

袁静, 刘建坤, 郑荣华, 等. 高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪特性研究及地质样品中主微量元素分析[J]. 岩矿测试, 2020, 39(6): 816 - 827.

YUAN Jing, LIU Jian - kun, ZHENG Rong - hua, et al. Studies on Characteristics of High - energy Polarized Energy - dispersive X - ray Fluorescence Spectrometer and Determination of Major and Trace Elements in Geological Samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(6): 816 - 827. 【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202001070007】

高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪特性研究及地质样品中主微量元素分析

袁静, 刘建坤, 郑荣华, 沈加林*

(中国地质调查局南京地质调查中心, 华东地质科技创新中心, 江苏 南京 210016)

摘要: 高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱仪由于其高能特性为包括重金属和稀土元素在内的原子序数较大的重元素分析带来了新的契机。本文应用高能偏振 X 射线荧光光谱仪(HE - P - EDXRF)建立了土壤、岩石和水系沉积物中主微量元素分析方法,对分析线的选择、谱线重叠干扰校正及基体校正模式等进行了探讨,并用不确定度对方法进行了评估。研究表明:①原子序数较大的微量元素选取 $K\alpha$ 线作为分析线,谱线重叠干扰较少,有利于获得谱峰净强度,甚至 La、Ce 和 Nd 等稀土元素也能够准确测定;②合适的基体校正方法能够改善标准曲线拟合效果;③微量元素 Ba 和稀土元素 La、Ce 等,HE - P - EDXRF 方法检出限具有明显优势,而对于轻元素 WDXRF 方法检出限更低;④检验样本除 Na_2O 、MgO、P 和 Sm 外平均相对误差均在 15% 以下,微量元素相对平均误差在 2.40% ~ 16.3% 之间,除 Cu 和 Yb 外其余微量元素准确度结果显著优于 WDXRF;⑤根据欧盟和国际上不确定度的评估方法,除 V 和 Th 外,其他微量元素与有证标准物质的认定值间不存在显著性差异。综合来看,本方法更适用于分析岩石、土壤和沉积物等常规地质样品中的微量和稀土元素,解决了此类样品中微量元素对 ICP - MS 等需复杂化学前处理的分析方法的依赖。

关键词: 高能偏振能量色散 X 射线荧光光谱法; 地质样品; 粉末压片; 主微量元素

要点:

- (1) 粉末压片制样简便、快速,克服了地质样品中稀土和微量元素分析对需要复杂化学前处理分析方法的依赖。
- (2) 原子序数较大的微量和稀土元素选取 $K\alpha$ 线作为分析线,谱线重叠干扰较少,有利于获取谱峰净强度。
- (3) 根据欧盟不确定度评估方法,除 V 和 Th 外的其他微量元素测量结果与有证标准物质的推荐值间不存在显著性差异。

中图分类号: O657.31

文献标识码: A

地质样品中主微量元素组成信息广泛应用于化探、地质、沉积学、岩石等各个领域,对地学研究、矿产资源勘探和地质环境评价等具有重要意义。例如在 1:5 万和 1:20 万区域化探中,海量的分析数据覆盖了 700 万余平方公里面积^[1],为我国元素地球化学分布特征研究作出了重要贡献;海洋沉积物中

常量和微量元素的准确测定可用于研究沉积物物质来源、重建古海洋和海底资源环境等^[2-3];土壤中铅、锌、砷等重金属和类金属元素的含量是研究环境污染状况和元素在生态系统中的迁移规律的基础数据,可为生态风险评估和研究元素在生物体内的行为机制提供帮助^[4-5]。地质样品主微量元素常用的

收稿日期: 2020 - 01 - 07; 修回日期: 2020 - 07 - 28; 接受日期: 2020 - 09 - 19

基金项目: 国家重点研发计划项目“土地生态恢复评价检验检测及质量控制标准研究”(2017YFF0206804)

作者简介: 袁静, 硕士, 工程师, 主要从事 X 射线荧光光谱分析方法的研究与应用。E - mail: candyyj@126.com。

通讯作者: 沈加林, 硕士, 高级工程师, 主要从事分析测试、物相分析、地质矿产研究。E - mail: sjlilu@163.com。

分析方法有原子荧光光谱法(AFS)^[6-7]、原子吸收光谱法(AAS)^[8-9]、电感耦合等离子体发射光谱/质谱法(ICP-OES/MS)^[10-11]、X射线荧光光谱法(XRF)^[12-13]等。微量和稀土元素分析主要采用ICP-MS等分析方法^[14-15],这些方法操作繁琐、流程较长并且需要多种化学试剂进行消解处理。XRF法具有简单快速、绿色环保、稳定性好等优点,它分为波长色散X射线荧光光谱法(WDXRF)和能量色散X射线荧光光谱法(EDXRF),我国地质实验室应用最为广泛的是WDXRF,目前该方法是硅酸盐主量元素分析的主流方法。随着计算机软件和半导体探测器的发展,EDXRF得到了迅速发展,在地学领域的应用也逐渐增多^[5,16]。

近年发展起来的高能偏振X射线荧光光谱(HE-P-EDXRF)是EDXRF的重要分支,其高能特性为包括重金属和稀土元素在内的原子序数较大的微量元素分析带来了新契机。HE-P-EDXRF能够对感兴趣元素进行选择激发和探测,有效降低背景,另外,其光管高压最大可达100kV,远远高于常规EDXRF,这种高能特性能够激发重元素的K系线,K系线相对于L系而言干扰较少,有利于获得准确的谱峰净强度,从而提高分析元素准确度,降低检出限^[17]。目前,已经有研究者将HE-P-EDXRF应用于多个领域的主微量元素分析^[18-25],对地质类样品分析的应用大多集中在国外。Koz^[24]应用HE-P-EDXRF对废弃的铅锌矿区附近的苔藓和土壤进行分析,发现苔藓和土壤样品均含有铝、钒、铬、锰、铁、镍、铜、锌、砷、钡、铈、钨和铅。样品中重金属元素浓度与人类健康限值对比揭示了该地区严重的重金属污染水平,为进一步探讨这种情况可能产生的对生态和人类健康的潜在危害提供基础信息。Amaya等^[26]通过基于人口的分层随机取样的方式采集来自Juarez、Chihuahua和Mexico三个地区的城市土壤样品,用Epsilon 5型HE-P-EDXRF分析土壤样品中Pb、Cr、Cu、Zn、Cd和Sb元素的含量,发现从城市核心区到较新的住宅区呈现出很强的来自于污染土壤的重金属风险梯度。

本文应用Epsilon 5型高能偏振X射线荧光光谱仪建立了地质样品中主微量元素分析方法,旨在为生态风险评估及深入的地球化学研究提供基础。方法选用土壤、岩石和水系沉积物等59个国家标准物质建立标准曲线,从测定条件、分析线的选择、谱线重叠干扰校正和基体校正模型等几个方面进行了讨论。将部分性能指标与WDXRF进行对比,评估

了该仪器测定主微量元素的总体情况,最后用不确定度数据评价了所建方法,证明了本方法尤其利于地质样品中的微量和稀土元素快速分析。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

测定仪器为高能偏振能量色散X射线荧光光谱仪(Epsilon 5,荷兰帕纳科公司)。该仪器使用的X射线管为Sc-W靶,最大电压为100kV,光管最大功率为600W。对Mn的K α 线(5.9keV处)能量分辨率<140eV,配置15个二次靶(W、CeO₂、Al₂O₃、B₄C、Ag、Mo、BaF₂、CsI、KBr、Ge、Zr、SrF₂、Fe、CaF₂、Al)以保证对Na~U元素进行选择激发。针对地质类样品的分析需求,本研究对主量和微量元素,用粉末压片建立了分析方法。所建方法的元素测量条件列于表1。

