

李迎春, 张磊, 周伟, 等. 熔融制样 - 波长色散和能量色散 X 射线荧光光谱仪应用于硅酸盐类矿物及疑难样品分析[J]. 岩矿测试, 2020, 39(6): 828 - 838.

LI Ying - chun, ZHANG Lei, ZHOU Wei, et al. Determination of Major and Minor Elements in Rocks, Soils and Sediments and Complex Samples by Wavelength and Energy Dispersive X - ray Fluorescence Spectrometer with Fusion Sampling[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6): 828 - 838.

【DOI: 10. 15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 201912250178】

熔融制样 - 波长色散和能量色散 X 射线荧光光谱仪应用于硅酸盐类矿物及疑难样品分析

李迎春, 张磊, 周伟, 尚文郁
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 目前硅酸盐类样品中主量元素一般采用熔融制样 X 射线荧光光谱法(XRF)测定, 不仅单元素测定结果不能超差, 而且百分数加和也要满足要求。但对于矿化样品, 由于微量元素较高, 往往造成不能满足加和质量要求。充分利用波长色散(WD)和能量色散(ED)复合式 X 射线荧光光谱仪同时波谱、能谱测定的优势, 可使分析人员快速掌握样品组成信息, 对评估矿化样品数据质量具有重要意义。本文利用波长 - 能量色散 X 射线荧光光谱仪, 可在测定主量元素的同时加入更多的微量元素进行测定, 而分析时间不延长。主量元素采用波长色散定量, 次量元素主要采用能量色散测定, 在保证主量元素准确度的情况下, 合理设置测量条件, 延长能谱测量时间, 实现在波长色散 12min 左右测定主量元素的同时, 能够提供 14 个微量元素如 Rb、Sr、Y、Zr、Ba、Cu、Zn 的测定结果和 10 个线性范围较窄或含量较低元素如 Co、Ge、Pr、Ta 的参考结果, 24 个微量元素最大检出限为 16. 76μg/g。通过准确度考核, 主量元素测定结果与认定值基本一致, 高含量微量元素测定结果亦满足定量分析要求。该方法可使分析人员快速掌握样品组成信息, 为提供更加准确、可靠的数据奠定基础, 有效地解决矿化疑难样品主量元素测定问题。

关键词: 波长色散 - 能量色散 X 射线荧光光谱仪; 熔融制样; 矿化样品; 硅酸盐类矿物; 主次微量元素要点:

- (1) 实现了应用波谱测定主量元素、能谱同时测定多种微量元素。
- (2) 合理改变了部分元素电压、电流条件, 有效延长了能谱测量时间, 对主次量元素进行了准确度评估。
- (3) 通过 Ba、Cu、Ni 矿化样品主量元素加和, 探讨了矿化疑难样品主次量元素定量分析问题。

中图分类号: O657. 31 文献标识码: A

目前地质样品中岩石、土壤、沉积物主量元素一般采用熔融制样 - 波长色散 X 射线荧光光谱法测定。随时地学研究的深入, 送检样品日趋复杂, 经常会遇到概念上是微量元素(除 Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、P₂O₅、K₂O、CaO、TiO₂、MnO、TFe₂O₃ 以外的元素), 但含量较高的样品, 传统的主量元素加和不能有效评价数据质量。即使主量元素准确度满足要求, 如没有微量元素的定量结果也不能满足加和要

求, 如沉积物国家标准物质 GBW07347 主量元素(Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、P₂O₅、K₂O、CaO、TiO₂、MnO、TFe₂O₃) 认定值加和为 98. 57%, 实际上该样品中含有 0. 500% 的 Cu、0. 239% 的 Ni 和 0. 568% 的 SO₃, 仅从主量元素来看该样品与普通硅酸盐矿物相似, 但很明显没有微量元素的测定结果, 该样品不能用加和来评价数据质量。最近几年, 荷兰 PANalytical 公司推出了 Zetium 型光谱仪, 实现了在

一台仪器上即可进行波长色散(WDXRF)和能量色散(EDXRF)两种不同色散方式的同时分析,目前利用该仪器采用粉末压片法测定海洋沉积物及矿山污染土壤样品已有相关报道^[1-4],而在熔融制样分析主量元素方面尚未见相关报道,对于熔融制样测定硅酸盐主量元素,亦可实现波谱、能谱同时分析,在不延长分析时间的情况下,提供更多元素分析结果。开发波谱-能谱联用X射线荧光光谱法的应用方法,充分发挥波谱-能谱联合使用的优势,使分析人员快速掌握样品组成信息,为矿化样品主量元素加和合理性提供数据支持,有助于更加合理的判断数据的准确性,对于实验室能力提升具有重要意义。

常用的WDXRF和EDXRF分析技术,采用的光谱探测方式不同,对应不同的仪器类型,在实际应用中各有其技术优势^[5-7]。WDXRF借助分光晶体具有分辨率和计数效率高等优点^[8-11],但由于采用扫描式或定角度测量方式,一般只能顺序进行多元素分析,测定时间较长。而EDXRF分析技术具备多通道同时测定的优点,一次测定可得到全谱数据,探测效率高,分析速度更快。尤其是近年采用先进硅漂移探测器的EDXRF谱仪,探测能力有了很大提高,对于压片法测定微量元素,如Cr、Ge、Th、U等部分元素甚至可获得更优的测定结果^[3,12-13]。但EDXRF不使用分光元件,在谱线高度重叠样品分析以及轻元素如Na、Mg等检测灵敏度方面存在不足。为充分发挥两种不同XRF分析技术的优势,目前熔融制样WDXRF法广泛地应用于各种地质^[14-20]、建材^[21-22]、钢铁^[23-27]等样品中主量元素测定,而微量元素可采用粉末压片法,能量色散X射线荧光光谱仪测定^[28-30]。

随着地学研究的不断深入,实验室检测中经常遇到矿化元素含量较高的样品。这些通常概念上的微量元素,含量稍高就会通过基质效应等对主量元素的XRF测定结果带来很大影响^[31]。为满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)的要求,在主量元素测定的同时加入一定数量的微量元素进行测定,并根据其含量对主量元素含量的结果进行基体效应校正,无疑在采用百分总和检查岩石全分析数据质量时至关重要。WDXRF采用扫描式或定角度测量方式,一定程度上影响到元素检测的时间效率。本文为了提高硅酸盐类样品中主次量元素分析的可靠性及样品检测效率,结合熔融制样,利用波长色散与能量色散复合式

