

## 基于基体效应校正和对应分析的便携式 X 荧光光谱法 对土壤重金属的研究

郭金珂, 陆继龙, 司峻石, 赵威, 刘洋, 王天欣, 来雅文\*

吉林大学地球探测科学与技术学院, 吉林 长春 130026

**摘要** 随着工业化和城市化的加深, 城市土壤重金属污染状况愈发严重, 而传统的实验室化学分析方法例如电感耦合等离子体质谱法分析周期较长, 易产生废弃实验试剂二次污染环境。便携式 X 荧光光谱法是一种可以在野外现场直接进行快速、无损分析的测试手段, 而基体效应是影响该方法测试准确性和精密度的最主要因素。当今较为常用的校正方法为传统线性回归法, 该方法受离群值影响较大, 处理后数据依然存在较大的偏差。本研究通过将常量元素的测试数据加入到待测元素的校正方程中, 来减弱测试过程中基体效应的影响。利用便携式 X 荧光光谱仪对吉林大学各校区土壤样品的 Cr, Ni, Cu, Zn 和 Pb 重金属含量在原位条件下进行了快速测试, 探究了对各重金属元素基体效应影响最大的常量元素, 并结合偏最小二乘法及多元线性回归对原始谢尔曼方程进行调整, 利用电感耦合等离子体质谱法作为参照, 通过新方程对各重金属元素进行了基体效应校正, 通过统计学参数对比该方法处理后的数据和经传统线性回归法处理后的数据的区别, 并通过对对应分析综合分析元素及样品间的相关性。结果表明常量元素是基体效应影响的重要元素, 基于不同常量元素的基体效应校正方程效果较好, 适用性  $Cr > Pb > Zn > Ni > Cu$ , 校正后数据质量得到了明显提高, 决定系数增大, 回归图像更加集中, 平均绝对误差、均方根误差等参数均进一步减小, 校正效果优于传统的线性回归法。基体效应校正法主要是通过减小离群值的偏离程度来减小数据总体的平均误差和离散程度。处理后数据满足定量分析要求, 可以推广至便携式 X 荧光光谱法对于土壤重金属快速的大面积扫描测试, 检测环境质量。同时对应分析是一种多维数据维度与多维数据维度之间的分析方法, 用于多种变量间的分类与相关性分析具有非常优秀的效果。

**关键词** 便携式 X 荧光光谱; 基体效应; 对应分析; 土壤; 重金属

**中图分类号:** X833 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)07-2309-06

### 引言

近年来, 全球人口的增长导致城市扩展到了农村地区<sup>[1]</sup>, 重金属污染物通过人为活动释放进入土壤, 包括工业生产、废水灌溉、车辆排放、化肥滥用、金属矿产资源开发、电子垃圾等<sup>[2]</sup>。由于重金属不易被微生物或化学物质降解, 因此重金属在土壤中富集, 并通过生物地球化学循环损害人类健康<sup>[3]</sup>。为了了解大范围土壤重金属的环境风险, 需要收集大量土壤样品, 然后进行分析测试以获得足够的土壤重金属含量数据<sup>[4]</sup>。因此利用快速筛选技术检测各种环境样品中的重金属已成为人们的迫切需要。

土壤中重金属可以通过这些常规分析技术测试, 包括电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法、原子吸收分光光度法和原子荧光光谱法<sup>[5]</sup>。这些方法虽然准确, 但是所有样品都需要用溶液进行酸溶消解预处理, 测试步骤较为复杂, 耗时较长且成本较高, 同时化学分析试剂对环境有害, 容易产生二次污染<sup>[6]</sup>。便携式 X 射线荧光光谱法(pXRF)是一种低成本、快速简便的方法, 与传统方法相比, 该方法可以直接在现场进行快速、无损测试<sup>[7]</sup>, 并且可以同时分析多种元素, 样品前处理简单, 没有废弃物的产生<sup>[8]</sup>。尽管 pXRF 不会取代 ICP-MS 等常规实验室分析方法进行高精度分析, 但在允许较低的数据分辨率的情况下, pXRF 在土壤污染调查中有良好的应用前景<sup>[9]</sup>。

