

赵红坤, 刘亚轩, 马生明, 等. 粉末压片-X 射线荧光光谱法测定小样品量土壤和沉积物中主量元素[J]. 岩矿测试, 2025, 44(2): 305–315. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403040030](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403040030).

ZHAO Hongkun, LIU Yaxuan, MA Shengming, et al. Determination of Major Elements in Small-Weight Soil and Sediment Samples by X-Ray Fluorescence Spectrometry with Pressed-Powder Pellets[J]. Rock and Mineral Analysis, 2025, 44(2): 305–315. DOI: [10.15898/j.ykcs.202403040030](https://doi.org/10.15898/j.ykcs.202403040030).

粉末压片-X 射线荧光光谱法测定小样品量土壤和沉积物中主量元素

赵红坤^{1,2}, 刘亚轩^{2,3*}, 马生明^{2*}, 张艳飞¹, 张鹏鹏², 李强¹, 李振清¹, 陈其慎¹, 李勇², 顾雪², 陈宏强⁴

- (1. 中国地质科学院矿产资源研究所, 北京 100037;
2. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000;
3. 天津农学院, 天津 300384;
4. 河北省区域地质调查院, 河北 廊坊 065000)

摘要: 实现小样品量的 X 射线荧光光谱 (XRF) 分析测试是获取珍贵和稀缺样品中化学组成过程需要解决的关键技术问题。同时, 应用 XRF 对标准物质进行均匀性检验在最小取样量上也存在争议。在目前地质分析样品 (包括标准物质) 大多为 74 μm (–200 目) 粒度水平下, XRF 分析压片法的常规样品量为 4g 左右。本文利用 0.1g 样品量进行粉末压片, 通过更换 XRF 试样盒面罩直径为 12mm, 缩小视野光栏直径为 10mm, 同时在优化制样条件和仪器测量条件基础上, 利用 32 种不同类型、不同含量梯度的地球化学标准物质, 建立了 0.1g 样品量条件下 XRF 粉末直接压片法测定土壤和沉积物样品中 10 种主量元素 (SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Mn 、 Ti 和 P) 的分析方法, 大幅度降低了样品量。0.1g 样品量分析方法检出限为 14 $\mu\text{g/g}$ ~0.35%, 精密度 (RSD , $n=12$) 小于 3.9%。经对比分析, 采用本文 0.1g 样品量方法分析不同含量标准物质的测定值均在标准值范围内, 相对误差绝对值 ($|\text{RE}|$) 在 0~15.7%, 与 4g 样品量分析结果 ($|\text{RE}|$ 在 0.3%~28.3%) 差异不大。采用本文方法 0.1g 样品量和常规方法 4g 样品量两种方法分析实际样品的测定结果基本吻合, 验证了建立的 0.1g 样品量 XRF 分析方法可靠。

关键词: X 射线荧光光谱法; 粉末压片; 样品量; 土壤; 沉积物

要点:

- (1) 通过减小制备样片、样品照射半径 (视野光栏) 从而降低 XRF 分析测试所需的样品量。
- (2) 建立了 XRF 粉末直接压片法测定 0.1g 土壤和水系沉积物样品中 10 种主量元素的方法。
- (3) 经标准物质和实际样品分析, 证明了建立的 0.1g 样品量分析方法的准确度较高, 分析精度优于 4%, 适用于小样品量的绿色分析。

中图分类号: O657.34

文献标识码: A

收稿日期: 2024-03-04; 修回日期: 2024-08-04; 接受日期: 2024-08-13; 网络出版日期: 2024-09-25

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20230040, DD20242247); 国家重点研发计划项目 (2018YFE0208300, 2021YFC2903001); 河北省中央引导地方科技发展资金项目 (246Z4205G)

第一作者: 赵红坤, 博士, 主要从事矿产资源调查评价和分析测试研究。E-mail: 878063323@qq.com。

通信作者: 刘亚轩, 博士, 教授级高级工程师, 主要从事分析测试和标准物质研究。E-mail: ll.yx@hotmail.com。

通信作者: 马生明, 博士, 研究员, 主要从事矿产勘查地球化学理论方法研究。E-mail: msmigge@163.com。

X射线荧光光谱法(XRF)是一种“绿色分析”技术,其制样方法主要包括粉末压片法和熔融法,其中粉末压片法制样简单、快速,无需复杂的样品前处理,可减少样品中元素的损失,对环境无污染。同时,XRF相比于其他分析测试技术是无损分析,能够重复利用制得的样片,并且拥有更高的精度。目前XRF分析技术尤其成熟,压片法制样所需的样品量为4g左右,对于珍稀或有限的月壤样品、考古样品等,这样的样品消耗显得十分浪费。XRF小取样量研究是当今需要解决的关键技术问题之一,由于制样难度大、速度慢等原因,目前在小样品量XRF测试方面的研究相对较少^[1-4]。另外,标准物质是获得准确可靠分析数据的保障,在国内外地地球化学调查方面发挥了基础支撑作用,对标准物质的准确研制非常关键。均匀性检验是研制标准物质过程中的重要环节,而应用XRF对标准物质进行均匀性检验时在最小取样量上一直存在争议^[5-8],其中包含土壤成分和水系沉积物成分分析标准物质GBW07302a、GBW07358等在内的79个地球化学标准物质仅采用XRF一种方法进行均匀性检验,证书中规定的分析最小取样量为0.1g,但实际上压片法所用样品量为4g。经计算,XRF法在照射半径 $r=5\text{mm}$ 时,Mg、Al、Si、P、K、Ca、Ti、Mn、Fe、Zn元素 $K\alpha$ 分析线的实际照射量均小于0.1g^[9]。因此,建立准确的0.1g样品量的XRF分析方法在诸多研究领域显得尤为重要。

