

文章编号 : 0254 - 5357(2007) 06 - 0490 - 03

X 射线荧光光谱法测定土壤样品中碳氮硫氯等 31 种组分

徐 海, 刘 琦, 王龙山

(陕西省地质矿产实验研究所, 陕西 西安 710054)

摘要 : 利用新型的 ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪采用粉末压片法直接测定土壤样品中的 C、N、S、Cl 等 31 种元素。各元素分析晶体为 N 采用 RX 45, C 采用 RX 61, Na、Mg 采用 RX 25, Cl、S、P 采用 Ge, Si、Al 采用 PET, 其余元素均采用 LiF 200。结果表明, 方法的检出限、精密度和准确度对绝大多数元素而言, 均可满足多目标地球化学调查样品分析的质量要求。

关键词 : X 射线荧光光谱法 ; 多元素测定 ; 粉末压片 ; 土壤

中图分类号 : O657.34 文献标识码 : B

Determination of 31 Components in Soil Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry

XU Hai, LIU Qi, WANG Long-shan

(Shaanxi Experimental Institute of Geology and Mineral Resources, Xi'an 710054, China)

Abstract : A method for the determination of 31 components including C, N, S, Cl in soil samples by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet sample preparation was developed. The analytical crystals were carefully selected with RX 45 for N, RX 61 for C, RX 25 for Mg, Na, Ge crystal for Cl, S and P, PET for Si and Al, LiF 200 for other elements. The detection limits, precision and accuracy of the method for most elements can meet the requirements of sample analysis in multi-objective geochemical survey.

Key words : X-ray fluorescence spectrometry ; multi-element determination ; pressed powder pellet ; soil

多目标地球化学调查在全国已开展多年。由于多目标地球化学调查样品中要求分析 54 个元素, 比 1 : 20 万化探扫描样品分析 39 个元素新增了 15 项, 其中 C、N、S、Cl 等 4 个元素用化学法来分析, 成本高、周期长, 不能满足多目标调查对每天样品测试数量的要求。X 荧光光谱法分析具有制样简单、精密度高、成本低、无污染等特点, 在目前地质分析领域被广泛应用^[1-3]。本方法主要在 1 : 20 万化探样品分析方法的基础上^[4-6], 着重利用本所新购置的日本理学新型超薄镀窗 ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪对 C、N、S、Cl、Ga、As、Br 等 31 种组分进行了分析条件、背景选择、谱线重叠及基体校正试验, 并通过国家一级标准物质 GBW 07401 ~ GBW 07408、GBW 07423 ~ GBW 07430 的验证, 方法的精密度和准确度取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

日本理学 ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪。其工作条件为: 端窗铍靶 X 射线管(4 kW), 30 μm 超薄镀窗, 最大

工作电压 60 kV, 最大工作电流 160 mA, 真空(13.5 Pa)光路, 通道光栏 Φ 30 mm, 试样盒面罩 Φ 30 mm。日本 50 t 压样机。各组分的测量条件见表 1。

1.2 样品制备

首先将粒径 $\leq 74 \mu\text{m}$ 的样品在 105 $^{\circ}\text{C}$ 条件下烘干 2 h, 然后称取 4.0 g 样品装入模具中, 采用低压聚乙烯粉镶边垫底, 在 30 t 的压力下制成试样直径 Φ 32 mm、镶边外径 Φ 40 mm 的样片, 放入干燥器中待测。

1.3 标准样品的选择

X 荧光光谱分析最大的难题就是基体效应和粒度效应校正。理论上尽量选择基体结构相似的标准物质且各元素具有足够宽的测量范围。本法采用 GBW 07301a ~ 07312 (水系沉积物)、GBW 07317 ~ GBW 07318 (水系沉积物)、GBW 07401 ~ GBW 07408 (土壤)、GBW 07423 ~ GBW 07430 (土壤)、GBW 07103 ~ GBW 07107 (岩石) 等 36 个国家一级标准物质和 71GRD 31 ~ 71GRD 50 等 20 个陕西省地球化学二级标准物质作为标准样品。各组分含量范围见表 2。

