

文章编号: 0254-5357(2014)04-0517-06

超细粉末压片法 - X 射线荧光光谱测定水系沉积物和土壤中的主量元素

张莉娟, 刘义博, 李小莉, 徐铁民

(中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170)

摘要: X 射线荧光光谱分析中, 粉末压片法是一种理想的绿色环保制样技术, 操作简单、制样效率高, 但由于受到粒度效应和矿物效应的影响, 其测定误差在 5% 左右, 因而限制了这种技术在常量元素检测方面的应用, 目前主要应用于痕量元素的测定以及对分析精度要求不高的分析领域。本文运用行星式粉碎制样机, 将水系沉积物和土壤标准物质在几分钟内粉碎至平均粒径 4~5 μm 左右, 建立了超细粉末压片制样 X 射线荧光光谱测定 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 等主量元素的方法。该方法绝大多数主量元素的测量精密度 (RSD) 小于 2%; 检出限为 0.003% ~ 0.021%, 优于熔融法的检出限 (0.006% ~ 0.081%), 特别是原子序数小的钠元素, 检出限改善 4 倍。本文针对水系沉积物和土壤研制的超细粉末压片法, 由于样品粉碎至几微米, 最大限度地减小了粒度效应的影响; X 射线衍射分析表明制备样品的矿物成分以石英为主, 矿物组成简单, 矿物效应可以忽略不计。同时对测量数据加入烧失量进行归一化处理, 各元素归一化的测量结果与标准值基本一致, 方法准确度比常规压片法获得显著提高。

关键词: 水系沉积物; 土壤; 超细粉末压片; X 射线荧光光谱法

中图分类号: S151.93; O657.34 **文献标识码:** B

X 射线荧光光谱法 (XRF) 是一种十分成熟的成分分析技术, 广泛应用于国民经济各个行业^[1]。在地质样品分析领域, XRF 光谱分析主要采用熔融法和粉末压片法制样^[2-3]。熔融法是应用比较多的制样方法, 它能够有效地消除矿物效应和粒度效应的影响, 是测定土壤、岩石、海洋沉积物等样品中常量元素最重要的技术手段之一^[4-13]。而粉末压片法因其操作简单、制样效率高, 更适应地质样品量大的特点^[14-15]。但由于粉末压片法受到矿物效应和粒度效应的影响^[16-17], 其测定误差在 5% 左右^[18], 限制了该制样方法在常量元素检测方面的应用。目前, 粉末压片法主要应用于痕量元素的测定以及对分析精度要求不高的分析领域。

近年来, 绿色环保理念已经广泛渗透到分析化学领域, 作为不使用化学试剂的粉末压片法是最理想的绿色环保制样技术^[19]。正是由于普通粉末压片法受到上述原因的限制, 超细地质样品分析已成为科学家关注的热点^[20-21]。超细地质样品分析首先离不开超细标准物质, 在这方面, 美国和中国先后研制了海洋沉积物、碳酸盐等超细标准物质^[22-24],

并在小取样量技术方面获得进展。例如, 王毅民等^[25]采用扁平式气流磨研制了中国大陆架海洋沉积物标准物质, 为超细样品分析方法研究提供了样品支持。目前, 超细粉碎技术主要采用气流粉碎技术和行星式粉碎机研磨技术, 前者粉碎时需要样品量大、气流粉碎机清洗困难和粉碎过程中矿物“分馏”效应的影响, 在测试行业中的应用受到限制; 而普通行星式粉碎机很难直接将样品粉碎至几个微米, 因此这方面的工作进展缓慢。本文通过行星式粉碎制样机, 将水系沉积物和土壤在几分钟内粉碎至平均粒径几微米, 通过超细标准物质, 建立了粉末压片 X 射线荧光光谱法的工作曲线, 测定常量元素的含量, 再用归一法处理所测定的数据, 其标准物质的测定结果满足 DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求。

