

刘玉纯, 林庆文, 马玲, 等. 粉末压片制样 - X 射线荧光光谱法分析地球化学调查样品测量条件的优化[J]. 岩矿测试, 2018, 37 (6): 671 - 677.

LIU Yu-chun, LIN Qing-wen, MA Ling, et al. Optimization of Measurement Conditions for Geochemical Survey Sample Analysis by X-ray Fluorescence Spectrometry with Pressed Powder Pellet Sample Preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37 (6): 671 - 677.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.201801300014】

粉末压片制样 - X 射线荧光光谱法分析地球化学调查样品测量条件的优化

刘玉纯, 林庆文, 马玲, 梁述廷

(安徽省地质实验研究所, 安徽 合肥 230001)

摘要: 在 X 射线荧光光谱(XRF)分析中, 粉末压片制样是被广泛应用的一种制样方法, 但由于存在样品粒度、矿物和基体效应对其测量条件进行优化。本文应用 XRF 法测量地球化学调查样品中 24 种主次量元素, 综合优化了制样压力、仪器工作电压和工作电流、待测元素分析谱线、探测器的调节和探测效率等实验条件。在最优测量条件下, 用土壤和水系沉积物国家标准物质 GBW07402、GBW07404、GBW07424、GBW07426、GBW07429 验证方法的准确度, 结果表明个别元素如 GBW07402 中的 Na_2O 、GBW07404 中的 Pb 相对误差大于 10%, 其余元素的相对误差小于 10%, 但均达到了地球化学调查样品的质量监控要求。经优化的仪器测量条件为我国地球化学调查样品提供了可靠的基础数据。

关键词: 地球化学调查样品; X 射线荧光光谱法; 分析谱线; 探测器

要点:

- (1) 确定了地球化学调查样品 XRF 分析的最优测量方案。
- (2) 证明了本方法的准确度达到了地球化学调查样品质量监控要求。
- (3) 为制定区域地球化学调查样品分析的地方标准提供了基础数据。

中图分类号: O657.34 **文献标识码:** B

国内外应用 X 射线荧光光谱法(XRF)分析土壤、水系沉积物等样品的报道很多, 该法具有测试速度快、准确度高以及非破坏性等特点, 在土地质量地球化学评估中常用于常量元素的定性和定量分析以及微量元素的测定, 检出限可达几个 $\mu\text{g/g}$, 测量元素范围广, 在几分钟之内可同时测定多种元素^[1-6]。XRF 的重要意义不仅因为它是分析精度、准确度和自动化程度高的多元素分析方法, 还由于该方法在分析地质样品时通常采用粉末压片制样, 无需将试样进行酸碱分解处理, 是一种对环境无污染的绿色分析技术。

目前应用 XRF 法测定元素的研究中, 主要集中

于讨论样品制备方法、背景选择、谱线重叠校正、基体效应校正、元素不同价态等因素的影响, 测量不确定度评估和检出限等方面^[7-10]。而针对地球化学调查样品分析中的测量条件如制样压力、仪器工作电压和工作电流、待测元素分析谱线、探测器的调节和探测效率等, 应根据具体元素进行具体选择和优化^[11], 同时还应综合各种影响因素, 以满足实际样品分析的需要。本文采用粉末压片制样, 波长色散 X 射线荧光光谱仪(WDXRF)测定地球化学调查样品(土壤、水系沉积物)中 24 种主次量元素, 通过研究以上因素确定了最优实验条件, 为制定区域地球化学调查样品分析的地方标准提供了实验基础。

收稿日期: 2018-01-30; 修回日期: 2018-07-30; 接受日期: 2018-08-10

基金项目: 安徽省国土资源科技项目“安徽省地球化学调查土壤、水系沉积物标准物质研制”(2016-k-17)

作者简介: 刘玉纯, 高级工程师, 长期从事化学分析工作。E-mail: 1810597408@qq.com。

1 实验部分

1.1 仪器

ZSX Primus II 型波长色散 X 射线荧光光谱仪(日本理学公司),X 射线管采用端窗型 Rh 靶材,工作电压 20~60 kV,工作电流 2~160 mA,铍窗厚度 30 μm ,视野光栏 0.5~30 mm,准直器:S2/S4,探测器:PC/SC,分光晶体:RX25/Ge/PET/LiF200/LiF220。