表1 元素的HE-P-EDXRF测量条件

Table 1 Measurement conditions of elements by HE-P-EDXRF

分析元素	管压 (kV)	管流 (mA)	分析线	二次靶	测量时间 (s)
Na, Mg, K, Si, Al, P, Sc, V, Cr, S, Cl	75	8	K α (ROI)	Fe	250
Ca, Ti	75	8	K α	Fe	250
Mn, Co, Ni, Cu, Zn	75	8	K α (ROI)	Ge	250
Fe	75	8	K α	Ge	250
Ga	100	6	K α	KBr	250
Ge, As	100	6	K α (ROI)	KBr	250
Se, Br	100	6	K α (ROI)	Mo	250
Rb, Sr, Y	100	6	K α	Mo	250
Zr, Nb, Ba, La, Ce, Pr, Nd	100	6	K α	Al ₂ O ₃	250
Hf, Ta, W, Hg, Tl, Bi, U, Th	100	6	L α (ROI)	Mo	250
Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Te, I,					
Cs, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er,	100	6	K α (ROI)	Al ₂ O ₃	250
Tm, Yb, Lu					
Pb	100	6	L β ₁	Mo	250

注: ROI(region of interest)为元素感兴趣区范围。

1.2 标准物质

根据地质类样品的特点,选用与其物理性质和化学组成相似的标准物质来作为校准样品,建立标准曲线,尽可能降低粒度效应、矿物效应等不均性效应。建立粉末压片EDXRF分析方法所用的标准物质为三类国家级标准物质,包括岩石标准物质12个:GBW07103、GBW07109~GBW07114、GBW07120~GBW07122、GBW07124、GBW07125;土壤标准物质11个:GBW07401、GBW07404、GBW07407、GBW07408、GBW07423~GBW07428、GBW07430;水系沉积物标准

物质 22 个: GBW07303、GBW07308 ~ GBW07312、GBW07317、GBW07318、GBW07358、GBW07360、GBW07362 ~ GBW07366、GBW07301a ~ GBW07305a、GBW07307a、GBW07308a。

1.3 样品制备

粉末压片:准确称取 6.000g 样品,置于直径为 36mm 的模具中,用聚乙烯镶边垫底,在 30t 压力下,保压 20s,制成圆形样片。部分 SiO₂ 含量较高的样品,难以压制成型,加入 0.6000g 微晶纤维素作为黏结剂,放入混样杯中,并加入 2 颗混样球,然后用台式振荡混合球磨机(Retsch GmbH,型号 MM400)混匀样品,设置振荡频率为 30Hz,振荡混匀时间为 1min。

将制好的粉末压片,写上标签,装入样品袋密封,放入干燥器中保存待测。

2 结果与讨论

2.1 高能偏振 X 射线荧光光谱仪定量分析方法的建立

在 XRF 定量分析中,主要涉及制样和分析条件的选择、标准曲线模式的选择、谱峰净强度的获得和分析方法评价等方面的工作。

EDXRF 分析中,元素间的谱线干扰较为常见,获得每个元素的谱峰净强度,是准确测定其含量的前提。例如 Na K α 和 Zn L β_1 、Fe K α 和 Mn K $\beta_{1,3}$ 、Cu K α 和 Ni K $\beta_{1,3}$ 谱线高度重叠,但对于不同样品,若干扰元素含量差距较大,远远达不到干扰的程度,则可不进行干扰扣除。实际工作中,需要根据具体的样品仔细选择分析线和干扰谱线进行扣除。例如,对于稀土元素,其 L 系线的能量区间为 4.65 ~ 8.708keV,本研究中,分析对象主要为土壤、岩石、水系沉积物等地质类样品,以水系沉积物国家标准物质 GBW07302 为例(图 1a),在此能量区间范围内,不仅相邻稀土元素间干扰严重,并且和 Ba、Hf 等元素的 L 线,Ti ~ Zn 的 K 线均存在干扰(通常地质类样品中 Ti、Mn、Fe 等元素含量较高)。因此,对于地质类样品,尽管对稀土元素 L 系线激发效率更好,但由于谱线干扰严重,难以获得准确的谱峰净强度。而选择 K 系线作为分析谱线(图 1b),虽然激发效率不高,但几乎不存在谱线干扰,采用感兴趣区法(ROI)能获得可靠的分析结果。对于重金属元素 Pb、Pb L α_1 线激发效率最高,但 Pb L α_1 (10.551keV) 和 As K α_1 (10.543keV) 几乎完全重叠,因此 Pb 选择 L β_1 (12.614keV) 作为分析线,As 选择 K α 作为分析

线,并扣除 Pb 的干扰^[27]。其他元素的谱线重叠干扰校正见表 2。

表 2 谱线重叠校正和基体校正

Table 2 Correction of overlap lines and matrix effects

元素	重叠校正	基体校正	元素	重叠校正	基体校正
Na ₂ O	Zn, Zr, Cu	α 校正	Cd	Sn, Sb, Cu	α 校正
MgO	Al ₂ O ₃	α 校正	In	Sn, As, Cd, Nb	α 校正
Al ₂ O ₃	SiO ₂	α 校正	Sn	Sb, Cd, Zr, As	α 校正
SiO ₂	Al ₂ O ₃	α 校正	Sb	-	α 校正
P	SiO ₂	α 校正	Te	-	α 校正
S	Mo, SiO ₂ , Cu, Zn	α 校正	I	Sn, Sb, Ba, Cr	α 校正
Cl	-	α 校正	Cs	Te	α 校正
K ₂ O	Zr, CaO	α 校正	Ba	-	α 校正
Ca	-	α 校正	La	-	α 校正
Sc	CaO	α 校正	Ce	Cs	α 校正
Ti	Ba, Sr	α 校正	Pr	Ba, Ce, Zr, Nb	α 校正
V	Ti	α 校正	Nd	Ba, Ce, Pr, Zn	α 校正
Cr	V, Ba, Ce	α 校正	Sm	Ti, Nd, Ce, As	α 校正
Mn	Cr, W	α 校正	Eu	Ti, Zr, Pr, Nd	α 校正
Fe ₂ O ₃	Mn	α 校正	Gd	Tb, Sm, Ba, Nd	α 校正
Co	Al ₂ O ₃ , As, Zr, Sn	α 校正	Tb	Nb, Sm, Ce, Y	-
Ni	Co	α 校正, Ge KAC	Dy	Sm, Y, Sn, Ce	α 校正
Cu	-	α 校正	Ho	Y, Zr, Nb, Dy	α 校正
Zn	Cu	α 校正, Ge KAC	Er	Y, Ce, Ti, Gd	α 校正
Ga	Zn, Bi	α 校正	Tm	Y, Nb, Sn, Pr	α 校正
Ge	W, Zn, Ga	α 校正	Yb	Y, Th, Ni, Nb	α 校正
As	Pb, Bi	α 校正	Lu	Ce, Y, Nb	α 校正
Se	Pb, As, Bi, Mo	α 校正	Hf	Ba, Nb, Zn, Zr	α 校正
Br	Pb, As	α 校正	Ta	Ni, Cu, Nb, Sn	α 校正
Rb	Nb, Sn, Ti	α 校正	W	Cu, Ni, Zn, Yb	α 校正
Sr	-	α 校正	Hg	Cr, As, Zn, S	α 校正
Y	Rb, Sr, As	α 校正	Tl	Pb, W, Ga, As	α 校正
Zr	Sr	α 校正	Pb	Zn	α 校正, Mo KAC
Nb	Y, Th	α 校正	Bi	Pb, As, W, Sn	α 校正
Mo	Zr, U	α 校正	Th	Rb, Pb, Bi, Zr	α 校正, Mo KAC
Ag	Cd, Pd, Sb	α 校正	U	Rb, Th, Zr, Br	α 校正