X射线荧光光谱仪开展WD-EDXRF技术联用研究。针对不同类型硅酸盐样品,在12min时间内、不延长主量元素WDXRF分析时间情况下,获得14个微量元素测定结果,以及10个微量元素的参考数据。采用建立的WD-EDXRF定量方法应用于矿化程度较高疑难样品的分析,进一步验证了WD-EDXRF方法的有效性,很好地解决了部分疑难样品主量元素测定的问题。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Zetium X射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司),端窗铈钨X射线管(光管功率4kW)。

Front-1型电热式X射线荧光分析熔样机(国家地质实验测试中心研制)及配套的铂金坩锅和坩锅钳。熔样机条件设定:熔样温度1150℃,预熔2min,上举1.5min,摆平0.5min,往复4次。

1.2 主要试剂

偏硼酸锂-四硼酸锂混合试剂(质量比22:12,购自张家港市火炬分析仪器厂):高纯试剂,在600℃下灼烧4h。

硝酸铵试剂:分析纯,在105℃下烘2~4h;碘化锂试剂:优级纯,打开试剂瓶后,立即称取配制成40mg/mL水溶液,置于棕色试剂瓶中保存。

1.3 样品及制备方法

样品的要求:样品颗粒需小于200目,在样品称量前,应取少量样品(取样量一般控制在2~5g)于纸质样品袋中,置于烘箱,在105℃温度下烘样2h。置于干燥器内保存。

样品制备方法:精确称量混合熔剂5.8500g于25mL瓷坩锅中,精确称量0.6500g样品置于瓷坩锅中,粗称0.100g硝酸铵试剂于瓷坩锅中,用玻璃棒充分搅匀。当熔样机温度到达1150℃后,将称量好的试剂及样品倒入铂金坩锅中,用胶头滴管滴两滴40mg/mL碘化锂溶液于装有试样的铂金坩锅中,用坩锅钳将装有试样的铂金坩锅置于熔样机中,按熔样机启动按钮,开始熔样。10min后熔样机提示熔样完成,用坩锅钳将铂金坩锅取出。此时样品在坩锅中为熔融状态,观察试样底部是否有气泡。如有可手动将气泡摇出,然后将坩锅水平放于冷却台面,冷却大约5min即可在样片上贴上样品编号标签。倒出样片,将样片置于样品袋中,在干燥器中保存待测。

2 结果与讨论

2.1 测量条件及测量时间的优化

合理地设定元素测量条件,将测量功率控制在3600W 以下,选择测定的元素背景角度时,充分考虑谱线重叠干扰,视野光栏直径为27mm,试样盒面罩直径为27mm,各分析元素测量条件见表1。对于轻元素,波谱探测效率高于能谱,所以主量元素采用

波谱测量。对于少量微量元素,波谱数据优于能谱数据,如V、Co 检出限是波谱优于能谱;Cr 检出限相当,但分辨率是波谱优于能谱;As 及部分稀土元素谱线干扰较为严重,多采用波谱数据^[3]。采用波谱测量或波谱、能谱同时测量,可根据被测样品组成择优使用,其余大部分微量元素采用能谱测量。

表1 波长色散-能量色散X 射线荧光光谱仪测量条件
Table 1 Measurement conditions of elements by WD-EDXRF

波长色散测量条件											
待测元素	谱线	电压 (kV)	电流 (mA)	分析晶体	准直器 (μm)	探测器	PHD 低限	PHD 高限	2θ(°)		
									峰值	背景1	背景2
Na	Kα _{1,2}	30	120	PX1	700	Flow	25	77	27.72	1.69	-1.76
Mg	Kα _{1,2}	30	120	PX1	700	Flow	21	81	22.93	-1.51	1.88
Al	Kα _{1,2}	30	120	PE	300	Flow	21	77	144.86	-1.11	-
Si	Kα _{1,2}	30	120	PE	300	Flow	23	78	109.10	2.09	-2.16
P	Kα _{1,2}	30	120	Ge	300	Flow	25	78	140.98	-1.42	-
S	Kα _{1,2}	30	120	Ge	300	Flow	30	75	110.70	1.67	-1.76
K	Kα _{1,2}	30	120	LiF200	300	Flow	28	70	136.71	-2.14	2.52
Ca	Kα _{1,2}	30	120	LiF200	300	Flow	29	70	113.12	-2.96	2.37
F	Kα _{1,2}	30	120	PX1	700	Flow	22	78	43.26	2.38	-
Cl	Kα _{1,2}	30	120	Ge	300	Flow	34	76	92.74	-1.20	1.34
V	Kα _{1,2}	30	120	LiF200	300	Flow	32	69	77.24	-0.91	-
Ti	Kα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Flow	30	70	86.17	-0.99	0.94
Mn	Kα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Flow	15	68	62.98	0.94	-
Fe	Kα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Scint	8	80	57.50	-1.65	1.60
Cr	Kα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Flow	14	68	69.37	-0.91	0.86
La	Lα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Flow	32	70	82.93	-1.47	-
Ce	Lα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Flow	27	69	79.06	-0.83	1.53
Sr	Kα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Scint	22	78	25.11	-0.83	0.88
Ba	Kα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Scint	28	73	10.97	-2.47	0.63
Cs	Kα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Scint	28	73	11.41	1.10	-
Rh	Kα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Scint	12	79	18.39	-	-
Nd	Lβ ₁	55	66	LiF200	300	Flow	15	68	65.15	0.69	-
As	Kα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Scint	18	78	33.97	0.89	-0.58
Co	Kα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Scint	18	78	52.77	1.41	-2.46
Gd	Lα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Scint	21	78	61.15	0.90	-
Dy	Lα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Scint	17	78	56.59	-0.48	-
Er	Lα _{1,2}	55	66	LiF200	300	Scint	18	77	52.61	0.68	-