1 实验部分

1.1 仪器和测量条件

PW4400 型波长色散 X 荧光光谱仪, 4.0 kW 端窗铍靶 X 射线管 (荷兰帕纳科公司)。

收稿日期: 2013-05-26; 修回日期: 2014-01-04; 接受日期: 2014-04-02

基金项目: 中国地质大调查项目 (科[2013]02-033-007)

作者简介: 张莉娟, 工程师, 从事岩矿测试工作。E-mail: zhanglij19@163.com。

pulverisette 7 行星式粉碎制样机(福里茨实验仪器有限公司)。仪器分析条件见表1。

表1 分析元素的测量条件

Table 1 Measurement condition for elements by XRF

元素	分析线	分析晶体	探测器	2θ (°)	背景 (°)	测量时间 (s)	PHA	
							LL	DL
SiO ₂	Kα	RX4	F-PC	144.60	140.00	20	10	35
Al ₂ O ₃	Kα	PET	F-PC	144.78	140.00	20	10	35
Fe ₂ O ₃	Kα	LiF200	SC	57.52	55.00	40	20	35
MgO	Kα	TAP	F-PC	45.17	48.00	40	20	35
CaO	Kα	LiF200	F-PC	113.18	110.00	40	20	35
Na ₂ O	Kα	TAP	F-PC	55.17	58.00	40	20	35
K ₂ O	Kα	LiF200	F-PC	136.70	144.00	40	10	35
P ₂ O ₅	Kα	Ge111	F-PC	140.96	143.02	40	20	35
TiO ₂	Kα	LiF200	F-PC	86.20	88.50	40	20	35
MnO	Kα	LiF200	F-PC	63.01	64.50	40	20	35
Rh	Kc	LiF200	SC	18.45	-	10	-	35

注: X射线管激发电压 50 kV, 电流 50 mA, 粗准直器, 真空光路, SC 为闪烁计数器, F-PC 为流气正比计数器。

1.2 样品制备

样品采用行星式粉碎制样机粉碎, 研磨机利用行星公转、自转原理, 研磨球在研磨碗内进行高速的运动, 通过高能的摩擦力和冲击力实现样品的粉碎, 可快速粉碎样品。研磨时采用碳化钨材质碎样罐, 转速为 850 r/min, 碎样时间 3 min。将粉碎后的样品放置在烘箱内于 105℃ 烘干 2 h, 取出, 置于干燥器内冷却至室温, 称取 2 g 样品放入模具中, 用聚乙烯粉末镶边垫底, 加压制成外径为 40 mm、内径为 31 mm 的样片, 于样片背面写上编号, 放入干燥器中待测。

1.3 标准物质的选择

选用的国家一级标准物质有 45 个: 水系沉积物 GBW 07302a ~ GBW 07308a、GBW 07358 ~ GBW 07366, 水系沉积物 GBW 07317、GBW 07318, 土壤 GBW 07401 ~ GBW 07408、GBW 07424 ~ GBW 07430、GBW 07446 ~ GBW 07457 制备标准工作曲线, 其中的主量元素含量范围见表 2。

表2 标准物质含量范围

Table 2 The content range of major elements in standard materials

主量元素	含量 (%)	主量元素	含量 (%)
SiO ₂	32.69 ~ 80.58	Al ₂ O ₃	10.31 ~ 29.26
Fe ₂ O ₃	1.53 ~ 18.76	MgO	0.15 ~ 4.66
CaO	0.10 ~ 13.12	Na ₂ O	0.080 ~ 8.99
K ₂ O	0.20 ~ 5.34	P ₂ O ₅	0.012 ~ 0.12
TiO ₂	0.11 ~ 2.02	MnO	0.022 ~ 0.18

1.4 谱线重叠干扰和基体校正

为了消除谱线重叠干扰和由于基体效应引起的元素间的吸收和增强效应, 选用了帕纳科仪器谱线重叠干扰和基体校正程序, 此程序采用了经验系数法和康普顿散射线作内标进行基体效应的校正, 所用的数学公式为:

$$w_i = (aI_i^2 + bI_i + c)(1 + \sum \alpha_{ij}w_j) - \sum \beta_{ik}w_k \quad (1)$$