注: Mo KAC 为 Mo K α 的康普顿散射射线, Ge KAC 为 Ge K α 的康普顿散射射线。

粉末压片制样简单,压片过程中除了个别标样外,不加入黏结剂,不会对样品产生稀释作用,有利于元素获得更高的灵敏度和更低的检出限。尽管压片法在操作上和时间内有较大优势,但同时也带来了粒度效应和矿物效应等不均匀效应,因此,基体校正正在压片法中尤为重要。在 Epsilon 5 EDXRF 光谱仪中,配置了 3 种校正模式: α 校正模式、基本参数校正法、康普顿散射基体校正法。测定的所有标样

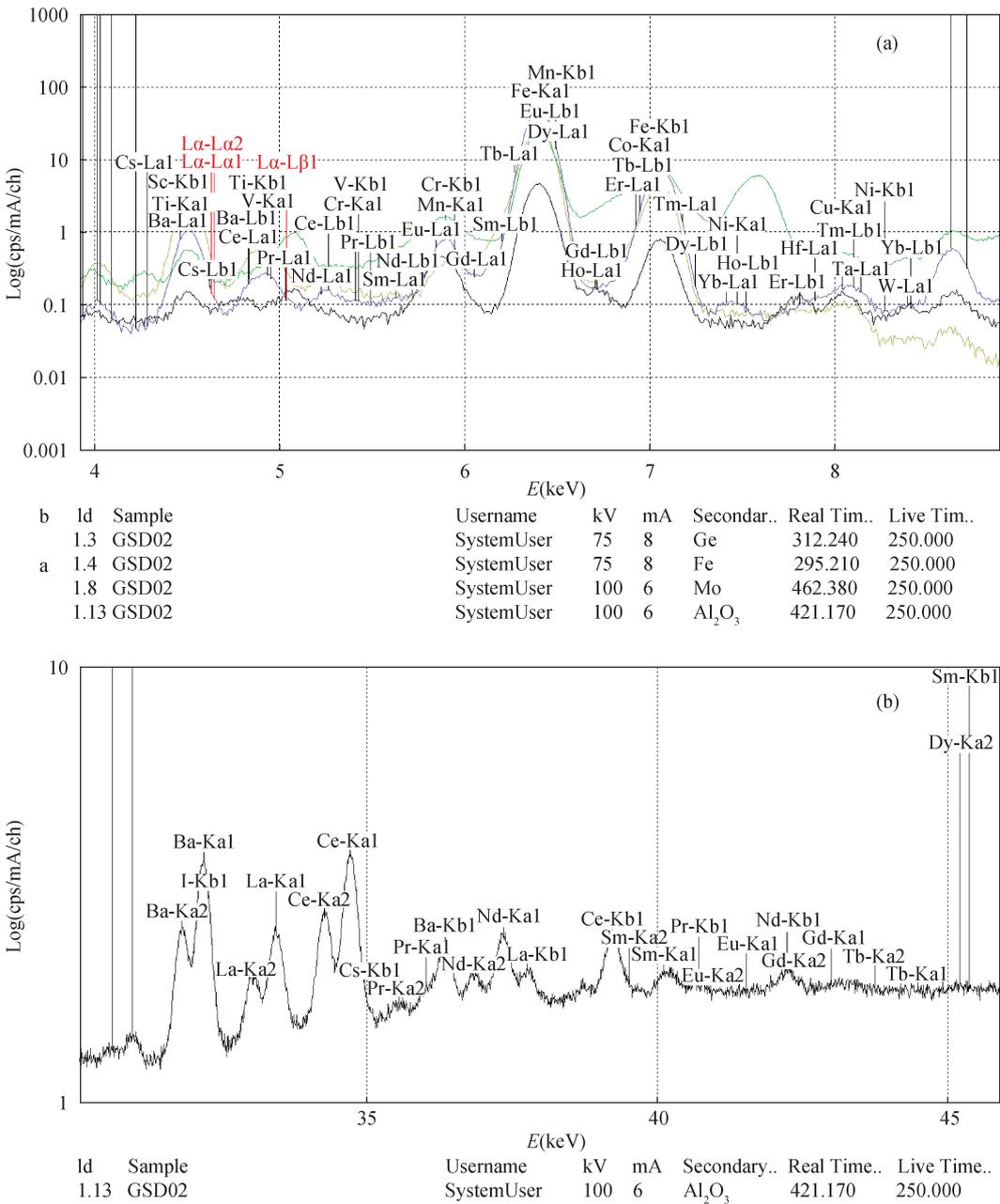


图 1 (a) 标准样品 GBW07302 稀土元素 L 系线能量区间内谱线图; (b) 标准样品 GBW07302 部分稀土元素 K 系线谱线图

Fig. 1 (a) Spectra of GBW07302 excited by different polarized targets in the energy range of rare earth elements L series lines;

(b) Spectra of GBW07302 of some rare earth elements K series lines

经过基体校正模型的计算获得分析元素特征谱线净强度, 再进一步根据净强度和输入的标准物质浓度, 通过最小二乘法获得标准曲线的斜率和截距, 标准曲线的优劣用 RMS、K 因子值和相关系数来衡量。相关系数越接近 1, K 因子值和 RMS 越小表明拟合越好, 计算值和推荐值越接近。

在以往的研究中, 通常使用散射线作为内标, 补偿由于样品带来的基体效应和仪器运行所带来的误差。例如有研究者测定土壤样品中 Pb、Th 元素时,

选择 Mo 靶作为二次靶, 并用 Mo - C 作为内标消除基体效应^[23]。Luo 等^[28]用 EDXRF 测定受污染土壤中 Pb、As、Cd 等元素, 经过研究发现采用基本参数法和康普顿散射二者结合来校正基体效应能取得较好效果。本研究中, 针对每个元素对基体校正方法进行细致的选择, 以 Pb 和 Zn 元素为例, 分别选用偏振靶 Mo 的 K α 康普顿散射线和偏振靶 Ge 的 K α 的康普顿散射线作为内标, 详细列于表 2。通过实验发现, 二者采用单一的 α 校正模式或康普顿散射校

正模式对标准曲线方程拟合有一定的改善,而采用两种校正方法相结合的方法进行基体校正,则拟合效果更加优异。Zn元素校正后标准曲线的线性系数由0.9950提高到0.9989, K因子则由0.5277降为0.2440, RMS由18.8152降为8.7782。Pb元素校正后标准曲线的线性系数由0.9949提高到0.9997, K因子则由0.3907降为0.1112, RMS由14.8487降为3.8169。

2.2 高能偏振 EDXRF 法评估及其与 WDXRF 光谱仪分析性能比较

本研究将所建 EDXRF 方法获得的性能指标与本实验室 WDXRF 光谱仪(Axios 型,荷兰帕纳科公司)日常分析所用压片方法(DZG20.03—2011)进行对比,WDXRF 最大功率4.0kW,最大激发电压为60kV,最大电流为125mA。两种方法参与标准曲线的标样数量完全一致。

2.2.1 检出限比较

检出限是评价 EDXRF 或 WDXRF 方法的重要指标之一。按照检出限公式计算出各元素的检出限(LOD),将 EDXRF 方法参与回归的所有标准样品计算的分析元素检出限的平均值与 Axios 型 WDXRF 检出限的平均值进行对比,如图2所示。

$$LOD = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{R_b}{t_b}}$$

式中:S为灵敏度[cps/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)] ; R_b 为背景计数率; t_b 为背景测量时间(s)。