收稿日期 : 2007-04-13 ; 修订日期 : 2007-06-20

作者简介 : 徐海(1953 -) 男, 陕西西安市人, 高级工程师, 长期从事 X 射线荧光光谱分析与应用研究。E-mail : zgb_box@126.com。

表 1 分析组分的测量条件^①

Table 1 Measurement conditions for the elements by X-ray fluorescence spectrometry

Table with 12 columns: 组分, 晶体, 探测器, 2θ(°) (谱峰, 背景), t/s (谱峰, 背景), PHA, 电压 U/kV, 电流 i/mA, 准直器, 衰减器. Lists measurement parameters for 31 elements.

① S4—标准型准直器, S8—超轻元素用准直器。

表 2 标准样品中各分析元素的含量范围

Table 2 Concentration ranges of analytical elements in standard samples

Table with 4 columns: 组分, 含量范围 w_B/10^-6, 组分, 含量范围 w_B/10^-6, 组分, 含量范围 w_B/10^-6. Lists concentration ranges for 31 elements.

1.4 校准工作曲线和基体校正

日本理学公司提供的分析软件中,校正采用校准曲线、基体校正、谱线重叠为一体的回归方程,其数学模式为:

w_i = (AI_i^3 + BI_i^2 + CI_i + D) [1 + K_i + \sum(A_j F_j)] + \sum(B_j F_j) + C_i

式中 w_i—待测元素的浓度; I_i—待测元素的强度; A、B、C、

D—校准曲线系数; A_j—基体校正系数; B_j—谱线重叠校正系数; F_j—共存或重叠干扰元素 j 的浓度或强度; K_i、C_i—常数。

在回归校准曲线时,可同时进行基体校正和谱线重叠校正。重元素采用 Rh 康普敦散射线作内标进行基体校正。

2 结果与讨论

2.1 检出限

方法检出限(L_D)采用校准曲线法计算。用多个低含量试样按表 1 的测量条件测量并校准曲线(w = aI + b, a 为校准曲线斜率, b 为校准曲线截距),计算出含量为零(w = 0)时的 X 射线荧光强度(I = -b/a + I_B, I_B 为背景强度),并按式(2)计算各组分的检出限(L_D = 3a\sqrt{I})。结果见表 3。

表 3 方法的检出限

Table 3 Detection limits of the method

Table with 5 columns: 组分, 检出限 L_D/10^-6, 组分, 检出限 L_D/10^-6, 组分, 检出限 L_D/10^-6, 组分, 检出限 L_D/10^-6. Lists detection limits for 31 elements.

2.2 精密度和准确度

选用 GBW 07401 土壤标准物质重复制备 12 个样片,按照表 1 的条件进行测量,然后计算各个待测组分的相对标准偏差(RSD)。表 4 结果显示,除 Br、Th 的 RSD 为 5.76% 和 7.13%,其余各组分的 RSD 均小于 4.0%。

选用 GBW 07401 ~ GBW 07408 共 8 个土壤标准物质经单次测量,部分结果见表 5。由表 5 可见,测定值与标准值基本相符。

表 4 方法的精密度^①

Table 4 Precision test of the method

Table with 8 columns: 组分, w_B/10^-6, RSD/%, 组分, w_B/10^-6, RSD/%, 组分, w_B/10^-6, RSD/%, 组分, w_B/10^-6, RSD/%. Lists precision test results for 31 elements.

① w_B 为 12 次测定的平均值。

表5 分析结果对照^①

Table 5 Comparison of analytical results of components in National Standard Reference samples

