的精细结构,其特征主要包括吸收边前、吸收边位置、吸收边后的调制振荡等,据此可以分析材料中原子的价态、未占据电子态、电荷转移、配位结构等微观信息^[44]。不同元素有不同的吸收边能量,元素之间的干扰一般很小,因此该方法在测定时只需要少量样品,且不需要对样品进行分离提纯,能够做到无损分析,从而保持样品原有特征和元素的

自然状态,得到更加真实可靠的信息^[45]。该技术的主要特点是其高能量下的高分辨率、高灵敏度以及对目标元素的高度选择性等。在传统同步辐射装置上开展的XANES实验都是针对静态或准静态的样品。近年来,激光等离子体X射线源、时间切片同步辐射技术、X射线自由电子激光器等具有超快时间分辨率的X射线源迅速发展,使得XANES成为研究微观尺度下材料超快瞬态过程的重要诊断技术^[45]。

XANES法已经广泛应用于土壤中多种元素形态和价态的研究,如磷、镉、砷、硫、铅等,主要是利用最小二乘法拟合样品光谱来进行定性及半定量分析。MYNENI等^[46]的研究表明,XANES对于氯元素的所有形态均具有特异性和灵敏性,可以直接测定复杂的化学混合物中的氯元素。PRIETZEL等^[47]通过XANES分析土壤团粒中的微粒体,以确定不同的Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)成分。Fe-edge XANES和 μ -XANES能够对土壤和土壤剖面的(亚)微米区域(如斑驳、结核和根际区域)中的Fe(Ⅱ)和Fe(Ⅲ)以及不同的铁化合物进行近似量化,从而为土壤研究打开了新的视角。

2.6 电感耦合等离子体质谱法

电感耦合等离子体质谱技术利用接口技术把电感耦合等离子体和多级杆质量分析器连接起来,既可以实现样品的高温电离又可以快速扫描,从而对元素及其同位素进行分析(图4)。该技术的主要特点是线性响应大,可以进行同位素分析,同时检测限非常低,且具有多元素检测能力。然而在实际应用中,ICP-MS与固体样品导入技术相串联直接进行固体样品分析时,由于不经过样品的消解前处理而容易造成雾化器污染,同时在用于钾、钠、钙、镁等大量元素长期高负荷运转分析时,也会造成质谱的损耗^[48]。此外,由于电感耦合等离子体可以接受湿和干的气溶胶和蒸汽,因此非常适合与不同的样品引入系统结合使用,如LA-ICP-MS和ETV-ICP-MS等。

2.6.1 激光烧蚀电感耦合等离子质谱

激光烧蚀电感耦合等离子质谱(Laser ablation

inductively coupled plasma mass spectrometry, LA-ICP-MS)为LA进样系统与ICP-MS联用,该技术利用激光烧蚀样品,将样品转化为气溶胶状态后通过载气传输到ICP中,最后由MS进行定量分析。LA-ICP-MS检测限低、灵敏度高,可以进行多种元素同时检测,并对测定的样品进行成像,对样品中元素的空间分布进行分析^[49]。目前该技术在许多领域都有应用,SHAHEEN等^[50]应用LA-ICP-MS对从埃及采集的16份农业土壤样品中的20种元素(镁、铝、硅、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、铷、锶、钼、锡、钡、铅、钍和铀)含量及污染指数进行了测定。NEVES等^[51]采用LA-ICP-MS法对耕作土壤和非耕作土壤中稀土元素的浓度和分布进行了评估。研究表明,LA-ICP-MS尚难以达到理想的使用状态,主要表现在激光烧蚀后的气溶胶状态的样品不能完全代表原样品的组成成分、激光烧蚀后的颗粒在载气的携带下可能无法全部进入到ICP中,以及在不影响ICP-MS参数的情况下激光烧蚀的颗粒可能原子化和离子化不完全,从而影响测定结果^[52]。

2.6.2 电热蒸发电感耦合等离子质谱

电热蒸发电感耦合等离子质谱(Electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, ETV-ICP-MS)由蒸发和电离步骤组成,在灰化后根据不同待测元素所需的温度梯度升温,使待测元素蒸发形成气溶胶进入ICP-MS进行测量。ETV-ICP-MS结合了ETV和ICP-MS的优点,能同时测定多种元素,测量效率高、准确性好、抗干扰能力较强^[53]。ETV-ICP-MS工作条件的优化包括电感耦合等离子体质谱的调谐,这与经典溶液雾化进样时的调谐类似;其次是开发ETV的温度程序,使其可以根据不同元素选择性修改蒸发温度和蒸发时间,进一步减少蒸发不完全现象,提高准确度。ETV不同于电热原子化原子吸收光谱法,主要是因为电热原子化原子吸收光谱法的目标是分析物自由原子的形成或待测元素与样品基质成分的时间分离,存在分析物损失和背

