付永立,程文翠,张兆法,等.多仪器协同-X射线荧光光谱法在区域地球化学调查分析中的应用评价[J].岩矿测试,2017, 36(5):495-500.

FU Yong-li, CHENG Wen-cui, ZHANG Zhao-fa, et al. Evaluation in the Application of Multi-instrument Synergy X-ray Fluorescence Spectrometry in a Regional Geochemical Survey[J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(5):495-500.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201703070028]

多仪器协同 - X 射线荧光光谱法在区域地球化学调查分析中的应用评价

付永立,程文翠*,张兆法,魏利,孙孟华,庞雪敏 (河北省地矿中心实验室,河北保定071051)

摘要: 在区域地球化学调查样品多元素分析测试中,通常将 XRF、ICP - OES、ICP - MS、AFS 等仪器相互配套 使用,但由于 XRF 测定 20 多个元素,与其他仪器测定速度并不同步,影响了项目的整体进度。本方法对配 套方案进行了优化,调整了 XRF 部分测量元素的分析方法,即将基体校正和谱线重叠校正涉及 Na₂O、MgO、 V 的数据由 ICP - OES 法测量;Cu、Pb、Zn、Mn、Th 的数据由 ICP - MS 法测量;As、Bi 的数据由 AFS 法测量。 优化后的 XRF 方法测量元素减少为 16 个:SiO₂、Al₂O₃、CaO、TFe₂O₃、K₂O、Ti、P、Sr、Ba、Zr、Nb、Y、Rb、Br、Ga、 Cl。通过设计的 XRF 数据处理程序,实现了这些不同方法的测量数据共享,利用 ICP - OES、ICP - MS、AFS 等测量数据对 XRF 数据进行基体效应和谱线重叠干扰校正。本方法精密度(RSD, n = 12)为 0.55% ~ 8.22%,准确度(ΔlogC)为 0.000 ~ 0.031,用国家标准物质及实际样品验证的结果满足区域地球化学调查样 品分析测试质量规范要求。本方案减少了 XRF 直接测量元素的数量,提高了多种仪器协同的分析效率。 关键词:区域地球化学调查分析; 多仪器协同; X 射线荧光光谱法;基体效应

中图分类号: 0657.31; P62 文献标识码: B

多目标区域地球化学调查中,分析项目已由区 域化探的 39 项增加到 54 项,地质工作者以区域化 探样品分析测试配套方案为基础,根据现代大型分 析仪器的发展进行调整和优化,建立了以 XRF、ICP - OES、ICP - MS、AFS 等大型仪器分析方法为主体 的配套分析方案^[1-3]。现已基本查明我国土地有益 和有害组分等 54 种元素指标组成、类型、含量、强度 及其分布地区、范围和面积等,填补了我国长期以来 土地各项元素指标的空白^[1]。

但在实际分析测试工作中也存在一些问题。在 这些配套分析方案中,XRF 测定 20 多个元素^[2-6], 其测量元素越多,总测量时间越长。一般测定每件 样品需要耗时十几分钟,而 ICP – OES/MS 测定每件 样品仅需1 min 左右。显然,XRF 测定时间长、效率 低,与其他仪器测定速度不同步,减缓了测试项目的整体进度。针对这种情况,通常采取的方法一是增加 XRF 设备数量;二是在满足分析质量要求的前提下,将这部分元素用分析速度快、可测元素多的 ICP - OES 或 ICP - MS 等其他方法测定^[7-8]。但是这种方法只能对 XRF 分析中对其他元素没有基体效应和谱线重叠干扰的元素用 ICP - OES 或 ICP - MS 等其他方法测定,而对其他测量元素有基体和谱线重叠干扰的元素必须用 XRF 测定。为了使这部分元素也可以用其他方法测量,本方法对配套方案进行了优化,调整了部分元素的测量方法,建立了优化的 XRF 分析方法,改变了各仪器的独立工作状态,实现了多仪器协同测量。设计编制了 X 射线荧光数据处理软件,使 XRF、ICP - OES/MS、AFS 等仪器