式中: w_i 为校准样品中分析元素 i 的含量(在未知样品分析中为基体校正后分析元素 i 的含量); I_i 为标准样品(或未知样品)中分析元素 i 的 X 射线强度(或强度比); α_{ij} 为共存元素 j 对分析元素 i 的影响系数; w_j 为共存元素 j 的含量; β_{ik} 为干扰元素 k 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数; w_k 为干扰元素 k 的含量; a 、 b 、 c 为系数, 通过公式(1)回归求得各个系数。

1.5 标准工作曲线的建立

标准工作曲线按照表 1 仪器测量条件和 1.4 节干扰扣除方法建立。

2 结果与讨论

2.1 超细粒度样品的制备

称取粒度小于 74 μm 的样品约 10 g, 放入装有 20 个 10 mm、40 个 5 mm 和 80 个 2 mm 碳化钨球的碳化钨罐中, 按照 1.2 节碎样条件进行粉碎, 以标准物质 GBW 07304a 和 GBW 07404 碎样结果为例, 测量的比表面积、粒径等特征值见表 3, 其平均粒径分别只有 4.40 μm 和 4.58 μm。

表3 标准物质粒度分析结果

Table 3 Analytical results of particle size for standard reference materials

GBW 07304a		GBW 07404	
测量项目	测量值	测量项目	测量值
平均体积直径	5.18 μm	平均体积直径	5.42 μm
平均数量直径	0.78 μm	平均数量直径	0.79 μm
平均面积直径	2.00 μm	平均面积直径	2.08 μm
比表面积	3.00 m ² /g	比表面积	2.88 m ² /g
相对标准偏差	4.06%	相对标准偏差	4.19%
平均粒径	4.40 μm	平均粒径	4.58 μm
相对标准偏差	4.49%	相对标准偏差	4.65%
偏度	0.61	偏度	0.60
峰值	1.28	峰值	1.28

通过表 3 的粒度分析结果可以看出, 由于使用了行星式粉碎制样机, 能够在 3 ~ 5 min 内将水系沉积物及土壤样品粉碎至平均粒径 4 ~ 5 μm 左右, 使

得超细粉碎技术更具实用价值。同时因采用碳化钨碎样罐,克服了其他超细粉碎技术(如气流粉碎技术)易污染、需要样品量大、极限粒径比较高的缺点^[26],满足了地质测试工作的需要。

2.2 X 射线衍射分析矿物组成

XRF 分析中,采用的常规粉末压片法容易受到粒度效应和矿物效应的影响。为了了解测定的水系沉积物和土壤的矿物组成,分别对标准物质 GBW 07428 和 GBW 07358 进行 X 射线衍射分析,测量结果见图 1 和图 2。图中 d 值为 3.3382 主要是 α - SiO_2 峰,此物质占绝大多数,其余还有少量钠长石和黏土矿物,说明在水系沉积物和土壤的矿物成分主要以石英为主,其他矿物只占极少部分。

通过以上分析,水系沉积物和土壤的矿物成分相对较为简单,当标准工作曲线也为同一类物质时,其矿物效应相对较小,可以忽略不计,这也为超细制样压片法测定水系沉积物和土壤中的常量元素奠定了基础。