BRE-53 型压样机(日本 Maekama 公司),最大压力 50 MPa。

1.2 样品制备

本方法主要测量地球化学调查样品,故在条件优化时测试的样品主要选择土壤和水系沉积物国家一级标准物质。包括:土壤标准物质 GBW07402、GBW07404、GBW07424、GBW07426、GBW07429、GBW07455,水系沉积物标准物质 GBW07301a、GBW07302、GBW07303、GBW07304、GBW07305、GBW07306、GBW07307、GBW07308、GBW07309、GBW07310、GBW07311、GBW07312、GBW07313、GBW07317、GBW07318。

制样过程:将已在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干的样品倒入塑料环(外径 40 mm、内 35 mm、高 5 mm)内拨平压实,在实验需求的压力下压成样片,置于干燥器中待用。

2 测量条件的选择与讨论

2.1 制样压力对元素谱线强度的影响

分别在 20、22、24、26、28、30、32、34 MPa 压力下,用土壤标准物质 GBW07455 制备 8 个样片,测定 Na、Mg、P、Ca、Ti、V、Fe、Rb、Sr、Zr 等元素谱线强度,在 20~34 MPa 压力下制作样片,测量结果表明以上 10 种元素的谱线强度没有明显的变化,原始记录统计最大误差仅为 1.2%,该偏差是由样片不确定度、标准物质不确定度和仪器测量不确定度等因素^[12]综合产生。由此可知,在 20~34 MPa 压力下制作样片的元素谱线强度变化可忽略不计。考虑到有些水系沉积样品难以成型,压力应保证不低于 30 MPa。

2.2 仪器工作电压和工作电流的影响

X 射线管的工作电压和工作电流是影响元素谱线强度和峰背比的重要参数,既要保证待测元素谱线强度足够大、检测限足够低,又要保证 X 射线管的使用寿命。随着仪器工作电压、工作电流的增加,待测元素的谱线强度相应增加,但会缩短 X 射线管的使用寿命。本实验选取了 2 种具有代表性的元素

镁和锶,由图 1a 可见,在工作电流(65 mA)保持不变的情况下,增加工作电压有利于提高轻元素(镁)的谱线强度,但背景强度也随之增加,对谱线峰背比的提高不利;由图 1b 可见,增加工作电压既有利于重元素(锶)谱线强度的提高,又有利于谱线峰背比的提高。

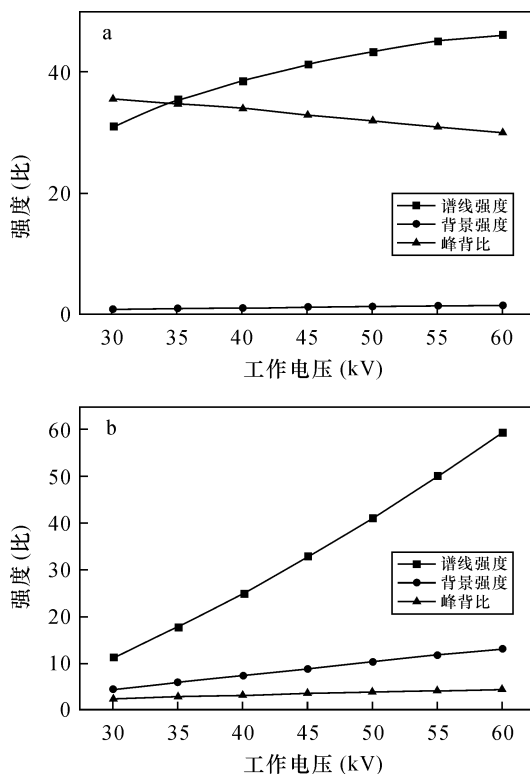


图 1 工作电压对镁(a)、锶(b)激发效率的影响

Fig. 1 Effect of working voltage on the excitation efficiency of (a) Mg and (b) Sr

本实验方法既涉及 Na、Mg、Al、Si、P 等轻元素的测定,又涉及 V、Cr、Rb、Sr、Zr 等重元素的测定。为了选定合适的工作电压,在工作电流恒定(65 mA)情况下,依次设定工作电压为 30、35、40、45、50、55 和 60 kV,测量标准物质 GBW07318 中 Na、Mg、P、V、Sr、Zr 等元素谱线强度(I)和背景强度(I_{BG}),并计算峰背比。表 1 测量结果表明,工作电流恒定时,逐步增加工作电压,Na、Mg、P 的峰背比降低,而 V、Sr、Zr 的峰背比升高;工作电压为 60 kV 时,P 的峰背比($I_{\text{P}}/I_{\text{BG}}$)和 V 的峰背比($I_{\text{V}}/I_{\text{BG}}$)几乎相等,说明 60 kV 的工作电压为 ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪测定区域地球化学调查样品中 24 种主次量元素的理想工作电压。考虑到该仪器的最大工作电压为 60 kV,本实验选定工作电压为 55 kV。