收稿日期: 2017-03-07;修回日期: 2017-07-07;接受日期: 2017-08-14

基金项目:河北省地质矿产勘查开发局项目"地质样品中稀有金属元素分析方法研究"(454-0401-YBN-BFOE)

作者简介:付永立,高级工程师,主要从事 X 射线荧光光谱、发射光谱分析及技术管理工作。E-mail: fuyongli888@126.com。 通讯作者:程文翠,高级工程师,主要从事实验测试分析及技术管理工作。E-mail: chwencui1965@163.com。

测量数据共享,XRF 上未测定而又需要对其测定元 素进行基体和谱线干扰校正的元素,采用 ICP-OES/MS、AFS 等其他方法所测定的数据,通过 软件对 XRF 所测定的元素进行基体或谱线干扰校 正。从而使 XRF 可以测定最少的元素,达到最高的 测量速度,使整个测试项目可以同步完成,以满足大 批量快速分析的需要。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

1.1.1 X 射线荧光光谱法(XRF)

ZSX - 100e X 射线荧光光谱仪(日本理学公司),端窗铑靶 X 射线管(4 kW),最大工作电压 60 kV,最大工作电流 150 mA,真空(13 Pa)光路,视野光栏 30 mm,50 t 油压机。通过实验,确定了各元

表1 XRF 仪器工作参数

Table 1 Working parameters of the XRF instrument

素的测量条件,见表1。

1.1.2 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES) Agilent 725 电感耦合等离子体发射光谱仪 (美国Agilent 公司)。工作条件为:V 形槽雾化器, S-T 雾室,三通道蠕动泵,功率1.2 kW,等离子气 流量15 L/min,辅助气流量1.5 L/min,雾化器压力 200 kPa,观测高度10 mm,清洗时间15 s,积分时间 10 s,读数次数为3次。

1.1.3 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

Agilent 7700X 电感耦合等离子体质谱仪(美国 Agilent 公司)。工作条件为:平行通道雾化器,石英 雾室,三通道蠕动泵,功率 1.3 kW,冷却气流量 13 L/min,载气流量 0.85 L/min,稀释气流量 0.3 L/min,雾室温度 2℃,采样深度 7 mm,读数次数 3次,积分时间 1 s。