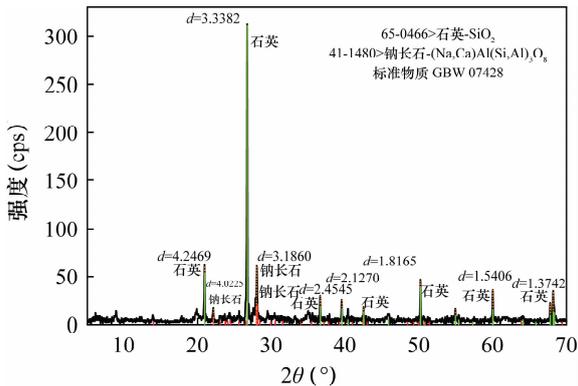


图 1 GBW 07428 的 X 射线衍射图谱

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of GBW 07428

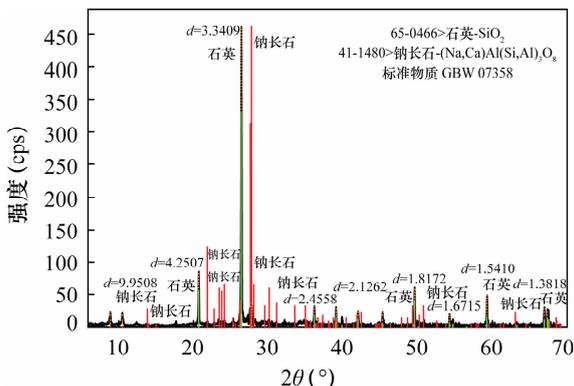


图 2 GBW 07358 的 X 射线衍射图谱

Fig. 2 X-ray diffraction pattern of GBW 07358

2.3 方法准确度

采用水系沉积物和土壤的标准物质各 5 件进行方法验证。为了保证验证的合理性,验证所用的标准物质不参与工作曲线的制作。表 4 为标准物质粉末压片法直接测定的结果,比较测定值与标准值,表明超细粉末压片法的测定准确度比常规粉末压片法得到了很大提高;但是,个别元素(主要是 SiO_2)不符合 DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》(以下简称《规范》)的要求。为此,结合烧失量的数据,对上述测定结果进行归一化,将归一化的结果与标准值比较,绝大多数元素测定结果的准确度得到了改善(见表 4)。特别是 SiO_2 ,其测量结果与标准值的相对误差在归一化前为 0.17% ~ 1.51%,归一化后降低至 0.013% ~ 0.75%,准确度显著提高,并且所有归一化的测定结果都能够满足《规范》的要求。

通常,X 射线荧光光谱法在测定烧失量时误差较大,因此,采用常规压片法直接测定的结果就相对较差,而通过加入烧失量进行归一化后,各元素的测定结果与标准值非常吻合。

2.4 方法精密度

对土壤国家一级标准物质 GBW 07428 和 GBW 07450 各 10 件样品按照本法进行超细粉碎压片制样测定,计算获得精密度(RSD)数据,结果见表 5。除个别低元素的 RSD 值偏高外,绝大多数元素的 RSD 值小于 2%。说明该方法的精密度高,也体现了粉末压片法本身的技术优势。

2.5 方法检出限

使用表 4 测定标准物质的数据,根据各组分的背景测量时间,按照以下公式(2)计算出各组分的检出限(LOD)见表 6。

$$\text{LOD} = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \quad (2)$$

式中: m —测量灵敏度, cps/(1%); I_b —背景 X 射线荧光强度(cps); t_b —背景测量时间(s)。

从表 6 数据可以看出,本方法测定主要元素的检出限为 0.003% ~ 0.021%,好于熔融法的检出限(0.006% ~ 0.081%),特别是对于原子序数小的元素(如 Na),本法的检出限为 0.005%,而熔融法的检出限为 0.038%,检出限平均改善了 4 倍,这也符合当样品粒度降低时轻元素荧光强度增加的原理。

表4 标准物质分析结果(归一化前后的测量值)

Table 4 The analytical results of major elements in national standard materials (unnormalized values and normalized values)

