



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114289340 A

(43) 申请公布日 2022.04.08

(21) 申请号 202111636480.7

(22) 申请日 2021.12.29

(71) 申请人 北京市生态环境保护科学研究院
地址 100037 北京市西城区北营房中街59号

(72) 发明人 张丽娜 姜林 夏天翔 朱笑盈

(74) 专利代理机构 北京精金石知识产权代理有限公司 11470
代理人 朱宝莉

(51) Int. Cl.
B07C 5/34 (2006.01)

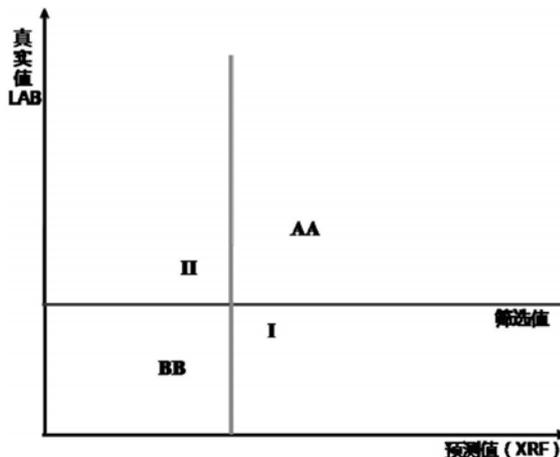
权利要求书1页 说明书7页 附图7页

(54) 发明名称

重金属污染土壤便携式XRF筛查数据的方法

(57) 摘要

本发明提供了重金属污染土壤便携式XRF筛查数据的方法,涉及重金属污染检测技术领域,该方法包括以下步骤:(1)实验室检测;(2)XRF检测;(3)依据LAB和XRF对检测数据分布形态进行检验,得到污染物筛选值 X_c 和现场筛选值;以及(4)复核区间计算:以污染物筛选值 X_c 为水平线,以现场筛选值为垂直线,将检测数据划分为四个区域;以污染物筛选值 X_c 为水平线,以相关性推导的现场筛选值为垂直线,将检测数据划分为四个区域,进行复核区间计算。该方法简单、高效,有利于节省调查成本,缩短项目周期。



1. 重金属污染土壤便携式XRF筛查数据的方法,其特征在于:包括以下步骤:

(1) 实验室检测:对土壤样本进行检测,得到实验室检测值,将实验室检测值认定为真实值,记作LAB;

(2) XRF检测:用校准样品对X射线荧光光谱仪进行校正,使用校正后的X射线荧光光谱仪对预处理后的土壤进行检测,得到X射线荧光光谱仪检测值,将X射线荧光光谱仪检测值认定为估计值,记作XRF;

(3) 依据LAB和XRF对检测数据分布形态进行检验,得到污染物筛选值 X_C 和现场筛选值;

(4) 复核区间计算:以污染物筛选值 X_C 为水平线,以现场筛选值为垂直线,将检测数据划分为四个区域;

以为样本数为 n ,标准值为 μ ,样本标准差为 S ,进行复核区间计算,步骤具体包括:

①确定显著水平 α ;

②计算样本标准差 S ;

③根据自由度 $df = n - 1$ 和 α ,确定临界值 $C = t_{\alpha}(n - 1)$;

④计算复核区间下限为 $\mu - C \times S / \sqrt{n}$,复核区间上限为 $\mu + C \times S / \sqrt{n}$,得到复核区间为 $[\mu - C \times S / \sqrt{n}, \mu + C \times S / \sqrt{n}]$;

通过样本在复核区间中落入四个区域中的情况判断是否对样本进行进一步复核。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤①中所述显著水平包括0.05或0.01。

3. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(2)中所述预处理具体包括:将土壤样本风干、研磨后过筛、烘干。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中所述四个区域分别为区域I、区域II、区域AA和区域BB。

5. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:所述区域I为第I类错误决策失误区,所述区域II为第II类错误决策失误区,所述区域AA为实验室检测和XRF检测同时超标区域,所述区域BB为实验室检测和XRF检测同时未超标区域。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(4)中的临界值 C 通过分布临界值表得到。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(3)具体为:根据真实值与估计值之间的相关关系式: $LAB = a \times XRF + b$,推导实时检测的 $XRF' = (LAB - b) / a$;将 XRF' 与 XRF 的数值按照百分比作归一化处理作为一对平行样进行统计检验,若服从正态分布,则进行后一步复合区间计算,若不服从正态分布,则剔除相关检测数据,得到污染物筛选值 X_C 和现场筛选值。

8. 根据权利要求4所述的方法,其特征在于:步骤(4)中所述通过样本在复核区间中落入四个区域中的情况判断是否对样本进行进一步复核具体为:当样本落入复核区间中的区域I或区域II时,需要对样本进行复核,否则不需要对样本进行复核。

9. 如权利要求1-8任一项所述的方法在重金属污染土壤筛查中的应用。

重金属污染土壤便携式XRF筛查数据的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及重金属污染检测技术领域,具体涉及重金属污染土壤便携式XRF筛查数据的方法。

背景技术

[0002] 目前,土壤环境状况总体不容乐观,部分地区土壤污染较重,污染类型以无机型为主,极易造成重大损失,重金属污染区域的定期监测、污染治理与修复试点示范是近期土壤环境保护和综合治理工作安排的重要任务。

[0003] 重金属的检测和分析是污染调查与治理的基础,目前针对重金属的检测方法有多种。早期场地调查中常将不确定性归因于样品处理和检测方法,将数据质量等同于数据精度,因此建立了一系列严格的分析程序和认证条件来考核测试技术,传统的土壤重金属总量测定一般采用消解-稀释-测定的模式,虽然能以较高灵敏度对样品中的重金属离子进行有效分析,但大多需要大型仪器、分析方法成本高、样品分析周期较长,场地调查需要大量可靠的数据,数据的精度和数量都直接影响调查结果与修复决策,一般情况下传统实验室检测接近样品真值,但限于预算常常牺牲样品数量,因此很有可能存在未能监测到的污染区域,使得修复决策存在很大的不确定性,从而造成污染分布状况刻画的不确定性等问题。为了解决传统场地调查中的问题,美国尝试并形成了污染场地的Triad模式(多元调查模式)其中实时测量技术(real-time measurement technology)是其主要组成部分,不仅包括现场瞬时测量,也包括测量周期不影响现场决策的技术,例如试剂盒、便携式仪器、原位探头、移动实验室、能快速给出结果的实验室测试等,可满足大量数据的需要,可降低场地调查和修复过程中的不确定性、大大缩短项目周期、提高场地调查和修复效率、降低项目成本。