由图2可见,几个主量元素的检出限 WDXRF 优于 EDXRF,这主要是由于在测定轻元素时,

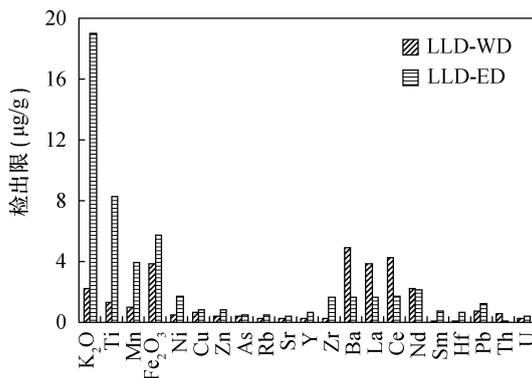


图2 EDXRF 和 WDXRF 分析检出限比较

Fig.2 Detection limits of EDXRF and WDXRF

WDXRF 可以获得更高的计数率,分析灵敏度更高,因此 WDXRF 更利于轻元素的分析,这一结果与以往研究者获得的结论类似^[4]。Epsilon 5 型 XRF 光谱仪的高能特性能够激发重元素的 K 系线, K 系线重叠干扰较少,大于 30keV 时 EDXRF 分辨率远远好于 WDXRF,对微量元素中 Ba、La、Ce 等相邻元素的 K 系线均能分开,甚至还能将 $K\alpha_1$ 和 $K\alpha_2$ 分开(如图1b),相应元素的检出限 EDXRF 明显优于 WDXRF。对于重叠干扰较为严重的元素(如 Pb)的 WDXRF 检出限更低,其他微量元素的 EDXRF 和 WDXRF 检出限相差不大。

2.2.2 准确度评估和比较

选取部分不同含量范围的岩石、土壤和水系沉积物标样作为未知样品,对方法准确度进行评估。表3是部分主量和微量元素 EDXRF 和 WDXRF 的测定值和认定值的对比。

表3 分析元素 EDXRF 和 WDXRF 的测定值和认定值对比

Table 3 Comparison of analytical data of EDXRF and WDXRF between certified values for major and trace elements

元素	分析方法	含量(%)										平均相对误差(%)
		GBW07302	GBW07304	GBW07305	GBW07306	GBW07104	GBW07105	GBW07107	GBW07402	GBW07403	GBW07405	
Na ₂ O	EDXRF	2.86	0.54	0.44	2.63	3.72	3.03	0.44	1.64	2.59	0.086	18.7
	WDXRF	3.00	0.31	0.36	2.35	4.72	3.98	0.29	1.93	3.03	0.14	11.9
	认定值	3.03	0.30	0.39	2.30	3.86	3.38	0.35	1.62	2.72	0.12	-
MgO	EDXRF	0.20	1.23	1.18	3.13	1.31	6.33	2.40	0.91	0.45	0.80	17.7
	WDXRF	0.24	1.06	0.98	2.89	1.40	5.78	1.90	1.04	0.63	0.70	9.63
	认定值	0.21	1.02	0.98	3.00	1.72	7.77	2.01	1.04	0.58	0.61	-
Al ₂ O ₃	EDXRF	16.5	18.0	16.5	13.5	14.6	13.0	18.7	10.5	12.2	22.0	5.22
	WDXRF	16.4	16.2	16.0	13.6	14.0	12.4	17.7	10.4	12.0	22.1	5.11
	认定值	15.7	15.7	15.4	14.2	16.2	13.8	18.8	10.3	12.2	21.6	-
SiO ₂	EDXRF	70.5	56.4	57.9	60.6	59.3	44.2	61.3	71.9	75.3	49.6	2.68
	WDXRF	68.4	55.9	57.4	59.9	53.1	44.4	60.6	69.9	70.7	49.9	4.29
	认定值	69.9	52.6	56.4	61.2	60.6	44.6	59.2	73.4	74.7	52.6	-
Fe ₂ O ₃	EDXRF	1.95	6.61	6.45	5.93	4.87	12.0	7.75	3.39	2.06	12.6	4.52
	WDXRF	1.75	6.34	6.15	5.73	4.43	12.8	7.15	3.33	1.89	11.7	6.14
	认定值	1.90	5.91	5.84	5.88	4.90	13.4	7.60	3.52	2.00	12.6	-

(续表3)

元素	分析方法	含量($\mu\text{g/g}$)										平均相对 误差(%)
		GBW07302	GBW07304	GBW07305	GBW07306	GBW07104	GBW07105	GBW07107	GBW07402	GBW07403	GBW07405	
K_2O	EDXRF	5.16	2.28	2.12	2.44	1.65	2.11	4.27	2.42	2.99	1.47	3.67
	WDXRF	4.82	2.19	2.05	2.29	1.56	2.08	3.87	2.35	2.82	1.44	7.08
	认定值	5.20	2.23	2.11	2.43	1.89	2.32	4.16	2.54	3.04	1.50	-
CaO	EDXRF	0.32	7.84	5.65	3.80	4.88	8.28	0.71	2.28	1.31	0.17	14.6
	WDXRF	0.21	7.59	5.51	3.67	4.54	8.21	0.61	2.16	1.17	0.074	9.13
	认定值	0.25	7.54	5.34	3.87	5.20	8.81	0.60	2.36	1.27	0.10	-
Mn	EDXRF	236	850	1234	966	624	1237	203	495	303	1371	4.17
	WDXRF	264	858	1213	959	587	1265	142	498	308	1267	5.42
	认定值	240	825	1160	970	604	1310	173	510	304	1360	-
P	EDXRF	564	408	470	950	1014	4037	583	442	450	384	29.0
	WDXRF	161	427	604	993	913	4239	604	432	344	370	7.8
	认定值	200	470	630	1020	1030	4130	690	446	320	390	-
Ni	EDXRF	7.50	41.8	34.5	74.4	16.8	139	37.9	18.4	12.1	43.5	6.62
	WDXRF	8.20	41.2	37.2	82.5	12.2	132	41.8	18.7	12.3	44.2	13.1
	认定值	5.5	40.0	34	78	17	140	37	19.4	12	40	-
Cu	EDXRF	8.6	38.3	143	393	57.6	44.5	43.7	19.5	11.0	137	13.1
	WDXRF	2.5	41.7	150	400	49.0	53.0	47.6	17.7	10.0	143	12.9
	认定值	4.9	37.0	137	383	55.0	49.0	42.0	16.3	11.4	144	-
Zn	EDXRF	44.2	106	259	155	66.9	140	57.1	40.4	31.8	505	4.49
	WDXRF	43.2	98.7	243	153	65.0	132	65.6	45.3	36.1	532	8.23
	认定值	44	101	243	144	71.0	150	55.0	42.0	31.0	494	-
As	EDXRF	5.62	21.1	82.3	11.6	1.58	0.51	1.76	14.9	4.46	412	12.8
	WDXRF	4.40	19.4	80.7	11.8	3.30	0.50	0	10.4	5.40	458	29.5
	认定值	6.20	19.7	75.0	13.6	2.10	0.70	1.40	13.7	4.40	412	-
Rb	EDXRF	480	129	118	110	39.7	37.2	212	86.6	89.9	115	2.40
	WDXRF	456	134	124	114	35.6	39.7	211	89.7	91.8	119	4.52
	认定值	470	130	118	107	38.0	37.0	205	88.0	85.0	117	-
Sr	EDXRF	32.4	140	199	264	782	1100	94.0	183	378	45.1	3.60
	WDXRF	30.9	145	205	273	715	1163	97.7	181	377	48.9	5.98
	认定值	28.0	142	204	266	790	1100	90.0	187	380	42.0	-
Zr	EDXRF	443	193	223	173	89.5	282	108	228	244	271	3.94
	WDXRF	421	201	233	180	91.4	297	109	209	261	269	6.70
	认定值	460	188	220	170	99	277	96	219	246	272	-
Ba	EDXRF	189	474	463	323	1061	502	436	912	1238	279	3.22
	WDXRF	180	452	433	311	942	477	431	870	1183	298	4.47
	认定值	185	470	440	330	1020	527	450	930	1210	296	-
La	EDXRF	94.2	38.1	42.4	37.0	19.6	54.9	60.4	163	17.9	32.9	6.20
	WDXRF	73.3	52.3	34.3	16.5	23.6	51.0	59.2	131	24.4	51.9	23.4
	认定值	90	40	46	39	22	56	62	164	21	36	-
Ce	EDXRF	196	79.9	90.5	67.7	40.2	96.8	106	398	39.5	81.9	3.02
	WDXRF	170	77.7	87.7	82.6	57.7	76.9	92.1	399	56.1	100	17.6
	认定值	192	78	89	68	40	105	109	402	39	91	-
Nd	EDXRF	63.7	33.3	38.2	31.8	20.1	50.8	48.5	209	19.1	21.2	4.75
	WDXRF	48.1	34.1	41.8	29.3	23.1	54.5	41.2	177	23.4	27.0	15.2
	认定值	62	32	35	33	19	54	48	210	18.4	24	-
Sm	EDXRF	9.67	4.84	5.90	5.81	4.43	8.18	5.68	19.0	4.05	4.21	16.3
	WDXRF	7.70	6.10	5.80	5.00	5.00	7.50	6.80	18.5	4.60	6.40	24.8
	认定值	10.8	6.2	6.6	5.6	3.4	10.2	8.4	18	3.3	4	-
Yb	EDXRF	9.63	2.88	2.92	2.18	0.84	2.24	3.00	2.33	1.58	2.30	12.9
	WDXRF	7.40	2.90	3.00	2.20	0.80	2.00	3.20	2.20	1.60	2.70	12.7
	认定值	11	2.9	2.9	2.1	0.89	1.50	2.6	2	1.7	2.8	-
Hf	EDXRF	18.2	5.1	6.32	5.11	2.57	7.67	3.04	7.03	6.81	7.43	9.39
	WDXRF	13.7	4.8	6.10	5.00	4.90	6.00	2.90	6.20	8.30	6.10	18.4
	认定值	20	5.8	6.5	4.9	2.96	6.5	2.9	5.8	6.8	8.1	-
Pb	EDXRF	39.8	30.2	117	31.4	9.95	4.35	8.9	20.3	25.9	550	10.0
	WDXRF	47.3	38.9	123	28.8	10.1	1.50	7.6	21.1	22.6	527	21.9
	认定值	32	30	112	27	11.3	7.00	8.7	20	26	552	-

