

# 基于光谱技术的土壤多参数快速检测进展与展望

俞越明<sup>1</sup>, 万梦雪<sup>2,3</sup>, 胡文友<sup>2,3\*</sup>, 王霞<sup>4</sup>, 王昌昆<sup>5</sup>, 周怡<sup>2</sup>, 吴秋梅<sup>1,2</sup>, 黄标<sup>2,3</sup>

(1. 南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏 南京 210044; 2. 中国科学院南京土壤研究所 中国科学院土壤环境与污染修复重点实验室, 江苏 南京 210008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049; 4. 江苏省环境监测中心, 江苏 南京 210019; 5. 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 210008)

**摘要:**传统的土壤采样和实验室分析方法往往工作量大、前处理复杂、测定周期长、时效差、费用高,因此,迫切需要寻找快速、准确的土壤多参数检测方法,以实现多尺度土壤属性数据的快速获取与更新。系统梳理了便携式X射线荧光光谱(PXRF)、可见光-近红外反射光谱(Vis-NIR)、激光诱导击穿光谱(LIBS)和电弧发射光谱(AES)等光谱技术的原理、特点以及在土壤多参数快速检测中的应用及其研究进展。提出,未来在提高现有土壤多参数光谱检测精度和适用性的基础上,应结合ICP-MS等传统实验室方法,综合应用多种光谱技术以及化学计量学、现代信息技术和空间分析技术等,实现区域多种土壤属性的快速获取与实时监测,以满足我国当前土壤多参数、高精度快速检测及土壤质量精细化管理的需要。

**关键字:**便携式X射线荧光光谱;可见光-近红外反射光谱;激光诱导击穿光谱;电弧发射光谱;土壤;多参数;快速检测

中图分类号:X833;O657.3

文献标志码:A

文章编号:1674-6732(2020)03-0026-07

## Progress and Prospect in Soil Multi-parameter Rapid Detection Based on Spectroscopic Technology

YU Yue-ming<sup>1</sup>, WAN Meng-xue<sup>2,3</sup>, HU Wen-you<sup>2,3\*</sup>, WANG Xia<sup>4</sup>, WANG Chang-kun<sup>5</sup>, ZHOU Yi<sup>2</sup>, WU Qiu-mei<sup>1,2</sup>, HUANG Biao<sup>2,3</sup>

(1. Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China; 2. Key Laboratory of Soil Environment and Pollution Remediation, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, Jiangsu 210008, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 4. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210019, China; 5. State Key Laboratory of Soil & Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, Jiangsu 210008, China)

**Abstract:** There are many disadvantages in traditional soil sampling and laboratory analysis, including large workload, complicated pretreatment, time-consuming, low time efficiency and high cost. Thus it's very urgent to find quick and accurate method for soil multi-parameter rapid detection in order to quickly acquire and update the multi-scale soil parameters. In this paper, the principles and characteristics of portable X-ray fluorescence spectroscopy (PXRF), visible and near infrared reflectance spectroscopy (Vis-NIR), laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and arc emission spectroscopy (AES) have been systematically reviewed, as well as their applications in soil multi-parameter rapid detection and their research progress. To satisfy the actual needs of high precision and rapid detection of soil multi-parameters and delicacy management of soil quality of our country, we suggest, on the basis of improving the existing soil parameter spectrum detection precision and applicability, that realize the fast acquisition and real-time detection of regional soil multi-parameters by combining with ICP-MS and many other traditional lab methods validation, and

收稿日期:2020-01-20;修订日期:2020-02-18

基金项目:国家重点研发计划基金资助项目(2017YFF0108201);江苏省环保科研课题基金资助项目(2018013,2018004);中国科学院南京土壤研究所“一三五”计划和领域前沿重点基金资助项目(ISSAASIP1629);中国科学院青年创新促进会会员基金资助项目(2019312)

作者简介:俞越明(1999—),女,本科,主要从事区域土壤质量监测与评价研究工作。

\* 通讯作者:胡文友 E-mail:wyhu@issas.ac.cn

integrating with the application of different spectroscopic technologies, chemical metrology, modern information technology and spatial analysis technology.