[0004] 针对重金属污染物测试,便携式X射线荧光光谱技术(XRF,X-ray Fluorescence Spectrometry)以其前处理简便、检测成本低、分析速度快、检测精度高、检测元素范围广、适用性强、稳定性好等优点,已作为比较成熟的检测方法在诸多领域内应用并得到广泛的认可。Van Cott等通过对标准样品的元素分析,比较了X射线荧光光谱法和原子吸收光谱法在元素分析中的相对误差,结果显示两者的相对偏差不显著。美国某铅污染场地Lake Success Business Park分别分析了on-site XRF、Bagged-sample XRF、In-situ XRF与实验检测方法3050/6010的相关性,评估了各种检测方法的精度,认为XRF检测方法足够精确、灵敏和准确,数据可以支持修复决策,并且发现样本制备更为严谨与接近实验室分析时,XRF与实验室的相关性越好。Min Jang等通过对Zn、As等运用XRF检测并与实验室方法进行相关性分析,显示XRF可有效确定热点区域;Bernick,M.B等详细介绍了XRF检测方法及其与实验室检测结果的统计分析方法,认为XRF与实验室检测结果相关系数高于0.7可辅助决策。

[0005] 实际上,调查对象的真值是未知的,任何检测方法的数据结果都是真实的估计值,仅仅精度高费用昂贵的实验室分析或者简便快速的测试方法均难满足决策需要,研究发现

对于土壤重金属,XRF检测结果与传统实验室检测结果相关性较好情况下,大部分XRF检测结果可以辅助进行决策,即XRF检测合格的样品其实实验室浓度也达标,XRF检测不达标的样品其实实验室浓度也不达标,但是由于检测的误差,少量XRF检测结果与实验室结果之间易会造成判断失误(假阳性或假阴性)或判断的不确定性。美国一些研究开始认识到这种不确定性,并运用safty factor来降低判断失误率,例如界定检测值位于筛选值 $\pm 20\%$ 附近的点需要运用实验室检测进行验证,Bernick,M.B等认为至少需要总样本量的10%用实验室方法验证.即复核区间的范围由人为主观确定,尚无研究根据其误差确定客观合理的复核区间。

[0006] 针对现有技术存在的问题,寻找一种简单、高效、成本低的重金属污染土壤数据筛查方法十分必要。

发明内容

[0007] 本发明针对现有技术存在的问题,提供了重金属污染土壤便携式XRF筛查数据的方法,该方法简单、高效,有利于节省调查成本,缩短项目周期。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0009] 本发明提供了一种重金属污染土壤便携式XRF筛查数据的方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 实验室检测:对土壤样本进行检测,得到实验室检测值,将实验室检测值认定为真实值,记作LAB;

[0011] (2) XRF检测:用校准样品对X射线荧光光谱仪进行校正,使用校正后的X射线荧光光谱仪对预处理后的土壤进行检测,得到X射线荧光光谱仪检测值,将X射线荧光光谱仪检测值认定为估计值,记作XRF;

[0012] (3) 依据LAB和XRF对检测数据分布形态进行检验,得到污染物筛选值 X_c 和现场筛选值;

[0013] (4) 复核区间计算:以污染物筛选值 X_c 为水平线,以现场筛选值为垂直线,将检测数据划分为四个区域;

[0014] 以污染物筛选值 X_c 为水平线,以相关性推导的现场筛选值为垂直线,将检测数据划分为四个区域;

[0015] 以为样本数为 n ,标准值为 μ ,样本标准差为 S ,进行复核区间计算,步骤具体包括:

[0016] ①确定显著水平 α ;

[0017] ②计算样本标准差 S ;

[0018] ③根据自由度 $df = n - 1$ 和 α ,确定临界值 $C = t_{\alpha}(n - 1)$;

[0019] ④计算复核区间下限为 $\mu - C \times S / \sqrt{n}$,复核区间上限为 $\mu + C \times S / \sqrt{n}$,得到复核区间为 $[\mu - C \times S / \sqrt{n}, \mu + C \times S / \sqrt{n}]$;

[0020] 通过样本在复核区间中落入四个区域中的情况判断是否对样本进行进一步复核。

[0021] 进一步地,步骤①中所述显著水平包括0.05或0.01。

[0022] 进一步地,步骤(2)中所述预处理具体包括:将土壤样本风干、研磨后过筛、烘干。

[0023] 进一步地,步骤(4)中所述四个区域分别为区域I、区域II、区域AA和区域BB。

[0024] 进一步地,所述区域I为第I类错误决策失误区,所述区域II为第II类错误决策失误区,所述区域AA为实验室检测和XRF检测同时超标区域,所述区域BB为实验室检测和XRF

检测同时未超标区域。

[0025] 进一步地,步骤(4)中的临界值C通过分布临界值表得到。

[0026] 进一步地,步骤(3)具体为:根据真实值与估计值之间的相关关系式: $LAB = a \times XRF + b$,推导实时检测的 $XRF' = (LAB - b) / a$;将 XRF' 与 XRF 的数值按照百分比作归一化处理后作为一对平行样进行统计检验,若服从正态分布,则进行后一步复合区间计算,若不服从正态分布,则剔除相关检测数据,得到污染物筛选值 X_c 和现场筛选值。

[0027] 进一步地,步骤(4)中所述通过样本在复核区间中落入四个区域中的情况判断是否对样本进行进一步复核具体为:当样本落入复核区间中的区域I或区域II时,需要对样本进行复核,否则不需要对样本进行复核。

[0028] 进一步地,本发明的方法能够应用在重金属污染土壤筛查中。

[0029] 本发明所取得的技术效果是:

[0030] 本发明利用XRF方法对土壤样本进行检测,与实验室数据对比分析相互验证,对需要复核的样本进行筛选,简单、高效,有利于节省调查成本,缩短项目周期。

附图说明

[0031] 图1为检测数据区域划分示意图;