能量色散测量条件											
待测元素	谱线	能量	解谱类型	电压 (kV)	电流 (mA)	滤光片	衰减器	探测器	背景	感兴趣区 低限(keV)	感兴趣区 高限(keV)
Rb	Kα _{1,2}	13.37	ED-D	55	66	None	D=0.6	SDD	No	-	-
Sr	Kα _{1,2}	14.14	ED-D	55	66	None	D=0.6	SDD	No	-	-
Y	Kα _{1,2}	14.93	ED-D	55	66	None	D=0.6	SDD	No	-	-
La	Kα _{1,2}	33.30	ED-D	55	66	None	D=0.6	SDD	No	-	-
Ce	Kα _{1,2}	34.56	ED-D	55	66	None	D=0.6	SDD	No	-	-
Pr	Lα _{1,2}	5.03	ED-D	55	66	None	D=0.6	SDD	No	-	-
Nd	Lα _{1,2}	5.23	ED-D	55	66	None	D=0.6	SDD	No	-	-
Th	Lα _{1,2}	12.95	ED-D	55	66	None	D=0.6	SDD	No	-	-

(续表 1)

待测元素	谱线	能量	解谱类型	电压 (kV)	电流 (mA)	滤光片	衰减器	探测器	背景	感兴趣区 下限(keV)	感兴趣区 上限(keV)
U	Lα _{1,2}	13.59	ED – D	55	66	None	D = 0.6	SDD	No	–	–
Pb	Lβ ₁	12.61	ED – D	55	66	None	D = 0.6	SDD	No	–	–
Ni	Kα _{1,2}	7.47	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	7.34	7.77
Cu	Kα _{1,2}	8.04	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	7.93	8.37
Zn	Kα _{1,2}	8.63	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	8.54	8.99
Ga	Kα _{1,2}	9.24	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	9.16	9.64
Ge	Kα _{1,2}	9.87	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	9.82	10.30
As	Kα _{1,2}	10.53	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	10.49	11.00
Se	Kα _{1,2}	11.21	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	11.19	18.94
Br	Kα _{1,2}	11.91	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	11.92	12.44
Rb	Kα _{1,2}	13.37	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	13.43	13.98
Y	Kα _{1,2}	14.93	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	15.04	15.62
Zr	Kα _{1,2}	15.75	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	15.88	16.48
Nb	Kα _{1,2}	16.58	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	16.75	17.36
Mo	Kα _{1,2}	17.44	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	17.64	18.27
Ag	Kα _{1,2}	22.11	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	21.53	23.20
Cd	Kα _{1,2}	23.11	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	23.21	24.21
Sn	Kα _{1,2}	25.19	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	25.66	26.40
Sb	Kα _{1,2}	26.27	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	26.78	27.53
Ta	Lα _{1,2}	8.14	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	8.03	8.47
W	Lα _{1,2}	8.39	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	8.29	8.95
Pb	Lα _{1,2}	10.54	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	10.50	11.01
Bi	Lα _{1,2}	10.83	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	10.80	11.30
La	Kα _{1,2}	33.3	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	33.86	35.06
Ce	Kα _{1,2}	34.56	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	35.18	36.23
Pr	Kα _{1,2}	35.86	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	36.71	37.59
Nd	Kα _{1,2}	37.17	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	37.94	38.96
Pm	Kα _{1,2}	38.48	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	38.94	40.20
Sm	Kα _{1,2}	39.92	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	40.32	41.70
Eu	Lα _{1,2}	5.84	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	5.69	6.05
Gd	Lα _{1,2}	6.05	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	5.90	6.28
Tb	Lα _{1,2}	6.27	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	6.12	10.58
Dy	Lα _{1,2}	6.49	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	6.35	6.73
Ho	Lα _{1,2}	6.72	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	6.58	6.97
Er	Lα _{1,2}	6.94	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	6.81	7.21
Yb	Lα _{1,2}	7.41	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	7.29	7.70
Th	Lα _{1,2}	12.95	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	12.75	13.52
U	Lα _{1,2}	13.59	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	13.64	14.19
La	Lα _{1,2}	4.65	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	4.43	4.79
Ce	Lα _{1,2}	4.84	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	4.63	4.99
Pr	Lα _{1,2}	5.03	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	4.83	5.19
Nd	Lα _{1,2}	5.23	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	5.03	5.40
Pm	Lα _{1,2}	5.43	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	5.24	5.62
Sm	Lα _{1,2}	5.63	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	5.45	5.83
Ba	Lα _{1,2}	4.46	ED – R	55	66	None	D = 0.6	SDD	Yes	4.25	4.59

注：背景中“–”为单背景,Rh 作为基体校正使用,无需背景选择。

表 1 中 Na、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、F、Cl、V 测量的光管电压为 30kV,电流为 120mA,背景加谱线测量时间共 382s,其他元素测量时间共 344s,单个样品总测量时间 726s。本方法将 Ti、Ba、La、Ce 推荐的光管电压 40kV、电流 90mA 相应地改为 55kV、66mA,

以与能谱测量的电流、电压一致,在总测量时间不变的情况下,延长能谱测量时间,提高微量元素的检出限和准确度。通过 Ti 谱图扫描 40kV、90mA 与 55kV、90mA 进行对比,证明电流对其强度影响较小,基本上不影响其准确定量。在波谱 55kV、66mA 条件下测定

元素总时间为 344s 的同时进行能谱采集 340s, 在 340s 的时间内能谱基本上可采集到被测样品组成的所有信息。

2.2 标准曲线

应用 XRF 法测定主量元素采用理论 α 系数校准方法校正, 微量元素采用 Rh $K\alpha$ 线康普顿散射强度作内标或经验系数进行校正; 对有谱线重叠干扰的元素, 则需进行谱线重叠干扰校正, 要求建立标准曲线所用的标准样品应与被测样品基体接近。为了满足各种类型硅酸盐样品的测试要求, 本研究采用岩石 (其中包括部分碳酸岩国家标准物质: GBW07101 ~ GBW07114、GBW07120 ~ GBW07125、GBW07131 ~ GBW07133、GBW07135), 土壤 (GBW07401 ~ GBW07408), 沉积物 (GBW07301 ~ GBW07312、GBW07307a、GBW07364 ~ GBW07366) 等国家标准物质进行实验。