**Key words:** Portable X-ray fluorescence spectroscopy; Visible and near infrared reflectance spectroscopy; Laser-induced breakdown spectroscopy; Arc emission spectroscopy; Soil; Multi-parameters; Rapid detection

土壤环境质量在生态系统中具有非常重要的地位,会对周边作物和水体等产生影响,保护土壤环境是推进生态文明建设和维护国家生态安全的重要内容。2019 年开始施行的《中华人民共和国土壤污染防治法》明确提出,要在全国范围内深入开展土壤污染状况调查,实行土壤环境监测,加强水土污染一体防治。随着现代农业科技的快速发展,基于立体化快速感知体系、物联网和云计算系统等组成的智慧农业已经成为我国现代农业的重要发展方向。而对智慧农业系统中土壤、作物、肥料以及各环境要素中多参数的快速监测及信息获取技术是其发展的重要保障。由此可见,对土壤环境质量和污染状况的监测将成为未来环境监测工作的常态<sup>[1]</sup>。

传统的土壤化学检测方法虽然具有检出限低、准确度高优点,但是需要进行复杂的样品前处理(如重金属元素分析前的消解过程),而且测试周期长、分析费用高。因此,迫切需要寻找快速、准确的土壤多参数检测方法,以实现多尺度土壤属性数据的快速获取与更新<sup>[2-4]</sup>。近年来,随着光谱技术的快速发展,基于光谱技术的土壤多参数快速检测技术已经成为研究和应用的热点<sup>[5-7]</sup>。

现系统地梳理了便携式 X 射线荧光光谱(Portable X-Ray fluorescence spectroscopy, PXRF)、可见光-近红外反射光谱(Visible and near infrared reflectance spectroscopy, Vis-NIR)、激光诱导击穿光谱(Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)以及电弧发射光谱(Arc emission spectroscopy, AES)等光谱技术的研究现状和应用进展,比较了不同光谱技术的适用范围及其优缺点,以期为我国土壤多参数快速检测研究与应用提供参考与借鉴。

## 1 便携式 X 射线荧光光谱(PXRF)

### 1.1 PXRF 技术特点

PXRF 技术是一种多元素同时测定的分析方法,是国际标准化组织(ISO)的标准分析方法之一,美国环境保护署(U.S. EPA)也将该方法作为其标准分析方法。PXRF 技术测定土壤参数信息是基

于特征谱线的波长及强度信息实现的。当样品中元素的原子受到高能 X 射线照射时,就会发射出特定的 X 射线谱,特征谱线的波长与元素的原子序数有关,谱线的强度与元素的含量有关,因此通过测定谱线的波长,就可知道样品中包含的元素,通过测定谱线的强度,就可知道样品中元素的含量。由于其谱线简单、干扰少、分析速度快、试样制备简单、重现性好、可以多元素同时测定和可以现场无损快速检测等优点, PXRF 技术已经成为一种土壤多参数快速检测的有效方法,被广泛应用于地质、采矿和环境等部门<sup>[6,8-11]</sup>。目前 PXRF 技术基本可以满足一般农田土壤中砷、铅、铜、锌、铬、钙、铁等部分重金属和微量元素的快速检测,但对农田土壤中镉、汞、镍、硒、锑等元素无法实现准确测定。

### 1.2 PXRF 技术研究现状与应用进展

PXRF 技术测定精度的影响因素主要有土壤粒径大小、土壤湿度和有机质含量等<sup>[6,12]</sup>。由于土壤的基质效应,不同类型的土壤中重金属的 X 射线荧光特征响应强度不一致。土壤物理基质效应包括土壤粒径大小、土壤异质性和表面条件、土壤含水量等;化学效应主要包括化学元素对测定元素的干扰,如土壤中的铁离子可以吸收铜的 X 射线,从而降低土壤中的铜的测定值,并增加土壤中铬的测定值<sup>[13]</sup>。因此,在应用 PXRF 技术对土壤进行多元素同时检测时要充分考虑和消除这些因素对测定结果的影响,提高监测、评价精度和效果<sup>[14]</sup>。

PXRF 技术与电感耦合等离子质谱法(ICP-MS)、原子荧光光谱法(AFS)等传统实验室方法相结合,技术优势互补,将极大地提高土壤检测的效率。Hu 等<sup>[6]</sup>采用 PXRF 技术以及 ICP-MS 和 AFS 传统实验室方法对长三角典型农田土壤中砷、铅、铜和锌等重金属含量进行了快速测定,结合 GIS 空间分析手段,构建了基于 PXRF 技术的区域农田土壤重金属快速检测与量化评价方法。邝荣禧等<sup>[10]</sup>发现 PXRF 技术是一种有效的快速检测与评价矿区周边农田土壤砷、铅、铜和锌的定量分析方法,且 PXRF 技术异位测定的结果更接近于传统