[0032] 图2为现场快筛复核区间划分示意图;

[0033] 图3为现场XRF与LAB数据相关性分析图;其中,(a)、(b)、(c)、(d)分别为重金属Cr、As、Zn、Pb的XRF与LAB数据相关性分析图;

[0034] 图4为重金属XRF与 XRF' 数据分布检验图;其中,(a)、(b)、(c)、(d)分别为重金属Cr、As、Zn、Pb的概率图(正态-95%置信区间);

[0035] 图5为重金属XRF复核区间示意图;其中,(a)、(b)、(c)、(d)分别为重金属Cr、As、Zn、Pb的复核区间示意图。

具体实施方式

[0036] 以下通过特定的具体实例说明本发明的实施方式,本领域技术人员可由本说明书所揭露的内容轻易地了解本发明的其他优点与功效。本发明还可以通过另外不同的具体实施方式加以实施或应用,本说明书中的各项细节也可以基于不同观点与应用,在没有背离本发明的精神下进行各种修饰或改变。

[0037] 在进一步描述本发明具体实施方式之前,应理解,本发明的保护范围不局限于下述特定的具体实施方案;还应当理解,本发明实施例中使用的术语是为了描述特定的具体实施方案,而不是为了限制本发明的保护范围。

[0038] 当实施例给出数值范围时,应理解,除非本发明另有说明,每个数值范围的两个端点以及两个端点之间任何一个数值均可选用。除非另外定义,本文中使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解相同意义。

[0039] 实施例1

[0040] 1. 场地概况

[0041] 该案例场地为北京东四环附近的某化工厂,占地面积33.9万 m^2 ,该场地1950年以前主要是农田与荒地,未曾从事过工业生产活动。1950年至20世纪80年代末,在该场地建设

了北京某有机化工厂,主要生产砷盐及铬盐,当时生产工艺十分落后,厂区历史资料显示,1973年前该厂生产过程中产生的各种废弃物未经任何处理便直接排入周围环境,试剂分厂排放口 Cr^{6+} 排放量为 $42\text{kg}\cdot\text{a}^{-1}$ 。该化工厂于2004年前后停止生产并逐步搬迁,将开发为居住和商业用地。根据历史生产活动资料分析可知,厂区土壤极有可能被As及Cr等重金属污染,必须对厂区土壤进行采样分析,以进一步判断厂区土壤是否确实受到以上重金属污染。

[0042] 2. 样品采集与测试

[0043] 样本采集:按照系统网格布点(300m*300m),于2014年5月对污染场地进行采样,采集土壤表层(0-20cm)样品39个,分别进行实验室检测与便携式X射线荧光光谱仪测试。

[0044] 传统实验室检测(ICP):土壤中重金属Cr、Pb和Zn经 $\text{HF}-\text{HClO}_4-\text{HNO}_3$ 消解、As经 HNO_3-HCL 消解后,采用电感耦合等离子体原子发射光谱测定(ICP-AES/EPA6010C),全程加入国家标准土壤样品进行质量控制,基本理化性质分析参照常规方法进行。

[0045] XRF实验室检测(XRF):便携式X射线荧光光谱仪(XRF)测定可在现场操作(in situ),也可以在实验室检测,研究表明,样本制备更为严谨并接近于传统实验室分析制备方法时,XRF检测结果与传统实验室分析结果相关性越好。该研究采用实验室测定方法,将土壤样本风干、研磨,过200目筛网,经 105°C 烘干2h,预处理后的土样装入特定样杯中进行测量,测量仪器采用美国赛默飞世尔公司NOTON XLp 300便携式X射线荧光光谱仪(XRF),测定时间90s,重复3次。XRF仪器使用前,用仪器自带校准样品进行校正,同使用土壤加标样品对仪器主要参数进行实验调试、选择,使仪器自身的条件达到最佳,消除或减小元素间的干扰,提高仪器检测的稳定性。

[0046] 3. 数据评估方法

[0047] 本研究通过分析实验室检测结果(ICP)与便携式仪器间的结果(XRF)之间的误差来计算复核区间。首先分析实时测试结果与实验室分析结果的相关性,若将实验室检测值默认为真值,XRF检测数据认为是估计值,XC代表污染物筛选值,那么以实验室筛选值和相关性推导的现场筛选值,将检测结果划分出四个区域,区域I和II分别代表第I类错误(假阳性)和第II类错误(假阴性)决策失误区,II表示实时检测超标但实验室数据未超标、第II类错误表示实时检测不超标但实验室数据超标,区域AA和BB指示的数据结果和真值之间结论相一致的决定区域,即实时检测与实验室分析同时超标或未超标。

[0048] 由于实时检测的特性,其误差易产生结论不能明确的区域,易造成判断的不确定性或失误,因此需要通过进一步地实验室分析进行验证,验证的目的是降低分析的不确定性、获取需要实验室检测进行复核的区间,有效结合运用实验室的精度与快速检测的数量以尽可能地正确决策。复核区间的存在可以缩小第I类错误和第II类错误区域,如图1和图2所示,其中图2中深色阴影区表示复核区域,区域AA和BB表示实验室与现场检测结果一致的区域,区域I和II分别表示两类错误区域。

[0049] 假定实验室检测为真实值,根据实验室检测与XRF方法检测值(分别记为LAB和XRF)之间的相关性关系式为 $\text{LAB}=\text{a}\times\text{XRF}+\text{b}$,根据此关系式推导实时检测的可能真值 $\text{XRF}'=(\text{LAB}-\text{b})/\text{a}$,将 XRF' 与XRF的数值按照百分比作归一化处理作为一对平行样进行统计检验,得到差异不显著的区间即复核区间。

[0050] 例如进行检验的样本数为n,标准值(也即ICP标准值)为 μ ,样本标准差为S,进行复核区间计算的步骤为:①确定显著水平 α ,常用 $\alpha=0.05$ 或 $\alpha=0.01$;显著水平的高低只表示