表 1 工作电压对磷、钒等元素激发效率的影响

Table 1 Effect of working voltage on the excitation efficiency of elements such as P and V

工作电压 (kV)	I_{Na}/I_{BG}	I_{Mg}/I_{BG}	I_P/I_{BG}	I_V/I_{BG}	I_{Si}/I_{BG}	I_{Zr}/I_{BG}
30	44.53	35.64	12.70	8.26	2.48	3.74
35	43.24	34.69	11.53	8.63	2.99	4.79
40	40.69	34.11	11.70	9.14	3.33	5.76
45	37.90	32.90	11.50	9.37	3.68	6.46
50	37.07	31.98	10.95	9.51	3.94	7.16
55	36.15	30.99	10.94	9.97	4.22	7.82
60	33.63	30.03	10.59	10.41	4.51	8.21

在工作电压恒定(55 kV)情况下,依次设定工作电流为 40、45、50、55、60、65 和 70 mA,测定标准物质 GBW07318 中 P、V 等元素谱线强度和背景强度,并计算峰背比。表 2 测量结果表明,工作电压恒定时,工作电流从 40 mA 逐步增加到 70 mA,P、V 的谱线强度和背景强度逐步增大,峰背比几乎不变。为了提高微量元素的测量精度,增加工作电流是一种有效的措施。但是工作电流的增加会导致 X 射线管使用功率的增加,当使用功率达到额定功率(4 kW)的 80% 以上时,X 射线管的使用寿命会大大缩短,故本文选定工作电流为 60 mA。

表 2 工作电流对磷和钒激发效率的影响

Table 2 Effect of working current on the excitation efficiency of P and V

工作电流 (mA)	P			V		
	谱线强度 $I(kcps)$	背景强度 $I_{BG}(kcps)$	I/I_{BG}	谱线强度 $I(kcps)$	背景强度 $I_{BG}(kcps)$	I/I_{BG}
40	5.54	0.52	10.75	10.68	1.06	10.10
45	6.25	0.56	11.08	12.03	1.21	9.90
50	6.95	0.67	10.40	13.34	1.35	9.89
55	7.68	0.68	11.28	14.70	1.46	10.06
60	8.36	0.76	11.01	16.04	1.61	9.98
65	9.08	0.84	10.83	17.42	1.72	10.11
70	9.83	0.89	11.09	18.75	1.89	9.93

2.3 待测元素分析谱线的选择和背景点

选择无干扰或干扰少的灵敏线作为分析线^[13-14],采用谱峰分解函数计算谱峰位置。测量地球化学调查样品中 23 种元素均采用 $K\alpha$ 线作为分析线,仅有 Pb 元素采用 $L\alpha$ 线。

图 2 为铅的 2θ 扫描谱图,图中 Pb $L\alpha$ (33.915°)与 As $K\alpha$ (33.980°)几乎完全重叠,因此 Pb 的分析谱线应选择干扰少的 Pb $L\beta_1$ (28.240°)。

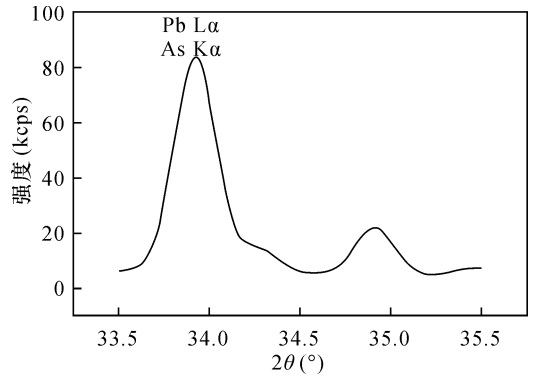


图 2 铅 2θ 扫描谱图

Fig.2 2θ scan spectrum of Pb

由铜的背景对回归结果的影响(表 3)可以看出,当背景强度与谱峰强度相比足够低时,可能只需测量谱峰强度就能得到好的校正曲线,此时通过原始强度回归结果就能得到相对较好的结果。如果背景强度高于标准物质浓度差别所造成的谱峰强度变化,建立的校正曲线的分析精度就会变差。对于后一种情况,不仅要测量谱峰强度,还要测量背景强度,用扣除背景强度的净强度回归校正曲线,对提高分析精度十分有利(特别对低含量组分)。由表 3 测量结果可见,采用净强度回归结果的相对误差明显小于采用原始强度回归结果的相对误差。