ICP-MS和 AFS 实验室分析结果,结合传统实验室方法的验证和 GIS 空间分析手段,PXRF 技术可用于区域土壤砷、铅、铜和锌的快速检测,以及污染区筛查与评价。冉景等<sup>[15]</sup>发现 PXRF 技术测定土壤铜、铅、砷、铬、镍和锌的检出限均低于区域元素背景值和《土壤环境质量标准》(GB 15618—1995)一级标准值,表明 PXRF 技术可用于土壤重金属污染快速检测和土地质量评价等多参数快速检测。王本伟等<sup>[16]</sup>发现 PXRF 技术对农田重金属铅、铜、锌和砷等的测定结果与常规实验室方法的测定结果间有很好的相关性,可满足快速检测要求。同时,也有研究利用 PXRF 技术测得的元素含量预测土壤阳离子交换量(CEC)、pH 值、土壤结构、石膏含量等性质<sup>[17-18]</sup>。综上所述,PXRF 技术是一种快速、稳定、可靠的分析方法,可用于区域农田土壤重金属等多种土壤参数的监测与评价。

## 2 可见光-近红外反射光谱(Vis-NIR)

### 2.1 Vis-NIR 技术特点

Vis-NIR 技术主要是通过特征官能团在红外光谱区域基频信息的倍频与谐频反映土壤属性信息,具有分析速度快、试样制备简单、成本低、非破坏测定和多属性同时预测等特点。Muller 和 Decamps<sup>[19]</sup>通过研究发现,土壤水分在 1 400 及 1 900 nm 处具有明显的吸收特征,在整个光谱区域内土壤反射率与水分含量之间均具有良好的定量关系;铁(针铁矿和赤铁矿)在可见光范围内也具有较为明显的光谱特征;粘土矿物和碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)在近红外光谱区域(780~2 500 nm)具有微弱的光谱特征。而土壤中的重金属(锰、硒、汞、砷、铬、镍、铜、锌、镉、铅)在 Vis-NIR 光谱区域并没有明显的光谱特征,但重金属元素的检测可以基于其与土壤中有机质以及铁之间的关系间接实现<sup>[20]</sup>,在检测时对不同区域进行进一步标定,通常也能够获得较好的预测精度<sup>[21]</sup>。因此 Vis-NIR 技术可用于土壤有机质、总氮、黏粒含量、全铁、盐分、部分重金属元素等参数的快速测定。

### 2.2 Vis-NIR 技术研究现状与应用进展

研究表明,基于 Vis-NIR 技术获取的土壤多参数检测光谱数据通常具有较高的维度,传统的单一变量统计方法难以满足高维度光谱数据的要求。目前,多元统计方法已被广泛使用,主要包括线性回归和非线性回归方法。通过对比多种统计方法

(偏最小二乘回归、人工神经网络、支持向量机、随机森林等)在土壤有机质、黏粒含量及 pH 值的预测中发现,不同的土壤参数对应的最优统计方法不同,在利用 Vis-NIR 技术检测土壤多参数的过程中,应当针对不同的土壤参数选择相应的多元统计方法<sup>[22]</sup>。土壤的 Vis-NIR 光谱是其组成物质光谱特征及其表面状况的综合反映,土壤的光谱特征也会受到其表面状况的影响,Wu 等<sup>[23]</sup>、Rodionov 等<sup>[24]</sup>和 Minasny 等<sup>[25]</sup>采用光谱预处理、多模型方法及正交变换方法消除了外部因素对 Vis-NIR 技术的影响,并取得了良好的校正效果。