XRF法是测定地质样品主微量元素的主导方法,可获取丰富的地质样品信息,其测试对象包括岩石、矿物、土壤、沉积物和地下水等,在区域化探全国扫面计划、多目标与生态地球化学调查、全球地球化学填图等众多应用中已积累了优异的技术条件^[10-14]。谢学锦等^[15]和王学求等学者^[16-19]很早主张了化探样品的分析测试应以XRF为主体,同时再配合其他各种适当的方法,并且这种分析方法体系也一直沿用至今。此外,XRF在新一轮找矿突破战略行动中也发挥了重要作用,目前已经成为铜矿石、铁矿石、铬铁矿石、锰矿石、碳酸盐类矿石、磷矿石、氟矿石以及深海稀土等最强有力的分析方法之一^[20-32]。在地质样品尤其是土壤和沉积物XRF分析中,通常压片法的样品量为4g左右^[33-38](对于样品量为4g左右的分析,本文定义为常规分析)。这是因为4g左右的样品量较大,制样简单快捷,并且可产生较强的荧光强度,减少基体效应的影响。随着地球科学的发展,对样品分析的需求越来越大,在小尺度上获取

元素组成信息已成为必要^[39]。其中样品粒径、制样方法、压片制样的压力等都会对XRF测试结果产生影响^[37,40]。目前可采取熔融制样、减小样品粒径、使用微区分析方法(如同步辐射XRF、电子探针微分析、质子诱导X射线发射和激光剥蚀微探针电感耦合等离子体质谱等)实现小样品量的测试^[12,39,41],其中熔融制样XRF取样量可降低至30mg^[39],电感耦合等离子体发射光谱/质谱法(ICP-OES/MS)分析超细样品(-500目、-800目水平)取样量可降低至2~5mg^[39]。但当今国际地质分析样品(包括标准物质)大多为74 μm (-200目)粒度水平^[41]下,利用XRF分析时优先选择压片制样而不是熔融制样,是选取大规模地球化学勘查及填图用的土壤、各类沉积物和岩石样品制样方法的一个基本原则^[41]。

本文研究的主要目标是在当今74 μm (-200目)样品粒度的基础上,采用0.1g样品量压片法制样,建立波长色散XRF小样品量主量元素测试方法。在课题组之前优化压力和压片时间制样条件,电压、电流、晶体、准直器和探测器仪器测量条件的基础上,利用32种土壤成分、泛滥平原沉积物成分和水系沉积物成分分析标准物质,建立了0.1g土壤和沉积物样品XRF粉末直接压片法测定 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、Mn、Ti和P等10种组分的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器和材料

ZSX Primus II 波长色散型荧光光谱仪(日本理学公司),4kW端窗Rh靶陶瓷光管,额定管电压为60kV,额定管电流为150mA。

BP-1型粉末压样机(丹东北苑仪器设备有限公司)。304不锈钢小漏斗模具(管口直径为12mm,图1)。BSA124S万分之一电子天平(德国赛多利斯公司)。聚乙烯塑料粉,聚乙烯塑料环。

1.2 标准物质和实际样品

国家一级地球化学标准物质(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所研制)。不同类型、不同含量梯度,采自全国代表性土壤带、覆盖区、自然地理环境及不同地质背景或不同类型矿化区采集的土壤样品、河口或近河口的泛滥平原沉积物样品,以及水系沉积物样品,具体如下。

(1)土壤成分分析标准物质:GBW07402(内蒙四子王旗和白云鄂博栗钙土),GBW07404~GBW07408

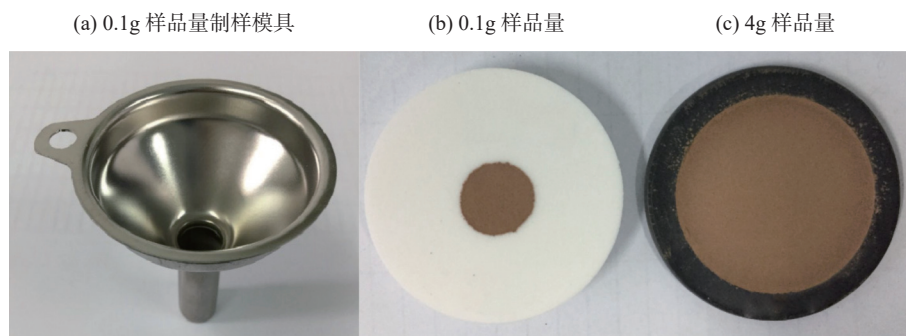


图1 粉末压片法制样

Fig. 1 Pressed-powder method: (a) 0.1g weight sample mold; (b) 0.1g weight sample was pressed; (c) 4g weight sample was pressed.

(分别为广西宜山石灰岩风化土、湖南七宝山砂卡岩铜多金属矿区黄红壤、广东阳春多金属矿区黄色红壤、广东徐闻玄武岩砖红壤和陕西洛川黄土); GBW07423(洪泽湖沉积物); GBW07427(华北平原耕作层土壤); GBW07429(长江平原区耕作土); GBW07430(长江平原区耕作土); GBW07446(内蒙古乌拉特后旗沙化土), GBW07447(内蒙古杭锦后旗盐碱土); GBW07449(新疆鄯善盐碱土); GBW07454~GBW07457(分别是陕西省洛川黄土、安徽五河淮河沉积物、江苏省张家港长江沉积物和湖南省益阳市湘江沉积物)。

(2) 泛滥平原沉积物成分分析标准物质: GBW07385~GBW07387(分别为长江流域、赣江流域和汉水流域); GBW07389~GBW07391(分别为黄河流域、海河流域和黑龙江流域)。