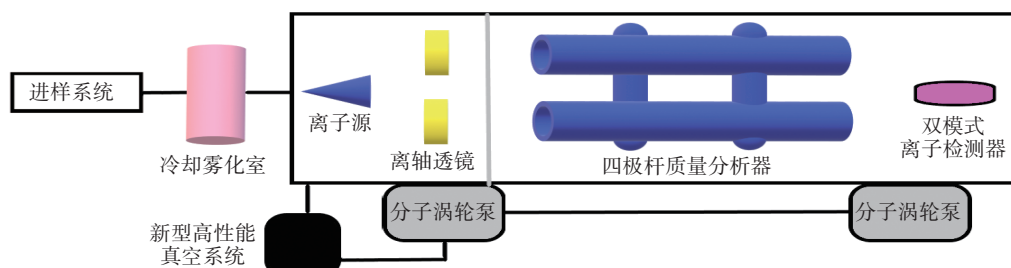


图4 等离子体质谱仪结构原理示意图

Figure 4 Schematic diagram of ICP-MS

景校正问题,而 ETV 能快速、有效和稳定地将蒸发的分析物输送到发生雾化和电离的电感耦合等离子体中^[54]。乔磊等^[55]采用固体直接进样-ETV-车载电感耦合等离子体质谱定量分析环境现场土壤样品中铬、铜、锌、砷、镉、汞和铅,证实该技术适用于现场中、大批量土壤样品中金属元素的测定。

目前固体进样 ICP 光谱的现行标准有:ETV-ICP-OES 测定粉末、颗粒和石墨块中微量杂质的质量分数(借助卤化反应气)(DIN 51457:2017)以及测定碳化硅粉末和颗粒中微量元素铝、钙、铬、铜、铁、镁、镍、钨和锆的痕量元素浓度(DIN EN 15991:2016)。

2.7 激光诱导击穿光谱

LIBS 是待测样品吸收作用于其表面的脉冲激光能量后,大量的原子、自由电子和离子组合形成高温等离子体,在激光的作用下,处于高能态的原子和离子向低能态跃迁时,产生带有目标元素特征信息的特征谱线,通过对比分析元素的特征谱线从而确定待测样品中的元素种类及其含量的光谱分析技术。该技术因具有原位快速探测、可同时测量多种元素、检测成本低、近无损测量等优势,而得到广泛关注和发 展^[56]。但是 LIBS 在分析结果的精度和可重复性方面,通常不如激光烧蚀等离子体质谱^[57]。在土壤重金属检测方面,土壤中有毒有害元素通常含量较低,需要放大元素的发射强度以准确测量,一种方法是采用荧光辅助 LIBS,使用特定波长的第二激光来增加所需过渡区域元素的激发,适用于镉、钴、铅和铈的测定^[58];另一种方法是等离子体的磁约束或空间约束,当等离子体在磁场中扩展时,受到磁场的限制,在磁场和等离子体之间会形成一个相对尖锐的边界,样品经 LIBS 产生的冲击波高速扩散,遇到边界后,反射的冲击波将等离子体压缩到中心,因此,等离子体内粒子之间的碰撞率增加,导致激发态下的粒子数增加,从而增加发射线强度^[59]。当 LIBS 与电感耦合等离子体质谱、近红外光谱、拉曼光谱和发展中的传感技术相结合时,从基本物理或化学角度解释结果的潜力和分析能力大幅提高。LA 和 LIBS 也可以联用,先利用第一束激光脉冲对样品进行烧蚀产生等离子体,在等离子体膨胀后冷却时,第二个激光脉冲从正交方向对正在冷却的等离子体进行二次激发,再对等离子体的特征谱线进行光谱分析^[60],目前野外便携式 LIBS 技术将会是该技术未来发展的方向。为采用 LIBS 法检测土壤中重金属并提高检测灵敏度,YI 等^[61]提出了一种简单且低成本的固-液-固转化样品预处理方法,

该方法可通过超声波振动和离心作用从土壤中提取有效重金属,沉积在载玻片上,从而成功检测土壤中的有效镉和铅,在最佳条件下检出限分别达到 $0.067 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $0.94 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$,优于常规 LIBS 获得的检出限。AKHTAR 等^[62]的研究发现,应用磁场约束 LIBS 能将土壤中铬的检出限从 $18.2 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 提升到 $7.7 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。目前涉及 LIBS 的标准有《激光诱导击穿光谱法》(GB/T 38257—2019),该标准规定了激光诱导击穿光谱法的术语和定义、基本原理、试验条件、设备及装置、样品、试验步骤、数据处理和试验报告,适用于固体、液体和气体物质的化学元素检测和分析。