表 3 铜的背景对回归结果的影响

Table 3 Effect of Cu background on regression results

标准物质 编号	认定值 ($\mu\text{g/g}$)	原始强度	相对误差	净强度	相对误差
		回归结果	(%)	回归结果	(%)
GBW07301a	28.0	27.9	-0.36	28.0	0.00
GBW07302	4.9	8.4	71.43	4.6	-6.12
GBW07303	177.0	184.2	4.07	183.4	3.62
GBW07304	37.0	34.6	-6.49	37.2	0.54
GBW07305	137.0	138.9	1.39	139.9	2.12
GBW07306	383.0	385.4	0.63	385.6	0.68
GBW07307	38.0	37.3	-1.84	37.5	-1.32
GBW07308	4.1	7.8	90.24	5.0	21.95
GBW07309	32.0	32.3	0.94	32.4	1.25
GBW07310	22.6	26.3	16.37	23.8	5.31
GBW07311	79.0	81.1	2.66	78.9	-0.13
GBW07312	1230.0	1252.6	1.84	1251.2	1.72
GBW07317	11.0	14.5	31.82	11.6	5.45
GBW07318	66.0	59.2	-10.30	61.7	-6.52

2.4 探测器的调节和选择

2.4.1 脉冲高度

通过调整探测器的高压,保证中心脉冲高度出

现在最佳位置,使探测器探测到的信号强度最大^[15]。另外,设置脉冲高度下限可以降低噪声,设置脉冲高度上限可以降低高次X射线衍射线的影 响。以Ni元素为例(图3),脉冲高度下限设置为100,降低主要由X射线管产生的连续X射线的散射带来的背景影响;脉冲高度上限设置为310,减少Y K α 二次线和Rb K β_1 二次线的干扰。

2.4.2 探测效率

正比计数器(PC)用于探测轻元素,闪烁计数器(SC)用于探测重元素^[16-17]。对于²²Ti ~ ²⁵Mn的元素,具体选择哪一种探测器要视具体情况而定。为此,分别用PC和SC计数器探测GBW07313标准物质中²⁰Ca ~ ³⁰Zn的元素谱线强度,由图4可见,PC计数器探测²²Ti ~ ²⁵Mn重元素的效率高于SC计数器。考虑到土壤和水系沉积物样品中Ti、Mn含量相对较高,故分析Ti、Mn选择稳定性高的SC计数器,分析V、Cr选择探测效率高的PC计数器。