结论的可靠程度的高低,即在0.01水平下否定无效假设的可靠程度为99%,而在0.05水平下否定无效假设的可靠程度为95%;②计算样本标准差S;③根据自由度 $df=n-1$ 和 α (查统计手册中t分布临界值表),确定临界值 $C=t_{\alpha}(-1)$,如 $n=8, \alpha=0.05$,则 $t=2.365$;④计算复核区间下限 $\mu - C \cdot S/\sqrt{n}$,上限 $\mu + C \cdot S/\sqrt{n}$,得到复核区间 $[\mu - C \times S/\sqrt{n}, \mu + C \times S/\sqrt{n}]$ 。

[0051] 4. 结果与讨论

[0052] (1) ICP与XRF检测结果及相关性分析

[0053] 该研究采用北京市场地土壤环境风险评价筛选值(DB 11/T 811—2011)中的居住用地标准值作为该场地调查的筛选标准。采用浓度低于筛选值的样本作为空白样本,重复测定7次,取其标准差的3倍计算得到该场地XRF对各种重金属的检出限,结果均低于该地区元素背景值和筛选值,说明XRF可用于该场地土壤重金属污染的快速检测。

[0054] 根据XRF检测结果,As浓度约87.18%超过筛选值20mg/kg,Cr、Zn、Pb的超标率分别为20.51%、12.82%和12.90%,用两种方法检测的超标率比较接近。四种元素运用XRF检测的数据大体低于ICP检测数据,Cr、As、Pb三种元素用两种方法检测结果的平均值差别较小,Zn用两种方法检测结果的平均值差别较大。

[0055] 表1土壤重金属含量描述统计

重金属	检出样本量	检测方法	最大值	最小值	平均值	标准差(SD)	超标数量	筛选标准
Cr	39	LAB	566.31	31.82	169.95	161.44	7	250
		XRF	481.00	56.00	173.01	130.37	8	
As	39	LAB	110.46	16.62	48.02	22.52	35	20
		XRF	112	8.4	44.68	24.71	34	
Zn	39	LAB	14408.17	50.03	1557.20	3221.63	4	3500
		XRF	12200.00	51.8	916.39	2692.08	5	
Pb	31	LAB	786.00	17.83	188.15	191.73	3	400
		XRF	686.00	12.60	163.68	168.16	4	

[0057] 对采用传统实验室重金属样本保存、处理和测试方法得到的土壤中Cr、As、Zn、Pb含量实测值、与便携式X射线光谱仪检测的数据进行了相关性分析,如图3所示,结果显示该场地的四种关注污染物的两个检测结果之间存在较好的相关性($R^2>0.7$)。

[0058] (2) 复核区间计算与获取

[0059] 首先对场地各污染物检测数据XRF与XRF'的分布形态进行检验,结果见图4。由图4可见,归一化后的 $w(\text{Cr})$ 、 $w(\text{As})$ 、 $w(\text{Pb})$ 、 $w(\text{Zn})$ 均服从正态分布。对于服从正态分布的污染物检测数据,采用统计检验进行调查空间计算。

[0060] 表2统计检验结果与复核区间分析

污染物	n	标准差	临界值C	$C \cdot S/\sqrt{n}$	ICP标准值	XRF'标准值	复核区间下限	复核区间上限
Cr	78	19.53	1.991	4.4	250	275.95	263.80	288.10
As	78	12.45	1.991	2.81	20	23.28	22.63	23.94
Zn	78	28.43	1.991	6.41	3500	4336.39	4058.47	4614.32
Pb	62	23.75	2.000	6.03	400	473.22	444.67	501.77

[0062] 根据复核区间计算结果及图5可以看出,对于该场地土壤中的Cr,39个样本中判断一致的样本为36个,占样本总数的92.31%,其中判断超标的样品6个,判断均不超标的样品30个;Cr的复核区间为 $[263.80, 288.10]$,本批次有2个样本检测值(5.13%)落在此区间,需

要用ICP检测进行验证。

[0063] 对于该场地土壤中的As, 39个样本中判断一致的样本为36个, 占样本总数的92.31%, 其中均判断超标的样品33个, 均判断不超标的样品3个; 1个点落在第一类错误区间, 占样本总数的2.56%, XRF检测值为34.17mg/kg, 而ICP检测值为19mg/kg, 即实际判断不超标但XRF检测值判断超标, 会导致非污染区域被当做污染区; 2个点落在第二类错误, 占样本总数的5.13%, 例如XRF检测值为17.81mg/kg, 而ICP检测值为25.9mg/kg, 即实际超标但XRF检测判断不超标, 会导致污染区域被忽视; As的复核区间为[22.63, 23.94], 需要用ICP检测进行验证, 本批次无样品检测值落在复核区间。

[0064] 对于该场地土壤中的Zn, 38个样本中判断一致的样本为37个, 占样本总数的97.36%, 均判断超标的样本为4个, 均判断不超标的样本有34个; 落在第一类错误区间的样本1个, 占样本总数的2.56%。Zn的复核区间为[4058.47, 4614.32], 需要用ICP检测进行验证。对于该场地土壤中的Pb, 31个样本中判断一致的样本为30个, 占样本总数的96.77%, 均判断超标的样本为3个, 均判断不超标的样本有27个。Pb的复核区间为[444.67, 501.77], 本批次有1个样本检测值(3.23%)落在此区间, 需要用ICP检测进行验证。

[0065] 综合对比分析四种重金属元素检测结果, XRF与ICP两种检测方法, 且对场地污染判断一致的数据比例较高(92.31%-97.36%), 因此XRF测试可作为场地污染识别与判断的有效方法。观察四种污染物的数据分布可以看出, 对于而XRF检测值远大于或远小于筛选值的样品, 其实实验室检测值也远大于或小于筛选值, 对于这些浓度范围的样本, 两种测试方法的检测结果虽然有差异, 但根据其各自结果对污染状况的判断是一致的。美国有研究提出对于低于检测限的样本均需进行ICP验证, 实际上根据本文分析, 低于检测限的样本一般情况下其检测值远低于筛选值, 即使用实验室仪器进行分析, 其判断结果与XRF判断结果是一致的, 因此对于低于检测限样本的复核并无必要。

