

# 农田土壤重金属快速检测便携式XRF设备的精度校正与应用优化

曹 慧

长沙环境保护职业技术学院 湖南 长沙 410014

**摘要：**本文系统综述了pXRF技术的基本原理及其在土壤重金属检测中的应用现状，深入分析影响其检测精度的关键因素，并重点探讨了基于标准物质校准、多元校正模型（如PLSR、MLR）、机器学习算法（如随机森林、支持向量机）以及物理预处理（如干燥、研磨、压片）等多种精度校正策略。在此基础上，结合农田场景特点，提出了从采样设计、现场操作规范到数据质量控制的全流程应用优化方案。研究表明，通过科学合理的校正与优化，pXRF可实现对As、Pb、Cr、Cu、Zn、Ni等常见重金属元素的高精度半定量乃至定量检测，显著提升其在农田污染快速筛查、风险评估与精准治理中的实用价值。本研究为推动pXRF技术在农业环境监测领域的标准化、规范化应用提供了理论支撑与实践指导。

**关键词：**便携式X射线荧光光谱仪（pXRF）；农田土壤；重金属；精度校正；多元校正模型；机器学习；应用优化

## 引言

土壤是农业基础资源，其质量关乎国家粮食与生态安全。近年来，人为活动使农田土壤重金属含量持续累积，构成严重环境风险。《全国土壤污染状况调查公报》显示，我国耕地土壤点位超标率达19.4%，建立高效土壤重金属监测体系至关重要。传统检测依赖实验室化学分析，虽灵敏度高、准确性好，但样品前处理复杂、周期长、成本高，难以满足大范围、高频次普查与监管需求。便携式能量色散X射线荧光光谱仪（pXRF）作为新兴现场快速检测技术，因无需或简单前处理、速度快、无损等优势，在农田土壤重金属污染筛查中前景广阔。不过，土壤物理化学性质会产生“基体效应”，且仪器稳定性、校准模型适用性等也会影响数据可靠性。因此，如何校正pXRF检测误差、提升应用精度是研究热点，本文将梳理挑战、探讨校正方法、提出优化策略，为技术推广提供依据。

## 1 pXRF 技术原理与土壤重金属检测应用现状

### 1.1 技术原理

pXRF基于X射线荧光（XRF）原理工作。当高能X射线照射到样品表面时，会激发出样品中原子内层电子，形成空穴。外层电子跃迁填补空穴时，会释放出具有特征能量的二次X射线（即荧光X射线）。不同元素的原子结构不同，其释放的荧光X射线能量具有唯一性，因此可通过探测器识别元素种类；而荧光X射线的强度则与该元素在样品中的含量呈正相关，从而实现定量或半定量分

析<sup>[1]</sup>。pXRF通常采用放射性同位素源（如<sup>55</sup>Fe、<sup>109</sup>Cd）或微型X射线管作为激发源，配合硅漂移探测器（SDD）进行信号采集。其便携性使其可在田间地头直接对土壤进行原位或近原位测量，极大提升了野外作业的灵活性与效率。

### 1.2 应用现状

大量研究表明，pXRF对原子序数较高的重金属元素（如Pb、As、Cr、Cu、Zn、Ni等）具有较好的检测能力，相关系数（ $R^2$ ）常可达0.8以上，部分优化条件下甚至超过0.95。例如，有研究利用pXRF成功绘制了某矿区周边农田的Pb、Zn污染空间分布图，与实验室数据高度吻合，验证了其在污染空间识别方面的有效性。然而，对于轻元素（如Cd、Hg）或低浓度重金属，pXRF的检测限较高（通常在10–50mg/kg），灵敏度不足，易受背景噪声干扰。此外，不同土壤类型（如红壤、黑土、潮土）对同一元素的响应差异显著，通用校准模型往往难以适用。总体而言，pXRF目前主要定位于“快速筛查”工具，适用于污染热点识别、污染范围划定及修复效果初步评估等场景，尚不能完全替代实验室分析用于法定监测或精确风险评估。但通过有效的校正与优化，其精度可显著提升，应用边界不断拓展。

## 2 影响pXRF检测精度的关键因素

### 2.1 基体效应（Matrix Effect）

土壤基体成分复杂，包括矿物质、有机质、水分、孔隙等。不同组分对入射X射线的吸收与散射能力不同，

会改变目标元素荧光信号的强度。例如,高含量的Fe、Ca、Al等主量元素可能对As、Pb等微量元素的K $\alpha$ 线产生吸收或增强效应,导致测量偏差。

## 2.2 粒径效应 (Particle Size Effect)

土壤颗粒大小直接影响X射线的穿透深度与表面平整度。粗颗粒土壤表面粗糙,X射线散射严重,信号不稳定;而细颗粒土壤更接近理想均匀介质,测量重复性好。研究表明,将土壤研磨至<75 $\mu\text{m}$ 可显著提高pXRF测量精度。