元素	含量(%)	GBW	GBW	GBW	GBW	GBW	GBW	GBW	GBW	GBW	
		07303a	07308a	07358	07360	07366	07403	07447	07451	07453	07454
SiO ₂	测定值	72.21	72.82	69.03	62.11	64.61	74.10	60.30	67.60	68.32	61.85
	归一化的测定值	72.32	73.17	69.57	62.16	64.33	74.83	60.47	68.28	68.69	61.39
	标准值	72.45	73.58	69.40	61.96	64.35	74.72	60.40	68.23	69.11	60.93
Al ₂ O ₃	测定值	12.59	13.14	10.95	12.97	13.92	12.09	10.45	13.76	13.91	11.53
	归一化的测定值	12.61	13.20	10.03	12.98	13.86	12.20	10.48	13.90	13.99	11.44
	标准值	12.45	13.25	11.06	12.94	13.61	12.24	10.56	13.89	13.58	11.76
Fe ₂ O ₃	测定值	4.68	3.66	6.89	3.70	6.86	1.97	3.60	3.96	4.89	4.33
	归一化的测定值	4.69	3.67	6.95	3.70	6.83	1.99	3.61	4.00	4.91	4.30
	标准值	4.72	3.70	7.00	3.80	7.05	2.00	3.63	4.06	4.97	4.30
MgO	测定值	0.71	0.45	1.66	1.33	1.27	0.56	2.64	1.46	1.18	1.96
	归一化的测定值	0.72	0.45	1.67	1.33	1.26	0.57	2.65	1.48	1.18	1.94
	标准值	0.72	0.47	1.70	1.29	1.25	0.58	2.58	1.47	1.16	1.99
CaO	测定值	0.44	0.17	2.89	2.04	1.62	1.26	6.78	1.06	0.34	7.22
	归一化的测定值	0.44	0.17	2.91	2.04	1.61	1.27	6.80	1.07	0.34	7.17
	标准值	0.44	0.17	2.96	2.08	1.64	1.27	6.80	1.09	0.34	7.18
MnO	测定值	0.099	0.083	0.18	0.19	0.13	0.040	0.067	0.097	0.090	0.081
	归一化的测定值	0.099	0.083	0.18	0.19	0.12	0.040	0.068	0.098	0.090	0.081
	标准值	0.10	0.084	0.18	0.19	0.13	0.039	0.068	0.098	0.093	0.081
TiO ₂	测定值	0.70	0.48	0.53	0.47	0.75	0.37	0.55	0.63	0.75	0.63
	归一化的测定值	0.68	0.48	0.53	0.46	0.75	0.37	0.55	0.63	0.75	0.63
	标准值	0.72	0.48	0.53	0.48	0.75	0.37	0.53	0.63	0.75	0.65
P ₂ O ₅	测定值	0.10	0.050	0.13	0.25	0.14	0.071	0.14	0.099	0.096	0.19
	归一化的测定值	0.10	0.050	0.13	0.25	0.13	0.071	0.14	0.10	0.099	0.19
	标准值	0.099	0.050	0.13	0.25	0.13	0.073	0.14	0.10	0.094	0.20
K ₂ O	测定值	2.87	4.27	2.30	3.12	2.78	2.97	2.08	2.95	2.49	2.26
	归一化的测定值	2.87	4.29	2.31	3.12	2.77	3.00	2.08	2.98	2.50	2.24
	标准值	2.87	4.32	2.35	3.17	2.76	3.04	2.11	2.97	2.48	2.28
Na ₂ O	测定值	0.39	0.37	1.41	2.00	0.42	2.66	3.03	2.82	0.85	1.73
	归一化的测定值	0.39	0.37	1.42	2.04	0.41	2.69	3.03	2.85	0.85	1.72
	标准值	0.39	0.38	1.40	2.09	0.41	2.71	3.05	2.84	0.83	1.75

表5 方法精密度

Table 5 Precision tests of the method

元素	GBW 07428		元素	GBW 07450	
	测定平均值 (%)	RSD (%)		测定平均值 (%)	RSD (%)
SiO ₂	64.34	0.1	SiO ₂	60.52	0.2
Al ₂ O ₃	14.66	0.1	Al ₂ O ₃	11.75	0.5
Fe ₂ O ₃	5.26	0.4	Fe ₂ O ₃	4.07	0.8
MgO	1.99	0.3	MgO	2.06	1.5
CaO	2.46	0.3	CaO	7.41	0.4
MnO	0.07	0.8	MnO	0.070	0.8
TiO ₂	0.4	0.8	TiO ₂	0.37	0.7
P ₂ O ₅	0.070	1.8	P ₂ O ₅	0.060	3.8
K ₂ O	2.45	0.2	K ₂ O	2.41	0.4
Na ₂ O	1.52	0	Na ₂ O	2.01	0.6