收稿日期: 2021-06-03, 修订日期: 2021-10-17

基金项目: 国家重点研发项目(2016YFC0600606), 吉林大学研究生创新基金项目(101832020CX228)资助

作者简介: 郭金珂, 1995 年生, 吉林大学地球探测科学与技术学院博士研究生 e-mail: guojk20@mails.jlu.edu.cn

\* 通讯作者 e-mail: laiyw@mails.jlu.edu.cn

pXRF 发出的 X 射线强度可能受到土壤含水量、矿物非均质性、颗粒大小、基质效应等的影响,其中主要来源于基体效应<sup>[10]</sup>。样品的基质包括组成该样品成分的物理部分和化学部分<sup>[6]</sup>,物理基质是指颗粒大小、均匀性、异质性和表面条件的变化。化学基质是指元素浓度的差异,地质样品中元素含量的差异受模式矿物学、地质体成分、热液和变质蚀变和脉状的控制。基体效应指样品的基体通过引起吸收、增强或光谱峰重叠等效应影响元素的分析<sup>[11]</sup>。

克服基体效应进行定量分析是 pXRF 研究中的热点和难点。目前, pXRF 定量分析方法包含两大类,一类是实验校正方法,包括内标法,标准加入法和稀释法等,一类是数学校正方法,包括基本参数法,经验系数法,神经网络校正法等。实验校正方法主要通过通过对实验过程进行更精确地控制来减小基体效应所带来的误差,但是极大的增加了实验的工作量,且步骤较为繁琐,不易操作。数学校正方法主要通过建立不同的数学模型和校正方程对得到的数据进行校正来达到目的,它没有改变实验的工作量,仅是需要增加一些数学计算,是目前较为常用的方法<sup>[12]</sup>。

大多数数学校正方法均是基于传统线性回归所进行的,受离群值影响较大,某些时候因为部分离群值的影响,使回归曲线出现较大的偏差。或者在某些样品中,由于主量元素含量差距较大,导致对待测元素基体效应影响强度差距较大,采用传统线性回归法无法校正,严重扰乱测试数据的回归规律<sup>[6]</sup>。因此本方法通过利用主量元素数据校正待测元素数据,进一步减弱测试过程中基体效应的影响。

对应分析,也被称为关联分析法,是近年来发展起来的一种新的多因变量统计分析方法。它通过分析由定性变量组成的交互摘要表来揭示变量之间的关系。可以揭示同一变量的各个类别之间的差异以及不同变量的各个类别之间的对应关系<sup>[13]</sup>。传统的因子分析只能研究样本之间的关系(Q 因子分析)或变量之间的关系(R 因子分析)。实际上,样本和变量之间通常存在关系。对应分析可以同时分析样本和变量,已成为研究多元变量关系的重要方法<sup>[14]</sup>。

利用 pXRF 对吉林大学各校园土壤样品进行了 Cr, Ni, Cu, Zn 和 Pb 5 种重金属元素的快速测试,利用数学模型对测试数据进行了基体效应的校正,并与 ICP-MS 测试结果进行对比,探究了不同元素的主要影响基体元素。分别计算了基体效应校正法与传统线性回归法所得到的数据的决定系数、平均相对误差、均方根偏差等统计学参数,对比两种方法的差异,探究基体效应校正法在不同元素间的适应性。并用对应分析取代传统的因子分析,对不同元素及样品间的相关性进行了分析。