本文所提到的硅酸盐类样品分析适用于各种基体硅酸盐和碳酸岩样品, 日常检测中 Sr、Ba 矿化最为常见, 由于现有标准物质不能满足高含量 Sr、Ba 样品的测定范围, 为了扩大方法的适用范围, 解决高 Sr 高 Ba 样品的测定问题, 实验中加入配制的 5 个人工混合标准样品进行测定, 具体见参考文献 [31]。标准曲线浓度范围见表 2。

表 2 标准曲线浓度范围

Table 2 Concentration range of standard curve

待测元素	浓度范围	待测元素	浓度范围
Na ₂ O *	0.10 ~ 7.16	Co	4.4 ~ 102
MgO *	0.08 ~ 41.03	W	15.5 ~ 126
Al ₂ O ₃ *	0.20 ~ 29.26	La	15 ~ 164
SiO ₂ *	0.62 ~ 90.36	Ce	6.3 ~ 402
P ₂ O ₅ *	0.01 ~ 0.946	Pr	0.13 ~ 57
SO ₃ *	0.02 ~ 2.92	Cl	590 ~ 5700
K ₂ O *	0.05 ~ 7.48	Ga	10.8 ~ 39
CaO *	0.10 ~ 53.83	Ge	0.63 ~ 3.2
TiO ₂ *	0.025 ~ 7.69	Se	0.40 ~ 1.6
MnO	0.01 ~ 0.322	Nb	12.3 ~ 95
Fe ₂ O ₃ *	0.155 ~ 24.75	Cd	1.12 ~ 4.8
V ₂ O ₅	50 ~ 1371	Sb	6.3 ~ 150
Cr ₂ O ₃	50 ~ 15600	Ta	1.0 ~ 15.3
NiO	72 ~ 3200	Bi	5.0 ~ 58
ZnO	40 ~ 1090	As	12.7 ~ 412
CuO	61 ~ 1540	Mo	2.40 ~ 92
Rb ₂ O	41 ~ 514	Sn	4.6 ~ 310
SrO	62 ~ 21663	Cs	9.1 ~ 38
Y ₂ O ₃	28 ~ 85	Pb	98 ~ 636
ZrO ₂	130 ~ 3800	Th	1.3 ~ 79.3
BaO	240 ~ 14872	U	0.086 ~ 18.80

注: 标柱“*”的元素含量单位为%, 其他元素含量单位为 $\mu\text{g/g}$ 。

2.3 分析方法评价

2.3.1 方法准确度

选取硅酸盐类矿物样品, 包括岩石标准样品 GBW07103、GBW07104, 土壤标准样品 GBW07401、GBW07402、GBW07403, 沉积物标准样品 GBW07302 熔融制样进行测定。测定值与认定值进行对比见表 3。从测量结果可以看出, GBW07401 主量元素 SiO₂ 最大直接误差为 0.30% (SiO₂ 测定值 69.90%, 认定值 62.60%), 加和总量最大误差为 0.33% (GBW07401 加和 91.28% 和 99.95%), 主量单元素及加和均能满足质量要求。As、Ba、Ce、Rb、Sr、Y、Zr、Zn、Cr、Cu、Ga、La、Nb、Pb 等 14 个测量元素可以定量分析, 其中 As、Cr、Cu、Pb 等含量较低时误差较大, 高含量时可以满足定量分析要求。例如 As 低含量的认定值为 2.10 $\mu\text{g/g}$, 测定值为 4.46 $\mu\text{g/g}$, 误差较大; 高含量的认定值为 34.00 $\mu\text{g/g}$, 测定值为 34.28 $\mu\text{g/g}$, 两者基本一致。表 3 中标注“*”的为近似定量元素, 其原因在于建立校准曲线所用的标样含量较低且含量范围较窄 (例如 Ge 浓度范围 0.63 ~ 3.2 $\mu\text{g/g}$), 或所选的考核样品含量较低误差较大 (例如 Ni 元素), 高含量时可提供近似定量分析结果。本文重点解决微量元素含量高时主量元素的定量分析结果, 对于低含量元素分析在此不作讨论。其中 S 元素的分析, 由于其存在形式复杂, 是 XRF 分析中的难点, 熔融制样可能会造成低价态 S 的损失, 其测定结果仅供参考。

2.3.2 方法检出限

根据分析元素的测量时间, 按下列公式计算各元素的检出限 (LOD), 计算结果见表 4。

$$\text{LOD} = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t}}$$

式中: m 为单位含量的计数率; I_b 为背景计数率; t 为峰值及背景的总测量时间。

表 4 中检出限数据为仪器软件计算出各元素最大检出限结果, 主量元素检出限较高, 最大为 SiO₂ (48.14 $\mu\text{g/g}$), 但可以满足 GB/T 14506.28—93 测定下限分析要求。微量元素由于熔融制样散射背景高于粉末压片法, 加上需熔剂稀释近 10 倍, 不利于低含量元素定量分析, 但从表 4 中可以看出微量元素中定量元素的检出限最大为 Nb (检出限 16.76 $\mu\text{g/g}$), 可以满足较高含量样品分析要求。