## 2.3 含水率 (Moisture Content)

水分对低能X射线(如As K $\alpha$ , 10.5 keV)有强烈吸收作用。湿土测量时,重金属信号常被显著衰减,导致结果偏低。一般建议将土壤干燥至含水率<10%后再进行测量。

## 2.4 仪器因素

包括X射线管稳定性、探测器分辨率、测量时间、测量模式(土壤模式/矿石模式)等。长时间连续使用可能导致仪器漂移,需定期进行内部校准。

## 2.5 采样与操作误差

不规范的采样(如深度不一致、混入杂物)、测量位置选择不当(如靠近石块或植物根系)、探头与土壤接触不紧密等,均会引入人为误差。

# 3 精度校正策略

## 3.1 物理预处理

尽管pXRF强调“原位”检测,但在精度要求较高的应用场景中,适度的物理预处理仍是提升数据可靠性的有效手段。将新鲜土壤在40–60 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干可有效去除自由水,减少水分对低能X射线的吸收;随后将样品研磨并通过2mm或75 $\mu\text{m}$ 筛,获得粒径均一的粉末,有助于降低粒径效应带来的信号波动;进一步使用压片机将土壤粉末压制致密圆片,则能显著提高样品表面的平整度与密度一致性,从而增强测量的重复性与准确性。虽然这一过程牺牲了完全原位的优势,但其在污染修复验收、科研验证等对精度敏感的场合中具有不可替代的价值。

## 3.2 标准物质校准

使用与待测土壤基体相似的认证标准物质(CRM)建立校准曲线是最直接的校正方法。例如,采用NIST 2710a(蒙大拿土壤)或中国国家标准物质GBW系列进行单点或多点校准,可在一定程度上补偿仪器响应偏差<sup>[2]</sup>。然而,天然土壤类型多样,单一CRM难以覆盖所有区域的基体特征,且高质量CRM价格昂贵、获取困难,限制了其在大规模筛查中的普及应用。因此,标准物质校准更适合用于仪器初始验证或作为多元模型构建的参考基准,而非日常检测的主要校正手段。

## 3.3 多元统计校正模型

鉴于单一元素校准难以消除复杂的基体效应,多元统计模型通过同时利用多个元素的荧光强度信息,构建更稳健的预测关系。多元线性回归(MLR)以目标元素含量为因变量,pXRF测得的多个元素强度(包括主量元素如Fe、Ca、Si等)为自变量,建立线性方程,方法简单但易受变量共线性影响。相比之下,偏最小二乘回归(PLSR)通过提取潜变量解决共线性问题,能有效处理高维数据,在pXRF校正中应用最为广泛。大量研究表明,PLSR模型对Pb、As、Cu等元素的预测 $R^2$ 可达0.90以上,显著优于原始pXRF读数。主成分回归(PCR)则先对自变量进行主成分分析降维,再用主成分得分进行回归,亦能在保留主要信息的同时提升模型稳定性。

## 3.4 机器学习算法

近年来,机器学习因其强大的非线性拟合能力被引入pXRF数据校正领域。支持向量机(SVM)在小样本情况下表现优异,对异常值具有较强鲁棒性,适合处理噪声较大的现场数据;随机森林(RF)通过集成多棵决策树,不仅能自动捕捉元素间的非线性关系与交互效应,还可评估各输入变量的重要性,为理解基体效应机制提供线索。有研究显示,RF模型对Cd等难测元素的预测精度显著优于传统PLSR;人工神经网络(ANN)则擅长处理高度复杂的非线性系统,但其“黑箱”特性导致模型可解释性较差,且需要大量训练数据支撑。总体而言,机器学习算法在拥有足够本地校准样本的前提下,能够显著提升pXRF的预测泛化能力。

## 3.5 混合校正策略

实践中,单一校正方法往往难以兼顾效率与精度,因此常采用“物理预处理+多元模型”的混合策略。具体而言,先对土壤样品进行烘干、研磨、压片等标准化处理,再采集pXRF全谱数据,结合实验室ICP-MS测定的真实含量,利用PLSR或RF等算法构建本地化校准模型。该方法在多项田间试验中验证有效,可使多数重金属元素的相对误差控制在 $\pm 15\%$ 以内,部分元素甚至达到 $\pm 5\%$ 的水平。这种融合物理一致性与数据驱动建模的思路,代表了当前pXRF精度提升的主流方向。