## 1 实验部分

### 1.1 研究区域

研究区域位于吉林省长春市(图 1)。坐标  $43^{\circ}05' - 45^{\circ}15' N$ ,  $124^{\circ}18' - 127^{\circ}02' E$ ,市区海拔在 250~350 m 之间,地势平坦开阔,属北温带大陆性季风气候区,年平均气温  $4.8^{\circ}C$ ,最高温度  $39.59^{\circ}C$ ,最低温度  $-39.8^{\circ}C$ ,日照时间  $2\ 688\ h$ <sup>[15]</sup>。

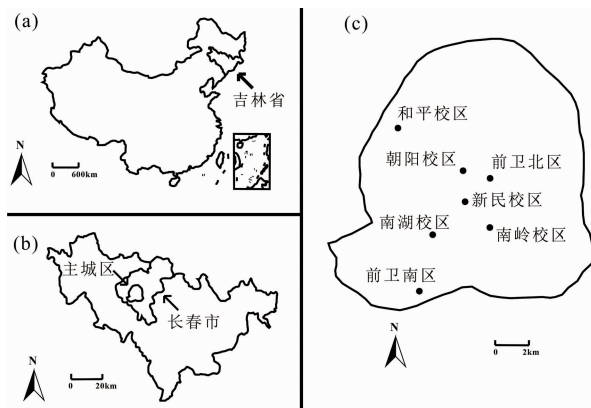


图 1 研究区域及样品分布

(a): 中国; (b): 吉林省; (c): 长春市主城区

Fig. 1 Study area and sample distribution

(a): China; (b): Jilin Province; (c): Urban area of Changchun City

### 1.2 样品采集

样品采集自吉林大学前卫南区、南湖校区、南岭校区、朝阳校区、新民校区、和平校区和前卫北区 7 个校区,每个校区根据面积大小采集 2~12 个样品。样品采集点选在各校区花坛、湖边、树下等土壤裸露处,尽可能分散以代表校区的大部分区域。采集样品时,使用不锈钢铲在深度为 0~20 cm 的地方收集样品,草、细枝和其他碎屑从样品中除去,在每个设计点周围选取 3~5 处分别采集土壤并均匀混合成为一个样品<sup>[16]</sup>。每个样品点采集土壤 1 000 g 左右,并且分别编号,记录采样地点、周围环境、植被生长状况等信息。同时取出部分样品用 pXRF 进行原位测试,测试方法详见下文。然后将剩下的样品送至实验室。

### 1.3 方法

实验采用的分析仪器是能量色散型便携式 X 荧光光谱仪,来自英国牛津公司,仪器型号为 X-MET7000,铑(Rh)阳极靶,电压 40 kV,电流 60 mA,最大功率 2.4 kW,第四代硅漂移 SDD 探测器,元素周期表中 12 号元素镁 Mg 和 92 号元素铀 U 之间的元素均可分析,土壤测试模式为 Soil<sub>fp</sub><sup>[7]</sup>。

每个样品采集时均取出部分在野外进行原位测试。首先选取样品近地表较为干燥的一部分,并除去石子等杂物,置阳光下继续简单干燥十分钟左右,放入布袋中用木棒均匀的敲击,然后将样品填充进一个直径 5 cm、深 2 cm 的圆柱形容器内,将样品表面均匀压平,然后用 pXRF 扫描测试<sup>[17]</sup>。测试时为尽量减小由于样品成分不均匀和操作失误而带来的测量误差,采取多处多次测量取平均值的方法,在每个土壤样品表面扫描五个点,每次扫描 30 秒,最后取 5 次测试的平均值作为该次测试的最终数据。剩下取回实验室的部分送至吉林省地质科学研究所实验室进行 ICP-MS 测试。

### 1.4 数据处理

样品基质主要有 K, Ca, Ti, Mn 和 Fe 5 种常量元素组成,根据对元素间进行相关性分析,选择与待校正元素相关性最高的常量元素作为基体效应校正的主要元素<sup>[18]</sup>。由原始谢尔曼方程[式(1)]<sup>[12]</sup>可知,理论上所有元素之间均会互相影响,但是在实际计算时,由于测试准确度及计算量的问