表 3 有证标准物质分析结果比较

Table 3 Comparison of analytical results of CRMs by using WD – EDXRF

待测元素	GBW07103		GBW07104		GBW07401		GBW07402		GBW07403		GBW07302	
	测定值 (%)	认定值 (%)	测定值 (%)	认定值 (%)	测定值 (%)	认定值 (%)	测定值 (%)	认定值 (%)	测定值 (%)	认定值 (%)	测定值 (%)	认定值 (%)
Na ₂ O	3.10	3.13	3.89	3.86	1.65	1.66	1.60	1.62	2.70	2.71	3.01	3.03
MgO	0.41	0.42	1.65	1.72	1.77	1.81	1.03	1.04	0.58	0.58	0.20	0.21
Al ₂ O ₃	13.49	13.40	16.20	16.17	14.22	14.18	10.23	10.31	12.23	12.24	15.71	15.72
SiO ₂	72.87	72.83	60.86	60.62	62.90	62.60	73.23	73.35	74.70	74.72	69.89	69.91
P ₂ O ₅	0.10	0.09	0.24	0.24	0.17	0.17	0.10	0.10	0.07	0.07	0.04	0.05
K ₂ O	5.01	5.01	1.84	1.89	2.61	2.59	2.53	2.54	3.04	3.04	5.14	5.20
CaO	1.54	1.55	5.09	5.20	1.72	1.72	2.32	2.36	1.25	1.27	0.26	0.25
TiO ₂	0.30	0.29	0.50	0.52	0.79	0.81	0.45	0.45	0.36	0.37	0.25	0.23
MnO	0.06	0.06	0.08	0.08	0.23	0.23	0.07	0.07	0.04	0.04	0.03	0.03
Fe ₂ O ₃	2.18	2.14	4.87	4.90	5.22	5.19	3.51	3.52	2.01	2.00	1.91	1.90
加和	99.05	98.92	95.22	95.19	91.28	90.95	95.05	95.36	96.98	97.05	96.44	96.53

待测元素	GBW07103		GBW07104		GBW07401		GBW07402		GBW07403		GBW07302	
	测定值 (μg/g)	认定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	认定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	认定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	认定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	认定值 (μg/g)	测定值 (μg/g)	认定值 (μg/g)
As	4.46	2.10	3.26	2.10	34.28	34.00	13.75	13.70	4.21	4.40	9.97	6.20
Ba	306.0	343.0	910.1	1020.0	688.5	590.0	926.3	930.0	1265.1	1210.0	395.9	185.0
Ce	105.1	108.0	42.8	40.0	65.8	70.0	404.3	402.0	59.4	39.0	183.4	192.0
Rb	482.0	466.0	40.4	38.0	128.0	140.0	85.1	88.0	82.0	85.0	473.3	470.0
Sr	88.9	106.0	844.5	790.0	152.0	155.0	179.6	187.0	391.2	380.0	0.5	28.0
Y	54.1	62.0	13.5	9.3	27.3	25.0	19.8	22.0	18.7	15.0	61.0	67.0
Zn	25.5	28.0	64.4	71.0	690.8	680.0	39.4	42.0	30.2	31.0	52.3	44.0
Zr	155.0	167.0	97.4	99.0	259.2	245.0	214.5	219.0	259.7	246.0	464.0	460.0
Cr	–1.7	3.6	28.4	32.0	61.9	62.0	36.0	47.0	31.6	32.0	1.7	12.0
Cu	3.9	3.0	49.6	55.0	4.7	21.0	17.2	16.0	11.1	11.0	8.1	5.0
Ga	15.3	19.0	17.6	18.1	18.9	19.3	16.1	12.0	15.0	13.7	20.1	27.4
La	56.9	54.0	24.1	22.0	35.6	34.0	166.0	164.0	22.0	21.0	92.4	90.0
Nb	41.9	40.0	4.6	6.8	16.4	16.6	23.8	27.0	8.7	9.3	104.9	95.0
Pb	50.4	31.0	14.1	11.3	96.4	98.0	28.6	20.0	45.0	26.0	52.0	32.0
Ge*	1.3	2.0	1.2	0.9	1.4	1.3	1.2	1.2	1.2	1.2	1.8	1.7
Nd*	45.9	47.0	17.7	19.0	27.1	28.0	205.9	210.0	17.3	18.4	67.2	62.0
Ni*	12.8	2.0	9.6	17.0	–2.6	20.0	21.9	19.0	27.9	12.0	21.2	6.0
Co*	4.1	3.4	12.5	13.2	15.7	14.2	8.2	8.7	6.5	5.5	1.5	2.6
Pr*	12.5	12.7	5.0	4.9	7.6	7.5	57.0	57.0	4.8	4.8	18.0	18.6
S*	317.1	380.0	149.1	192.0	295.6	310.0	202.5	210.0	90.9	123.0	74.4	89.0
Ta*	8.0	7.2	2.6	0.4	1.8	1.4	–2.1	0.8	1.4	0.8	14.8	15.3
Th*	50.6	54.0	12.1	2.6	15.4	11.6	9.5	16.6	11.8	6.0	50.2	70.0
U*	14.1	18.8	1.5	0.9	3.9	3.3	2.5	1.4	2.5	1.3	14.0	17.0
V*	80.0	24.0	94.2	94.0	104.8	86.0	60.1	62.0	83.1	36.0	69.0	17.0

注:标注“*”的元素为可提供参考数据。

2.4 疑难样品分析

为了更好地阐述方法的准确度及矿化疑难样品分析的可行性,本文采用岩石国家标准物质 GBW07131、沉积物国家标准物质 GBW07347 进行测定并与认定值进行对比。这两个国家标准物质含有较高的微量元素,如不考虑其次量元素含量,主量元素加和不能满足要求。

采用本文方法分析的结果见表 5。数据表明,两个样品的主量元素测定结果与认定值基本一致。例如,GBW07131 样品的 MgO 测定值为 19.947%,认定值为 21.140%;CaO 测定值为 31.182%,认定值为 30.930%。GBW07347 样品的 Al₂O₃测定值为 15.953%,认定值为 15.950%;SiO₂测定值 51.258%,认定值为 51.240%。但这两个样品的主

量元素加和分别为 98.80% 和 98.81%, 不能满足《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)规定的加和要求(99.3% ~ 100.7%)。如果此时没有微量元素结果进行参考,为了追求加和而对主量数据进行调整,无疑会增大测定结果的误差。实际上,GBW07131 样品含有 0.522% 的 Ba 和 0.330% 的 SO₃,采用本方法有效地测定了 Ba 和 SO₃且与认定值基本吻合,考虑 Ba 和 SO₃的含量后加和为 99.66%,可以满足 DZ/T 0130—2006 规定的一级加和标准。沉积物标准物质 GBW07347 与 GBW07131 类似,含有较高含量的 Cu、Ni、SO₃,利用本文方法测定,主量元素测定结果与认定值一致,同时 Cu、Ni、SO₃结果也基本上与认定值吻合,由此判断可以作为一级数据报出。