(3) 水系沉积物成分分析标准物质: GBW07301a(陕西兰田花岗岩区); GBW07303a(江西德兴斑岩型铜矿区); GBW07304a(安徽铜陵灰岩区); GBW07308a(广东丰顺酸性火山岩区); GBW07309(武汉长江沉积物), GBW07310(广西宜山碳酸盐地区); GBW07317(安徽霍山石英砂岩区); GBW07318(四川西昌多种火成岩和沉积岩分布区); GBW07362(青海省拉水峡铜镍矿区)。

(4) 实际样品: 实验室承担的2个随机土壤样品, 经粉碎后保证样品粒度 $\leq 0.074\text{mm}$ (-200目)。

1.3 样品制备

将 0.074mm (-200目)的土壤样品放置烘箱, 于 105°C 烘干2h。

(1) 0.1g样品制备: 称取 $0.1000\pm 0.0002\text{g}$ 样品, 置于内侧直径为12mm的304不锈钢小漏斗模具中, 用聚乙烯镶边垫底, 在30t压力下保压1min, 压制成为直径为12mm的圆形样片, 编号, 待测。

(2) 4g样品制备: 称取 $4\pm 0.0002\text{g}$ 样品, 置于常规聚乙烯塑料环中, 在30t压力下保压1min制样, 编号, 待测。

所制得的样片表面完整无裂痕, 光滑平整(图1)。

1.4 样品测量条件

0.1g样品量的测量条件见表1, 试样盒面罩直径为12mm, 视野光栏直径为10mm, 真空光路, 不用滤光片和衰减器。常规方法4g样品量的测量条件见表2。0.1g样品量与常规方法4g样品量的仪器测定条件相比, 分析线、准直器、分光晶体相同, 除Ti元素外, 探测器相同, 为了提高激发效率电流、电压不同, 衰减器、脉冲高度范围PHA根据实际情况有所调整。

1.5 标准曲线绘制与校正

制作标准曲线的标准物质共有32种, 主要涉及土壤成分分析标准物质、泛滥平原沉积物成分分析标准物质和水系沉积物成分分析标准物质, 见1.2节。将32种标准物质按试样制备方法压制成薄片, 然后按表1中的仪器条件测量, 绘制工作曲线, 采用经验系数法校正, 校正后的标准曲线相关系数为 $0.9943\sim 0.9997$ (表3)。

2 结果与讨论

2.1 制样条件优化

设定0.1g样品量的测量条件时, 选择了5个不同类型、含量呈梯度分布的土壤样品, 分别是GBW07455、GBW07390、GBW07375、GBW07379和GBW07384, 采用单一变量法测试制压片时间和压力对0.1g样品元素谱线强度的影响。保持压力为30t, 测定样品在15、30、60、90、120、150和180s压片时间下Si、Al和Fe元素信号强度; 保持压

表 1 样品量为 0.1g 仪器优化测定条件

Table 1 The optimum instrument parameters for 0.1g sampling weight.

组分	分析线	电压 (kV)	电流 (mA)	准直器	晶体	探测器	PHA
SiO ₂	K α	30	120	S4	PET	PC	110 ~ 320
Al ₂ O ₃	K α	30	120	S4	PET	PC	90 ~ 320
TFe ₂ O ₃	K α	60	60	S2	LiF(200)	SC	100 ~ 350
MgO	K α	30	120	S4	RX25	PC	110 ~ 330
CaO	K α	30	120	S4	LiF(200)	PC	100 ~ 320
Na ₂ O	K α	30	120	S4	RX25	PC	100 ~ 320
K ₂ O	K α	30	120	S4	LiF(200)	PC	110 ~ 300
Mn	K α	60	60	S2	LiF(200)	SC	100 ~ 350
P	K α	30	120	S4	Ge	PC	100 ~ 300
Ti	K α	40	90	S2	LiF(200)	PC	100 ~ 320

表 2 样品量为 4g 仪器测定条件

Table 2 The instrument measurement parameters for 4g sampling weight.

组分	分析线	衰减器	电压 (kV)	电流 (mA)	准直器	晶体	探测器	PHA
SiO ₂	K α	1/10	50	50	S4	PET	PC	100 ~ 305
Al ₂ O ₃	K α	1/10	50	50	S4	PET	PC	100 ~ 310
TFe ₂ O ₃	K α	1/10	50	50	S2	LiF(200)	SC	100 ~ 350
MgO	K α	1/1	50	50	S4	RX25	PC	110 ~ 350
CaO	K α	1/10	50	50	S4	LiF(200)	PC	100 ~ 320
Na ₂ O	K α	1/1	50	50	S4	RX25	PC	130 ~ 270
K ₂ O	K α	1/1	50	50	S4	LiF(200)	PC	120 ~ 280
Mn	K α	1/1	50	50	S2	LiF(200)	SC	110 ~ 345
P	K α	1/1	50	50	S4	Ge	PC	155 ~ 270
Ti	K α	1/1	50	50	S2	LiF(200)	SC	100 ~ 345

表 3 标准曲线绘制及校正情况

Table 3 Standard curve drawing and correction.