从表3数据可知,大部分主微量元素的测定值和认定值一致性良好,只有个别标样的某个元素存在较大差异,如GBW07304的 Na_2O 和P,GBW07302的Ni和Cu,GBW07105的Pb。对于微量元素而言,较大误差主要来自于样品中元素含量太低,其含量在检出限附近,其中Ni、Cu和Pb异常值均来自于测试样本中含量最低的标样,此时,用WDXRF同样不能取得较好的结果。值得注意的是,几个稀土元素La、Ce、Nd和Yb除了GBW07105的Yb差异较大,其余吻合度均较好,这一结果也与2.2.1节中检出限结果相吻合,由于高能偏振EDXRF激发了稀土元素的K线,降低了干扰,更有利于谱峰净强度的获得,从而使元素的检出限降低,提高了测定准确度。

根据对样本的EDXRF和WDXRF分析结果,计算分析元素的平均相对误差(表3)。图3对两种方法的准确度进行了更加直观的对比,由EDXRF获得的数据,除 Na_2O 、MgO、P和Sm外平均相对误差均在15%以下,微量元素除了Cu、As、Sm和Yb外的相对平均误差均小于10%。对比EDXRF和WDXRF的数据,表明主量元素 Na_2O 、MgO、P和CaO由WDXRF获得的平均相对误差远远小于EDXRF,而 SiO_2 、 K_2O 、Mn、 Fe_2O_3 所得结果刚好相反, Al_2O_3 二者结果相近。在以往的研究中,有研究者发现K及原子序数在其之前的元素用WDXRF获得结果准确度更好,Ca及原子序数在其之后的元素由EDXRF获得的准确度更好^[4]。值得注意的是,样本中微量元素的平均相对误差Cu和Yb由EDXRF和WDXRF获得的结果接近,其他元素的EDXRF结果则全部优于WDXRF,尤其是毒性元素As和La、Ce等几个稀土元素。总体来说,采用粉末压片制样,WDXRF更适用于主量元素分析,而EDXRF对微量元素分析更有优势。在实际工作中,测量准确度也与样品有关,需根据具体情况选定分析方法。

2.3 分析方法的不确定度评估

为了对方法的准确度进行精确评估,本研究根据欧盟和国际上分析方法不确定度的评估方法^[29],对Epsilon 5型高能偏振X射线荧光光谱仪所建立的针对地质类样品的主微量元素分析方法进行了不确定度评估。分别选取土壤、水系沉积物和岩石标样作为测试样本,每个标样用建立的分析方法测定3次。测定平均值和认定值的绝对差为 Δm ,测量值和认定值之间的扩展不确定度为 U_Δ 。测试样本的 Δm 和 U_Δ 值列于表4。

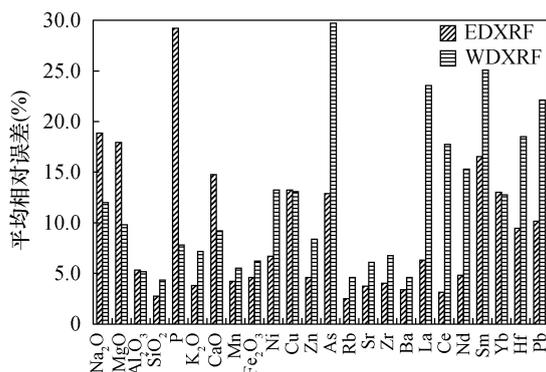


图3 EDXRF和WDXRF平均相对误差比较

Fig. 3 Average relative error by EDXRF and WDXRF

根据欧盟和国际上对分析方法不确定度的评价标准,当 $\Delta m < U_\Delta$ 时,表示测量值和认定值之间不存在显著性差异。由表4数据可见,在95%置信水平下,选定样本中 Al_2O_3 、 SiO_2 、CaO和 Fe_2O_3 的测量值与认定值之间存在显著性差异,元素V和Th的测量值与认定值之间存在显著性差异,其他元素的测量值和认定值之间没有显著性差异,尤其对于Ni、Cu、Zn、Pb和As等重金属和类金属元素及稀土元素,样品合格率表现优异。这一结果与以往研究者采用波长与能量色散复合式X射线荧光光谱仪所建立的主、次、痕量元素分析方法所得的结论类似,该作者指出复合式仪器中WDXRF对周期表中轻元素展示了更好的分析灵敏度和准确度,主要是由于分光晶体对样品中元素的特征X射线进行色散,从而具有更高的分辨率^[4]。