表 4 方法检出限

Table 4 Detection limit of the method

待测元素	方法检出限 (μg/g)	待测元素	方法检出限 (μg/g)
Na ₂ O	45.12	Y	3.39
MgO	22.27	Yb	0.29
Al ₂ O ₃	43.38	Zn	13.88
SiO ₂	48.14	Zr	7.01
P ₂ O ₅	8.18	Gd	0.13
K ₂ O	6.41	Tb	0.01
CaO	8.53	Ho	0.02
TiO ₂	6.11	Pr	0.74
MnO	3.14	Dy	0.01
Fe ₂ O ₃	3.01	Er	0.01
As	0.88	Ag	0.03
Ba	13.69	Bi	0.47
Ce	4.21	Cd	0.02
Co	1.17	Cl	28.69
Cr	2.82	S	6.75
Cu	3.84	Sb	10.98
Ga	2.33	Sn	2.72
Ge	0.22	Ta	0.2
La	2.26	Th	1.12
Mn	2.35	U	0.21
Nb	16.76	V	0.45
Nd	1.85	W	0.78
Ni	6.6	Se	0.01
Pb	6.54	Cs	0.33
Rb	4.77	F	297.8
Sm	1.2	Mo	0.03
Sr	0.94	Eu	0.04

表 5 疑难样品分析结果

Table 5 Analytical results of elements in difficult samples

待测元素	GBW07131(岩石)		GBW07347(沉积物)	
	测定值 (%)	认定值 (%)	测定值 (%)	认定值 (%)
Na ₂ O	0.048	0.040	2.504	2.460
MgO	19.947	20.140	1.586	1.600
Al ₂ O ₃	0.321	0.290	15.953	15.950
SiO ₂	1.135	1.150	51.258	51.240
P ₂ O ₅	0.035	0.035	0.169	0.175
K ₂ O	0.160	0.160	2.683	2.600
CaO	31.182	30.930	3.069	3.000
TiO ₂	0.0125	0.013	0.746	0.749
MnO	0.017	0.012	0.090	0.094
TFe ₂ O ₃	0.212	0.190	13.197	13.150
烧失量(LOI)	45.73	45.73	7.550	7.550
加和	98.80	98.69	98.81	98.57

待测元素	GBW07131(岩石)		GBW07347(沉积物)	
	测定值 (%)	认定值 (%)	测定值 (%)	认定值 (%)
Ba	0.515	0.522	0.057	0.058
Cd	<0.001	0.000	<0.001	0.000
Ce	<0.001	0.000	0.003	0.003
Cl	0.040	0.034	0.005	0.006
Co	0.002	0.000	0.012	0.015
Cr	0.001	0.000	0.008	0.008
Cu	0.001	0.000	0.440	0.500
Ga	<0.001	0.000	0.003	0.002
Gd	<0.001	0.000	<0.001	0.000
La	<0.001	0.000	0.001	0.002
Mo	<0.001	0.000	<0.001	0.000
Nb	<0.001	0.000	0.001	0.001
Ni	<0.001	0.000	0.242	0.239
Pb	<0.001	0.000	0.001	0.004
Pr	<0.001	0.000	<0.001	0.000
Rb	<0.001	0.000	0.002	0.005
SO ₃	0.274	0.330	0.481	0.568
Sb	<0.001	0.000	<0.001	0.000
Se	<0.001	0.000	<0.001	0.000
Sn	<0.001	0.000	<0.001	0.000
Sr	0.020	0.016	0.040	0.040
Ta	<0.001	0.000	<0.001	0.000
Th	0.000	0.000	0.001	0.000
U	<0.001	0.000	<0.001	0.001
V	<0.001	0.001	0.013	0.013
W	<0.001	0.000	<0.001	0.000
Y	<0.001	0.000	0.001	0.002
Zn	0.003	0.000	0.023	0.010
Zr	0.006	0.000	0.019	0.013
加和	99.66	99.60	100.16	100.06

3 结论

波长色散-能量色散复合X射线荧光光谱仪具有可实现波谱、能谱同时分析的特点,与普通波长色散X射线荧光光谱仪相比,可以在相同的测量时间内测定更多的元素,从而使基体校准更加完善,获得更加准确的分析数据。本工作利用Zetium波长色散-能量色散X射线荧光光谱仪建立了熔融制样分析岩石、土壤、沉积物样品主次微量元素的方法,采用现有48个国家标准物质及5个人工标准制作校准曲线,充分考虑了波谱、能谱的各自优势,合理设定测量条件,保证了方法数据的准确性,适用于各种岩石、土壤、沉积物样品测试。为了提高能谱的采集时间,对部分元素波谱电流、电压进行了调整,用以提高能谱的计数率。通过准确度验证10个主量元素均满足定量分析要求,并在12min波谱测量时间内同时提供14个微量元素的定量分析结果和10个其他元素的近似定量分析结果。

本方法可有效解决矿化疑难样品主量元素的测定问题,使分析人员可以快速判断加和的合理性,及时掌握样品组成信息,避免由于追求加和而造成更大的误差风险,为提供可靠的分析数据奠定了基础。值得一提的是,由于现有标准物质不足,对一些矿化程度较高的样品其主量元素测定仍存在一定困难,可根据需要加入更多的矿石或人工标准物质,扩大方法的适用范围,此项工作需进一步探讨。

致谢: 感谢国家地质实验测试中心罗立强研究员、詹秀春研究员、沈亚婷副研究员的指导和帮助。

4 参考文献

- [1] 刘菊琴,李小莉. 波长与能量色散复合型X射线荧光光谱仪测定海洋沉积物,水系沉积物,岩石和土壤样品中15种稀土元素[J]. 冶金分析,2018,38(5): 7-12.
Liu J Q, Li X L. Determination of fifteen rare earth elements in ocean sediment, stream sediment, rock and soil samples by wavelength dispersion energy dispersion combined type X-ray fluorescence spectrometer[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(5): 7-12.
- [2] 张颖,朱爱美,张迎秋,等. 波长与能量色散复合式X射线荧光光谱技术测定海洋沉积物元素[J]. 分析化学,2019,47(7):1090-1106.
Zhang Y, Zhu A M, Zhang Y Q, et al. Fast analysis of major and minor elements in marine sediments by wavelength and energy dispersive X-ray fluorescence