目前,Vis-NIR 技术在土壤检测中的应用主要是基于不同的模型与光谱预处理来预测土壤理化性质和重金属含量。徐永明等<sup>[26]</sup>利用土壤的室内反射率光谱,探讨土壤总氮元素的高光谱机理,得到土壤的反射率光谱与氮元素含量之间存在比较明显的相关性,可见光-近红外反射光谱具有快速估算土壤中总氮含量的潜力。阳洋等<sup>[27]</sup>建立了基于 Vis-NIR 技术的土壤游离铁精确预测模型,有助于研究土壤发生和系统分类,可对土壤游离铁含量进行高效快速的检测。程航等<sup>[28]</sup>发现重金属的可见-近红外反射光谱与重金属的电子结构紧密相关,Vis-NIR 技术可以检测到土壤中较高浓度重金属的存在,基于部分重金属化合物的 Vis-NIR 特征,结合晶体场理论为土壤重金属的定性和定量反射光谱分析提供了理论依据和实验参考。综上,Vis-NIR 技术在快速高效、无损低耗地预测土壤理化性质和重金属元素含量方面具有较好的适用性。

## 3 激光诱导击穿光谱(LIBS)

### 3.1 LIBS 技术特点

LIBS 技术是一项新兴的原子发射光谱分析方法,其原理是将高能量激光脉冲聚焦到土壤样品表面,使样品瞬间气化成高温、高密度的等离子体,测量等离子体原子发射光谱中谱线波长和强度,便可获得土壤样品中元素组成与含量<sup>[29-31]</sup>。该技术可在无损或非接触的条件下进行分析测试,无须对样品进行预处理或仅须简单预处理,分析方便、快速,可同时对土壤样品进行多参数分析,并对元素周期表中几乎所有元素进行测量分析。与传统的分析测试方法相比,LIBS 技术的测量对象几乎不受限制。与此同时,它可以进行现场连续测定,真正实

现了土壤多参数快速检测。

### 3.2 LIBS 技术研究现状与应用进展

LIBS 技术不仅可以实现土壤多参数的快速原位检测,而且在环境污染、地质勘测等不同领域都具有较大的应用潜力<sup>[32]</sup>。该技术已用于土壤中大量和中微量元素,如碳、氮、磷、钾、硫、钙、锰等<sup>[33-34]</sup>,以及镉、铅、铜、锌、锰等重金属的检测<sup>[35-37]</sup>。美国应用光谱公司(ASI)与美国加州大学国家能源技术实验室多年合作,开发的台式 J 200 智能 LIBS 系统,是一种全新的激光诱导原子发射光谱仪,它能在数秒内快速检测土壤中氮、钾、钙、锰、铜、锌、镍等元素含量信息。而国内利用 LIBS 技术进行土壤多参数快速检测的研究起步较晚,中科院合肥物质科学研究院目前已完成台式和移动式土壤和水体重金属检测系统设计、安装和调试,并已应用于实际土壤检测中<sup>[38]</sup>。

Nicolodelli 等<sup>[39]</sup>探究了双脉冲 LIBS 技术对土壤等离子光谱的增强作用,可实现单脉冲等离子光谱的 5 倍增强,明显提高了检测精度和范围。Dell' Aglio 等<sup>[40]</sup>运用 LIBS 技术监测不同来源的土壤中铬、铜、铅等元素含量,其结果与电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)方法的检测结果具有很好的相关性,进而判断土壤的污染程度。Burakov 等<sup>[41]</sup>采用共轴线双脉冲 LIBS 技术分析了土壤中铅含量,并将铅的检测限降至 20 mg/kg。孟德硕等<sup>[42]</sup>采用人工神经网络结合 LIBS 技术分析了多种类型土壤中铜元素含量,可以实现其快速检测。沈沁梅等<sup>[43]</sup>通过反向传播人工神经网络结合 LIBS 技术对土壤中铬、钡 2 种元素含量进行测定,显著提高了 2 种元素的测定精度。综上所述,LIBS 技术是一种连续、快速、实时和无污染的土壤多参数检测技术,且因其无须对样品进行预处理的特点大大减少了检测工作量,为土壤多参数快速检测提供了新的分析手段,提高了检测效率。

## 4 电弧发射光谱(AES)

### 4.1 AES 技术特点

AES 技术采用电弧光源为试样原子化和激发提供能源,基于原子发射光谱技术,依据每种化学元素的原子或离子在热激发或电激发下,外层电子由高能级向低能级跃迁,能量以电磁辐射的形式发射出去,从而产生光谱,进行元素定性、半定量和定量分析。AES 技术可进行多元素同时检测,分析

速度快、选择性好、检出限低。同时,AES 技术精密度好,一般光源相对误差为  $\pm 10\%$  左右,线性范围约 2 个数量级,可用于土壤中高、中、低含量元素的同时测量,减少土壤样品消耗,是一种高效的土壤多参数快速检测技术。因其可直接对土壤固体粉末样品进行测量,无须对土壤进行消解和溶解,现已被用于不同环境条件下土壤多参数快速检测中<sup>[44]</sup>。