题，不可能将所有元素一一计算，因此对其进行简化，选取一种元素含量较高，受其他元素影响相对较少的常量元素作为主要影响元素，对其余待测元素进行基体效应校正，即式(2)。

$$I_i = f(C_i, C_j, C_k, \dots, C_n) \quad (1)$$

$$C'_i = \alpha_i C_i + \alpha_j C_j + u_i \quad (2)$$

式(1)和式(2)中， $I_i$  为重金属元素的强度， $C'_i$  为重金属元素的含量， $C_i$  为重金属元素的测试量， $C_j$  为对应的常量元素的测试量， $C_k$  和  $C_n$  等均为其余元素的浓度， $\alpha_i$  为重金属元素的回归系数， $\alpha_j$  为对应的常量元素对重金属元素的影响系数， $u_i$  为重金属元素的回归截距。 $\alpha_i$ 、 $\alpha_j$  和  $u_i$  的值受到仪器调试的影响，可通过测试前对标准样品的测试计算出。利用多元偏最小二乘法及多元线性回归得到计算公式如式(3)~式(6)<sup>[19]</sup>

$$M_i = C_i - \sum_k \frac{C_{ik}}{k} \quad (3)$$

$$\alpha_i = \frac{(\sum_k M'_{ik} M_{ik})(\sum_k M_{jk}^2) - (\sum_k M'_{ik} M_{jk})(\sum_k M_{ik} M_{jk})}{(\sum_k C_{ik}^2)(\sum_k C_{jk}^2) - (\sum_k C_{ik} C_{jk})^2} \quad (4)$$

$$\alpha_j = \frac{(\sum_k M'_{ik} M_{jk})(\sum_k M_{jk}^2) - (\sum_k M'_{ik} M_{ik})(\sum_k M_{ik} M_{jk})}{(\sum_k C_{ik}^2)(\sum_k C_{jk}^2) - (\sum_k C_{ik} C_{jk})^2} \quad (5)$$

$$u_i = \frac{(\sum_k C'_{ik}) - \alpha_i (\sum_k C_{ik}) - \alpha_j (\sum_k C_{jk})}{k} \quad (6)$$

通过决定系数( $R^2$ )、平均绝对误差(MAE)和均方根误差(RMSE)这些参数来估计 pXRF 测量值与 ICP-MS 测量值之间的准确度和精密度。 $R^2$  用来评估 pXRF 测量值与 ICP-MS 测量值之间的线性相关性， $R^2$  值越大，两种测试值之间的相关性就越强<sup>[20]</sup>。MAE 用来评估仪器对于样品整体的测试值的准确度，MAE 值越小，则实验结果越准确<sup>[21]</sup>。RMSE 用来评估仪器对于样品整体的离散程度，RMSE 值越小，则测试值在真实值附近的波动幅度越小，实验结果越优<sup>[22]</sup>。

表 2 各方法校正后的统计学参数及提升程度

Table 2 Statistical parameters and degree of improvement after correction of each method

元素	提升程度			基体效应校正法			传统线性回归法		
	$R^2$	MAE	RMSE	$R^2$	MAE	RMSE	$R^2$	MAE	RMSE
Cr	75%	22%	22%	0.601	2.056	2.366	0.343	2.642	3.036
Ni	11%	4%	8%	0.644	1.590	3.007	0.582	1.663	3.263
Cu	3%	4%	11%	0.892	1.451	2.935	0.864	1.515	3.295
Zn	4%	11%	8%	0.843	6.553	13.895	0.814	7.340	15.145
Pb	10%	14%	40%	0.956	7.510	12.201	0.870	8.771	20.402