able 1 working parameters of the After instrument												
→ #	电压 (kV)	电流 (mA)	Adda Marth	准直器	晶体	探测器	РНА	2θ(°)			测量时间(s)	
儿系			滤 光 斤					谱峰	背景1	背景 2	谱峰	背景
Cl	50	70	OUT	Std	Ge	PC	$140\sim 300$	92.780	94.35	-	60	20
Nb	50	70	F – Cu	Fine	LiF1	SC	$100\sim\!280$	21.374	20.98	21.76	15	5
Zr	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	$100\sim 300$	22.502	23.02	-	15	5
Y	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	$100\sim\!280$	23.759	23.02	24.44	15	5
Sr	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	$100\sim 300$	25.123	24.64	25.64	15	5
Rb	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	$100\sim 290$	26.600	26.00	-	15	5
Th	50	70	F – Cu	Fine	LiF1	SC	$70\sim\!270$	27.455	27.08	-	20	10
Br	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	$100 \sim 300$	29.943	30.92	-	30	15
Bi	50	70	F – Cu	Fine	LiF1	SC	$90\sim\!270$	32.990	32.46	-	20	8
Pb	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	$100 \sim 300$	28.240	28.94	-	20	10
Ga	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	$80\sim 290$	38.879	38.42	39.56	15	5
Zn	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	90 ~ 300	41.785	42.38	-	15	5
Cu	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	$100\sim 300$	45.010	45.56	-	20	10
Ni	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	$80 \sim 310$	48.639	48.12	49.36	20	10
$\mathrm{TFe}_2\mathrm{O}_3$	50	70	F – Ti	Fine	LiF1	SC	90 ~ 330	57.471	58.40	-	10	4
Mn	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	90 ~ 330	62.957	63.70	-	15	5
\mathbf{Cr}	50	70	OUT	Ultra	LiF1	SC	$70\sim 340$	69.321	68.50	-	20	10
V	50	70	OUT	Fine	LiF1	SC	$100\sim 270$	76.877	76.08	-	20	10
Ti	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	$70 \sim 360$	86.110	85.00	-	15	5
Ba	50	70	OUT	Fine	LiF1	SC	$100 \sim 300$	87.135	86.72	87.94	15	5
CaO	50	70	OUT	Fine	LiF1	PC	$120\sim\!280$	113.125	110.90	-	10	4
K_2O	50	70	OUT	Std	LiF1	PC	$120\sim\!280$	136.675	133.55	-	10	4
Р	50	70	OUT	Std	Ge	PC	$150\sim\!290$	141.021	143.55	-	10	4
SiO_2	50	70	OUT	Fine	PET	PC	$100\sim 330$	108.936	110.30	-	10	4
Al_2O_3	50	70	OUT	Fine	PET	PC	$100 \sim 300$	144.562	147.45	-	10	4
MgO	50	70	OUT	Std	RX35	PC	$100\sim 330$	21.165	23.55	-	15	5
Na_2O	50	70	OUT	Std	RX35	PC	$110\sim 350$	25.605	27.50	-	15	5
As	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	$100 \sim 300$	33.980	33.50	33.56	20	5
Rh	50	70	OUT	Std	LiF1	SC	$100 \sim 300$	18.385	-	-	20	-

注:背景栏中"-"表示不扣背景。

1.1.4 原子荧光光谱法(AFS)

AFS3000 双道原子荧光光度计(北京海光仪器 公司)。工作条件为:灯电流 0~150 mA,负高压 200~500 V,载气流量 300~600 mL/min,屏蔽气流 量 800 mL/min,原子化器高度 0~20 mm。

1.2 X射线荧光光谱完整分析方法的建立

完整的 XRF 分析方法,其测量元素(包括基体 校正和谱线干扰元素)全部由 XRF 测量,这样才能 准确计算出分析方法的各种参数。将相关参数输入 编制好的 XRF 数据处理程序中,并通过程序形成 XRF、ICP - OES、ICP - MS、AFS 等数据共享,对优化 后 XRF 方法的测量数据进行基体和谱线干扰校正, 最终得到准确的测量结果。

1.2.1 标准样品

选用岩石国家一级标准物质 GBW07103 ~ GBW07108、GBW07120 ~ GBW 07122,水系沉积物国家一级标准物质 GBW07302a ~ GBW07308a、GBW07358 ~ GBW07366,土壤国家一级标准物质GBW07401 ~ GBW07408、GBW07423 ~ GBW07430、GBW07446 ~ GBW07457,及上述部分标准物质按一定比例混合配制的25 个标准样品作为标准系列,使各元素既有一定含量范围又有适当梯度。

1.2.2 样品制备

用托盘天平称取在 105℃ 温度下已烘 2 h 的样 品 4.5 g,放入样品测试环中,在压样机上加压 30 t, 保持10 s,制成直径 40 mm 的样片。为了减少环境

对氯元素的污染,应立即装入样品纸袋中,并放入干燥器内保存,在测量时取出。

1.2.3 基体效应和谱线重叠干扰校正

因测量元素含量变化大,样品成分复杂,基体效 应和谱线重叠干扰等因素影响分析质量,为了得到 准确的分析结果,需要对基体效应与谱线重叠干扰 进行校正^[4-5,9-12]。按表1测量条件检测标准系列 样品,回归标准工作曲线,计算基体效应系数和谱线 重叠干扰系数,各元素的干扰情况见表2。