2.8 仪器中子活化分析

INAA 根据入射中子的能量不同被分为冷中子活化分析、热中子活化分析、超热中子活化分析、快中子活化分析仪器,利用中子轰击靶核后被靶核吸收形成复合核系统,复合核系统从不稳定态发射辐射至稳定状态(图 5),通过检测辐射(绝大多数情况为 γ 射线)的能量特性来判断所含元素的种类和含量^[63]。实际测量中通常根据元素的活化性质,将元素分为长时间和短时间辐照组,施以不同的辐照时间,并在不同的衰减时间进行测量,该方法灵敏度高、准确性好、不会破坏物质结构,适用于除铀、钚、钍等以外的 40 余种土壤常见金属元素的微量测定,但由于元素种类的不同,灵敏度差异很大,对于金属铅的灵敏度远低于金的灵敏度^[64]。对于高原子序数的元素(如镉、铟、钪等),若其在土壤基质中含量过高,可能会引起样品内部热中子的自吸收从而影响测量;而具有强中子吸收特性的元素(如硼、锂和铀)可能发射带电粒子(如 α 辐射),在辐射过程中产生大量热量。此外,某些元素的同位素可能是由其他元素反应而来,需要在测量中排除该类干扰,或对干扰进行评估以消除^[65]。目前

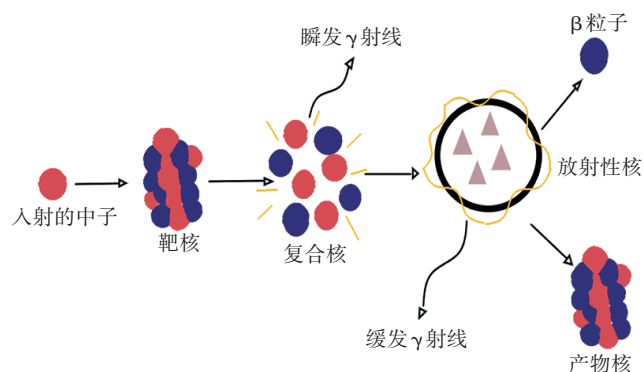


图5 仪器中子活化分析原理示意图
Figure 5 Principle diagram of instrument neutron activation analysis

INAA 主要用于考古、地球化学等领域, PATRA 等^[66]利用 INAA 探测印度矿化辛格布姆地区土壤中的稀土元素分布, 分析表明, 与重稀土元素相比, 轻稀土元素的富集程度更高, 这可能与这些土壤中存在的黏土矿物有关。

3 土壤直接固体进样技术存在的问题

3.1 样品的称样量及目数选择

土壤固体直接进样技术在检测时进样量较少, 一般为 0.002~0.02 g, 目前进样量还不能满足最小取样量的要求, 除了进样和测量技术的误差, 土壤样品的异质性可能是测量不确定度的主要因素^[67]。目前国家标准土壤样品证书上推荐的最小称样量一般大于 100 mg, 但仪器的最大称样量通常小于该值, 难以满足测量要求, 而且考虑到标准物质瓶内异质性的标准偏差通常被高估, 因此标准物的最小取样量可能也被高估^[68]。在实践过程中发现, 计算出的最小取样量可能大于仪器的最大进样量, 在保证样品代表性的同时减小称样量和降低土壤样品目数能够节约样品, 因此有必要根据仪器及样品特性计算出最小称样量及最小目数^[69]。对于研磨目数, 一般样品研磨目数越高, 同质性越好, 然而研磨过程中可能会损失样品, 浪费人力物力, 因此需要找到满足样品测定条件的最小研磨目数。PAUWELS 等^[70]在 1993 年提出了计算最小取样量的方法。郑波等^[71]通过原子荧光镉分析仪测定土壤中的总镉含量, 计算得到可以满足测量要求的最小称样量为 3 mg, 最小目数为 60 目。KEMPENAERS 等^[72]针对 XRF 提出了测量的总相对标准偏差为样品的相对标准偏差和方法相对标准偏差的加和, 一般来说, 取样质量越大, 样品异质性带来的误差越小。KEMPENAERS 等^[73]随后又将两种计算最小取样量的方法进行对比, 发现 PAUWELS 等^[70]的方法计算出的最小取样量偏大。比较而言, PAUWELS 等^[70]提出的最小称样量公式方法更为简单, 应用广泛, 能够满足大多数测定要求, 但难以求得特定测量方法的准确最小称样量; 而 KEMPENAERS 等^[73]的实验方法准确度高, 但计算方法相对复杂, 且只适用于 XRF。

3.2 校准方法

对于固体进样技术, 测试之前需要制作标准曲线进行校准, 制作标准曲线有使用土壤标准物质或使用系列标准溶液两种方法, 在这两种方法中, 可选择用同一个标准物质或将储备液稀释至某一浓度, 改变进样量做出标准曲线各点, 即单标准标准曲线, 该方法

可控制不同标准物质组成及不同浓度标准溶液配制的误差, 获得较好的线性关系; 也可测量质量相同但待测金属含量不同的标准物质或将储备液稀释不同倍数, 即多标准标准曲线, 该方法可避免取样量带来的误差^[74]。