组分	含量范围	基体校正	准确度 (%)	相关系数
SiO ₂	32.69 ~ 88.89	Si, Al, Fe, Ca, Mg, K, P	1.10	0.9947
Al ₂ O ₃	2.84 ~ 29.26	Si, Fe, Ca, Mg, K, Na, Mn, Ti, P	0.41	0.9966
TFe ₂ O ₃	1.46 ~ 18.76	Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, Mn, P	0.087	0.9997
MgO	0.12 ~ 3.40	Si, Fe, Al, Ca, Mg, K, Na, Mn, Ti, P	0.085	0.9964
CaO	0.10 ~ 8.27	Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, Mn, P	0.11	0.9991
Na ₂ O	0.039 ~ 8.99	Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, Mn, P	0.064	0.9994
K ₂ O	0.125 ~ 4.31	Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, Mn, P	0.033	0.9992
Mn	218 ~ 1780	Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, Mn, P	0.0019	0.9986
P	166 ~ 1520	Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, Mn, P	0.0034	0.9943
Ti	127 ~ 20200	Al, Fe, Ca, Mg, K, Na, Ti, Mn, P	0.0100	0.9996

注：含量范围数据中，Mn、P、Ti 含量单位为 mg/kg，其余组分含量单位为 %。

片时间为 15s，测定样品在 4、10、15、20、25、30、35 和 40t 压力下 Si、Al 和 Fe 元素信号强度。通过实验，在不同压片时间、压力条件下，元素谱线强度没有明显变化，但压力太小时压制的样片易有裂痕。为节省制样时间，压片时间选择 60s，压力选择 30t。

2.2 仪器条件优化

实验对电压、电流、晶体、准直器和探测器等仪器参数进行了优化，其中电压电流组合主要影响待测元素的激发效率，分光晶体的反射率和分辨率影响分析精度和准确度。所用仪器配备 LiF(200)、

LiF(220)、Ge、PET 和 RX25 共 5 块分光晶体,其中 LiF(200) 晶体的分辨率和反射率最好。准直器决定了谱峰的分辨率,所用仪器配备 S2 和 S4 两种准直器,S2 准直器分辨率高于 S4 准直器。通常分辨率越高,强度越低。探测器是对晶体分光后的 X 射线进行计数。所用仪器配备闪烁计数器(SC)和正比计数器(PC)两种探测器,通常重元素用 SC 探测器,轻元素用 PC 探测器。此前已作了相关报道^[9]。

2.3 谱线重叠和基体干扰校正

谱线重叠和基体干扰校正(表3)采用 ZSX 系统基体校正(包含重叠校正),公式为:

$$w_i = (AI_i^3 + BI_i^2 + CI_i + D) \left(1 + K_i + \sum A_{ij}F_j + \sum Q_{ij}F_jF_k + \frac{\sum R_{ij}F_j}{1 + w_i/100} \right) + \sum B_{ij}F_j + \sum D_{ij}F_jF_k + C_i \quad (1)$$

式中: w_i 为定量值; I_i 为 X 射线强度; K_i 和 C_i 为常数; A 、 B 、 C 、 D 为校正曲线系数; A_{ij} 为吸收/增强校正系数; Q_{ij} 为吸收/增强校正系数(二次校正); R_{ij} 为增强校正系数; D_{ij} 为吸收/增强校正系数; B_{ij} 为重叠校正系数; F_j 、 F_k 为共存元素 j 和 k 的分析值或 X 射线强度。

2.4 方法精密度

平行制备 GBW07376 和 GBW07377 各 12 个样品,采用本方法测定,计算相对标准偏差(RSD),方法精密度见表4,参照《土壤和沉积物 无机元素的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》(HJ 780—2015)(附录 E, SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Mn 、 Ti 和 P 实验室内 RSD 在 0~3.9%),本文方法重现性良好,各元素精密度均小于 3.9%。

表4 方法精密度

Table 4 Precision tests of the method.

组分	RSD (%)		组分	RSD (%)	
	GBW07376	GBW07377		GBW07376	GBW07377
	(n=12)	(n=12)		(n=12)	(n=12)
SiO_2	0.3	0.4	Na_2O	1.8	2.7
Al_2O_3	1.0	1.2	K_2O	0.7	1.0
TFe_2O_3	0.9	0.8	Mn	1.5	2.6
MgO	1.7	1.5	P	3.4	2.0
CaO	0.9	0.8	Ti	3.6	0.9

2.5 方法准确度

2.5.1 标准物质分析

按实验方法分别对 0.1g 和 4g 的土壤成分分析

标准物质 GBW07425、GBW07428, 泛滥平原沉积物标准物 GBW07388 和水系沉积物标准物质 GBW07378 进行分析测试。将 0.1g 样品量的测定值、4g 样品量的测定值与标准值进行比较,并计算相对误差(RE)。表5结果表明,0.1g 样品量的相对误差绝对值(|RE|)在 0~15.7%, 4g 样品量的 |RE| 在 0.3%~28.3%, 大部分 0.1g 与 4g 样品量测量结果相差不大,有的甚至更接近于标准值,虽然部分样品的结果不甚理想,但由于地质样品基质复杂,即便 4g 称样量仍然存在部分测量结果与标准值相差较大,还是可以说明建立的 0.1g 样品量分析方法准确可靠。

2.5.2 实际样品分析

利用本文方法 0.1g 样品量和常规方法 4g 样品量两种方法分析两个随机土壤样品,测定结果(表6)表明,样品 1 的 SiO_2 在 0.1g 样品量测定值为 72.8%, 4g 样品量测定值为 67.88%, 样品 2 的 SiO_2 在 0.1g 样品量测定值为 71.88%, 4g 样品量测定值为 70.31%, 由于压片法制样不能消除基体效应导致测定结果稍有偏差。此外,两个实际样品 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Mn 、 Ti 和 P 在 0.1g 样品量和 4g 样品量分析方法的测定结果基本吻合。