1.3 方法优化

基体校正和谱线重叠校正涉及 Na₂O、MgO、V 的数据由 ICP – OES 法测量; Cu、Pb、Zn、Mn、Th 的 数据由 ICP – MS 法测量; As、Bi 的数据由 AFS 法测 量。优化后的 XRF 方法测量元素减少为 16 个: SiO₂、Al₂O₃、CaO、TFe₂O₃、K₂O、Ti、P、Sr、Ba、Zr、Nb、 Y、Rb、Br、Ga、Cl。将这些数据导入 XRF 数据处理 程序中,形成了 XRF、ICP – OES、ICP – MS、AFS 数 据共享,由处理程序进行基体效应和谱线重叠干扰 校正,从而得到准确的测量结果。

2 结果与讨论

2.1 X射线荧光数据处理系统的建立

本方案设计了 XRF 数据处理系统,依据各元素 的测量结果并编制了相关程序,使 XRF、ICP - OES、 ICP - MS、AFS 等测量数据通过网络形成共享。如 图1所示。

表 2 基体效应校正和谱线重叠校正元素

Table 2 The correction of matrix effect and spectral line overlap interference

元素	吸收 – 增强	谱线重叠	元素	吸收 – 增强	谱线重叠
Cl	CaO , Fe_2O_3 , Al_2O_3	-	TFe_2O_3	CaO, K_2O, MgO, Na_2O	-
Nb	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$, $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, $\mathrm{Na}_2\mathrm{O}$, $\mathrm{K}_2\mathrm{O}$	-	Mn	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$, CaO , $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	-
Zr	${\rm SiO}_2$, ${\rm Fe}_2{\rm O}_3$, ${\rm CaO}$, ${\rm Al}_2{\rm O}_3$	Sr	Cr	SiO_2 , $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$, CaO , $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	V
Y	-	Rb	V	CaO , Al_2O_3	Ti , Ba
Sr	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$, CaO , $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	-	Ti	$\rm Fe_2O_3$, CaO , $\rm Al_2O_3$, MgO	-
Rb	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$, CaO , $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	-	Ba	Fe_2O_3 , CaO	Ti
Th	${ m SiO}_2$, ${ m Fe}_2{ m O}_3$	Rb, Bi	CaO	${\rm SiO}_2$, ${\rm Fe}_2{\rm O}_3$, ${\rm Al}_2{\rm O}_3$, ${\rm MgO}$	-
Br	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$, CaO , $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	As, Pb	K ₂ O	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$, CaO , $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, $\mathrm{Na}_2\mathrm{O}$	-
Bi	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$, $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	-	Р	CaO	-
Pb	${ m SiO}_2$, ${ m Al}_2{ m O}_3$	Th	SiO_2	$\rm Fe_2O_3$, CaO , $\rm Al_2O_3$, MgO	-
Ga	Fe_2O_3 , CaO	-	Al_2O_3	$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$, CaO , $\mathrm{K}_{2}\mathrm{O}$, MgO , $\mathrm{Na}_{2}\mathrm{O}$	-
Zn	SiO_2 , $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$, $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, MgO	-	MgO	SiO_2 , $\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$, CaO , $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, $\mathrm{Na}_2\mathrm{O}$	-
Cu	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$, CaO , $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$, $\mathrm{Na}_2\mathrm{O}$, $\mathrm{K}_2\mathrm{O}$	-	Na ₂ O	${\rm SiO}_2$, ${\rm Fe}_2{\rm O}_3$, ${\rm CaO}$, ${\rm Al}_2{\rm O}_3$, ${\rm K}_2{\rm O}$	-
Ni	${\rm SiO}_2$, ${\rm Fe}_2{\rm O}_3$, ${\rm Al}_2{\rm O}_3$	Y	As	-	Bi,Pb,Th

— 497 —



图 1 数据处理流程示意图

Fig. 1 The schematic flowing chart of data processing

为了减小元素间吸收 - 增强效应以及谱线重叠 等因素对测量结果的影响,必须对基体效应和谱线 重叠干扰进行校正。本方法采用数学模型进行校 正,用多元回归方法由计算机求出各校正系数。