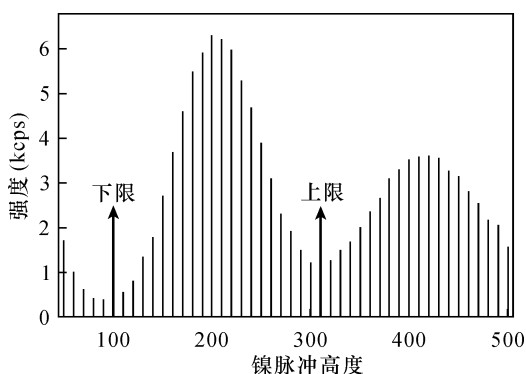


图3 镍的脉冲高度分布

Fig. 3 Pulse height distribution of Ni

2.5 优化的测量条件和方法验证

综合上述几点,对各元素优化后的测量条件(ZSX Primus II型波长色散X射线荧光光谱仪)进行了归纳,具体列于表4,这些测量条件可供其他类型仪器参考。

表4 优化的元素测量条件

Table 4 Optimal measurement conditions of the elements

元素及分析谱线	分光晶体	$2\theta(^{\circ})$		计数时间(s)		脉冲高度	衰减器	准直器	探测器
		谱峰	背景	谱峰	背景				
Na K α	RX-25	46.56	48.90	8	4	110~320	1/1	S4	PC
Mg K α	RX-25	38.30	39.75	6	3	90~330	1/1	S4	PC
Al K α	PET	144.58	-	4	-	110~320	1/1	S2	PC
Si K α	PET	109.01	-	4	-	110~310	1/10	S4	PC
P K α	Ge	141.06	143.30	10	5	70~300	1/1	S4	PC
K K α	LiF1	136.62	-	4	-	110~290	1/1	S4	PC
Ca K α	LiF1	113.11	-	4	-	110~300	1/10	S4	PC
Ba L α	LiF1	87.19	88.54	10	5	110~310	1/1	S4	PC
Ti K α	LiF1	86.13	-	5	-	90~400	1/1	S2	SC
V K α	LiF1	77.02	74.32	20	10	110~290	1/1	S4	PC
Cr K α	LiF1	69.35	74.32	20	10	140~310	1/1	S4	PC
Mn K α	LiF1	62.96	-	5	-	90~400	1/1	S2	SC
Fe K α	LiF1	57.51	-	4	-	90~380	1/10	S2	SC
Co K α	LiF1	52.78	53.86	20	10	90~360	1/1	S2	SC
Ni K α	LiF1	48.65	49.70	20	10	100~310	1/1	S2	SC
Cu K α	LiF1	45.01	46.60	20	10	80~350	1/1	S2	SC
Zn K α	LiF1	41.78	42.50	8	4	90~340	1/1	S2	SC
Ga K α	LiF1	38.90	39.50	10	5	80~330	1/1	S2	SC
As K α	LiF1	33.92	35.24	14	7	80~330	1/1	S2	SC
Pb L β_1	LiF1	28.24	29.60	20	10	90~300	1/1	S2	SC
Th L α	LiF1	27.46	29.60	30	15	80~310	1/1	S2	SC
Rb K α	LiF1	26.60	25.80	4	2	80~310	1/1	S2	SC
Sr K α	LiF1	25.13	25.80	4	2	70~320	1/1	S2	SC
Y K α	LiF1	23.77	24.50	10	5	80~320	1/1	S2	SC
Zr K α	LiF1	22.52	23.00	6	3	80~310	1/1	S2	SC
Nb K α	LiF1	21.38	23.00	10	5	90~310	1/1	S2	SC
Bi L α	LiF1	32.99	35.24	10	5	80~300	1/1	S2	SC
Rh K αc	LiF1	18.44	-	8	-	80~300	1/1	S2	SC
Rh K α	LiF1	17.55	-	8	-	70~300	1/1	S2	SC

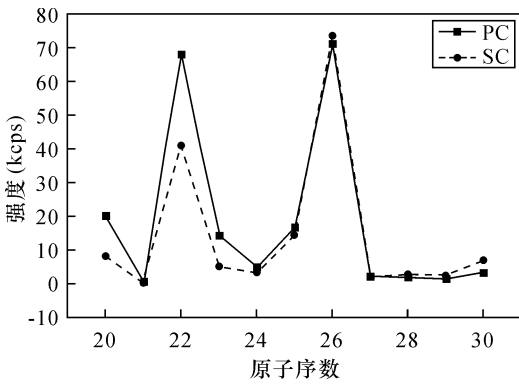


图 4 PC 和 SC 计数器对 ²⁰Ca ~ ³⁰Zn 元素探测效率的比较
Fig. 4 Comparison of detection efficiency between PC and SC for measurement of ²⁰Ca - ³⁰Zn

本实验选用了 GBW07402、GBW07404、GBW07424、GBW07426、GBW07429 共 5 个国家标准物质,基本上涵盖了各组分的高中低含量段,按照上述的方法和条件,经单次粉末压片,单次测量,各元素的测量数据与其认定值的比较列于表 5。可以看出,尽管按照上述条件对每一种元素进行了优化测量,但粉末压片法不可避免地带来基体效应和矿物效应,受到不同样品的基体的影响,某些元素如 GBW07402 的 Na₂O、GBW07404 的 Pb 相对误差大于 10%,其余元素的相对误差小于 10%,但准确度均达到了地球化学调查样品的质量监控要求。