2.6 方法检出限

方法检出限是指某一种特定的分析方法在特定条件下能以合理的置信水平检测出被分析物的最小含量(或最小浓度)。1975 年 IUPAC 推荐空白样品 10 次测量标准偏差的 3 倍为方法检出限^[42]。现实中很难找到绝对空白样品,因此选择 2 个主量元素含量比较低的标准物质,平行制样 10 份,在表1 仪器条件下进行测试,以 3 倍标准偏差(3s)作为方法检出限。测试样品 GBW07120 计算了 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 Na_2O 、 Mn 、 P 和 Ti 的检出限;测试样品 GBW07730 计算了 MgO 、 CaO 和 K_2O 的检出限,结果见表7。10 种主量元素的方法检出限在 $14\mu\text{g/g} \sim 0.35\%$, 方法检出限较低。

3 结论

在课题组之前优化制样条件和仪器条件的基础上,利用 32 种标准物质建立了 0.1g 地质样品粉末直接压片 XRF 测定方法,用于分析 SiO_2 、 Al_2O_3 、 TFe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O 、 Mn 、 Ti 和 P 等 10 种主量元素,各元素精密度均小于 4.0%,方法检出限低,准确度高,0.1g 样品的测定值与标准物质认证值接近,与常规 4g 样品量的测定值相差不大,其中

表 5 方法准确度

Table 5 Accuracy tests of the method.

组分	GBW07425					GBW07428				
	标准值	本文方法测定值		常规方法测定值		标准值	本文方法测定值		常规方法测定值	
		0.1g 样品量	RE (%)	4g 样品量	RE (%)		0.1g 样品量	RE (%)	4g 样品量	RE (%)
SiO ₂	69.42±0.28	69.64	0.3	66.26	4.6	64.51±0.36	61.70	4.4	60.72	5.9
Al ₂ O ₃	13.14±0.06	13.27	1.0	12.35	6.0	14.43±0.13	15.16	5.1	14.23	1.4
TFe ₂ O ₃	4.21±0.06	4.37	3.8	4.19	0.5	5.32±0.06	5.51	3.6	5.48	3.0
MgO	1.20±0.04	1.13	5.8	1.01	15.8	1.90±0.06	2.14	12.6	1.95	2.6
CaO	1.33±0.03	1.44	8.3	1.32	0.8	2.45±0.05	2.69	9.8	2.52	2.9
Na ₂ O	1.98±0.07	1.98	0	1.74	12.1	1.59±0.07	1.34	15.7	1.14	28.3
K ₂ O	2.70±0.04	2.76	2.2	2.69	0.4	2.46±0.07	2.54	3.3	2.56	4.1
Mn	572±14	603	5.4	556	2.8	688±15	715	3.9	676	1.7
P	483±24	485	0.4	498	3.1	730±28	724	0.8	701	4.0
Ti	3920±60	4071	3.9	3802	3.0	4060±130	4234	4.3	4072	0.3

组分	GBW07388					GBW07378				
	标准值	本文方法测定值		常规方法测定值		标准值	本文方法测定值		常规方法测定值	
		0.1g 样品量	RE (%)	4g 样品量	RE (%)		0.1g 样品量	RE (%)	4g 样品量	RE (%)
SiO ₂	67.33±0.36	67.34	0	64.43	4.3	68.62±0.55	68.12	0.7	66.92	2.5
Al ₂ O ₃	14.49±0.17	14.35	1.0	14.04	3.1	13.21 ~ 13.38(13.31)	13.00	2.3	12.00	9.8
TFe ₂ O ₃	5.52±0.07	5.78	4.7	5.62	1.8	4.24±0.13	4.33	2.1	4.19	1.2
MgO	1.34±0.11	1.38	3.0	1.33	0.7	1.41±0.05	1.38	2.1	1.16	17.7
CaO	1.09±0.05	1.15	5.5	1.10	0.9	2.94±0.10	2.74	6.8	2.75	6.5
Na ₂ O	1.26±0.07	1.24	1.6	1.02	19.0	2.48±0.09	2.66	7.3	2.44	1.6
K ₂ O	2.07±0.08	2.06	0.5	2.06	0.5	2.48±0.10	2.5	0.8	2.42	2.4
Mn	841±15	878	4.4	812	3.4	960±24	990	3.1	950	1.0
P	287±32	305	6.3	296	3.1	499±15	485	2.8	493	1.2
Ti	4630±70	4809	3.9	4589	0.9	3020±120	3018	0.1	2943	2.5

注: Mn、P、Ti 含量单位为 mg/kg, 其他组分含量单位为 %, Al₂O₃ 测定值数据为 95% 置信区间的不确定度范围, 括号内的数据为标准值的中位值。

表 6 样品量为 0.1g 和 4g 分析结果对比

Table 6 Comparison of analysis results between 0.1g and 4g samples.

组分	实际样品 1 测定值		实际样品 2 测定值	
	0.1g 样品量	4g 样品量	0.1g 样品量	4g 样品量
SiO ₂	72.8	67.88	71.88	70.31
Al ₂ O ₃	8.73	8.59	11.75	11.51
TFe ₂ O ₃	3.32	3.54	3.52	3.42
MgO	1.17	1.04	0.75	0.67
CaO	4.72	4.98	2.86	2.99
Na ₂ O	0.49	0.65	2.26	2.16
K ₂ O	1.75	1.83	3.14	3.18
Mn	648	707	774	756
P	361	385	388	428
Ti	2535	2909	2292	2345

注: Mn、P、Ti 含量单位为 mg/kg, 其他组分含量单位为 %。

SiO₂、Al₂O₃ 和 Na₂O 的测定结果甚至更准确。建立的 0.1g 称样量的测量方法准确可靠。

随着一些研究领域的地质样品逐渐珍贵, 建立小取样量的无损分析方法是未来的发展方向。本研究可为 XRF 应用于少量地球化学样品 (特别是稀有样品, 如月壤样品) 分析等领域提供科学依据, 为 XRF 在地质标准物质均匀性检验方面提供了基础技术支持。有必要说明的是, 本文分析了 SiO₂、Al₂O₃、TFe₂O₃ 等 10 种主量元素, 对于其他土壤和水系沉积物中的微量和痕量元素测定, 需进一步研究。

致谢: 感谢华北有色地质勘查局燕郊中心实验室提供的实验平台。

表 7 方法检出限

Table 7 Detection limits of elements.