 $w_{i} = x_{i}(1 + k + \sum d_{j}w_{j}) - \sum l_{j}w_{j}$

式中:w_i为分析元素的校正分析值;x_i为分析元素的 未校正值;k 为常数;d_j为基体元素j对分析元素的 吸收/增强校正系数;l_j为重叠干扰元素j对分析元 素的重叠校正系数;w_j为基体或重叠干扰元素j的 含量。

本法在编程时,采用上述公式,利用 XRF、ICP - OES、ICP - MS、AFS 数据按上述数学公式进行计算,经过多次回归得到校正后的准确结果。

2.2 方法技术指标

2.2.1 检出限

XRF 理论检出限(LOD)计算公式为:

$$LOD = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_{\rm b}}{T}}$$

式中:m 为单位含量计数率;I_b为背景计数率;T 为 峰值和背景总计数时间。

简单应用此公式计算出的检出限与实际情况有 较大差别,不能反映出方法的真实检出限^[6]。本法 选用元素含量较低的样品,按表 1 测量条件测量 12 次,对测量结果进行统计处理,以 3 倍标准偏差 作为该分析元素的检出限^[6,13-14],结果见表 3。与 DZ/T 0258—2014《多目标区域地球化学调查规范》 对检出限规定相比较,本法检出限可以满足规范 要求。

2.2.2 准确度与精密度

— 498 —

利用本方法测量国家一级标准物质 GBW07423 ~GBW07430,每件样品测量 12 次,分别计算每个标准物质的测量平均值与标准值之间对数偏差 (ΔlogC)作为本方法的准确度;通过计算每个标准物 质测量值的相对标准偏差(RSD)作为本方法精密 度。由表4数据可知,每个标准物质的ΔlogC都小 于0.05,明显优于 DZ/T 0258—2014 规范对准确度 的要求;常量元素的 RSD < 2%,微量元素的 RSD < 10%,也优于规范要求。应用本方法所形成的配套分析方案报中国地质调查局分析质量检查专家组批 准后,应用于本单位的"区域地球化学调查样品分析"测试工作,取得了满意结果,多个图幅的各项质量参数均达优秀级。

表 3 方法检出限

Table 3	Detection	limits	of	the	method

加八	检查	出限	组分	检出限		
组刀	本法	规范		本法	规范	
SiO_2	0.100	0.10	Zr	1.7	2.0	
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	0.039	0.05	Y	1.0	1.0	
CaO	0.047	0.05	Sr	4.7	5.0	
K_2O	0.048	0.05	Ba	7.9	10	
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	0.049	0.05	Rb	8.3	10	
Ti	9.800	10.00	Br	0.9	1.0	
Р	8.700	10.00	Ga	1.9	2	
Nb	1.800	2.00	Cl	19.4	20	

注:氧化物的单位为10-2,其他元素的单位为10-6。

表 4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

组分	∆logC	RSD(%)	组分	∆logC	RSD(%)
SiO ₂	0.000 ~ 0.011	0.58~1.14	Nb	0.001 ~0.019	1.98 ~ 3.42
Al_2O_3	$0.002\sim\! 0.017$	$0.65\sim\!1.62$	Y	$0.002 \sim 0.022$	$0.88 \sim 3.75$
CaO	$0.000 \sim 0.019$	$0.62\sim\!1.25$	\mathbf{Sr}	$0.003 \sim 0.019$	$0.81 \sim 1.88$
TFe_2O_3	$0.000 \sim 0.019$	$0.57 \sim 1.33$	Ba	$0.000 \sim 0.027$	$2.11\sim\!2.96$
K20	$0.000 \sim 0.015$	$0.55\sim\!1.06$	Rb	$0.001 \sim 0.011$	$0.63\sim\!1.45$
Ti	$0.001 \sim 0.019$	$1.05 \sim 1.58$	Br	$0.002 \sim 0.031$	$2.56\sim\!7.92$
Р	$0.006\sim\! 0.024$	2.39~4.53	Ga	$0.002 \sim 0.019$	$2.77 \sim 5.37$
Zr	$0.001 \sim 0.018$	0.86~2.29	Cl	$0.004 \sim 0.030$	2.57~8.22