3 结论

本工作根据高能偏振XRF光谱仪的特性,建立了适用于土壤、沉积物、岩石等地质样品中主微量元素的定量分析方法。根据分析技术指标及与WDXRF方法进行对比研究认为:微量元素Ba和La、Ce等稀土元素,HE-P-EDXRF方法检出限具有明显优势,而对于轻元素WDXRF方法检出限更低;检验样本除 Na_2O 、MgO、P和Sm外其余所有元素平均相对误差均在15%以下,微量元素相对平均误差介于2.40%~16.3%;对于绝大多数微量元素,本方法准确度显著优于WDXRF;除V和Th外,其他微量和稀土元素与有证标准物质的认定值间不存在显著性差异。综合来看,高能偏振EDXRF更适用于分析岩石、土壤和沉积物等常规地质样品中的微量和稀土元素。

表4 有证标准物质测量值和认定值的绝对差(Δm)与测量值和认定值之间的扩展不确定度(U_{Δ})比较Table 4 Comparison of the absolute differences between mean measured values and certified values (Δm) and the expanded uncertainty of differences between results and certified values (U_{Δ})

标准物质编号	参数	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P	K ₂ O	CaO	Ti	Mn	Fe ₂ O ₃	V
GBW07301	Δm	0.22	0.52	2.62	0.31	25.3	0.13	0.32	563	61.3	0.53	12.8
	U_{Δ}	1.45	0.62	0.41	0.57	379	0.12	0.15	419	80.8	0.19	16.8
GBW07305	Δm	0.08	0.27	2.35	2.24	79.4	0.086	0.28	355	62.1	0.55	26.6
	U_{Δ}	0.42	0.31	0.38	0.64	218	0.14	0.21	321	89.0	0.20	12.7
GBW07307	Δm	0.45	0.15	0.78	2.29	168	0.029	0.0030	46.5	4.79	0.39	5.25
	U_{Δ}	3.77	1.99	1.07	1.03	524	0.17	0.10	331	71.4	0.20	12.1
GBW07105	Δm	0.21	2.42	1.54	0.84	131	0.10	0.61	1158	66.3	0.20	42.5
	U_{Δ}	1.45	1.76	1.19	0.58	445	0.12	0.18	926	129	0.45	22.2
GBW07108	Δm	4.98	0.015	3.52	2.20	156	0.020	0.88	88.4	29.7	0.47	15.5
	U_{Δ}	1.74	0.613	0.27	0.71	401	0.080	0.53	181	54.1	0.15	15.9
GBW07403	Δm	0.47	0.21	0.32	2.03	251	0.010	0.014	115	8.84	0.038	37.1
	U_{Δ}	3.33	1.19	1.39	1.00	302	0.11	0.10	179	48.0	0.10	9.73
GBW07405	Δm	0.17	0.26	0.58	0.71	27.0	0.016	0.15	108	56.3	1.26	84.8
	U_{Δ}	1.56	0.68	1.84	0.35	70.5	0.080	0.0029	475	143	0.39	22.5
GBW07406	Δm	0.90	0.26	0.58	1.84	86.8	0.11	0.050	137	207	0.57	44.9
	U_{Δ}	2.78	1.63	1.35	1.42	70.1	0.12	0.061	337	169	0.37	17.2
标准物质编号	参数	Cr	Ni	Cu	Zn	Ga	As	Rb	Sr	Y	Zr	Nb
GBW07301	Δm	0.25	7.02	2.81	8.39	0.14	1.84	5.45	16.3	0.48	13.3	1.39
	U_{Δ}	20.1	17.7	4.00	14.0	2.30	1.48	12.1	82.2	6.03	47.8	7.46
GBW07305	Δm	12.3	4.38	7.66	19.89	1.40	1.29	7.82	8.36	1.95	7.23	0.70
	U_{Δ}	12.2	6.39	14.8	30.5	2.56	16.0	12.2	24.2	6.01	23.3	6.62
GBW07307	Δm	0.019	4.25	0.50	8.92	0.35	2.60	1.40	0.09	1.09	7.60	0.69
	U_{Δ}	15.6	8.17	4.94	24.8	3.78	12.2	16.3	30.0	4.36	18.4	4.20
GBW07105	Δm	22.5	1.84	6.31	18.00	1.62	0.27	1.98	0.61	2.59	23.5	3.41
	U_{Δ}	22.9	16.0	6.94	23.0	5.98	0.41	8.91	128	8.06	40.0	16.3
GBW07108	Δm	26.7	101	8.76	2.93	6.13	0.27	0.44	22.70	0.64	5.78	0.30
	U_{Δ}	12.0	6.78	5.78	8.40	3.66	1.39	8.06	108	3.30	27.6	4.36
GBW07403	Δm	1.96	1.41	1.16	2.12	3.06	0.23	4.65	2.79	0.13	9.94	0.85
	U_{Δ}	9.69	4.04	2.49	6.19	2.03	1.98	8.05	32.3	4.00	28.2	3.03
GBW07405	Δm	11.4	18.3	6.21	16.7	2.25	22.2	0.66	1.74	1.38	5.44	0.21
	U_{Δ}	15.7	8.12	14.6	50.1	10.9	32.2	12.7	8.03	6.08	32.0	6.79
GBW07406	Δm	9.70	1.12	21.2	4.93	1.54	8.42	4.18	0.68	1.35	6.07	0.28
	U_{Δ}	12.6	8.30	30.1	12.1	6.23	28.4	16.8	8.03	4.17	28.5	7.35
标准物质编号	参数	Cd	Sn	Ba	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb
GBW07301	Δm	0.064	0.75	2.17	2.98	2.13	1.04	0.25	0.30	0.095	0.0030	0.12
	U_{Δ}	0.93	2.63	132	15.9	17.1	3.24	11.3	1.07	0.41	4.30	0.27
GBW07305	Δm	0.19	1.80	18.04	1.50	4.99	0.56	0.40	0.0077	0.041	1.07	0.024
	U_{Δ}	1.34	1.86	60.9	12.0	14.6	2.62	10.2	1.64	0.68	4.05	0.48
GBW07307	Δm	0.056	4.14	9.20	0.85	2.75	0.064	1.24	0.83	0.26	0.091	0.078
	U_{Δ}	1.32	4.11	90.1	10.4	12.8	3.03	12.8	1.28	0.54	3.06	0.33
GBW07105	Δm	0.23	1.72	2.63	1.87	2.59	2.02	4.96	0.89	0.30	0.34	0.31
	U_{Δ}	3.14	2.98	52.5	11.5	17.3	3.16	8.01	1.18	0.62	1.20	0.41
GBW07108	Δm	0.72	0.14	405	2.41	3.41	0.23	1.44	0.054	0.11	0.080	0.020
	U_{Δ}	0.24	1.58	52.1	10.1	6.19	0.81	3.80	0.72	0.25	1.57	0.21
GBW07403	Δm	0.37	2.15	18.9	3.78	3.98	0.091	3.94	0.29	0.015	0.72	0.0047
	U_{Δ}	0.69	2.14	130	6.83	8.63	0.88	4.73	0.57	0.28	1.24	0.29
GBW07405	Δm	0.063	0.32	3.08	3.97	7.28	1.54	2.85	0.49	0.88	0.64	0.12
	U_{Δ}	1.15	6.92	52.2	9.46	21.0	2.82	6.94	1.62	0.96	3.24	0.29
GBW07406	Δm	0.48	8.72	7.86	1.16	2.44	1.44	0.13	0.25	0.31	0.28	0.085
	U_{Δ}	1.71	14.6	28.3	4.31	13.5	1.92	8.31	1.60	0.43	1.23	0.22

(续表4)