对比两种数据处理方法，通过传统线性回归法，除 Cr 和 Ni 的  $R^2$  低于 0.6 外，Cu、Zn 和 Pb 的  $R^2$  均在 0.8 以上，而经过基体效应校正法处理后，所有元素的  $R^2$  均有所提升，达到 0.6 以上，Pb 更是达到了 0.9 以上，且 MAE 及 RMSE 相对于传统线性回归法均出现了不同程度的提升，即测试误

$R^2$ ，MAE 和 RMSE 的计算公式如式(7)~式(9)

$$R^2 = \frac{\sum_N (C_m - \bar{C}_n)^2}{\sum_N (C_n - \bar{C}_n)^2} \quad (7)$$

$$MAE = \frac{\sum_N |C_m - C_n|}{N} \quad (8)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_N (C_m - C_n)^2}{N}} \quad (9)$$

式(7)~式(9)中， $N$  为样品总个数； $C_m$  为经过校正的数据； $C_n$  为 ICP-MS 数据。 $\bar{C}_n$  为  $C_n$  的平均值。

利用对应分析对各元素及各方法间相关性进行分析，分析软件为 IBM SPSS Statistics 21.0。

## 2 结果与讨论

### 2.1 基体效应校正

通过元素间相关性分析结果，确定出每个元素基体效应校正的常量元素(表 1)，利用基体效应校正法和传统线性回归法分别对测试结果进行校正，通过观察两种校正方法的统计学参数(表 2)和拟合图像(图 2)，判断基体效应校正对方对数据的影响。

表 1 各元素最大影响元素及各方法回归方程

Table 1 Regression equation by methods and the maximum influencing element for each element

元素 <sup>a</sup>	元素 <sup>b</sup>	基体效应校正法	传统线性回归法
Cr	Fe	$y = 0.143x + 0.000895z + 32.545$	$y = 0.169x + 57.947$
Ni	K	$y = 0.514x - 0.000557z + 32.307$	$y = 0.482x + 21.918$
Cu	Ti	$y = 0.845x - 0.002574z + 25.401$	$y = 0.835x + 15.243$
Zn	Ti	$y = 0.853x - 0.010800z + 79.415$	$y = 0.806x + 39.430$
Pb	Mn	$y = 1.243x + 0.058472z - 54.151$	$y = 1.274x - 15.200$

注：a 为重金属元素；b 为对该元素基体效应影响最大的常量元素； $x$  为 pXRF 测试的重金属含量； $z$  为 pXRF 测试的常量元素含量； $y$  为 ICP-MS 测试的重金属含量，单位均为  $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$

差及偏差均被减小。对比两种方法校正后的拟合图像可以看出，基体效应校正后的数据与  $y=x$  的接近程度更大，可以观察到，基体效应校正法主要通过校正离群值来实现数据质量的提高。说明基体效应的校正方程有效，经过基体效应方程校正以后，可以得到更高质量的数据，相较于传统的线性