- spectrometer [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(7): 1090-1097.
- [3] 沈亚婷,李迎春,孙梦荷,等. 波长与能量色散复合式X射线荧光光谱仪特性研究及矿区土壤分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(7): 2216-2224.
Shen Y T, Li Y C, Sun M H, et al. Studies on characteristics on a combined wavelength and energy dispersion X-ray fluorescence spectrometer and determinations of major, minor and trace elements in soils around a mining area [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(7): 2216-2224.
- [4] Tugulan L C, Gradinaru J, Dului O. An EDXRF and WDXRF inter comparison case study: Major elements content of Dobrogea loess [J]. Romanian Journal of Physics, 2016, 61: 1626-1634.
- [5] 吉昂. X射线荧光光谱三十年[J]. 岩矿测试, 2012, 31(3): 383-398.
Ji A. Development of X-ray fluorescence spectrometry in the 30 years [J]. Rock and Mineral Analysis, 2012, 31(3): 383-398.
- [6] 章连香,符斌. X射线荧光光谱分析技术的发展[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(3): 1-7.
Zhang L X, Fu B. Advances in X-ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2013, 3(3): 1-7.
- [7] 苏晓鸣,詹秀春,李思源. 偏振激发能量色散X荧光法在地球化学分析中应用及其与波长色散X荧光法的比较[J]. 上海地质, 2004(3): 31-37.
Su X M, Zhan X C, Li S Y. Application of polarized EDXRF in geochemical sample analysis and comparison with WDXRF [J]. Shanghai Geology, 2004(3): 31-37.
- [8] 宋春苗,周超,胡学强. 用于波长色散X射线荧光光谱仪的闪烁计数器及信号处理系统的研制[J]. 冶金分析, 2020, 40(5): 68-73.
Song C M, Zhou C, Hu X Q. Development of a scintillator counter and signal processing system for wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer [J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(5): 68-73.
- [9] 刘建坤,郑荣华,骆宏玉,等. 波长色散X射线荧光光谱仪的内部校准[J]. 光谱实验室, 2013, 30(6): 3142-3144.
Liu J K, Zheng R H, Luo H Y, et al. In-house calibration of wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer [J]. Spectroscopy Laboratory, 2013, 30(6): 3142-3144.
- [10] 周超,宋春苗,胡学强. 一种用于波长色散X射线荧光光谱仪的流气式正比计数器的研制[J]. 冶金分析, 2019, 39(10): 14-17.

- Zhou C, Song C M, Hu X Q. Development of a flow - gas proportional counter for wavelength dispersive X - ray fluorescence spectrometer [J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(10): 14 - 17.
- [11] 林庆文, 杨俊, 刘玉纯. 波长色散 X 射线荧光光谱仪的检定[J]. *化学分析计量*, 2018, 27(4): 118 - 121.
- Lin Q W, Yang J, Liu Y C. Verification of wavelength dispersive X - ray fluorescence spectrometer [J]. *Chemical Analysis and Meterage*, 2018, 27 (4): 118 - 121.
- [12] 程锋, 张庆贤, 葛良全, 等. 能量色散 X 射线荧光分析中改进型基本参数法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(7): 2034 - 2037.
- Cheng F, Zhang Q X, Ge L Q, et al. The study of advanced fundamental parameter method in EDXRF [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(7): 2034 - 2037.
- [13] 詹秀春, 樊兴涛, 李迎春, 等. 直接粉末制样 - 小型偏振激发能量色散 X 射线荧光光谱法分析地质样品中多元素[J]. *岩矿测试*, 2009, 28(6): 501 - 506.
- Zhan X C, Fan X T, Li Y C, et al. Multi - element determination in geological materials by bench - top polarized energy dispersive X - ray fluorescence spectrometry coupled with directly pressed powder sample preparation technique [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2009, 28(6): 501 - 506.
- [14] 王川. 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定深海沉积物中 20 种主次组分[J]. *冶金分析*, 2020, 40(6): 49 - 55.
- Wang C. Determination of twenty major and minor components in abyssal sediments by X - ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(6): 49 - 55.
- [15] 牟英华, 胡维铸, 张鲁宁, 等. 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定渣铁中主次成分[J]. *冶金分析*, 2020, 40(5): 15 - 19.
- Mou Y H, Hu W Z, Zhang L N, et al. Determination of major and minor components in slab iron by X - ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(5): 15 - 19.
- [16] 夏传波, 成学海, 张会堂, 等. 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定电气石中 12 种主微量元素[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(1): 36 - 42.
- Xia C B, Cheng X H, Zhang H T, et al. Determination of twelve major and minor elements in tourmaline by X - ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(1): 36 - 42.
- [17] 马景治. 熔融制样 - X 射线荧光测定锰矿中 10 种主次成分的条件优化[J]. *分析测试技术与仪器*, 2017, 23(4): 261 - 266.
- Ma J Z. Condition optimization of X - ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation for determination of ten major and minor components in manganese ores [J]. *Analysis and Testing Technology and Instruments*, 2017, 23(4): 261 - 266.
- [18] 黄康, 李仲夏, 朱文静, 等. 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定金红石中主次组分[J]. *冶金分析*, 2020, 40(3): 68 - 72.
- Huang K, Li Z X, Zhu W J, et al. Determination of major and minor components in rutile by X - ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(3): 68 - 72.
- [19] 刘恒杰, 贾海峰, 谭清月. 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定钨相锡矿中的主次成分[J]. *中国无机分析化学*, 2020, 10(1): 70 - 75.
- Liu H J, Jia H F, Tan Q Y. Determination of primary and secondary components in tungstium - molybdenum tin mine by X - ray fluorescence with melt sample [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2020, 10(1): 70 - 75.
- [20] 周伟, 曾梦, 王健, 等. 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定稀土矿石中的主量元素和稀土元素[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(3): 298 - 305.
- Zhou W, Zeng M, Wang J, et al. Determination of major and rare earth elements in rare earth ores by X - ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(3): 298 - 305.
- [21] 陈慧娟, 李曼, 韩蔚, 等. XRF 检测镁质耐火材料的方法与应用[J]. *中国建材科技*, 2019(2): 1 - 5.
- Chen H J, Li M, Han W, et al. Method and application of XRF detection of magnesium refractories [J]. *China Building Materials Science & Technology*, 2019(2): 1 - 5.
- [22] 陈美瑜, 兰琳. 熔融制样 X 射线荧光光谱法测定陶瓷中的硅含量[J]. *功能材料*, 2018, 49(12): 12217 - 12220.
- Chen M Y, Lan L. Determination of silicon in ceramic by X - ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. *Journal of Functional Materials*, 2018, 49(12): 12217 - 12220.
- [23] 姚强, 朱宇宏, 王琼, 等. X 射线荧光光谱法测定钒铁合金中钒铝硅锰[J]. *冶金分析*, 2016, 36(9): 62 - 65.
- Yao Q, Zhu Y H, Wang Q, et al. Determination of