### 4.2 AES 技术研究现状与应用进展

电弧发射的起源很早,在 20 世纪 50 年代便得到广泛应用,早期主要应用于金属元素的检测<sup>[45]</sup>。随着大量的新型仪器面世,AES 技术逐渐发展成熟,被大量应用于地质、冶金、金属材料和环境等领域,并已成为一种必不可少的土壤多参数快速检测技术<sup>[46-47]</sup>。电弧光源主要分为直流电弧和交流电弧,目前,以直流电弧为激发光源常用的仪器有 AES-7100 高纯金属专用发射光谱仪,可对高纯氧化铝中 17 种及高纯氧化钨中 19 种微量杂质元素进行直读光谱分析<sup>[48]</sup>。以交流电弧为激发光源的典型仪器有 AES-7200 交流电弧直读光谱仪,该仪器放电温度稳定,分析结果再现性好,适用于低含量元素的定量分析<sup>[48]</sup>。俞晓峰等<sup>[49]</sup>将电弧激发光源与 Paschen-Runge 型全谱电荷耦合元件(CCD)光谱仪结合,研制了一款新型的台式全谱直读型电弧发射光谱仪,此光谱仪对土壤样品进行检测分析时,精密度基本  $< 10\%$ ,优于当前的摄谱法和多道电弧直读光谱法。付国余等<sup>[50]</sup>研发的 AES-8000 全谱交直流电弧发射光谱仪,实现了电弧发生器与仪器的一体化,该设备将 Ebert-Fastig 分光系统与高灵敏度 CMOS 检测器相结合,具有测试灵敏度高、稳定性好的优点,可以更好地对土壤中的银、锡、硼进行测量,使其达到更高的规范要求。

AES 技术在选择合适的缓冲剂和内标后,采用小孔电极,交流电弧激发,可同时对土壤和水系沉积物中的多种金属元素进行精准测定,但样品研磨过程中要谨防污染<sup>[51]</sup>。Wan 等<sup>[44]</sup>应用 AES 方法测量土壤中的低浓度镉,发现 AES 具有较好的精密度和准确度,且相对标准偏差较小。万婷等<sup>[52]</sup>利用 AES 技术测定土壤中锡元素,通过保证仪器测定样品时处于最佳状态,并在标准系列配制过程中,使基体尽量匹配,来减小测量的不确定性,获得了较为满意的检测结果。王夺等<sup>[53]</sup>发现用直

流电弧和交流电弧激发土壤样品,采用标准加入法处理数据,2种分析方法得到的铬分析结果高度符合,可用来测定土壤中铬元素的质量分数。熊艳等<sup>[54]</sup>通过电极中热化学反应来增强分馏效应,实验选择碘化铵、硫粉作为主要的载体反应剂,借助碘化反应及硫对基体元素蒸发的抑制作用,可完成对水系沉积物以及土壤样品中砷、锑、铋等 8 种易挥发元素的测定。因此,AES 是一种简便、快速、可靠、易掌握的土壤多元素同时测定方法。

## 5 不同光谱方法与传统实验室方法比较

与传统实验室分析方法以及其他光谱技术相比,PXRF、Vis-NIR、LIBS 和 AES 4 种光谱技术具有各自的优势和适用范围(表 1)。由表 1 可知,光谱检测技术具有土壤样品前处理简单、可多参数同时测定、检测时间短、结果可靠、成本低等特点,适用于农用地和污染场地土壤中大量、中微量及重金属元素的原位或现场快速检测,实现区域土壤资源信息的快速获取与评价。