2.3 实际样品分析结果对比

为了验证方法的可靠性,选取了《西藏多目标 区域地球化学调查土壤样品多元素分析》图幅中的 部分样品进行对比分析,分别采用优化前的完整的 XRF分析方法和本方法多仪器协同测量,对分析结 果进行数据统计分析(方差分析),表明两种不同方 法所测数据结果一致,证明此方法是可行的。

3 结论

本方法完成了对 XRF、ICP - OES、ICP - MS、 AFS 等分析方法的优化,设计研制了 XRF 数据处理 系统。优化的 XRF 方法减少了测量元素,通过导入 ICP - OES、ICP - MS、AFS 等方法所测量的 MgO、 Na₂O、Mn、Cu、Pb、Zn、Ni、Cr、V、Th、Bi、As 等数据,对 XRF 方法测定的 SiO₂、Al₂O₃、CaO、TFe₂O₃、K₂O、Ti、 P、Sr、Ba、Zr、Nb、Y、Rb、Br、Ga、Cl 数据进行基体效 应和谱线重叠干扰校正,大幅度减少了 XRF 测量时 间,提高了分析效率,降低了 XRF 运行成本;同时改 变了各种仪器独立工作的状态,使不同方法测量数 据共享,实现了配套方案中多仪器协同测量。

本方法主要应用于大批量多元素测量中,可以 解决 XRF 设备和人员不足所产生的 XRF 测量速度 与整个配套方案不协调的问题,使测试项目整体进 度加快。特别适用于多目标区域地球化学调查样品 分析,也可应用于土壤环境质量调查样品分析。

4 参考文献

- [1] 周国华.多目标区域地球化学调查:分析测试面临的 机遇和挑战[J].岩矿测试,2010,29(3):296-300.
 Zhou G H. Multi-purpose regional geochemical survey: Opportunities and challenges for geochemical analysis
 [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29 (3): 296-300.
- [2] 叶家瑜,张蕾.多目标地球化学勘查样品分析方法配 套方案[J].地质通报,2006,25(6):741-744.
 Ye J Y, Zhang L. Combination schemes of sample analysis methods for multitarget geochemical survey[J].
 Geological Bulletin of China,2006,25(6):741-744.
- [3] 张勤.多目标区域地球化学填图中的54种指标配套 分析方案和分析质量监控系统[J].第四纪研究, 2005,25(3):292-297.

Zhang Q. A complete set of analytical schemes and analytical data monitoring systems for determ in nations of 54 components in multipurpose geochemical mapping [J]. Quaternary Sciences, 2005, 25(3):292 - 297.

- [4] 岩石矿物分析编委会.岩石矿物分析(第四版 第四分册)[M].北京:地质出版社,2011:791-865.
 The Editorial Committee of Rocks and Minerals Analysis. Rocks and Minerals Analysis (The Fourth Edition: Part IV)[M]. Beijing: Geological Publishing House,2011:791-865.
- [5] 罗立强,詹秀春,李国会. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京:化学工业出版社,2015.
 Luo L Q,Zhan X C,Li G H. X-ray Fluorescence Spectrometry[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2015.
- [6] 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.