方法参数	GBW07120							GBW07730		
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe ₂ O ₃	Na ₂ O	Mn	P	Ti	MgO	CaO	K ₂ O
<i>s</i>	0.024	0.0049	0.005	0.01	4.6	4.6	25	0.116	0.003	0.0005
检出限	0.07	0.01	0.02	0.03	14	14	75	0.35	0.01	0.002

注: Mn、P、Ti 含量单位为 μg/g, 其他组分含量单位为 %。

Determination of Major Elements in Small-Weight Soil and Sediment Samples by X-Ray Fluorescence Spectrometry with Pressed-Powder Pellets

ZHAO Hongkun^{1,2}, LIU Yaxuan^{2,3*}, MA Shengming^{2*}, ZHANG Yanfei¹, ZHANG Pengpeng², LI Qiang¹, LI Zhenqing¹, CHEN Qishen¹, LI Yong², GU Xue², CHEN Hongqiang⁴

- (1. Institute of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Beijing 100037, China;
2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China;
3. Tianjin Agricultural University, Tianjin 300384, China;
4. Regional Geology Survey Institute of Hebei Province, Langfang 065000, China)

HIGHLIGHTS

- (1) The sample weight necessary for XRF analysis can be optimized by reducing the preparation sample weight and adjusting the irradiation radius (field of view light barrier).
- (2) An XRF method was established to determine the 10 major elements in geological soil and sediment samples with a weight of 0.1g using pressed-powder pellets.
- (3) The test results of reference materials and practical samples verify that the established 0.1g weight sample analysis method is accurate, and the method precision is higher than 4%. The established method is suitable for green analysis of small-weight samples.

ABSTRACT: The analysis of small-weight samples utilizing X-ray fluorescence spectrometry (XRF) poses a pivotal technical challenge in determining the chemical composition of valuable and scarce materials. Furthermore, the application of XRF to verify the homogeneity of reference materials has sparked debates regarding the minimum sample weight. At present, most of the geological samples (including reference material) are at the particle size of 74μm (−200 mesh) and the conventional sample weight is approximately 4g for XRF analysis with pressed-powder pellets. Here, 0.1g weight soil or sediment was used for pressed-powder pellet preparation. The diameter of the XRF spectrometry sample box mask was changed to 12mm, and the diameter of the field view light barrier was reduced to 10mm. Based on the previously optimized instrumental measurement conditions, we successfully established a 0.1g sample weight analytical method for the quantification of ten major elements (SiO₂, Al₂O₃, TFe₂O₃, MgO, Cao, Na₂O, K₂O, Mn, Ti, and P) utilizing wavelength dispersive XRF, which significantly reduced the necessary sample weight. This method employed a diverse range of 32 geochemical reference materials, encompassing various types and content gradients. The detection limit of the 0.1g sample weight analysis method was between 14μg/g and 0.35%, and the precision (RSD, *n*=12) was less than 3.9%. Through comparative analysis, the results of the

reference materials were all within the standard value range, and the absolute value of relative error ($|RE|$) was between 0 and 15.7%. There was no significant difference with the 4g sample weight analysis results ($|RE|$ ranged from 0.3% to 28.3%). The practical sample results determined by the method of 0.1g sample and the conventional method of 4g sample are consistent. The established XRF method for the 0.1g weight sample is reliable.

KEY WORDS: X-ray fluorescence spectrometry; pressed-powder pellets; sample weight; soil; sediment

参考文献

- [1] Krishna A K, Khanna T C, Mohan K R. Rapid quantitative determination of major and trace elements in silicate rocks and soils employing fused glass discs using wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 122: 165–171.
- [2] 赵红坤, 郝亚波, 田有国, 等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定小取样量地球化学样品中的主量元素[J]. *物探与化探*, 2020, 44(4): 778–783.
- Zhao H K, Hao Y B, Tian Y G, et al. Melting sample preparation-X-ray fluorescence spectrometry was used to measure a small amount of soil certified reference material[J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2020, 44(4): 778–783.
- [3] 曾小家, 李世杰, 李雄耀, 等. 月壤主量元素无损分析方案预研究[J]. *矿物岩石地球化学通报*, 2015, 34(6): 1282–1286.
- Zeng X J, Li S J, Li X Y, et al. Method for nondestructive measurement of major elements of lunar soil samples[J]. *Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry*, 2015, 34(6): 1282–1286.
- [4] Ichikawa S, Nakamura T. X-ray fluorescence analysis with micro glass beads using milligram-scale siliceous samples for archeology and geochemistry[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 96: 40–50.
- [5] 金秉慧. 地质标准物质十年回顾[J]. *岩矿测试*, 2003, 22(3): 188–200.
- Jin B H. Geological certified reference materials: A review since 1992[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2003, 22(3): 188–200.
- [6] 王毅民, 高玉淑, 王晓红. 中国地质标准物质研制和标准方法制定的成果与思考[J]. *岩矿测试*, 2006, 25(1): 55–63.
- Wang Y M, Gao Y S, Wang X H. A review on study of geochemical reference materials and reference methods in China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2006, 25(1): 55–63.
- [7] 王毅民, 王晓红, 何红蓼, 等. 地质标准物质的最小取样量问题[J]. *地质通报*, 2009, 28(6): 804–807.
- Wang Y M, Wang X H, He H L, et al. The minimum sampling mass of geostandards reference materials[J]. *Geological Bulletin of China*, 2009, 28(6): 804–807.
- [8] 王晓红, 王毅民, 高玉淑, 等. 地质标准物质均匀性检验方法评介与探讨[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(6): 735–741.
- Wang X H, Wang Y M, Gao Y S, et al. A review on homogeneity testing techniques for geochemical reference materials in China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(6): 735–741.
- [9] 赵红坤, 于阗, 肖志博, 等. 粉末压片-X射线荧光光谱法在地球化学标准物质均匀性检验中的应用研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(3): 755–762.
- Zhao H K, Yu T, Xiao Z B, et al. Application of powder tableting-X-ray fluorescence spectroscopy in the uniformity test of geochemical reference standards[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(3): 755–762.
- [10] 王毅民, 邓赛文, 李松, 等. X射线荧光光谱在地球化学调查中的应用评介[J]. *冶金分析*, 2020, 40(10): 50–62.
- Wang Y M, Deng S W, Li S, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in geochemical survey[J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(10): 50–62.
- [11] 白金峰, 杜雪苗, 郭心玮, 等. 应用地球化学样品分析测试技术进展[J]. *物探化探计算技术*, 2022, 44(6): 842–853.
- Bai J F, Du X M, Guo X W, et al. Advancement of sample analysis and testing technologies in applied geochemistry[J]. *Computing Techniques for Geophysical*