表6 方法检出限

Table 6 Detection limits of the method

元素	检出限(%)		元素	检出限(%)	
	本法(压片法)	熔融法		本法(压片法)	熔融法
SiO ₂	0.021	0.081	MnO	0.003	0.009
Al ₂ O ₃	0.015	0.052	TiO ₂	0.005	0.026
Fe ₂ O ₃	0.005	0.028	P ₂ O ₅	0.003	0.006
MgO	0.004	0.026	K ₂ O	0.004	0.027
CaO	0.004	0.012	Na ₂ O	0.005	0.038

3 结语

使用行星式粉碎制样机,可以在几分钟内将水系沉积物和土壤标准物质制备平均粒径为几微米,建立了超细粉末压片 X 射线荧光光谱法的工作曲线,通过大量标准物质的验证,对测量数据加入烧失

量进行归一化处理,常量元素的测定准确度比常规压片法获得了很大的提高。本研究制备的超细粉末样品,减小了粒度效应对测定的影响,且制备的样品矿物成分主要是以石英为主,其矿物效应可以忽略不计,体现了该方法的实用性,同时粉末压片法本身具有精密度好的技术优势,可以认为,超细粉末压片法在水系沉积物和土壤中常量元素的测定方面有可能替代熔融法。

从标准物质测定数据来看, SiO_2 和 Al_2O_3 还存在一定的系统误差,在今后工作中有待进一步改善。而随着超细粉碎技术的发展,超细粉末压片这种制样方法将在X射线荧光光谱分析领域具有更广阔的发展空间。

4 参考文献

- [1] 卓尚军. X射线荧光光谱分析[J]. 分析试验室, 2009, 28(7): 112-122.
- [2] Bertin E P. Principles and Practice of X-ray Spectrometric Analysis (Second Edition) [M]. New York: Plenum Press, 1975: 397-429.
- [3] 特希昂 R, 克莱特 F, 著. 高新华, 译. X射线荧光定量分析原理[M]. 北京: 冶金部钢铁研究总院, 1982: 280-302.
- [4] 张勤, 李国会, 樊守忠. X射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物等样品中碳、氮、氟、氯、硫、溴等42种主次和痕量元素[J]. 分析试验室, 2008, 27(11): 51-57.
- [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.
- [6] 刘磊夫, 张孟星, 曲淑凡. 岩石、土壤中23种主次痕量元素的XRF测定[J]. 现代科学仪器, 2008(2): 75-77.
- [7] 孙芹. 熔融法X射线荧光光谱测定岩石主成分含量[J]. 化学分析计量, 2012, 2(3): 49-51.
- [8] 殷勇. X射线荧光分析在区域地球化学勘查样品分析中的应用[J]. 中国测试技术, 2008, 34(6): 89-91.
- [9] 张勤, 樊守忠, 潘宴山, 李国会, 李小莉. Minipal 4便携式能量色散X射线荧光光谱仪在勘查地球化学中的应用[J]. 岩矿测试, 2007, 26(5): 377-380.
- [10] Longerich H P. Analysis of pressed pellets of geological samples using wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *X-Ray Spectrometry*, 1995, 24: 123-126.
- [11] 徐婷婷, 张波, 张红. X射线荧光光谱法同曲线测定海洋沉积物和陆地地化样品中的29个主次痕量元素[J]. 海洋地质动态, 2007, 23(2): 31-33.
- [12] 徐婷婷, 夏宁, 张波. 熔片制样-X射线荧光光谱法测定海洋沉积物样品中主次量组分[J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 74-76.
- [13] Xia N, Zhang Q, Yao D, Li G H. Geochemical analysis of marine sediments using fused glass disc by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Chinese Journal of Oceanology and Limnology*, 2008, 26(4): 475-479.
- [14] 李小莉, 张勤. 粉末压片-X射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中15种稀土元素[J]. 冶金分析, 2013, 33(7): 35-40.
- [15] 郑荣华, 刘建坤. 粉末压片-X射线荧光光谱法测定矿石中钨、锡[J]. 理化检验(化学分册), 2013, 49(1): 66-68.
- [16] 赵合琴, 郑先君, 魏丽芳, 魏明宝. X射线荧光光谱分析中样品制备方法评述[J]. 河南化工, 2006, 23(10): 8-11.
- [17] 王祎亚, 詹秀春, 樊兴涛, 温宏利, 李迎春, 许祖银, 殷绍泉. 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.
- [18] 刘尚华, 陶光仪, 吉昂. X射线荧光光谱分析中的粉末压片制样法[J]. 光谱实验室, 1998, 15(6): 9-15.
- [19] 王毅民, 王晓红, 高玉淑. 地球科学中的现代分析技术地球科学进展[J]. 地球科学进展, 2003, 18(3): 476-482.
- [20] 吴淑琪, 王晓红, 屈文俊. 南非“Geoanalysis 2009”——第七届国际地质与环境材料分析大会[J]. 岩矿测试, 2009, 28(6): 600-601.
- [21] 王晓红, 何红蓼, 王毅民, 孙德忠, 樊兴涛, 高玉淑, 温宏利, 夏月莲. 超细样品的地质分析应用[J]. 分析测试学报, 2010, 29(6): 578-583.
- [22] 王晓红, 高玉淑, 王毅民. 超细地质标准物质及其应用[J]. 自然科学进展, 2006, 16(3): 309-315.
- [23] National Institute of Standards & Technology. Certificate of Analysis Standard Reference Materials 2703-Sediment for Solid Sampling (Small Sample) Analytical Techniques[S]. 2005: 1-9.
- [24] Wang X H, Wang Y M, Gao Y S, Huang Y Y, Wang Z Y, Shi X F. Preparation of five China sea and continental shelf sediment reference materials (MCS-1~5) with ultra-fine particle size distributions [J]. *Geostandards and Geoanalytical Research*, 2009, 33(3): 357-368.
- [25] 王毅民, 高玉淑, 王晓红, 黄永祥, 王振宇, 石学法. 中国海大陆架沉积物超细标准物质系列研制[J]. 分析化学, 2009, 37(11): 1700-1705.
- [26] 侯运丰, 刘雨. 气流粉碎技术的发展[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007, 63(5): 39-42.