[0066] 而各污染物筛选值附近的点易出现判断失误, 即复核区间位于筛选值附近。有研究提出用于初步分析与验证的样本数不少于总体样本数的10%, 且一般选择在筛选值附近, 根据本文分析, Cr、As、Zn、Pb出现判断错误的样品占样品总数量的比例分别为5.13%、0、2.56%和3.23%, 复核区间内的样本比例与两种方法相关程度、用于初步分析的样品浓度分布相关。美国一些案例采用10%或20%的安全系数来确定复核区间, 根据本文的分析可以看出, 表2中的 $C \cdot S/\sqrt{n}$ 决定了复核区间的范围大小, 由于不同污染物的两种方法检测相关程度不同, $C \cdot S/\sqrt{n}$ 大小也不相同。因此简单运用人为给定的安全系数或样本比例来确定复核区间是缺乏科学依据的。

[0067] 对比Cr与As两种重金属XRF与ICP检测值的相关性曲线与复核区间范围可以看出, 复核区间与相关程度(斜率)呈负相关关系, 一般情况下, 相关性越好, XRF与根据ICP推测的XRF'数据集的标准差越小, 复核区间范围就越小, 需要进行ICP验证的数据就相对越少; 反之复核区间就越大, 需要进行ICP验证的数据就越多。

[0068] 随着场地调查的深入和污染状况的了解, 验证样本的数量和比例可能会降低, 对于污染分布复杂的场地其数量则可能会增加。采用XRF技术与ICP验证相结合的方法有助于开展污染场地调查, 例如美国某铅污染那场地运用XRF检测并结合有限的实验室验证, 其调查成本比仅采用传统实验室分析降低了将近50%, 并大大缩短了项目周期。

[0069] 本研究仅分析XRF检测的不确定性而引起的复核区间的计算与运用, 而XRF的不确

定性除了其检测技术的固有差异外,样品的采集与制备、土壤粒径的差异、含水率的多少等均可影响XRF的结果,继而影响与ICP的可比性,研究发现实验分析误差远小于样本自身原因带来的误差,对整体误差影响较小。并且运用XRF检测方法时,不同元素的荧光X射线能量接近则可能会受重叠峰的干扰,例如Pb-La和AS-K α 的干扰,造成As的检测值会被高估,因此运用XRF数据前做好对其测试结果进行判断,如果测试结果超标,要选取可能造成干扰的谱线进行分析验证。

[0070] 由以上可知:

[0071] ①XRF检测技术与传统实验室ICP检测方法检测的重金属浓度,具有很好的相关性,运用两种方法对场地污染判断一致的数据比例较高,XRF测试可作为场地污染识别与判断的有效方法。

[0072] ②XRF与ICP判断可能不一致的区间一般位于标准值附近,分析表明运用统计检验方法计算复核区间更为合理,在此复核区间内的XRF数据需运用ICP检测方法进行验证,复核区间的范围与数据相关性呈负相关关系。不同场地不同污染物的复核区间均不相同,需要由初步调查获取的数据计算得到。

[0073] ③其他实时检测技术也可运用此理论和方法,与实验室数据对比分析与相互验证,并且不仅可以运用在场地污染调查阶段,也可运用在修复过程中的周期性检测及修复验收中,兼顾场地检测数据的数量和精度,有利于节省调查成本,缩短项目周期。

[0074] 最后应当说明的是,以上内容仅用以说明本发明的技术方案,而非对本发明保护范围的限制,本领域的普通技术人员对本发明的技术方案进行的简单修改或者等同替换,均不脱离本发明技术方案的实质和范围。