- [7] 苏梦晓,陆安军.电感耦合等离子体原子发射光谱法、X 射线荧光光谱法和摄谱法测定地球化学样品中铜、铅、锌、镍的比较[J].治金分析,2015,35(5):48-53.
 Su M X, Lu A J. Comparison of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, X-ray fluorescence spectrometry and spectrographic method for the determination of copper, lead, zinc and nickel in geochemical samples [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(5):48-53.
- [8] 刘珠丽,李洁,杨永强,等. 微波消解 ICP AES ICP MS 测定沉积物中 23 种元素的方法研究及应用.[J].环境化学,2013,32(12):2371 2377.
 Liu Z L, Li J, Yang Y Q, et al. Research and application of microwave assisted digestion procedure for the determination of 23 elements in sediments by ICP-AES/ICP-MS[J]. Environmental Chemistry, 2013, 32 (12): 2371 2377.
- [9] Criss J W, Birks L S. Calculation methods for fluorescent X-ray spectrometry empirical coefficients vs. fundamental parameters [J]. Analytical Chemistry, 1968, 40 (7): 1080 – 1086.
- [10] Klimasara A J. Mathematical modeling of XRF matrix correction algorithms with an electronic spreadsheet [J]. Advances in X-ray Analysis, 1994, 37:647-656.
- [11] Lee R F, McConchie D R. Comprehensive major and trace elements analysis of geological material by X-ray fluorescence using low dilution fusion [J]. X-Ray Spectrometry, 1982, 11(2):55-63.
- [12] Younis A, Ahmadi Z, Adams M G, et al. A simple method for quantitative analysis of elements by WD-XRF using variable dilution factors in fusion bead technique for geologic specimens [J]. X-Ray Spectrometry, 2017, 46 (1):69-76.
- [13] 包生祥. X 射线荧光光谱分析检出限计算公式[J]. 光谱学与光谱分析,1992,12(4):93-96.
 Bao S X. Calculation formula for detection limit of X-ray fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,1992,12(4):93-96.
- [14] 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.

Evaluation in the Application of Multi-instrument Synergy X-ray Fluorescence Spectrometry in a Regional Geochemical Survey

FU Yong-li, CHENG Wen-cui^{*}, ZHANG Zhao-fa, WEI Li, SUN Meng-hua, PANG Xue-min (Hebei Province Geological and Mineral Center Laboratory, Baoding 071051, China)

Highlights

- By designing the XRF data handler, the measurement data sharing and unified processing is realized.
- The interference on XRF data caused by the matrix effects and spectral line overlap is corrected using the data of analytical results obtained from ICP-OES, ICP-MS and AFS.
- The scheme substantially improves the analysis speed of XRF, and achieves the coordinated measurement of multi-instruments.



Abstract: Multi-element analysis of a regional geochemical survey sample usually involves X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF), Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES), Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry (ICP-MS), Atomic Fluorescence Spectrometry (AFS) and other instruments. Because there are more than 20 elements determined by XRF, the detection speed of XRF is not synchronous with other instruments, which influences the overall progress of the project. The matching scheme is optimized, and the analysis method of XRF for part of the elements is adjusted in this study. The data of Na2O, MgO and V involved in matrix correction and spectral overlap correction are measured by ICP-OES. The data of Cu, Pb, Zn, Mn, and Th were measured by ICP-MS. As and Bi data were measured by AFS. The optimized XRF method reduces the number of elements to 16, namely SiO₂, Al₂O₃, CaO, Fe₂O₃, K₂O, Ti, P, Sr, Ba, Zr, Nb, Y, Rb, Br, Ga and Cl. Through the designed XRF data reduction program, the data sharing of different analysis methods is realized, and the influence of XRF data caused by matrix effects and spectral line overlap is corrected using the data from XRF, ICP-OES, ICP-MS and AFS. The precision of this method (RSD, n = 12) is 0.55% - 8.22%, and the accuracies ($\Delta \log C$) are 0-0.031. The method is validated by determination of national standard reference materials and actual samples. The results meet the quality requirements for a regional geochemical survey. This scheme reduces the number of elements directly measured by XRF, and improves the analysis efficiency of various collaborative instruments. **Key words**: regional geochemical survey analysis; multi-instruments coordination; X-ray Fluorescence Spectrometry; matrix effect