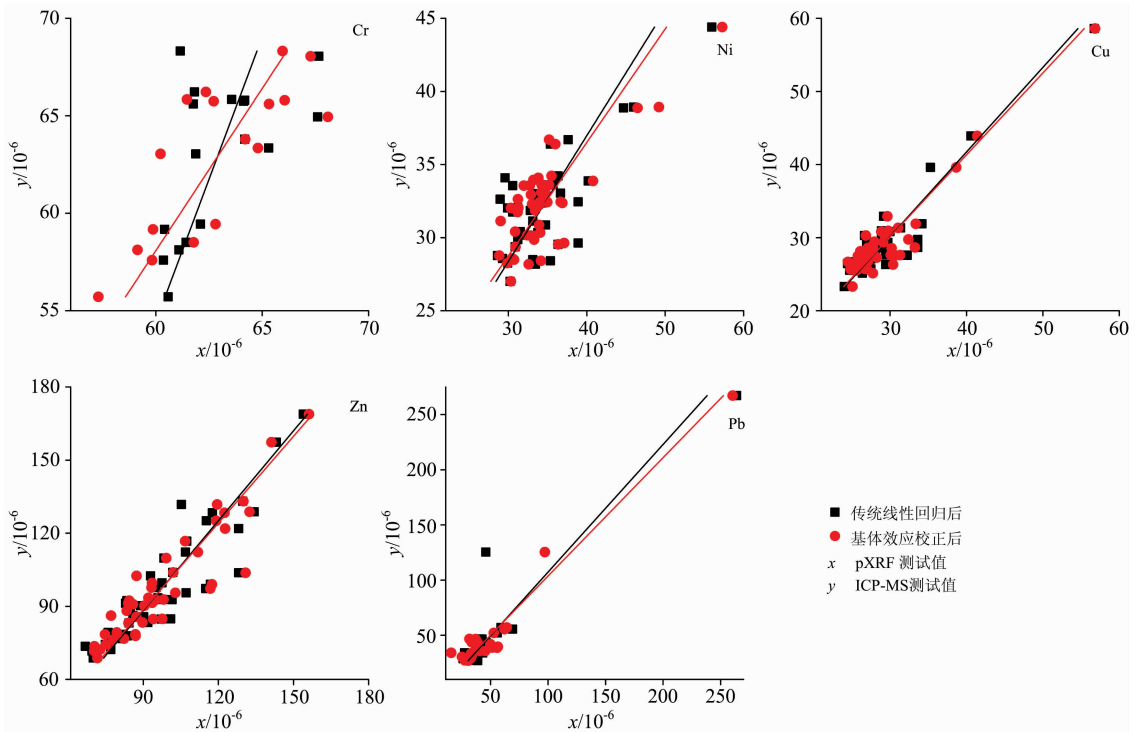


图 2 校正后的 pXRF 数据与 ICP-MS 数据间的线性回归图像

Fig. 2 Linear regression images between pXRF data and ICP-MS data after correction

回归方法更加优化,在测试过程中,常量元素对重金属元素的测试有着一定的影响,这种影响仅通过传统的线性回归无法消除,而通过基体效应方程的校正后可以减弱此部分影响。

2.2 元素适用性

对比 R<sup>2</sup> 的提升程度,Cr 的提升最大,近乎翻倍,其次是 Ni 和 Pb 均提升了 10% 以上,仅有 Cu 和 Zn 虽有提升但是程度一般。对比 MAE 的提升程度,依然是 Cr 的提升程度最高超过 20%,Zn 和 Pb 次之,而 Ni 和 Cu 效果一般。对比 RMSE 的提升程度,则是 Pb 提升最高,Cr 和 Cu 次之,Ni 和 Zn 效果一般。综合对比基体效应校正方程对于各元素的适用性,由高到低依次是 Cr>Pb>Zn>Ni>Cu。

pXRF 作为一种原位快速检测方法,其灵敏度、准确度等条件固然不如 ICP-MS 等传统测试手段,但是他的便携性、快速足以抵消这些缺点,同时可以发现,在通过选取较为干燥的近地表土壤和利用方程校正这两种方法,减弱含水率和基体效应这两个影响测试的主要因素后,pXRF 的原位快速检测方法就综合成本和质量而言,是一种非常高效实用的方法。

2.3 对应分析

通过对元素和校区进行对应分析得到的对称归一化分布图(图 3),研究不同元素及校区之间的关系。对称归一化分布图联合显示了行和列的坐标,可以更好地看到它们之间的距离。维度 1 为行坐标,代表的变量是不同元素,描述了 74.7% 的惯性比例,维度 2 为列坐标,代表的变量是不同校区,描述了 13.0% 的惯性比例。行距和列距是相应轮廓之间

的近似卡方距离。每个分类变量都以点方式显示在维空间中,绿色圆圈用于绘制元素,蓝色圆圈用于绘制校区。原点表示平均分布的中心,而远离原点的点表示类别的影响更大。这两个变量彼此接近,表明分布相似。距离越近,相关性越强;否则,关联性会减弱。