- vanadium, aluminum, silicon and manganese in ferrovanadium alloy by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(9): 62-65.
- [24] 赵海峰. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定连铸保护渣中7种组分[J]. *冶金分析*, 2017, 37(4): 62-66.
- Zhao H F. Determination of seven components in continuous casting mold powder by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(4): 62-66.
- [25] 周雯闻. X射线荧光光谱法测定炼钢辅料化学成分研究[J]. *现代盐化工*, 2017, 44(1): 20-21.
- Zhou W W. Study on the determination of chemical components in steel accessories by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Modern Salt and Chemical Industry*, 2017, 44(1): 20-21.
- [26] 杨洪春. X射线荧光光谱法测定高铬型钒渣中主次组分[J]. *理化检验(化学分册)*, 2018, 54(6): 640-643.
- Yang H C. Determination of major and minor components in high chromium type vanadium slag by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2018, 54(6): 640-643.
- [27] 刘艳辉, 常利民, 祁巍熔, 等. 熔融制样X射线荧光光谱法测定硅铁合金主微量元素含量[J]. *冶金设备*, 2019(1): 132-134.
- Liu Y H, Chang L M, Qi W R, et al. Determination of primary and secondary elements in ferrosilicon by X-ray fluorescence by fusion method [J]. *Metallurgical Equipment*, 2019(1): 132-134.
- [28] 贺忠翔. 能量色散X射线荧光光谱法测定污染企业周边土壤重金属[J]. *环境与发展*, 2019(2): 163-164.
- He Z X. Determination of heavy metal elements in soil peripheral of contaminated enterprises by energy dispersion X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Environment and Development*, 2019(2): 163-164.
- [29] 汪虹敏, 张颖, 徐磊, 等. 能量色散X射线荧光光谱法测定海洋碎屑沉积物中28种元素[J]. *海洋科学进展*, 2020, 38(1): 71-80.
- Wang H M, Zhang Y, Xu L, et al. Determination of twenty-eight elements in marine clastic sediment samples by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Advances in Marine Science*, 2020, 38(1): 71-80.
- [30] 霍红英, 邹敏, 张天益, 等. 粉末压片能量色散X射线荧光光谱法测定钛精矿中6种组分[J]. *冶金分析*, 2019, 39(9): 26-31.
- Huo H Y, Zou M, Zhang T Y, et al. Determination of six components in titanium concentrate by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet [J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(9): 26-31.
- [31] 李迎春, 周伟, 王健, 等. X射线荧光光谱法测定高锆高钡的硅酸盐样品中主量元素[J]. *岩矿测试*, 2013, 32(2): 249-253.
- Li Y C, Zhou W, Wang J, et al. Determination of major elements in silicate samples with high content strontium and barium by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2013, 32(2): 249-253.

Determination of Major and Minor Elements in Rocks, Soils and Sediments and Complex Samples by Wavelength and Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer with Fusion Sampling

LI Ying-chun, ZHANG Lei, ZHOU Wei, SHANG Wen-yu

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) Major and trace elements were simultaneously determined by WD-ED X-ray fluorescence spectrometer.
- (2) The voltage and current conditions of some elements were modified, and the energy spectrum measurement time was effectively prolonged. The accuracy of major and minor elements was evaluated.
- (3) The quantitative analysis of major and minor elements in complex mineralized samples was discussed by summing major elements of Ba, Cu and Ni in mineralized samples.

ABSTRACT

BACKGROUND: At present, the major elements in silicate samples are generally determined by X – ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation. Not only can the single element determination results not exceed the limit, but also the percentage sum must meet the requirements of sum quality (99.3% – 100.7%). However, for the analysis of mineralized samples, due to the high content of trace elements, it is often not possible to meet the requirements of sum quality. The wavelength and energy dispersive X – ray fluorescence spectrometer are fully utilized. The advantages of the determination can make the analysts to get the information of sample composition as soon as possible, which is of great significance to evaluate the data quality of mineralized samples.

OBJECTIVES: To develop a method for determination of major elements in mineralized samples.

METHODS: The wavelength – energy dispersive X – ray fluorescence spectrometer was used to determine the major elements while adding more minor elements to the determination without prolonging the analysis time. The main elements were quantified by wavelength dispersion, while the minor elements were mainly determined by energy dispersion. Under the condition of ensuring the accuracy of the major elements, the measurement conditions were reasonably set and the energy spectrum measurement time was extended.

RESULTS: The method achieved the measurement of the major elements within 12 minutes using wavelength dispersion, and also provided results of 14 minor elements such as Rb, Sr, Y, Zr, Ba, Cu, Zn and the semi – quantitative results of 10 elements with narrow linear range or low content such as Co, Ge, Pr and Ta. The maximum limit of detection of 24 minor elements was 16.76μg/g.

CONCLUSIONS: Through the accuracy assessment, the determination results of major elements are consistent with the certified values, and the determination of minor elements with high content also meets the requirements of quantitative analysis. This method makes the analysts to get the information of sample composition quickly, provides a basis for more accurate and reliable data, and effectively solves the determination of major elements in complex mineralized samples.

KEY WORDS: wavelength dispersive – energy dispersive X – ray fluorescence spectrometer; fusion sample preparation; mineralized samples; silicate minerals; major, minor and trace elements