有必要说明的是,对于 Al、Si、K、Ca、Mn、Fe 等元素由于其 2θ 背景值较谱峰值很低,不扣除背景(表 4),从表 5 测量准确度结果来看,影响不大。

表 5 方法准确度实验数据

Table 5 Accuracy tests of the method

组分	测试项目	GBW 07402	GBW 07404	GBW 07424	GBW 07426	GBW 07429
Na ₂ O	认定值 (%)	1.62	0.11	2.13	1.99	1.25
	测定值 (%)	1.82	0.12	2.01	1.73	1.22
	相对误差 (%)	12.3	9.1	-5.6	-13.1	-2.4
MgO	认定值 (%)	1.04	0.49	1.31	2.41	1.78
	测定值 (%)	1.11	0.49	1.41	2.59	1.8
	相对误差 (%)	6.7	0.0	7.6	7.5	1.1
Al ₂ O ₃	认定值 (%)	10.31	23.45	13.8	13.27	15.27
	测定值 (%)	10.14	23.48	13.74	12.71	14.95
	相对误差 (%)	-1.6	0.1	-0.4	-4.2	-2.1
SiO ₂	认定值 (%)	73.35	50.95	65.5	60.01	63.63
	测定值 (%)	72.43	49.49	64.71	59.21	64.12
	相对误差 (%)	-1.3	-2.9	-1.2	-1.3	0.8
K ₂ O	认定值 (%)	2.54	1.03	2.65	2.61	2.35
	测定值 (%)	2.47	1.05	2.67	2.68	2.38
	相对误差 (%)	-2.8	1.9	0.8	2.7	1.3

CaO	认定值 (%)	2.36	0.26	2.62	5.83	1.54
	测定值 (%)	2.35	0.29	2.72	5.92	1.64
	相对误差 (%)	-0.4	11.5	3.8	1.5	6.5
TFe ₂ O ₃	认定值 (%)	3.52	10.3	4.17	4.7	6.44
	测定值 (%)	3.46	10.44	4.29	4.76	6.39
	相对误差 (%)	-1.7	1.4	2.9	1.3	-0.8
P	认定值 (μg/g)	446	695	496	708	558
	测定值 (μg/g)	432.7	678.8	535.4	703.7	558.2
	相对误差 (%)	-3.0	-2.3	7.9	-0.6	0.0
Ba	认定值 (μg/g)	930	213	614	493	718
	测定值 (μg/g)	922.6	231.1	606.4	470.2	744.4
	相对误差 (%)	-0.8	8.5	-1.2	-4.6	3.7
Ti	认定值 (μg/g)	2710	10800	4210	3950	5310
	测定值 (μg/g)	2800.1	11246.8	4274.4	3936.5	5424.9
	相对误差 (%)	3.3	4.1	1.5	-0.3	2.2
V	认定值 (μg/g)	62	247	75	86	119
	测定值 (μg/g)	64.2	252.8	69.4	87.7	119.8
	相对误差 (%)	3.5	2.3	-7.5	2.0	0.7
Cr	认定值 (μg/g)	47	370	58	59	87
	测定值 (μg/g)	47.8	377.9	57.9	64.3	86.2
	相对误差 (%)	1.7	2.1	-0.2	9.0	-0.9
Mn	认定值 (μg/g)	510	1420	682	776	964
	测定值 (μg/g)	519.4	1515.2	718.4	772.4	985.8
	相对误差 (%)	1.8	6.7	5.3	-0.5	2.3
Co	认定值 (μg/g)	8.7	22.3	11.7	12.6	17.6
	测定值 (μg/g)	8.5	22.5	11.4	12.8	17.9
	相对误差 (%)	-2.3	0.9	-2.6	1.6	1.7
Ni	认定值 (μg/g)	19.4	64	25.9	32.4	41.5
	测定值 (μg/g)	18.4	64.1	25.5	32.3	39.7
	相对误差 (%)	-5.2	0.2	-1.5	-0.3	-4.3
Cu	认定值 (μg/g)	16.3	40	19.3	29	36.8
	测定值 (μg/g)	17.3	41.3	20.4	30.1	38.4
	相对误差 (%)	6.1	3.2	5.7	3.8	4.3
Zn	认定值 (μg/g)	42	210	60	78	94
	测定值 (μg/g)	39.6	215.3	59.8	75.9	92.5
	相对误差 (%)	-5.7	2.5	-0.3	-2.7	-1.6
Ga	认定值 (μg/g)	12	30.6	18.2	16.9	20.5
	测定值 (μg/g)	12	30.2	17.7	16.8	20.1
	相对误差 (%)	0.0	-1.3	-2.7	-0.6	-2.0
Pb	认定值 (μg/g)	20	58	22.4	18.9	37.8
	测定值 (μg/g)	19.5	55.2	24.7	20.2	38.6
	相对误差 (%)	-2.5	-4.8	10.3	6.9	2.1
Rb	认定值 (μg/g)	88	75	108	94	116
	测定值 (μg/g)	86.8	73.9	107.7	93.3	115.5
	相对误差 (%)	-1.4	-1.5	-0.3	-0.7	-0.4
Sr	认定值 (μg/g)	187	77	226	239	116
	测定值 (μg/g)	182	78.4	231.6	239.5	114.8
	相对误差 (%)	-2.7	1.8	2.5	0.2	-1.0
Y	认定值 (μg/g)	22	39	26.5	26.5	32.7
	测定值 (μg/g)	20.7	39.2	26.5	26	32.9
	相对误差 (%)	-5.9	0.5	0.0	-1.9	0.6
Zr	认定值 (μg/g)	219	500	349	195	272
	测定值 (μg/g)	203.9	513.1	347.9	190.9	277.3
	相对误差 (%)	-6.9	2.6	-0.3	-2.1	1.9
Nb	认定值 (μg/g)	27	38	16.5	12	18.5
	测定值 (μg/g)	27.5	38.2	15.5	12.3	19.5
	相对误差 (%)	1.9	0.5	-6.1	2.5	5.4