标准物质编号	参数	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Hf	Pb	Th
GBW07301	Δm	0.36	0.064	0.093	0.032	0.13	0.012	1.92	0.60	3.26
	U_{Δ}	1.30	0.15	0.61	0.160	0.60	0.240	6.02	6.22	4.47
GBW07305	Δm	0.13	0.036	0.031	0.016	0.10	0.016	0.092	9.45	3.90
	U_{Δ}	1.54	0.30	1.00	0.140	0.62	0.120	3.82	18.5	2.73
GBW07307	Δm	0.28	0.095	0.15	0.053	0.10	0.027	0.54	0.12	4.99
	U_{Δ}	1.34	0.40	0.63	0.240	0.63	0.160	2.80	34.1	2.84
GBW07105	Δm	0.71	0.037	0.12	0.037	0.34	0.25	0.95	3.03	4.58
	U_{Δ}	0.70	0.097	0.43	0.082	0.80	0.12	1.60	1.38	2.31
GBW07108	Δm	0.10	0.0043	0.097	0.041	0.097	0.0023	0.19	2.66	7.74
	U_{Δ}	0.52	0.10	0.40	0.080	0.23	0.084	0.65	7.79	1.18
GBW07403	Δm	0.16	0.046	0.084	0.011	0.050	0.039	0.088	1.77	0.43
	U_{Δ}	0.82	0.12	0.61	0.110	0.41	0.046	1.60	6.19	1.59
GBW07405	Δm	0.97	0.18	0.30	0.058	0.37	0.018	0.54	17.1	33.2
	U_{Δ}	1.31	0.16	0.65	0.081	0.81	0.100	3.41	61.0	4.08
GBW07406	Δm	0.72	0.13	0.13	0.050	0.33	0.027	0.15	4.63	9.44
	U_{Δ}	0.98	0.12	0.61	0.130	0.82	0.100	1.64	26.8	5.58

本文建立的高能偏振 EDXRF 分析方法,在某种程度上突破了常规地质样品中微量和稀土元素分析对 ICP-MS 等需复杂化学前处理的分析方法的依赖,尤其是对于未知样品的定性和半定量分析,可根据实际情况调整二次靶数量、分析时间的长短等参数,简化前处理流程,缩短分析时间。今后通过加入与样品性质接近的高含量的校准样品(如人工合成标样或者通过其他分析方法准确定值的实际样品作为标样)来扩大方法的适用范围,开展不同类型样品的分析,将为生态风险评估及深入的生物地球化学研究提供有力支撑。

致谢: 中国地质调查局南京地质调查中心郑荣华教授级高级工程师在方法建立中给予了指导,帕纳科仪器公司李国会、王剑锋、黄健、张华在仪器使用中给予了帮助,在此一并表示感谢。

4 参考文献

- [1] 谢学锦,任天祥,奚小环,等. 中国区域化探全国扫面计划卅年[J]. 地球学报,2009,30(6):700-716.
Xie X J, Ren T X, Xi X H, et al. The implementation of the Regional Geochemistry - National Reconnaissance Program (RGNR) in China in the past thirty years[J]. Acta Geoscientica Sinica, 2009, 30(6):700-716.
- [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(7):1090-1097.
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(7):1090-1097.

- [3] 孙萱,宋金明,温廷宇,等. X 射线荧光光谱法测定海洋沉积物中的 41 种元素及氧化物[J]. 海洋科学, 2018(4):79-88.
Sun X, Song J M, Wen T Y, et al. Determination of 41 elements and oxides in marine sediments by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Marine Sciences, 2018 (4):79-88.
- [4] 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.
- [5] Luo L Q, Chu B B, Liu Y, et al. Distribution, origin, and transformation of metal and metalloid pollution in vegetable fields, irrigation water, and aerosols near a Pb-Zn mine [J]. Environmental Science & Pollution Research, 2014, 21(13):8242-8260.
- [6] 谭丽娟,唐玉霜,黄利宁,等. 氢化物发生-原子荧光光谱法测定 1:5 万区域地质调查样品中的 As、Sb、Bi、Hg 等 4 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4):19-23.
Tan L J, Tang Y S, Huang L N, et al. Determination of regional geochemical survey (1:50000) samples of As, Sb, Bi, Hg by hydride generation-atomic fluorescence

- spectrometer[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 19-23.
- [7] 唐沫岚, 鲍征宇, 范博伦, 等. 顺序提取分离-氢化物发生-原子荧光光谱法测定富硒土壤中5种形态硒的含量[J]. 理化检验(化学分册), 2018, 54(4): 408-412.
- Tang M L, Bao Z Y, Fan B L, et al. HG-AFS speciation analysis for 5 species of selenium in Se-rich soil with separation by sequential extraction[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2018, 54(4): 408-412.
- [8] 赵学沛. 微波消解-石墨炉原子吸收光谱法测定痕量银的研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2019, 38(2): 254-258.
- Zhao X P. Determination of trace amounts of silver by microwave digestion graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2019, 38(2): 254-258.
- [9] 郭晓瑞, 孙启亮, 张宏丽, 等. 高分辨连续光源原子吸收光谱法测定铀钼铅多金属矿中痕量银[J]. 冶金分析, 2019, 39(9): 1-7.
- Guo X R, Sun Q L, Zhang H L, et al. Determination of trace silver in uranium-niobium-lead polymetallic ore by high resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(9): 1-7.
- [10] 秦晓丽, 田贵, 李朝长. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定地质样品中的钍和氧化钾[J]. 岩矿测试, 2019, 38(6): 741-746.
- Qin X L, Tian G, Li Z C, et al. Determination of thorium and potassium oxide in geological samples by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(6): 741-746.
- [11] 马生凤, 赵文博, 朱云, 等. 碘化氢除锡后封闭酸溶-电感耦合等离子体质谱测定锡矿石中的共生和伴生元素[J]. 岩矿测试, 2018, 37(6): 650-656.
- Ma S F, Zhao W B, Zhu Y, et al. Determination of symbiotic and associated elements in tin ore by ICP-MS combined with pressurized acid digestion and detinning process[J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 650-656.
- [12] 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.
- [13] 孔智灵, 张新磊, 王蒙, 等. 基于小波变换的铁矿石品位X荧光在线检测方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(10): 415-416.
- Kong Z L, Zhang X L, Wang M, et al. Online analysis of iron ore grade using X-ray fluorescence spectrometry based on wavelet transform [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(10): 415-416.
- [14] 王佩佩, 李霄, 宋伟娇. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定地质样品中稀土元素[J]. 分析测试学报, 2016, 35(2): 235-240.
- Wang P P, Li X, Song W J. Determination of rare earth elements in geological samples by ICP-MS using microwave digestion [J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(2): 235-240.
- [15] 荆森, 王其枫, 王艳萍, 等. 电感耦合等离子体质谱法测定土壤中常规元素及稀土元素[J]. 环境化学, 2016, 35(11): 2445-2446.
- Jing M, Wang Q F, Wang Y P, et al. Determination of conventional and rare earth elements in soil by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Environmental Chemistry, 2016, 35(11): 2445-2446.
- [16] 沈亚婷. EDXRF测定土壤元素含量及其在有机碳垂直分布特征研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(11): 3117-3122.
- Shen Y T. Determination of major, minor and trace elements in soils by polarized energy X-ray fluorescence spectrometry and the application to vertical distribution characteristics of soil organic carbon [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(11): 3117-3122.
- [17] 吉昂, 卓尚军, 李国会. 能量色散X射线荧光光谱[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- Ji A, Zhuo S J, Li G H. Energy dispersive X-ray fluorescence spectroscopy [M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [18] 盛成, 卓尚军, 吉昂, 等. 高能偏振能量色散X射线荧光光谱法分析古陶瓷[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(6): 629-633.
- Sheng C, Zhuo S J, Ji A, et al. Application of high energy polarized energy dispersion-XRFS to analysis of ancient ceramics [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2012, 48(6): 629-633.
- [19] 吉昂, 郑南, 王河锦, 等. 高能偏振能量色散-X射线荧光光谱法测定PM₁₀大气颗粒物的组成[J]. 岩矿测试, 2011, 30(5): 528-535.
- Ji A, Zheng N, Wang H J, et al. Determination of composition in PM₁₀ aerosols by high-energy polarized