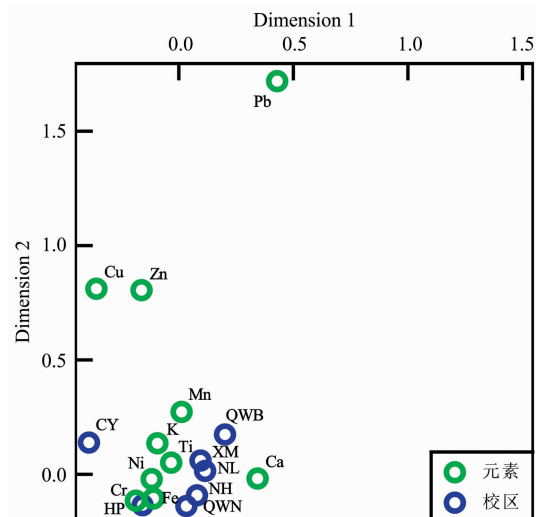


图 3 通过对称分析得到的对称归一化分布图

Fig. 3 The symmetrical normalization distribution map obtained by correspondence analysis

可以看见,样本点分布在所有四个象限内,呈散落式分布。大部分点环绕在原点四周,仅有 Cu, Zn 和 Pb 游离在

外。观察各重金属元素与各常量元素间的相关性,发现各元素的基体效应校正效果,与该元素与其影响元素间的距离成正比,元素校正效果越好,元素间距离则越近。其中以 Cr 和 Fe 尤为明显,甚至于两个元素点已经出现部分重合。观察各元素与校区间相关性,未发现有明显的关联,同时也可以证明基体效应校正规律为重金属测试过程中的普遍规律,与所处校区无关。

### 3 结 论

(1)经过基体效应校正法处理后, pXRF 对 Cr, Ni, Cu,

Mn 和 Zn 的定量测试数据质量提高,优于传统线性回归法。

(2)基体效应校正法对重金属元素的适用性是  $Cr > Pb > Zn > Ni > Cu$ 。

(3)对应分析作为一种能够反映多维数据维度与维度之间关系的分析方法,用来探究多个变量间相关性是一种可行而有效的手段。

### References

- [ 1 ] Liu Q Q, Sheng Y Q, Jing M, et al. *Chemosphere*, 2020, 245: 125596.
- [ 2 ] Wu Z N, Gao G H, Wang Y Y. *Ecotoxicol. Environ. Safety*, 2019, 180: 705.
- [ 3 ] Kumar V, Thakur R K, Kumar P. *Scientia Horticulturae*, 2019, 257: 108682.
- [ 4 ] Qu M K, Chen J, Li W D, et al. *Environmental Pollution*, 2019, 254: 112993.
- [ 5 ] Rawal A, Chakraborty S, Li B, et al. *Geoderma*, 2019, 338: 375.
- [ 6 ] Kim H R, Kim K H, Yu S, et al. *Geoderma*, 2019, 341: 26.
- [ 7 ] GUO Jin-ke, LU Ji-long, YIN Ye-chang, et al(郭金珂, 陆继龙, 尹业长, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(5): 1461.
- [ 8 ] Kazimoto E O, Messo C, Magidanga F, et al. *Journal of Geochemical Exploration*, 2018, 186: 100.
- [ 9 ] Chakraborty S, Li B, Weindorf D C, et al. *Geoderma*, 2019, 338: 5.
- [10] Hangen E, Vieten F. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2016, 227: 143.
- [11] Declercq Y, Delbecq N, De Grave J, et al. *Remote Sensing*, 2019, 11: 2490.
- [12] Rousseau R M. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61: 759.
- [13] Feng X, Zhou T, Zhang J L, et al. *Nuclear Engineering and Technology*, 2020, 52: 1409.
- [14] Yin Y C, Hao L B, Gu X, et al. *Environ. Geochem. Health*, 2020, 42: 1347.
- [15] Hao L B, Tian M, Zhao X Y, et al. *Geoderma*, 2020, 273: 54.
- [16] Hu W Y, Huang B, Weindorf D C, et al. *Bull Environ. Contam. Toxicol*, 2014, 92: 420.
- [17] Tian K, Huang B, Xing Z, et al. *Environmental Science and Pollution Research*, 2018, 25: 11011.
- [18] Mancini M, Weindorf D C, Chakraborty S, et al. *Geoderma*, 2019, 337: 718.
- [19] Xie Z H, Feng X A, Che X J, et al. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2020, 206: 104141.
- [20] KUANG Rong-xi, HU Wen-you, HE Yue, et al(邝荣禧, 胡文友, 何跃, 等). *Soils(土壤)*, 2015, 47(3): 589.
- [21] Zheng Y W, Wu S T, Wang R H, et al. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 2020, 14: 3605.
- [22] WU Xue-mei, LIU Zhi-qiang, ZHANG Tian-long, et al(吴雪梅, 刘志强, 张天龙, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2015, 43(5): 754.