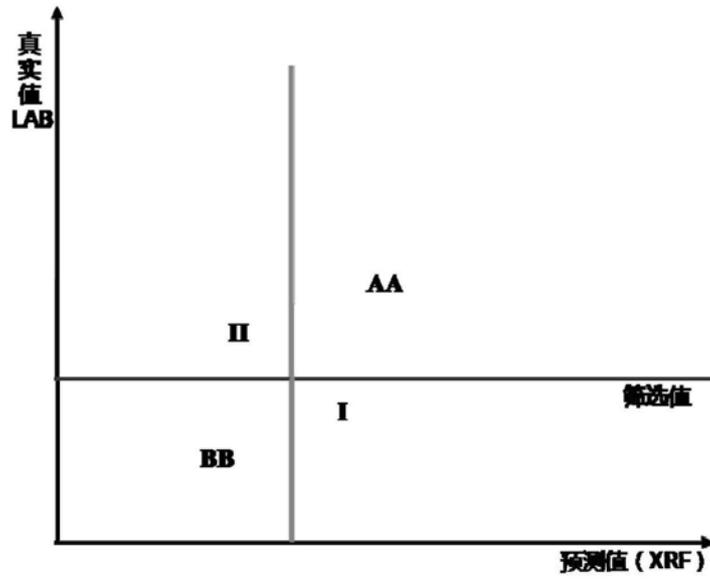


图1

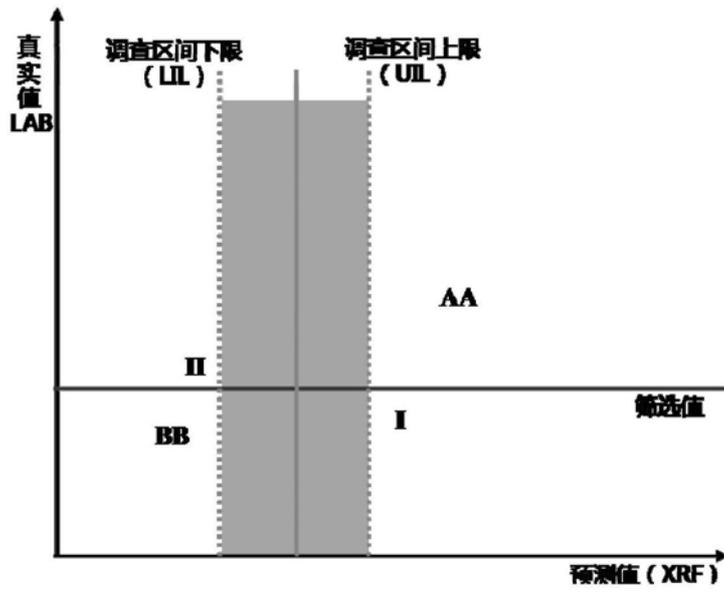
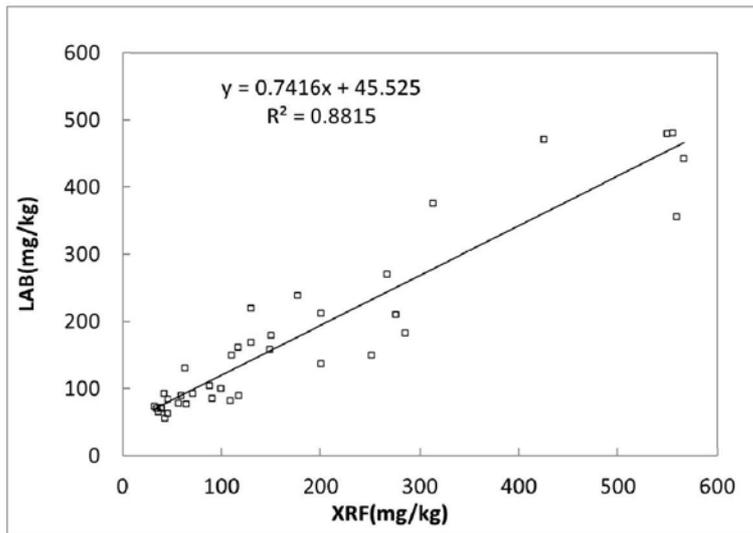
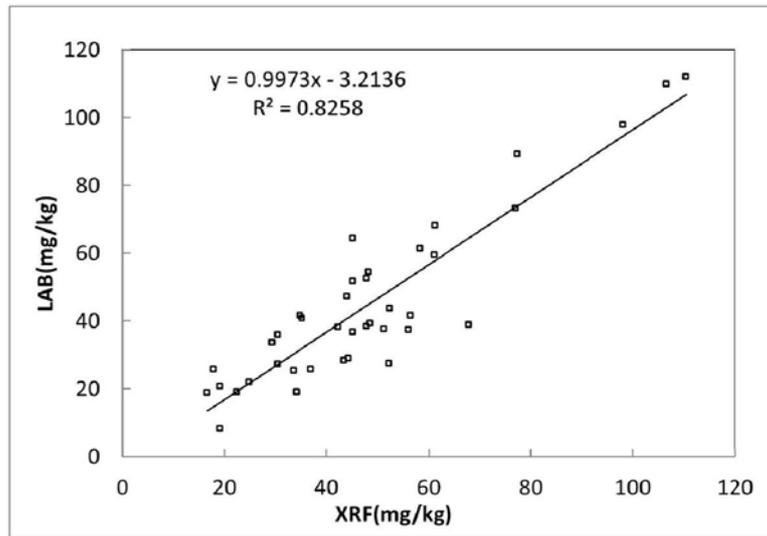


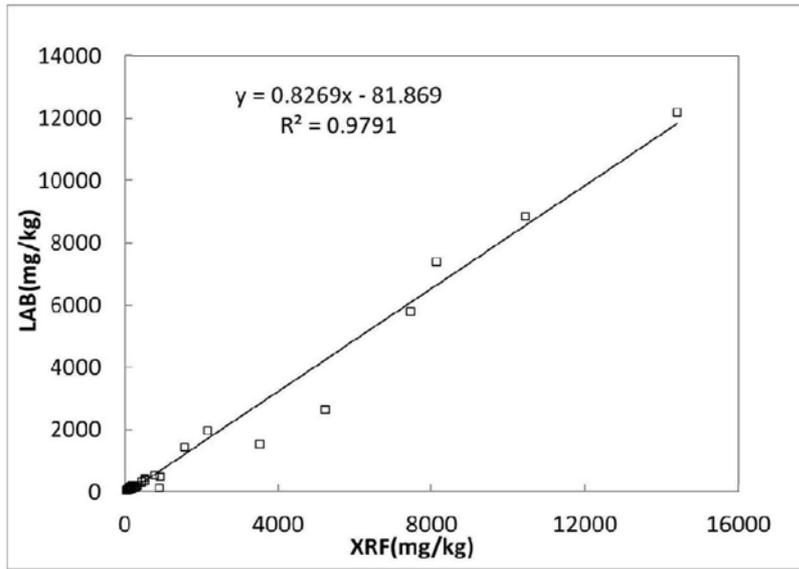
图2



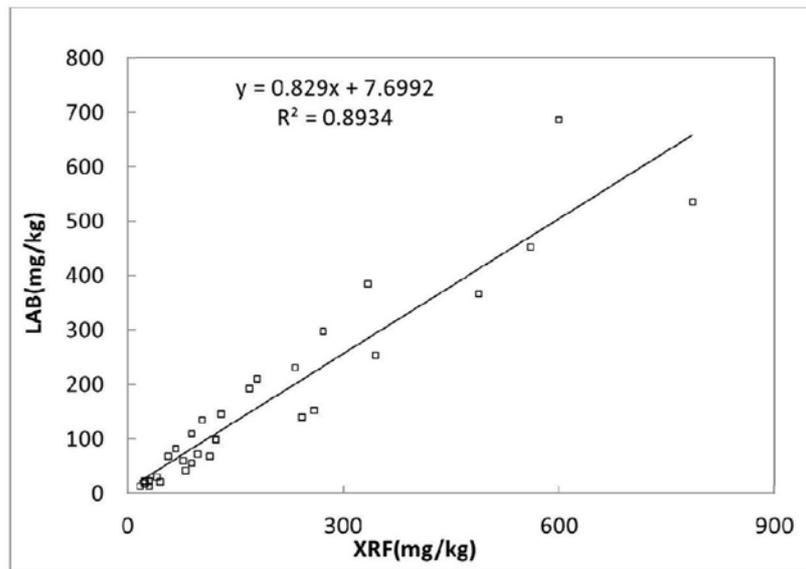
(a)



(b)