DITTER 等^[75]发现测定土壤银含量时, 标准溶液标曲法会导致测量值比已知值低约 40%。单标准土壤标准物质制作的标准曲线线性范围较窄, 这可能是由于取样质量越高, 灰化和原子化阶段受到基质的影响越大, 因此标准曲线在高质量点容易偏离线性范围, 且土壤标准物质的异质性也会对标准曲线的结果产生影响^[76]。因此, 标准曲线的选择依赖于待测元素及待测样品的特性。对于挥发性强的物质, 例如汞可以在比大多数基质更低的温度下蒸发, 易于分离, 可以选择简单快捷的储备液标曲法^[77]。而对于铬、铜、银等难挥发元素, 土壤标准物质标曲法是更好的选择。然而, 对于 LA, 现有的土壤标准物质数量较少且难以分析多种固体样品, 可以自制校准样品或加入可同时克服非光谱干扰的内标^[78]。理想的内标应在样品中均匀分布, 不产生光谱干扰, 在等离子体中和待测物质特性相似(主要是电离特性)^[79]。LIBS 不同于 ETV-AAS, 在样品进入测量单元前没有足够的步骤减少基质影响, 可用主成分分析法对土壤样品的光谱数据进行聚类, 根据不同类型的基质使用标准加入法制备匹配的样品解决^[80]。标准曲线的制作在一定程度上会影响测量结果, 需要根据实际需求选择标准曲线制作方法。

3.3 基体干扰及其消除技术

由于土壤样品成分复杂, 含有矿物质、腐殖质、微生物等许多基质。如果直接对其进行 ETV 会引入基体干扰, 如颗粒物的干扰、土壤样品中共同元素的干扰、腐殖质等有机物质干扰等, 对测定结果产生影响, 因此基体干扰也是制约 ETV 技术发展的限制因素。对于 AAS, 在检测过程中的干扰主要来自光谱干扰、电离干扰和物理干扰等^[81]。

目前常见的基体干扰消除技术有气相富集技术、基体改进剂技术、背景校正技术、基体匹配技术等。气相富集技术主要针对气相分析物进行预富集, 是一种简便、高效、低能耗的富集技术。该技术作为原子光谱仪的重要组成部分, 可以通过预富集有效提高分析灵敏度, 还可以通过对基体干扰物的分离作用来消除或降低干扰^[82]。基体改进剂技术也被称为化学改进剂技术, 是减少基体干扰的常见手段。化学改进剂

通常分为无机化学改进剂、有机化学改进剂和混合化学改进剂^[83]。在AAS分析中,背景吸收会导致吸光量的大幅增加,因此背景校正技术主要应用于AAS,由于AAS中非待测元素产生的分析吸收、光散射等都严重干扰待测元素的测定,需要通过背景校正技术来消除干扰^[84]。在ETV方面较为成功的是基于塞曼背景校正AAS技术的测汞仪,塞曼背景校正法是在AAS中利用塞曼磁场分裂谱线的方法进行背景扣除,王书舟等^[85]建立了动态三磁场塞曼背景校正石墨炉原子吸收法测定土壤中镉的方法,该方法可有效降低在测定镉时的背景值。在使用固体进样时采用基体匹配方法或做标准曲线也是一种可行的基体干扰校正方法,若有条件获得基体标物,其固体便携的特点也较为适于现场操作,可以提前做好标准曲线所需的基体样品,在现场直接上机使用^[86]。

4 土壤固体直接进样技术的展望

(1)在仪器整合方面,目前市场上已经出现车载检测仪器,未来可通过计算机编程将重金属检测仪器与人工智能机器人进行整合,通过无线网络或者蓝牙与移动设备进行连接,使操作人员可以通过智能手机等移动设备对检测仪器进行远程操控,实现高度整合化和人工智能化土壤重金属检测。

(2)在仪器便携性方面,可通过在研发过程中引入纳米技术替换现有的金属外壳,利用其轻质的特性,使仪器更加轻量化,实现重金属检测仪器的便携性。

(3)在检测精度方面,可通过设计操作系统程序来对波长进行筛选,将较长或较短的边缘波长进行过滤,减少对检测器的干扰,从而达到提高检测精度的目的。当前便携式X射线荧光光谱法(XRF)是X射线分析仪中的研究热点,但是由于电源波动导致X射线有所波动,未来可通过为便携式XRF配备额定电压是仪器实际工作电压1.2~1.3倍的电容器来进行电压补偿。对于激光诱导击穿光谱法(LIBS),目前其稳定性较差,可以通过将激光等离子体图像引入到光谱稳定性建模当中,以等离子体图像特征的差异作为反馈信号对相应的特征线谱强度进行补偿和矫正,可以有效提高LIBS的稳定性。对于电热蒸发技术,目前大多数蒸发器都存在蒸发不完全的现象,未来可以通过设计旋转仓式电热蒸发装置,以确保样品受热均匀,使样品完全蒸发,以提高检测的精度。

(4)在标准制定方面,目前X射线吸收近边结构(XNAES)、LIBS和中子活化分析(INAA)等尚未形成

统一的方法规范,未来应加强相关技术研究,尽快形成国家、行业或地方标准,供基层土壤重金属检测人员参考使用。

参考文献:

- [1] 毛雪飞, 刘霁欣, 王敏, 等. 固体进样元素分析技术在农产品质量安全中的应用[J]. 中国农业科学, 2013, 46(16): 3432-3443. MAO X F, LIU J X, WANG M, et al. Application of solid injection element analysis technology in quality and safety of agricultural products[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2013, 46(16): 3432-3443.
- [2] ROSAS-CASTOR J M, PORTUGAL L, FERRER L, et al. Arsenic fractionation in agricultural soil using an automated three-step sequential extraction method coupled to hydride generation-atomic fluorescence spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2015, 874: 1-10.
- [3] HE T, XIE J, HU Z, et al. A rapid acid digestion technique for the simultaneous determination of bromine and iodine in fifty-three Chinese soils and sediments by ICP-MS[J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2018, 42(3): 309-318.
- [4] RAVANSARI R, WILSON S C, TIGHE M. Portable X-ray fluorescence for environmental assessment of soils: Not just a point and shoot method[J]. *Environment International*, 2020, 134: 105250.
- [5] KRUSE J, LEINWEBER P. Phosphorus in sequentially extracted fen peat soils: A K-edge X-ray absorption near-edge structure (XANES) spectroscopy study[J]. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2008, 171(4): 613-620.
- [6] VILLAS-BOAS P R, FRANCO M A, MARTIN-NETO L, et al. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for soil analysis, part I: Review of fundamentals and chemical and physical properties[J]. *European Journal of Soil Science*, 2019, 71(5): 805-818.
- [7] REZA P, ALIASGHAR F, ELHAM M. Determination of trace elements in the seeds of fruits using instrumental neutron activation analysis (INAA) in Arak, I. R. Iran[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2017, 315(1): 89-93.
- [8] L'VOV B. Fifty years of atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of Analytical Chemistry*, 2005, 60(4): 382-392.
- [9] BECCALONI E, MUSMECI L, STACUL E. Determination of as in environmental solid matrix[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2002, 374(7/8): 1230-1236.
- [10] FENG L, LIU J X, MAO X F, et al. An integrated quartz tube atom trap coupled with solid sampling electrothermal vapourization and its application to detect trace lead in food samples by atomic fluorescence spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(11): 2253-2260.
- [11] NIXON D E, FASSEL V A, KNISELEY R N. Inductively coupled plasma-optical emission analytical spectroscopy. Tantalum filament vaporization of microliter samples[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 46(2): 210-213.
- [12] JIANG X M, WU P, DENG D Y, et al. A compact electrothermal-flame tandem atomizer for highly sensitive atomic fluorescence spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(10): 1780-1786.