# 4 农田应用场景下的应用优化方案

## 4.1 科学采样设计

高效的pXRF应用始于科学的采样设计。应根据农田面积、地形特征及历史污染信息,采用网格化或分层随机采样策略,确保样本的空间代表性。例如,在疑似污染区可加密网格(如20m $\times$ 20m),而在背景区域则适当放宽。采样深度应统一限定在耕作层(0–20cm),以反

映作物根系实际接触的污染状况<sup>[3]</sup>。同时,每10个样品设置1个平行样,用于评估测量重复性与操作稳定性,为后续数据质量评估提供依据。

#### 4.2 现场操作规范

规范的现场操作是保障pXRF数据可靠性的关键。测量前应开机预热10–15分钟,并使用内置校准片(如Cu、Fe片)验证仪器状态是否正常。采样时需清理表层杂物,取约50g新鲜土样装入专用样品杯(底部覆有X射线透膜),轻压使表面平整;若条件允许,可带回实验室压片后测量。仪器参数应统一设置为“土壤模式”,测量时间建议不少于60秒以提高信噪比,并对每个样品连续测量2–3次取平均值。此外,同步记录土壤湿度、温度、植被覆盖等辅助环境信息,有助于后期数据分析与误差溯源。

#### 4.3 数据质量控制

建立完善的数据质量控制体系是pXRF走向业务化应用的前提。首先,应针对典型区域构建本地校准库,收集不少于30份具有代表性的土壤样本,经实验室权威方法分析后,用于训练PLSR或机器学习模型,并定期更新以适应季节或管理措施变化<sup>[4]</sup>。其次,在每批次现场测量中插入已知浓度的质量控制样(如自制质控土或CRM),监控系统是否存在漂移或偏差。最后,对原始数据进行后处理,剔除明显异常值,对Cd、Hg等轻元素结果持谨慎态度,必要时辅以实验室方法进行重点验证。

#### 4.4 与GIS/遥感技术融合

将pXRF测量结果导入地理信息系统(GIS),可实现污染数据的空间可视化与热点识别。进一步结合无人机多光谱影像或卫星遥感反演的土壤属性(如有机质、含水量),可构建多源信息融合的污染风险评估模型。这种“pXRF+遥感+GIS”的技术集成路径,不仅提升了监测效率,还为精准施肥、分区修复和智慧农业决策提供了数据支撑,代表了未来农田环境智能监测的发展方向。

#### 5 挑战与展望

尽管pXRF在农田土壤重金属检测中取得显著进展,但仍面临若干挑战。首先,轻元素如Cd、Hg的检测仍是技术瓶颈,其K系谱线能量低,易被空气和水分吸收,

现有常规pXRF难以满足农用地标准(Cd限值0.3–0.8mg/kg)的检测需求,亟需发展配备真空或氦气吹扫系统的高端机型。其次,本地校准模型的泛化能力有限,跨区域迁移效果不佳,未来需推动建立国家级土壤pXRF光谱数据库,促进通用校正模型的研发。再次,行业缺乏统一的操作规范与质量控制标准,限制了pXRF在法定监测中的应用,亟需制定相关技术指南或标准方法。最后,随着物联网与边缘计算技术的发展,pXRF有望与自动采样机器人、云端平台深度融合,构建全天候、智能化的农田环境监测网络,实现从“快速筛查”向“实时预警”的跨越。

#### 6 结语

便携式XRF技术为农田土壤重金属污染的快速、低成本监测提供了有效解决方案。本文系统分析了影响其检测精度的主要因素,并综述了物理预处理、标准物质校准、多元统计模型及机器学习等多种校正策略的有效性。研究表明,通过科学的采样设计、规范的现场操作、本地化校准模型构建及严格的质量控制,pXRF可实现对As、Pb、Cr、Cu、Zn、Ni等重金属元素的高精度检测,满足农田污染筛查、风险分区与修复监管的业务需求。未来应着力突破轻元素检测瓶颈,推动校准模型标准化与智能化集成,加速pXRF在农业环境领域的规模化、规范化应用,为我国耕地土壤污染防治提供强有力的技术支撑。

#### 参考文献

- [1]孟德芬,黄炜,曾锐,等.XRF测定土壤和沉积物中铜、锌、铅、铬等元素的方法研究[J].生态与资源,2025,(08):32-34.
- [2]付志平,雷畅,龙来寿,等.手持式XRF和实验室分析在土壤污染与修复实验课程中的比较和应用[J].广东化工,2025,52(13):176-178.
- [3]谭芳维,韦永兴,唐秀龙,等.XRF和ICP-MS测定土壤中铜、锌、铅、铬、镍等5种重金属元素的比对研究[J].广州化工,2025,53(11):128-131.
- [4]杨婉琪.基于XRF的土壤重金属元素智能分析算法研究及应用[D].电子科技大学,2024.