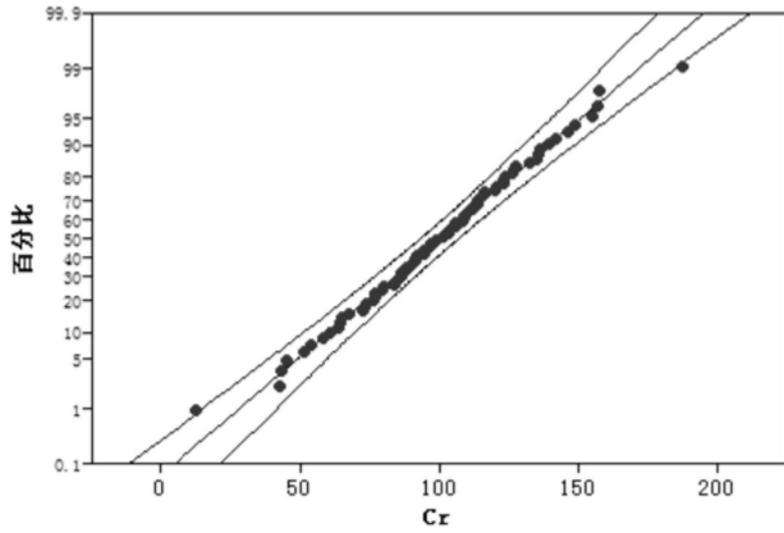


(c)

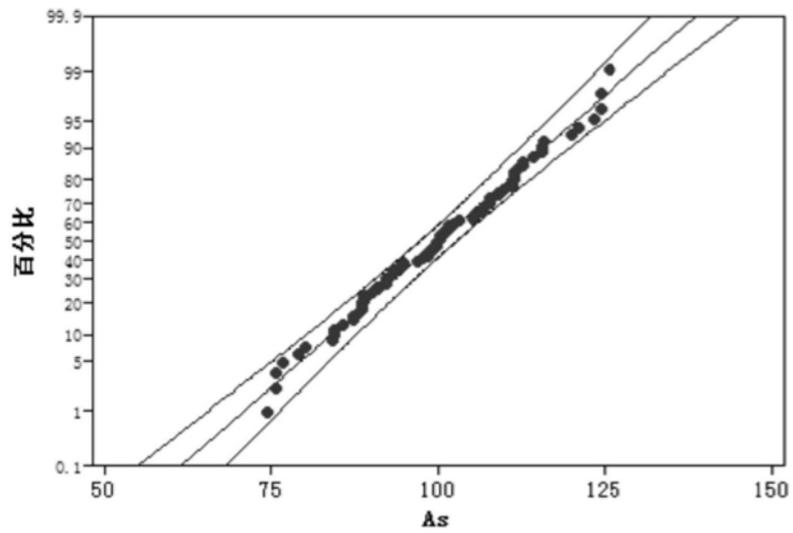


(d)

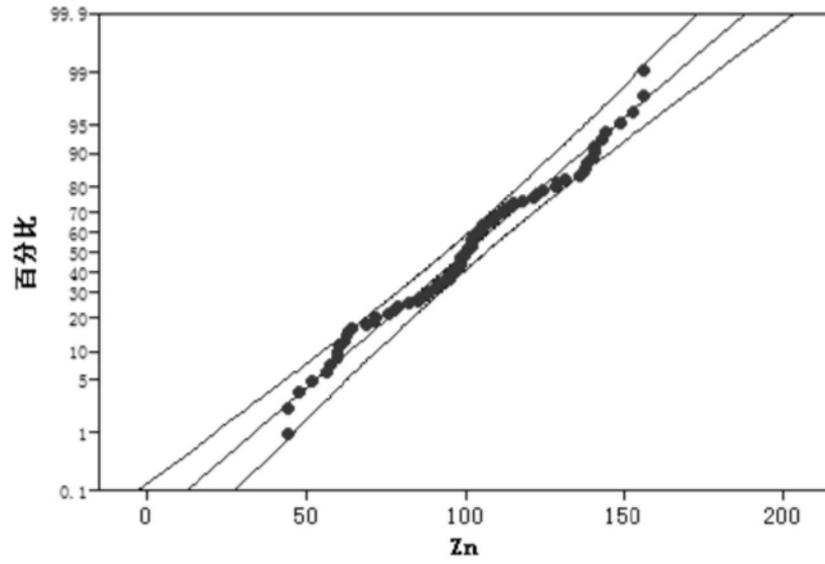
图3



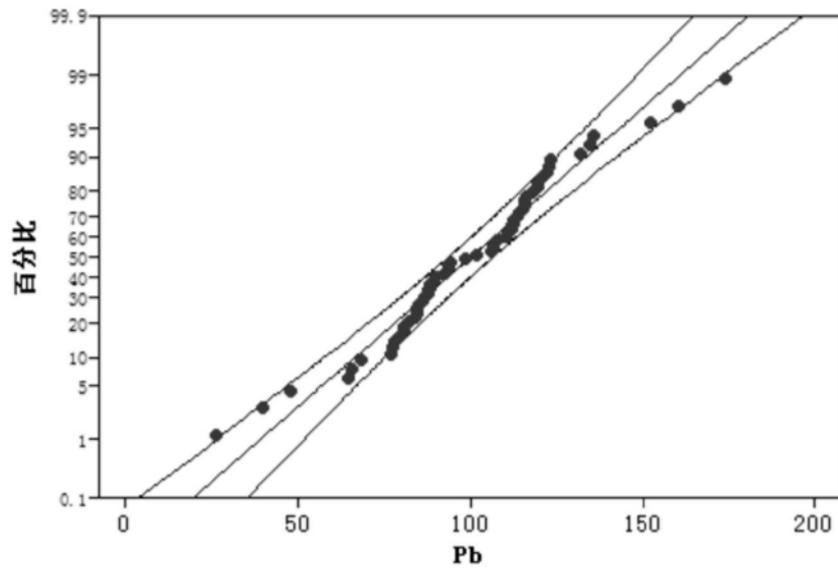
(a)



(b)