3 结论

本文通过优化 XRF 法分析地球化学调查样品中有关制样压力、工作电压和电流、分析谱线和背景点、探测器等测量条件,应用于分析基本上涵盖了各元素高中低含量段的土壤和水系沉积物国家标准物质,相对误差达到了地球化学调查样品的质量监控要求。研究成果为编制《安徽省区域地球化学调查样品分析地方标准——X 射线荧光光谱法多元素含量的测定》奠定了基础,同时也对安徽省国土资源行业检测技术标准化的建设具有重要意义。

对于地质样品中的具体元素,首先要确定最佳测量条件,根据标准曲线的合理回归才能得到准确的数据。尤其是对于粉末压片制样方法中普遍存在的粒度效应和矿物效应,还需要判断样品的具体岩性,合理地进行基体校正,这还有待于今后更多的实验佐证。

4 参考文献

[1] Owoade O K, Olise F S, Olaniyi H B, et al. Model estimated uncertainties in the calibration of a total reflection X-ray fluorescence spectrometer using single-element standards [J]. X-Ray Spectrometry, 2010, 35 (4): 249 - 252.

[2] Manninen S. Compton scattering: Present status and future [J]. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2000, 61 (3): 335 - 340.

[3] Nie H, Chettle D, Stronach I, et al. A study of MDL improvement for the in vivo measurement of lead in bone [J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, 2004, 213: 579 - 583.

[4] 于波, 严志远, 杨乐山, 等. X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中碳和氮等 36 个主次痕量元素 [J]. 岩矿测试, 2006, 25 (1): 74 - 78.

Yu B, Yan Z Y, Yang L S, et al. Determination of 36 major, minor and trace elements in soil and stream sediment samples by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2006, 25 (1): 74 - 78.

[5] 徐海, 刘琦, 王龙山. X 射线荧光光谱法测定土壤样品中碳氮硫氯等 31 种组分 [J]. 岩矿测试, 2007, 26 (6): 490 - 492.

Xu H, Liu Q, Wang L S. Determination of 31 components in soil samples by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2007, 26 (6): 490 - 492.

[6] 张勤, 樊守忠, 潘宴山, 等. X 射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分 [J]. 岩矿测试, 2004, 23 (1): 19 - 24.

Zhang Q, Fan S Z, Pan Y S, et al. Determination of 25 major, minor and trace elements in geochemical

exploration samples by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23 (1): 19 - 24.

[7] Luo L, Chettle D R, Nie H, et al. Curve fitting using a genetic algorithm for the X-ray fluorescence measurement of lead in bone [J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2006, 269 (2): 325 - 329.

[8] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析 (第四版 第一分册) [M]. 北京: 地质出版社, 2011: 605 - 622.

The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition: Volume I) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 605 - 622.

[9] 王祎亚, 詹秀春, 樊兴涛, 等. 粉末压片 - X 射线荧光光谱法测定地质样品中痕量硫的矿物效应佐证实验及其应用 [J]. 冶金分析, 2010, 30 (1): 7 - 11.