- energy – dispersive X – ray fluorescence spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30 (5) : 528 – 535.
- [20] Özen S A, Özkalaycı F, Çevik U, et al. Investigation of heavy metal distributions along 15m soil profiles using EDXRF, XRD, SEM – EDX, and ICP – MS techniques [J]. *X – Ray Spectrometry*, 2018, 47(3) : 1 – 11.
- [21] Manousakas M, Diapouli E, Papaefthymiou H, et al. XRF characterization and source apportionment of PM₁₀ samples collected in a coastal city [J]. *X – Ray Spectrometry*, 2017, 46(3) : 190 – 200.
- [22] Takeda A, Yamasaki S, Tsukada H, et al. Determination of total contents of bromine, iodine and several trace elements in soil by polarizing energy – dispersive X – ray fluorescence spectrometry [J]. *Soil Science and Plant Nutrition*, 2011, 57(1) : 19 – 28.
- [23] Matsunami H, Matsuda K, Yamasaki S, et al. Rapid simultaneous multi – element determination of soils and environmental samples with polarizing energy dispersive X – ray fluorescence (EDXRF) spectrometry using pressed powder pellets [J]. *Soil Science & Plant Nutrition*, 2010, 56(4) : 530 – 540.
- [24] Koz B. Energy – dispersive X – ray fluorescence analysis of moss and soil from abandoned mining of Pb – Zn ores [J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2014, 186(9) : 5315 – 5326.
- [25] Çevik U, Koz B, Makarovska Y. Heavy metal analysis around Iskenderun Bay in Turkey [J]. *X – Ray Spectrometry*, 2010, 39(3) : 202 – 207.
- [26] Amaya M A, Grimida S E, Elkekli A R, et al. Geospatial mapping of Pb, Cr, Cu, Zn, Cd, and Sb in Urban soil, Cd. Juarez, Chihuahua, Mexico [C] // *Proceedings of Fall Meeting of American Geophysical Union*. 2015 : GC51G – 1170.
- [27] 储彬彬, 罗立强. 铅锌矿区土壤重金属的 EDXRF 分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(3) : 825 – 828.
Chu B B, Luo L Q. EDXRF analysis of soil heavy metals on lead – zinc orefield [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(3) : 825 – 828.
- [28] Luo L Q, Chu B B, Li Y C, et al. Determination of Pb, As, Cd and trace elements in polluted soils near a lead – zinc mine using polarized X – ray fluorescence spectrometry and the characteristics of the elemental distribution in the area [J]. *X – Ray Spectrometry*, 2012, 41(3) : 133 – 143.
- [29] Gazulla M F, Rodrigo M, Vicente S, et al. Methodology for the determination of minor and trace elements in petroleum cokes by wavelength – dispersive X – ray fluorescence (WD – XRF) [J]. *X – Ray Spectrometry*, 2010, 39(5) : 321 – 327.

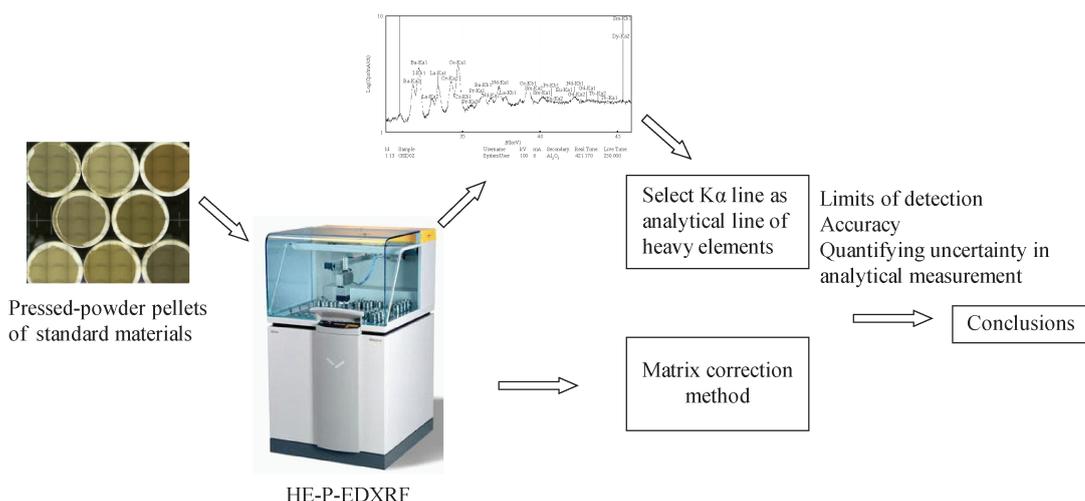
Studies on Characteristics of High – energy Polarized Energy – dispersive X – ray Fluorescence Spectrometer and Determination of Major and Trace Elements in Geological Samples

YUAN Jing, LIU Jian – kun, ZHENG Rong – hua, SHEN Jia – lin*

(Nanjing Center of Geological Survey, China Geological Survey, East China Center for Geoscience Innovation, Nanjing 210016, China)

HIGHLIGHTS

- (1) XRF with pressed – powder pellets is simple and fast, which avoids the dependence of quantitative analysis of rare earth and trace elements in geological samples on the need for complex chemical pretreatment.
- (2) The K α line is selected as the analysis line for trace and rare earth elements with a larger atomic number, resulting in less interference from the spectral line overlaps, which is beneficial to obtaining the net peak intensity.
- (3) No significant difference exists between the trace elements results (except V and Th) and the recommended value of certified reference materials according to the EU's uncertainty assessment method.



ABSTRACT

BACKGROUND: The quantification of trace elements in geological samples depends largely on the analytical methods that require complex chemical pretreatment. High-energy polarized energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry (HE-P-EDXRF) has a considerable advantage for the determination of trace elements with large atomic numbers, due to its high-energy properties, which can effectively excite the $K\alpha$ line of heavy elements.

OBJECTIVES: To establish a HE-P-EDXRF method for quantitative analysis of major and trace elements in geological samples.

METHODS: HE-P-EDXRF was used to establish an analysis method for major and trace elements in soil, rock and water system sediments. The selection of analysis lines, line overlap interference correction and matrix correction modes were discussed. Uncertainty was used to evaluate the method.

RESULTS: The $K\alpha$ line was selected as the analysis line for trace elements with a larger atomic number due to less interference from the spectral line overlap, which is beneficial to obtaining the net peak intensity. Rare earth elements such as La, Ce and Nd can be accurately measured. Detection limits of the trace element Ba and rare earth elements such as La, Ce determined by EDXRF were greater than those determined by WDXRF, but lesser for light elements. For all the major and trace elements, the average of relative error of test training data was less than 15% except for Na_2O , MgO, P and Sm. The average relative error of trace elements was between 2.40% and 16.3%. The accuracy of trace elements (except Cu and Yb) was significantly better than that of WDXRF. According to the evaluation method of the Europe Union, no significant difference existed between the trace elements results (except V and Th) and the recommended value of certified reference materials.

CONCLUSIONS: HE-P-EDXRF is a simple, fast and environmentally-friendly method that can simultaneously analyze multiple elements in geological samples. This method is suitable for quantification of the trace and rare earth elements in rock, soil and sediment, which overcomes the dependence of quantitative analysis of rare earth and trace elements in geological samples on the need for methods requiring complex chemical pretreatment.

KEY WORDS: high-energy polarized energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry; geological samples; pressed-powder pellets; major and trace elements