- [13] DETCHEVA A, BARTH P, HASSLER J. Calibration possibilities and modifier use in ETV ICP OES determination of trace and minor elements in plant materials[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 394(5): 1485–1495.
- [14] CHEN S Z, LU D B, XU Q Y. Electrothermal vaporization in inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for direct multi-element analysis of food samples with slurry sampling[J]. *Canadian Analytical Science and Spectroscopy*, 2004, 49(5): 290–295.
- [15] 孙鹏, 刘海涛, 李崇江, 等. 电热蒸发-直接进样-冷原子吸收光谱法测定土壤以及沉积物中汞[J]. *中国无机分析化学*, 2018, 8(1): 6–10. SUN P, LIU H T, LI C J, et al. Determination of mercury in soil and sediment by electrothermal evaporation-direct injection-cold atomic absorption spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2018, 8(1): 6–10.
- [16] 毛雪飞. 固体进样电热蒸发原子阱捕获光谱技术快速测定农产品中镉和汞的研究[D]. 北京: 中国农业科学院, 2015. MAO X F. Study on rapid determination of cadmium and mercury in agricultural products by electrothermal evaporative atom trap spectrometry with solid sample[D]. Beijing: Chinese Academy of Agricultural Sciences, 2015.
- [17] POZEBON D, SCHEFFLER G L, DRESSLER V L, et al. Review of the applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) to the analysis of biological samples[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(12): 2204–2228.
- [18] POZEBON D, SCHEFFLER G L, DRESSLER V L. Recent applications of laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) for biological sample analysis: A follow-up review[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(5): 890–919.
- [19] NIU G, SHI Q, DUAN Y, et al. Combination of support vector regression (SVR) and microwave plasma atomic emission spectrometry (MWP-AES) for quantitative elemental analysis in solid samples using the continuous direct solid sampling (CDSS) technique[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(11): 1954–1961.
- [20] XING Z, YANG M, GUO W, et al. Elemental imaging method based on a dielectric barrier discharge probe coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 147: 141–148.
- [21] ROBERT R, PETER B, ELISABETE A, et al. Neutron activation analysis: A primary method of measurement[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 66(3): 193–241.
- [22] RYBAK M, SALIN E. Development and characterization of induction heating-electrothermal vaporization (IH-ETV) sample introduction for inductively coupled plasma spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(3): 289–307.
- [23] FRIMPONG S K, KORANTENG S S. Levels and human health risk assessment of heavy metals in surface soil of public parks in Southern Ghana[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2019, 191(9): 588.
- [24] 曾泳淮, 林树昌. 分析化学(仪器分析部分)[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2004. ZENG Y H, LIN S C. Analytical chemistry (Instrumentation analysis section) [M]. 2nd Edition. Beijing: Higher Education Press, 2004.
- [25] 王春霞. 原子吸收光谱法在土壤环境监测中的运用[J]. *资源节约与环保*, 2021(7): 73–74. WANG C X. Application of atomic absorption spectrometry in soil environmental monitoring[J]. *Resource Conservation and Environmental Protection*, 2021(7): 73–74.
- [26] BECKER-ROSS H, FLOREK S, HEITMANN U. Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS – determination of selenium and arsenic in human urine[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15(2): 137–141.
- [27] 徐鹏, 王青柏, 姜雅红. 固体进样-石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中重金属[J]. *分析试验室*, 2015, 34(5): 554–557. XU P, WANG Q B, JIANG Y H. Determination of heavy metals in soil by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Laboratory*, 2015, 34(5): 554–557.
- [28] BECKER-ROSS H, FLOREK S, HEITMANN U, et al. Continuum source atomic absorption spectrometry and detector technology: A historical perspective[J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(9): 1015–1030.
- [29] RESANO M, GARCÍA-RUIZ E. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: Is it as good as it sounds? A critical review[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 399(1): 323–330.
- [30] RESANO M, ARAMENDIA M, BELARRA M A. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry for direct analysis of solid samples and complex materials: A tutorial review[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(12): 2229–2250.
- [31] PETKO M, ANNA M O, EUNMI H, et al. Determination of total mercury for marine environmental monitoring studies by solid sampling continuum source high resolution atomic absorption spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 103/104: 24–33.
- [32] 周资凯, 鲍益帆, 叶昌林. 原子荧光光谱法测定土壤和沉积物中铋[J]. *化学分析计量*, 2020, 29(6): 61–66. ZHOU Z K, BAO Y F, YE C L. Determination of bismuth in soil and sediments by atomic fluorescence spectrometry[J]. *Chemical Analysis and Measurement*, 2020, 29(6): 61–66.
- [33] 王博. 自发单层分散理论用于固体进样电热蒸发测定镉的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018. WANG B. Study on the spontaneous monolayer dispersion theory for the determination of cadmium by electrothermal evaporation of solid sample[D]. Changchun: Jilin University, 2018.
- [34] 杨小斌, 张鑫, 文嘉明, 等. 混合酸溶样氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定土壤中的硒和锗[J]. *化学分析计量*, 2020, 29(5): 85–90. YANG X B, ZHANG X, WEN J M, et al. Determination of selenium and germanium in soil by mixed hydride generation with atomic fluorescence spectrometry[J]. *Chemical Analysis and Metrology*, 2020, 29(5): 85–90.
- [35] 郝聪聪, 邢培哲, 毛雪飞, 等. 催化热解-金汞齐原子荧光法快速测定农田土壤中痕量汞[J]. *农产品质量与安全*, 2019(6): 16–20. HAO C C, XING P Z, MAO X F, et al. Rapid determination of trace mercury in farmland soil by catalytic pyrolysis coupled with gold amalgam atomic fluorescence spectrometry[J]. *Quality and Safety of*