# Study on Heavy Metal in Soil by Portable X-Ray Fluorescence Spectrometry Based on Matrix Effect Correction and Correspondence Analysis

GUO Jin-ke, LU Ji-long, SI Jun-shi, ZHAO Wei, LIU Yang, WANG Tian-xin, LAI Ya-wen\*

College of Geo-exploration Science and Technology, Jilin University, Changchun 130026, China

**Abstract** With the deepening of industrialization and urbanization, urban soil heavy metal pollution is becoming more and more serious. At the same time, traditional laboratory chemical analysis methods such as inductively coupled plasma mass spectrometry have long analysis cycles and are prone to secondary pollution of the environment by experimental waste reagents. Portable X-ray fluorescence spectrometry is a testing method that can be used for rapid and non-destructive analysis directly in the field, and matrix effect is the most important factor affecting the testing accuracy and precision. The more commonly used calibration method is the traditional linear regression method, which is influenced by outlying values and still has large deviations in the processed data. The study attenuated the matrix effects during testing by adding the data of the major elements to the correction equation of the elements to be tested. In this study, heavy metals of Cr, Ni, Cu, Zn and Pb in soil samples from each campus of Jilin University was rapidly tested by portable X-ray fluorescence spectrometry under in situ to investigate the major elements that had the greatest influence on the matrix effect of each heavy metal element. The original Sherman equation was adjusted by combining the partial least-square method and the multiple linear regression method, and the new equation was used to correct for the matrix effect of each heavy metal element under the data of inductively coupled plasma mass spectrometry a reference. The differences between the data processed by this method and the traditional linear regression method were compared by statistical parameters, and the correlation between elements and samples was also analyzed by correspondence analysis. The results show that the major elements are the important factor affected by the matrix effect, and the matrix effect correction equation based on different major elements is effective, with applicability  $Cr > Pb > Zn > Ni > Cu$ . The quality of the corrected data was significantly improved, the coefficient of determination increased, the regression images were concentrated, the mean absolute error and root mean square error was further reduced. The correction effect was better than the traditional linear regression method. The matrix effect correction method mainly reduces the overall average error and discrete degree of the data by reducing the deviation of outlying values. The processed data meet the quantitative analysis requirements and can be extended to portable X-ray fluorescence spectrometry for rapid large area testing of heavy metals to detect environmental quality. At the same time, correspondence analysis is an analysis method between multi-dimensional data dimensions and multi-dimensional data dimensions. It has excellent results for classification and correlation analysis between multiple variables.

**Keywords** Portable X-ray fluorescence; Matrix effect; Correspondence analysis; Soil; Heavy metal

(Received Jun. 3, 2021; accepted Oct. 17, 2021)

\* Corresponding author