表 1 不同光谱检测技术与传统实验室方法的比较

	传统实验室方法	PXRF	Vis-NIR	LIBS	AES
目标参数	土壤性质,大量、中微量及重金属元素	重金属及部分中微量元素	土壤性质,部分重金属及中微量元素	大量、中微量及重金属元素	部分重金属及中微量元素
适用土壤类型	不同类型土壤	元素含量较高的土壤	含水量及空间异质性较低的土壤	重金属等元素含量较高的土壤	不同类型土壤
元素检出限	镉、铅、铜、锌、砷等: 0.02~2 mg/kg	镉、铅、铜、锌、砷等: 1~3 mg/kg	模型预测,半定量	镉、铅、铜、锌等: 10~30 mg/kg	镉、铅、铜、锌、砷等: 0.02~8 mg/kg
土壤前处理	研磨	需要	需要/不需要	需要	需要
	消解	需要(高氯酸、盐酸、硝酸等强酸)	不需要	不需要	不需要
	耗时	24 h 以上	1~2 min	1~2 min	1~2 min
前处理设备	研钵、天平、微波消解仪、通风橱、纯水机等	研钵	研钵	研钵	研钵
是否便于携带	否	是	是	是	是
适用场所	实验室	实验室/野外	实验室/野外	实验室/野外	实验室
准确度	定量	定量/半定量	半定量	定量/半定量	定量
精密度	优	优/良好	良好	良好	优
操作复杂度	复杂	简便	简便	简便	稍复杂
检测效果	好	好/良好	良好	良好	好
仪器成本 <sup>①</sup>	50 万~150 万元	25 万~30 万元	5 万~50 万元	25 万~30 万元	50 万~60 万元

①传统实验室方法仪器成本参照目前市场上的原子吸收光谱法(AAS)、AFS、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)、ICP-MS 等仪器价格进行估算,PXRF、Vis-NIR、LIBS 和 AES 不同光谱检测方法的仪器成本参照目前市场上的相关仪器价格进行估算。

## 6 结语

传统的土壤采样和实验室分析方法,往往工作量大、前处理复杂、周期长、时效差、费用高,难以满足当前大规模土壤质量调查的需要。土壤光谱属性相当于土壤的指纹特征,通过光谱数据处理和拓展,可以有效融合土壤理化属性和土壤空间属性,实现区域土壤多参数的快速检测与评价。因此,基于光谱技术的土壤多参数现场快速检测与原位测量技术将成为未来研究和发展的重点。

由于土壤样品中元素种类多、含量差异大、基体干扰明显,如何消除不同因素的影响,提高复杂环境条件下土壤快速检测的精度,是当前土壤光谱检测领域面临的重大技术难题。因此,在提高现有 PXRF、Vis-NIR、LIBS 和 AES 等土壤光谱检测精

度及适用性的基础上,结合 ICP-MS 等传统实验室方法验证,综合应用多种光谱技术(如 PXRF 和 Vis-NIR 结合、PXRF 和 AES 结合等)以及化学计量学、现代信息技术和空间分析技术等最新技术手段<sup>[4,55]</sup>,构建技术先进、性能可靠、高精度、多尺度的土壤光谱检测技术体系,实现区域多种土壤参数或属性的快速获取与实时监测,以满足我国当前土壤环境质量的高精度快速检测及精细化管理的需要。

### [参考文献]

- [1] 刘琳娟,黄娟,张晔霞,等. 建立土壤监测分析质量管理及评估体系的探讨[J]. 环境监控与预警,2019,11(3):58-62.