- Agricultural Products*, 2019(6):16-20.
- [36] 宋苏环, 黄衍信. 波长色散型X射线荧光光谱仪与能量色散型X射线荧光光谱仪的比较[J]. 现代仪器, 1999(6):47-48. SONG S H, HUANG Y X. Comparison of wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer[J]. *Modern Instruments*, 1999(6):47-48.
- [37] ZHAO J, YAN X, ZHOU T, et al. Multi-throughput dynamic microwave-assisted leaching coupled with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for heavy metal analysis in soil[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(9):1920-1926.
- [38] 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. HUANG Q X, SUN X M. Determination of heavy metals / metalloids in soil by powder standard curve XRF[J]. *Environmental Science and Technology*, 2014, 37(9):92-98.
- [39] ABDALSAMAD A A A, DAVID C W, SOMSUBHRA C, et al. Combination of proximal and remote sensing methods for rapid soil salinity quantification[J]. *Geoderma*, 2015, 239/240:34-46.
- [40] WAN M, HU W, QU M, et al. Application of arc emission spectrometry and portable X-ray fluorescence spectrometry to rapid risk assessment of heavy metals in agricultural soils[J]. *Ecological Indicators*, 2019, 101:583-594.
- [41] RAVANSARI R, LEMKE L D. Portable X-ray fluorescence trace metal measurement in organic rich soils: Pxf response as a function of organic matter fraction[J]. *Geoderma*, 2018, 319:175-184.
- [42] 赵永红, 张涛, 成先雄. XAFS分析在土壤重金属污染化学研究中的应用[J]. 应用化工, 2021, 50(4):1064-1068. ZHAO Y H, ZHANG T, CHENG X X. Application of XAFS analysis in soil heavy metal pollution chemistry[J]. *Applied Chemical Engineering*, 2021, 50(4):1064-1068.
- [43] FENG K, ZHANG H Z, GAO J, et al. Single atoms or not? The limitation of EXAFS[J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 116:191903.
- [44] COSKUN N, AKMAN S. Direct determination of phosphorus in different food samples by means of solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using Pd + Ca chemical modifier[J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(3):415-419.
- [45] TAKASHI F, HIDETAKA T, MASAKI T. Organochlorines in surface soil at electronic-waste wire burning sites and metal contribution evaluated using quantitative X-ray speciation[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, 430(1):012094.
- [46] MYNENI S C B. Formation of stable chlorinated hydrocarbons in weathering plant material[J]. *Science*, 2002, 295(5557):1039-1041.
- [47] PRIETZEL J, THIEME J, SALOMÉ M. Assessment of sulfur and iron speciation in a soil aggregate by combined S and Fe micro-XANES: Microspatial patterns and relationships[J]. *Journal of Synchrotron Radiation*, 2010, 17:166-172.
- [48] 郑悦. 193 nm激光剥蚀系统与电感耦合等离子体质谱仪联用条件优化研究[D]. 北京:中国地质大学, 2012. ZHENG Y. Study on the conditions optimization of 193 nm laser erosion system combined with inductively coupled plasma mass spectrometer[D]. Beijing: China University of Geosciences, 2012.
- [49] MONICA V, MATHEUS A G N, GABRIELA C, et al. A new approach to calibration and determination of selected trace elements in food contact polymers by LA-ICP-MS[J]. *Talanta*, 2017, 170:488-495.
- [50] SHAHEEN M E, TAWFIK W, MANKOULA A F, et al. Determination of heavy metal content and pollution indices in the agricultural soils using laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Environ Sci Pollut Res*, 2021(28):36039-36052.
- [51] NEVES V M, HEIDRICH G M, HANZEL F B, et al. Rare earth elements profile in a cultivated and non-cultivated soil determined by laser ablation-inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *Chemosphere*, 2018, 198:409-416.
- [52] MANARD B T, DERRICK QUARLES C, WYLIE E M, et al. Laser ablation-inductively couple plasma-mass spectrometry / laser induced break down spectroscopy: A tandem technique for uranium particle characterization[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(9):1680-1687.
- [53] GREGOIRE D C, LAMOUREUX M, CHAKRABARTI C L, et al. By-rne, electrothermal vaporization for inductively coupled plasma mass-spectrometry and atomic-absorption spectrometry - symbiotic analytical techniques[J]. *Anal At Spectrom*, 1992(7):579-585.
- [54] KAVEH F, BEAUCHEMIN D. Improvement of the capabilities of solid sampling ETV-ICP-OES by coupling ETV to a nebulisation/pre-evaporation system[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(8):1371.
- [55] 乔磊, 叶永盛, 李鹰, 等. 固体直接进样-电热蒸发电感耦合等离子体质谱联用分析土壤中的重金属元素[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1):99-107. QIAO L, YE Y S, LI Y, et al. Analysis of heavy metals in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry combined with solid direct sampling and electrothermal evaporation[J]. *Rock and Mineral Testing*, 2020, 39(1):99-107.
- [56] WU C, SUN D X, SU M G, et al. Quantitative analysis of Pb in soil samples by laser-induced breakdown spectroscopy with a simplified standard addition method[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(7):1478-1484.
- [57] GUEZENOC J, GALLET-BUDYNEK A, BOUSQUET B. Critical review and advices on spectral-based normalization methods for LIBS quantitative analysis[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 160:105688.
- [58] DIEGO V B, ANDRÉS C, EDENIR R P, et al. Direct determination of Al and Pb in waste printed circuit boards (PCB) by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): Evaluation of calibration strategies and economic - environmental questions[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2020, 399:122831.
- [59] 王福娟, 李润华, 王自鑫, 等. 皮秒双脉冲LA-LIBS对合金样品的微损元素分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(1):236-240. WANG F J, LI R H, WANG Z X, et al. Analysis of micro-loss elements in alloy samples by picosecond double pulse LA-LIBS[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(1):236-240.
- [60] POPOV A M, COLAO F, FANTONI R. Spatial confinement of laser-induced plasma to enhance libs sensitivity for trace elements determination in soils[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(6):837-848.
- [61] YI R X, YANG X Y, ZHOU R, et al. Correction to "Determination of