- and Geochemical Exploration, 2022, 44(6): 842–853.
- [12] 刘玉纯, 林庆文, 马玲. X射线荧光光谱技术在地质分析中的应用及发展动态[J]. 化学分析计量, 2019, 28(4): 125–131.
- Liu Y C, Lin Q W, Ma L. Applications and development of X-ray fluorescence spectrometers in geological analysis[J]. Chemical Analysis and Meterage, 2019, 28(4): 125–131.
- [13] 李小莉, 王毅民, 邓赛文, 等. 中国X射线荧光光谱分析的地质应用60年[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(10): 2989–2998.
- Li X L, Wang Y M, Deng S W, et al. Application of X-ray fluorescence spectrometry in geological and mineral analysis for 60 years[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(10): 2989–2998.
- [14] 李小莉, 王毅民, 高新华, 等. 1960—2020年中国X射线荧光光谱分析评述文献评介[J]. 理化检验(化学分册), 2023, 59(10): 1231–1240.
- Li X L, Wang Y M, Gao X H, et al. Evaluation of review literatures of X-ray fluorescence spectrometry analysis in China from 1960 to 2020[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2023, 59(10): 1231–1240.
- [15] 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.
- [16] 王学求. 勘查地球化学近十年进展[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2013, 32(2): 190–197.
- Wang X Q. A decade of exploration geochemistry[J]. Bulletin of Mineralogy, Petrology and Geochemistry, 2013, 32(2): 190–197.
- [17] 王学求. 勘查地球化学80年来重大事件回顾[J]. 中国地质, 2013, 40(1): 322–330.
- Wang X Q. Landmark events of exploration geochemistry in the past 80 years[J]. Geology in China, 2013, 40(1): 322–330.
- [18] 王学求. 全球地球化学基准: 了解过去, 预测未来[J]. 地学前缘, 2012, 19(3): 7–18.
- Wang X Q. Global geochemical baselines: Understanding the past and predicting the future[J]. Earth Science Frontiers, 2012, 19(3): 7–18.
- [19] 王学求, 周建, 徐善法, 等. 全国地球化学基准网建立与土壤地球化学基准值特征[J]. 中国地质, 2016, 43(5): 1469–1480.
- Wang X Q, Zhou J, Xu S F, et al. China soil geochemical baselines networks: Data characteristics[J]. Geology in China, 2016, 43(5): 1469–1480.
- [20] 王毅民, 张学华, 邓赛文, 等. X射线荧光光谱在海洋地质及矿产资源调查分析中的应用评介[J]. 冶金分析, 2020, 40(10): 63–75.
- Wang Y M, Zhang X H, Deng S W, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in marine geology and mineral resources survey[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(10): 63–75.
- [21] 王毅民, 邓赛文, 王祎亚, 等. X射线荧光光谱在矿石分析中的应用评介——总论[J]. 冶金分析, 2020, 40(10): 32–49.
- Wang Y M, Deng S W, Wang Y Y, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in ores' analysis[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(10): 32–49.
- [22] 邓赛文, 王毅民, 孙晓飞, 等. X射线荧光光谱技术在铁矿石分析中的应用文献评介[J]. 冶金分析, 2019, 39(11): 30–49.
- Deng S W, Wang Y M, Sun X F, et al. Literature review on application of X-ray fluorescence spectrometry in analysis of iron ores[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(11): 30–49.
- [23] 李小莉, 邓赛文, 王毅民, 等. X射线荧光光谱在碳酸盐类矿石分析中的应用文献评介[J]. 冶金分析, 2022, 42(3): 33–46.
- Li X L, Deng S W, Wang Y M, et al. Review on application of X-ray fluorescence spectrometry in carbonate ore analysis[J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(3): 33–46.
- [24] 李松, 邓赛文, 王毅民, 等. X射线荧光光谱在锰矿石分析中的应用文献评介[J]. 冶金分析, 2021, 41(3): 18–26.
- Li S, Deng S W, Wang Y M, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in analysis of manganese ore[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(3): 18–26.