- [2] 胡冠九,陈素兰,王光. 中国土壤环境监测方法现状、问题及建议[J]. 中国环境监测,2018,34(2):10-19.
- [3] 夏新,田志仁,姜晓旭,等. 土壤环境监测质量监督体系的设计与实践[J]. 环境监控与预警,2019,11(4):1-4.
- [4] 周怡,纪荣平,胡文友,等. 我国土壤多参数快速检测方法和技术研发进展与展望[J]. 土壤,2019,51(4):627-634.
- [5] DONG L L, ZHANG Y, LU F H. Depth distribution analysis of copper in copper infiltration zone of welding joint surface by laser induced breakdown spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(1):19-25.
- [6] HU W Y, HUANG B, WEINDORF D C, et al. Metals analysis of agricultural soils via portable X-ray fluorescence spectrometry [J]. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2014, 92(4):420-426.
- [7] MILES B, CORTES J. Subsurface heavy metal detection with the use of a laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) penetrometer system [J]. Field Analytical Chemistry & Technology, 2015, 2(2):75-87.
- [8] WEINDORF D C, BAKR N, ZHU Y. Advances in portable X-ray fluorescence (PXRF) for environmental, pedological, and agronomic applications [J]. Advances in Agronomy, 2014, 128:1-45.
- [9] WAN M X, HU W Y, QU M K, 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.
- [10] 邝荣禧,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.
- [11] 万梦雪,胡文友,黄标,等. 便携式X射线荧光光谱法(PXRF)在肥料重金属快速检测中的应用研究[J]. 土壤, 2019, 51(6):1137-1143.
- [12] 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.
- [13] PEINADO F M, RUANO S M, GONZALEZ M G B, et al. A rapid field procedure for screening trace elements in polluted soil using portable X-ray fluorescence (PXRF) [J]. Geoderma, 2010, 159(1-2):76-82.
- [14] U. S. EPA. Field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment; Method 6200 [S]. 1998.
- [15] 冉景,王德建,王灿,等. 便携式X射线荧光光谱法与原子吸收/原子荧光法测定土壤重金属的对比研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(11):3113-3118.
- [16] 王本伟,胡文友,黄标,等. 便携式X荧光光谱(PXRF)测定法在农田土壤重金属分析中的应用[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2012, 31(5):522-526.
- [17] WEINDORF D C, ZHU Y D, CHAKRABORTY S, et al. Use of portable X-ray fluorescence spectrometry for environmental quality assessment of peri-urban agriculture [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2012, 184(1):217-227.
- [18] WEINDORF D C, HERRERO J, CASTANEDA C, et al. Direct soil gypsum quantification via portable X-ray fluorescence spectrometry [J]. Soil Science Society of America Journal, 2013, 77(6):2071-2077.
- [19] MULLER E, DECAMPS H. Modeling soil moisture - reflectance [J]. Remote Sensing of Environment, 2000, 76(2):173-180.
- [20] SHI T Z, CHEN Y Y, LIU Y L, et al. Visible and near-infrared reflectance spectroscopy - An alternative for monitoring soil contamination by heavy metals [J]. Journal of Hazardous Materials, 2014, 265:166-176.
- [21] WU Y Z, ZHANG X, LIAO Q L, et al. Can contaminant elements in soils be assessed by remote sensing technology: A case study with simulated data [J]. Soil Science, 2011, 176(4):196-205.
- [22] ROSSEL R A V, BEHRENS T. Using data mining to model and interpret soil diffuse reflectance spectra [J]. Geoderma, 2010, 158(1-2):46-54.
- [23] WU C Y, JACOBSON A R, LABA M, et al. Alleviating moisture content effects on the visible near-infrared diffuse-reflectance sensing of soils [J]. Soil Science, 2009, 174(8):456-465.
- [24] RODIONOV A, PATZOLD S, WELP G, et al. Sensing of soil organic carbon using visible and near-infrared spectroscopy at variable moisture and surface roughness [J]. Soil Science Society of America Journal, 2014, 78(3):949-957.
- [25] MINASNY B, MCBRATNEY A B, BELLON-MAUREL U, et al. Removing the effect of soil moisture from NIR diffuse reflectance spectra for the prediction of soil organic carbon [J]. Geoderma, 2011, 167-168:118-124.
- [26] 徐永明, 蔺启忠, 黄秀华, 等. 利用可见光/近红外反射光谱估算土壤总氮含量的实验研究 [J]. 地理与地理信息科学, 2005, 21(1):19-22.
- [27] 阳洋, 黄伟濠, 卢瑛, 等. 土壤游离氧化铁高光谱特征与定量反演 [J]. 华南农业大学学报, 2020, 41(1):91-99.
- [28] 程航, 万远, 陈奕云, 等. 部分土壤重金属可见-近红外反射光谱特征及机理研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(3):771-778.
- [29] MUKHONO P M, ANGEYO K H, DEHAYEM K A, et al. Laser induced breakdown spectroscopy and characterization of environmental matrices utilizing multivariate chemometrics [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 87:81-85.
- [30] 杜青臣, 张振振, 巨阳. 激光诱导击穿光谱技术在金属元素检测中的应用研究进展 [J]. 山东科学, 2018, 31(2):55-63.
- [31] 高峰, 龚瑞坤. 土壤中Cr元素激光诱导击穿光谱快速检测 [J]. 华北理工大学学报(自然科学版), 2016, 38(4):82-87.
- [32] ZAYTSEV S M, KRYLOV I N, POPOV A M, et al. Accuracy enhancement of a multivariate calibration for lead determination in soils by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 140:65-72.
- [33] BRICKLEMYER R S, BROWN D J, BAREFIELD J E, et al. In-tact soil core total, inorganic, and organic carbon measurement using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Soil Science