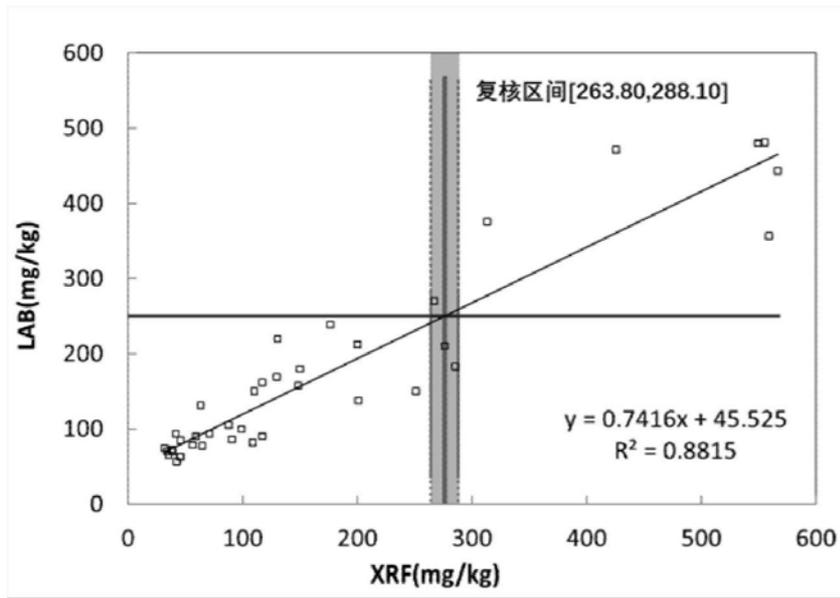


(c)

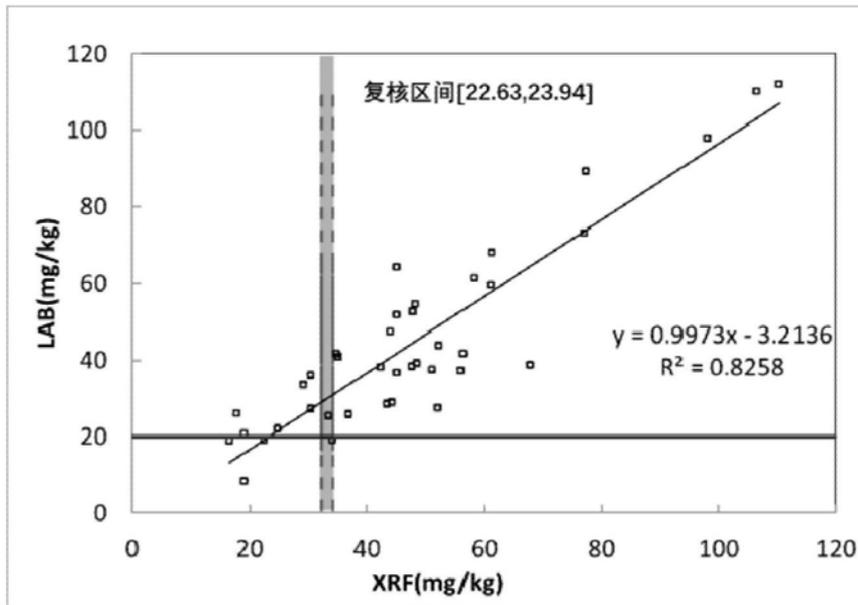


(d)

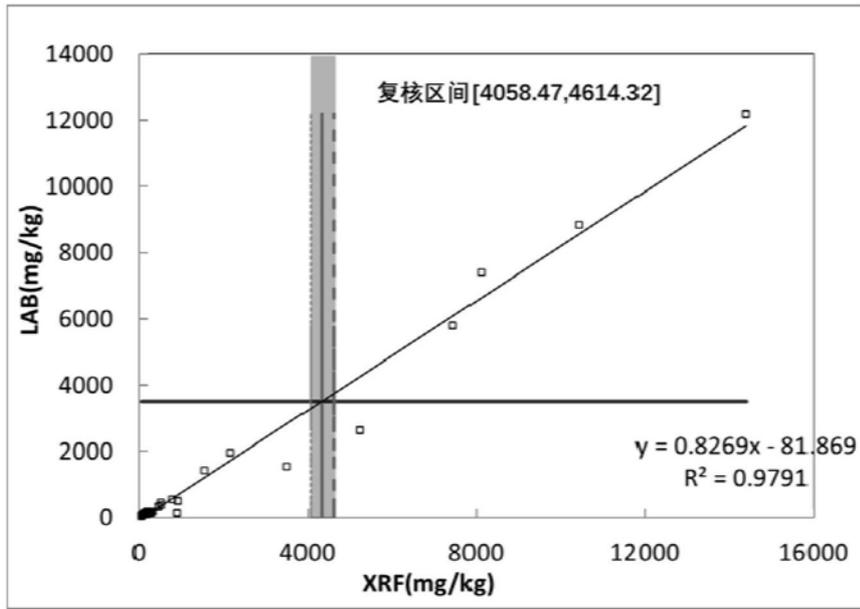
图4



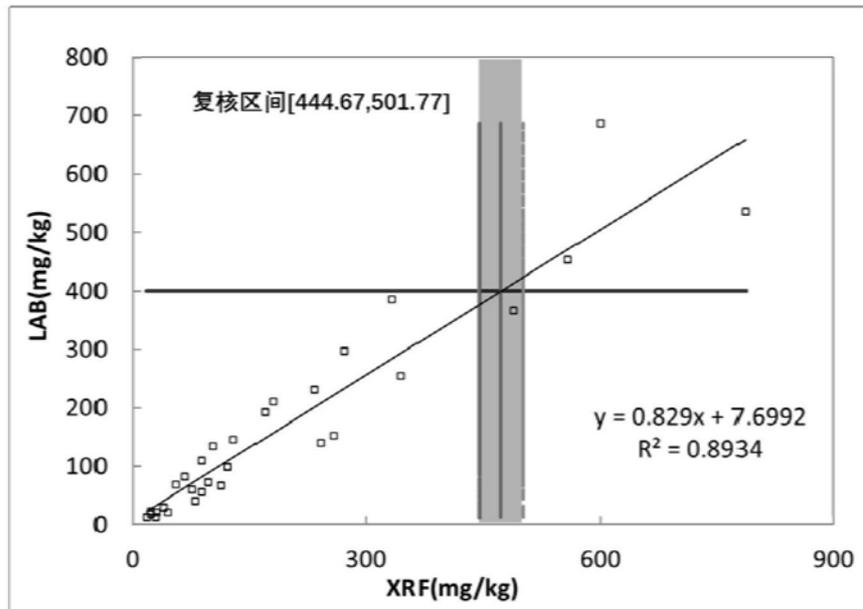
(a)



(b)



(c)



(d)

图5