Determination of Major Elements in Stream Sediments and Soils by X-ray Fluorescence Spectrometry Using Pressed-superfine Powder Pellets

ZHANG Li-juan, LIU Yi-bo, LI Xiao-li, XU Tie-min

(Tianjin Center of Geological Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

Abstract: The powder pellet compression method for X-ray Fluorescence analysis is an ideal environmentally friendly sample preparation technique with the added advantages of being simple and having high efficiency. However, due to the impact of particle effects and mineral effects, its measurement error is within about 5%, which hinders the application of this technology in the detection of major elements. Powder pellet technology is mainly used in the determination of trace elements as well as the analysis field with less precision. In this study, the stream sediment and soil reference material were crushed to an average particle size about 4–5 μm within a few minutes by ultra-high-speed planetary pressure prototype. The method of ultra-fine pressed powder pellet sample to determine SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO and other major elements was established by using X-ray Fluorescence Spectrometry. Measurement precision (RSD) of the method for most of the major elements is less than 2%, and detection limits are 0.003%–0.021%, which is an improvement on the melting method detection limit (0.006%–0.081%), especially for small atomic sodium with four times improvement on the detection limit. The development of this ultra-fine powder compression method for stream sediment and soil, minimizes the impact of the particle size effect by crushing the sample into several microns. X-ray Diffraction analysis demonstrates that the mineral composition of river sediments and soil preparation is dominated by quartz. Therefore, the mineral composition is simple with negligible mineral effect. Measured data with added LOI normalized processing shows that normalized measurements for each element is consistent with the standard value. The accuracy of the method is a significant over the conventional pellet sampling method.

Key words: stream sediment; soil; ultrafine powder pellet; X-ray Fluorescence Spectrometry