- trace available heavy metals in soil using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with phase transformation method[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(8):6182.
- [62] AKHTAR M, JABBAR A, MEHMOOD S, et al. Magnetic field enhanced detection of heavy metals in soil using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2018, 148:143-151.
- [63] UMMA T, RAHAT K, KANIJ F, et al. Elemental distribution of metals in urban river sediments near an industrial effluent source[J]. *Chemosphere*, 2016, 155:509-518.
- [64] PATRICIA S B, MARCO S U, LSAAC M C, et al. The preparation of monitors and comparators for k α -INAA using standard solutions[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2018, 315(3):695-701.
- [65] LATIF S A, AFROJ D, UDDIN M S, et al. Determination of toxic trace elements in foodstuffs, soils and sediments of bangladesh using instrumental neutron activation analysis technique[J]. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 2009, 82(3):384-388.
- [66] PATRA A C, LENKA P, SAHOO S K, et al. Probing rare earth element distributions in soils of the mineralized Singhbhum region in India using INAA[J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2020, 166:109360.
- [67] DELL'AGLIO M, GAUDIUSO R, SENESI G S, et al. Monitoring of Cr, Cu, Pb, V and Zn in polluted soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(5):1422-1426.
- [68] ROSSBACH M, GROBECKER K H. Homogeneity studies of reference materials by solid sampling: AAS and INAA[J]. *Accreditation And Quality Assurance*, 1999, 4(12):498-503.
- [69] KURFÜRST U, PAUWELS J, GROBECKER K H. Micro-heterogeneity of trace elements in reference materials-determination and statistical evaluation[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1993, 345(2):112-120.
- [70] PAUWELS J, VANDECASTEELE C. Determination of the minimum sample mass of a solid CRM to be used in chemical analysis[J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1993, 345(2):121-123.
- [71] 郑波, 刘潇威, 穆莉. 固体直接进样-原子荧光法测定土壤中的镉[J]. *农业环境科学学报*, 2016, 35(5):205-209. ZHENG B, LIU X W, MU L. Determination of cadmium in soil by direct solid sampling and atomic fluorescence spectrometry[J]. *Journal of Agro-Environment Science*, 2016, 35(5):205-209.
- [72] KEMPENAERS L, VINCZE L, JANSSENS K. The use of synchrotron micro-XRF for characterization of the micro-heterogeneity of heavy metals in low-Z reference materials[J]. *Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy*, 2000, 55(6):651-669.
- [73] KEMPENAERS L, JANSSENS K, JOCHUM K P, et al. Micro-heterogeneity study of trace elements in USGS, MPI-DING and nist glass reference materials by means of synchrotron micro-XRF[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2003, 18(4):350-357.
- [74] MAO X, LIU J, HUANG Y, et al. Assessment of homogeneity and minimum sample mass for cadmium analysis in powdered certified reference materials and real rice samples by solid sampling electrothermal vaporization atomic fluorescence spectrometry[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(4):848-853.
- [75] DITTER I M, BORGES D L G, WELZ B, et al. Determination of silver in geological samples using high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry and direct solid sampling[J]. *Microchimica Acta*, 2009, 167(1/2):21-26.
- [76] VALE M G R, SILVA M M, WELZ B, et al. Determination of cadmium, copper and lead in mineral coal using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(10):1859-1873.
- [77] RESANO M, GARCIA-RUIZ E, ARAMENDIA M, et al. Solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry for hg monitoring in soils. Performance as a quantitative and as a screening method[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2005, 20(12):1374-1380.
- [78] HONDROGIANNIS E M, EHRLINGER E, POPLASKI A, et al. Use of laser ablation-inductively coupled plasma-time of flight-mass spectrometry to identify the elemental composition of vanilla and determine the geographic origin by discriminant function analysis[J]. *Journal of Agricultural And Food Chemistry*, 2013, 61(47):11332-11337.
- [79] MILISZKIEWICZ N, WALAS S, TOBIASZ A. Current approaches to calibration of LA-ICP-MS analysis[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(2):327-338.
- [80] WU C, SUN D X, SU M G, et al. Quantitative analysis of Pb in soil samples by laser-induced breakdown spectroscopy with a simplified standard addition method[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(7):1478-1484.
- [81] ZHANG Y, MAO X F, LIU J X, et al. Direct determination of cadmium in foods by solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry using a tungsten coil trap[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 118:119-126.
- [82] 毛雪飞, 刘雯欣, 钱永忠. 土壤重金属快速检测技术研究进展[J]. *中国农业科学*, 2019, 52(24):4555-4566. MAO X F, LIU J X, QIAN Y Z. Progress in rapid detection of heavy metals in soil[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2019, 52(24):4555-4566.
- [83] WANG B, FENG L, MAO X F, et al. Direct determination of trace mercury and cadmium in food by sequential electrothermal vaporization atomic fluorescence spectrometry using tungsten and gold coil traps[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(7):1209-1216.
- [84] ZHANG Y, MAO X F, WANG M, et al. Direct determination of cadmium in grain by solid sampling electrothermal vaporization atomic fluorescence spectrometry with a tungsten coil trap[J]. *Analytical Letters*, 2015, 48(18):2908-2920.
- [85] 王书舟, 姚秀娟. 动态三磁场塞曼效应背景校正石墨炉原子吸收法测定土壤中镉[J]. *环境与职业医学*, 2016, 33(9):895-899. WANG S Z, YAO X J. Determination of cadmium in soil by graphite furnace atomic absorption spectrometry with dynamic three magnetic fields modified by zeeman effect background[J]. *Environmental and Occupational Medicine*, 2016, 33(9):895-899.
- [86] CARRION N, ITRIAGO A M, ALVAREZ M A, et al. Simultaneous determination of lead, nickel, tin and copper in aluminium-base alloys using slurry sampling by electrical discharge and multielement ETAAS[J]. *Talanta*, 2003, 61(5):621-632.