- Society of America Journal, 2011, 75(3): 1006.
- [34] LU C P, WANG L S, HU H Y, et al. Analysis of total nitrogen and total phosphorus in soil using laser - induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Optics Letters, 2013, 11(5): 75 - 78.
- [35] BARBAFIERI M R, PINI R, CIUCCI A, et al. Field assessment of Pb in contaminated soils and in leaf mustard (*Brassica juncea*): the LIBS technique [J]. Chemistry and Ecology, 2011, 27(1): 161 - 169.
- [36] ESSINGTON M E, MELNICHENKO G V, STEWART M A, et al. Soil metals analysis using laser - induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Soil Science Society of America Journal, 2009, 73(5): 1469 - 1478.
- [37] 鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤重金属铬元素的激光诱导击穿光谱定量分析研究 [J]. 物理学报, 2011, 60(4): 388 - 392.
- [38] 赵南京, 谷艳红, 孟德硕, 等. 激光诱导击穿光谱技术研究进展 [J]. 大气与环境光学报, 2016, 11(5): 367 - 382.
- [39] NICOLODELLI G, SENESI G S, ROMANO R A, et al. Signal enhancement in collinear double - pulse laser - induced breakdown spectroscopy applied to different soils [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015, 111: 23 - 29.
- [40] 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.
- [41] BURAKOV V S, TARASENKO N V, NEDELKO M I, et al. Analysis of lead and sulfur in environmental samples by double pulse laser induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(2): 141 - 146.
- [42] 孟德硕, 赵南京, 马明俊, 等. LIBS 结合 ANN 对不同类型土壤中的 Cu 的定量检测 [J]. 光电子·激光, 2015, 26(10): 1984 - 1989.
- [43] 沈沁梅, 周卫东, 李科学. 激光诱导击穿光谱结合神经网络测定土壤中的 Cr 和 Ba [J]. 光子学报, 2010, 39(12): 2134 - 2138.
- [44] WAN M X, HU W Y, QU M K, 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.
- [45] 柴红, 冯先进, 李华昌. 电弧原子发射光谱 (Arc - AES) 的应用研究进展 [J]. 中国资源综合利用, 2018, 36(1): 88 - 92.
- [46] 张文华, 王彦东, 吴冬梅, 等. 交流电弧直读光谱法快速测定地球化学样品中的银, 锡, 硼, 钼, 铅 [J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(4): 16 - 19.
- [47] 郝志红, 姚建贞, 唐瑞玲, 等. 交流电弧直读原子发射光谱法测定地球化学样品中银, 硼, 锡, 钼, 铅的方法研究 [J]. 地质学报, 2016, 90(8): 2070 - 2082.
- [48] 王彦东, 张文华, 吴冬梅, 等. 电弧直读光谱仪的开发与应用 [J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(4): 65 - 71.
- [49] 俞晓峰, 李锐, 寿森钧, 等. E 5000 型全谱直读型电弧发射光谱仪研制及其在地球化学样品分析中应用 [J]. 岩矿测试, 2015, 34(1): 40 - 47.
- [50] 付国余, 吴冬梅, 赵燕秋, 等. AES - 8000 全谱交直流电弧发射光谱仪的研发与应用 [J]. 分析仪器, 2018(6): 16 - 19.
- [51] 黎虹. 光谱法快速测定土壤中的多个微量元素 [J]. 江西化工, 2008(4): 168 - 170.
- [52] 万婷, 赵磊, 付胜波, 等. 交流电弧 - 发射光谱法测定土壤样品中锡元素不确定度评定 [J]. 资源环境与工程, 2019, 33(4): 583 - 586.
- [53] 王夺, 宫钺, 李倩, 等. 土壤中重金属 Cr 元素含量的光谱检测方法研究 [J]. 沈阳理工大学学报, 2015, 34(3): 82 - 85.
- [54] 熊艳. 深孔电极载体蒸馏光谱法测定化探样品中八个易挥发元素 [J]. 岩矿测试, 2007, 26(5): 425 - 427.
- [55] WAN M X, QU M K, HU W Y, et al. Estimation of soil pH using PXRF spectrometry and Vis - NIR spectroscopy for rapid environmental risk assessment of soil heavy metals [J]. Process Safety Environmental Protection, 2019, 132: 73 - 81.