Wang Y Y, Zhan X C, Fan X T, et al. Experimental evidence of mineralogical effects on the determination of trace sulfur in geological samples by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet sample preparation and its application [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30 (1): 7 - 11.

[10] 王晓红, 何红蓼, 王毅民, 等. 超细样品的地质分析应用 [J]. 分析测试学报, 2010, 29 (6): 578 - 583.

Wang X H, He H L, Wang Y M, et al. Geological techniques using ultrafine samples [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2010, 29 (6): 578 - 583.

[11] 陈静, 高志军, 陈冲科, 等. X 射线荧光光谱法分析地质样品的应用技巧 [J]. 岩矿测试, 2015, 34 (1): 91 - 98.

Chen J, Gao Z J, Chen C K, et al. Application skills on determination of geological sample by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34 (1): 91 - 98.

[12] 郑存江. 地质标准物质不确定度评估方法初探 [J]. 岩矿测试, 2005, 24 (4): 284 - 286.

Zheng C J. Primary investigation for evaluation of uncertainty of geological reference materials [J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24 (4): 284 - 286.

[13] 张荣, 张玉钧, 章炜, 等. 土壤重金属铅元素的 X 射线荧光光谱测量分析 [J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33 (2): 554 - 557.

Zhang R, Zhang Y J, Zhang W, et al. Spectrometry and analysis of lead in soil using X-ray fluorescence spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33 (2): 554 - 557.

[14] Rousseau R M. Corrections for matrix effects in X-ray fluorescence analysis—A tutorial [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006, 61 (7): 759 - 777.

[15] 胡波, 武晓梅, 余韬, 等. X 射线荧光光谱仪的发展及应用 [J]. 核电子学与探测技术, 2015 (7): 695 - 702.

Hu B, Wu X M, Yu T, et al. The development and application of X-ray fluorescence spectrometer [J]. Nuclear Electronics and Detection Technology, 2015(7): 695 - 702.

[16] 周国兴,赵恩好,岳明新,等. X射线荧光光谱仪及其分析技术的发展 [J]. 当代化工, 2013 (8): 1169 - 1172.

Zhou G X, Zhao E H, Yue M X, et al. Development of

X-ray fluorescence spectrometer and its analysis technology [J]. Contemporary Chemical Industry, 2013 (8): 1169 - 1172.

[17] 罗立强,詹秀春,李国会. X射线荧光光谱仪 [M]. 北京:化学出版社,2008:162 - 165.

Luo L Q, Zhan X C, Li G H. X-ray Fluorescence Spectrometer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008:162 - 165.

Optimization of Measurement Conditions for Geochemical Survey Sample Analysis by X-ray Fluorescence Spectrometry with Pressed Powder Pellet Sample Preparation

LIU Yu-chun, LIN Qing-wen, MA Ling, LIANG Shu-ting

(Institute of Geological Experiment of Anhui Province, Hefei 230001, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The optimal measurement scheme was established for XRF determination of geochemical survey samples.
- (2) The accuracy of the method was proved to meet the quality control requirements of geochemical survey samples.
- (3) The method provided basic data for formulating the local standard on analysis of regional geochemical survey samples.

ABSTRACT

BACKGROUND: Powder compaction is a widely used sample preparation method for X-ray Fluorescence Spectrometry. However, due to the existence of mineral and matrix effects, the measurement conditions should be optimized.

OBJECTIVES: To measure 24 major and minor elements in geochemical survey samples.

METHODS: The ZSX Primus II type Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer was used to determine the optimum experimental conditions, such as sample preparation pressure, working voltage and current of the instrument, spectral lines of the elements to be measured and the efficiency of the detector. The optimum experimental conditions were verified by analyzing the National Standard Materials (GBW07402, GBW07404, GBW07424, GBW07426, and GBW07429).

RESULTS: According to the optimum experimental conditions, the National Standard Materials of soil and stream sediments are analyzed. Individual elements such as Na₂O in GBW07402 and Pb in GBW07404 have relative errors greater than 10%, and other elements have relative errors less than 10%. The relative errors meet the quality control requirements of geochemical survey samples.

CONCLUSIONS: The requirement of data quality monitoring has been achieved for the analysis of geochemical survey samples and the optimized instrument measurement conditions provide reliable basic data for such samples in China.

KEY WORDS: geochemical survey samples; X-ray Fluorescence Spectrometry; analytical spectral lines; detector