- [25] 殷绍泉, 邓赛文, 王毅民, 等. X射线荧光光谱在铜矿石分析中的应用文献评介[J]. *冶金分析*, 2019, 39(7): 43–52.
Yin S Q, Deng S W, Wang Y M, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in copper ore analysis[J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(7): 43–52.
- [26] 李松, 邓赛文, 王毅民, 等. X射线荧光光谱技术在铬铁矿石分析中的应用文献评介[J]. *冶金分析*, 2019, 39(8): 67–75.
Li S, Deng S W, Wang Y M, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in analysis of chromite ore[J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(8): 67–75.
- [27] 邓赛文, 王祎亚, 王毅民. 中国磷矿石分析文献评介[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(3): 384–390.
Deng S W, Wang Y Y, Wang Y M. Review on literatures of phosphate ores analysis in China[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(3): 384–390.
- [28] 王祎亚, 邓赛文, 王毅民, 等. X射线荧光光谱在痕量和超轻元素分析中的应用评介[J]. *冶金分析*, 2020, 40(10): 12–31.
Wang Y Y, Deng S W, Wang Y M, et al. Review on the application of X-ray fluorescence spectrometry in trace and ultra-light elements analysis[J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(10): 12–31.
- [29] 刘建坤, 郑荣华, 骆宏玉, 等. 粉末压片-X射线荧光光谱法测定矿石中高含量铷[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2014, 50(11): 1451–1452.
Liu J K, Zheng R H, Luo H Y, et al. Determination of high content rubidium in ores by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2014, 50(11): 1451–1452.
- [30] 曾江萍, 郑智慷, 张楠, 等. 粉末压片制样-X射线荧光光谱法测定锂云母中铷、铯及主量组分[J]. *冶金分析*, 2019, 39(10): 73–77.
Zeng J P, Zheng Z K, Zhang N, et al. Determination of rubidium, cesium and major components in lithium mica by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet[J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(10): 73–77.
- [31] 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.
- [32] 修凤凤, 樊勇, 李俊雨, 等. 粉末压片-波长色散X射线荧光光谱法测定金矿型构造叠加晕样品中18种微量元素[J]. *岩矿测试*, 2018, 37(5): 526–532.
Xiu F F, Fan Y, Li J Y, et al. Determination of 18 minor elements in the structural superimposed halo samples from gold deposits by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed-powder pellets[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2018, 37(5): 526–532.
- [33] 吕胜男, 卢兵, 赵文志, 等. X射线荧光光谱法同时测定土壤和水系沉积物中23种主次痕量组分[J]. *理化检验 (化学分册)*, 2023, 59(7): 764–770.
Lyu S N, Lu B, Zhao W Z, et al. Simultaneous determination of 23 major, minor and trace components in soil and stream sediment by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2023, 59(7): 764–770.
- [34] 钟坚海, 叶华欣, 李泳涛, 等. 压片制样-波长色散X射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中主、次及微量元素[J]. *中国无机分析化学*, 2022, 12(6): 34–39.
Zhong J H, Ye H X, Li Y T, et al. Determination of major, minor and micro elements in soils and sediments by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2022, 12(6): 34–39.
- [35] 杏艳, 田渭花, 刘锦华, 等. 单波长激发能量色散X射线荧光光谱法测定土壤和沉积物中19种元素[J]. *环境化学*, 2022, 41(10): 3182–3195.
Xing Y, Tian W H, Liu J H, et al. Determination of 19 elements in soils and sediments by single-wavelength excitation energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Environmental Chemistry*, 2022, 41(10): 3182–3195.
- [36] 夏传波, 钱惠芬, 田兴磊, 等. X射线荧光光谱法测定新研制土壤标准物质中11种元素的含量[J]. *理化*

- 检验(化学分册), 2022, 58(7): 811-817.
- Xia C B, Qian H F, Tian X L, et al. Determination of 11 elements in newly developed soil reference materials by X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2022, 58(7): 811-817.
- [37] 李强, 张学华, 黄雪华, 等. 高压粉末制样-X射线荧光光谱法测定海洋沉积物中28种组分[J]. *冶金分析*, 2022, 42(6): 9-17.
- Li Q, Zhang X H, Huang X H, et al. Determination of twenty-eight components in marine sediment by X-ray fluorescence spectrometry with high-pressure powder pelleting preparation[J]. *Metallurgical Analysis*, 2022, 42(6): 9-17.
- [38] 杨立坤, 毛雪飞, 郑磊, 等. 单波长激发-能量色散X射线荧光光谱法测定土壤全量硅、铝、铁、钾、钠、钙、镁、锰、磷、钛、硫[J]. *中国无机分析化学*, 2023, 13(12): 1429-1436.
- Yang L K, Mao X F, Zheng L, et al. Determination of total silicon, aluminum, iron, potassium, sodium, calcium, magnesium, manganese, phosphorus, titanium and sulfur in soil by single wavelength excitation-energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2023, 13(12): 1429-1436.
- [39] Xue D S, Su B X, Zhang D P, et al. Quantitative verification of 1 : 100 diluted fused glass beads for X-ray fluorescence analysis of geological specimens[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(12): 2826-2833.
- [40] 耿梅梅, 张丽萍, 王久荣, 等. 样品粒径、制样方法对波长色散X射线荧光光谱法测定土壤样品中19种元素的影响[J]. *中国土壤与肥料*, 2023(6): 239-250.
- Geng M M, Zhang L P, Wang J R, et al. Effects of sample particle size and preparation on the determination of 19 elements in soil samples by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Soil and Fertilizer Sciences in China*, 2023(6): 239-250.
- [41] 王祎亚, 王毅民. 超细标准物质与超细样品分析研究进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(3): 696-703.
- Wang Y Y, Wang Y M. Research progress of ultra-fine reference materials and ultra-fine samples[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(3): 696-703.
- [42] 袁良经, 贾云海, 程大伟. X射线荧光光谱分析方法的检出限测量方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 43(2): 412-418.
- Yuan L J, Jia Y H, Cheng D W. Study on methods of detection limit in XRF spectrometry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 43(2): 412-418.