组分	GBW 07401		GBW 07402		GBW 07403		GBW 07404		GBW 07405		GBW 07406		GBW 07407		GBW 07408	
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
Cl	70	76.7	62	62.6	57	59.8	39	38.7	76	72.6	95	93.1	100	98.5	68	75.1
S	310	337	210	190	123	129	180	218	410	383	260	249	250	260	126	159
N	1870	1825	630	517	640	561	1000	1224	610	508	740	676	660	606	370	339
* C	2.11	1.93	0.75	0.68	0.55	0.61	0.65	0.70	0.35	0.32	0.83	0.77	0.67	0.66	1.93	2.14
* Na ₂ O	1.66	1.64	1.62	1.95	2.71	2.60	0.112	0.12	0.122	0.10	0.19	0.20	0.074	0.05	1.72	1.68
* MgO	1.81	1.62	1.04	1.13	0.58	0.62	0.49	0.52	0.61	0.62	0.34	0.32	0.26	0.26	2.38	2.63
* Al ₂ O ₃	14.18	14.19	10.31	10.91	12.24	12.13	23.45	23.75	21.58	21.74	21.23	22.94	29.26	28.41	11.92	11.79
* SiO ₂	62.6	64.19	73.35	72.05	74.72	75.01	50.95	48.98	52.57	52.01	56.93	52.67	32.69	35.90	58.61	55.36
* Fe ₂ O ₃	5.19	5.46	3.52	3.61	2	2.05	10.3	10.44	12.62	13.17	8.09	8.19	18.76	18.87	4.48	4.6
* K ₂ O	2.59	2.50	2.54	2.54	3.04	2.87	1.03	1.03	1.5	1.49	1.7	1.71	0.2	0.18	2.42	2.54
* CaO	1.72	1.74	2.36	2.38	1.27	1.23	0.26	0.3	0.095	0.12	0.22	0.24	0.16	0.16	8.27	8.45
P	735	790	446	472	320	365	695	681	390	375	303	324	1150	1042	775	819
Ba	590	628	930	965	1210	1209	213	224	296	310	118	122	180	158	480	451
Ti	4830	4867	2710	2947	2240	2463	10800	10996	6290	6482	4390	4623	20100	21676	3800	4223
V	86	86.0	62	62.0	36.5	36.2	247	280.2	166	184.2	130	142.4	245	265.9	81.4	75.4
Cr	62	65.2	47	51.5	32	32.3	370	414.5	118	120.4	75	86.8	410	422.6	68	70.2
Mn	1760	1802	510	523	304	318	1420	1584	1360	1432	1450	1675	1780	1893	650	600
Co	14.2	15.6	8.7	8.5	5.5	6.0	22.3	25.2	12.3	14.7	7.6	8.6	97	100.7	12.7	11.8
Ni	20.4	22.7	19.4	21.9	12.2	14.0	64.2	62.0	40	43.9	53	48.4	276	282.7	31.5	32.1
Cu	21	23.5	16.3	17.8	11.4	14.2	40.5	41.5	144	129.2	390	400.9	97	87.3	24.3	24.3
Zn	680	742	42.3	42.6	31.4	33.1	210	201.1	494	541.5	96.6	88.0	142	152.1	68	66.1
Ga	19.3	19.7	12	13.0	13.7	13.9	31	29.4	32	35.9	30	28.6	39	41.9	14.8	15.1
As	34	38.4	13.7	16.6	4.4	4.9	58	63.3	412	376.3	220	244.9	4.8	5.0	12.7	12.9
Br	2.9	2.8	4.5	4.4	4.3	4.3	4	4.0	1.5	1.8	8	8.3	5.1	5.0	2.5	2.6
Pb	98	98.8	20.2	20.0	26	24.7	58.5	55.2	552	597.8	314	323.1	13.6	11.2	21	21.5
Th	11.6	11.8	16.6	13.5	6	6.5	27.3	24.9	22.7	22.3	23	21.1	9.1	9.7	11.8	10.4
Rb	140	148	88	88	85	83	75	73	117	128	237	239	16	15	96	99
Sr	155	160	187	183	380	358	77	79	41.5	47	39	41	26	33	236	230
Y	23	27.2	21.7	20.8	15	15.8	39	38.3	21	22.2	19	21.6	26.6	21.5	26	25.2
Zr	245	259	219	214	246	232	500	504	272	289	220	215	318	305	229	237
Nb	16.6	17.3	27	26.5	9.3	8.8	37.6	36.5	22.6	21.8	26.8	25.3	64	69.8	15	14.0

① 带“*”的待测组分质量分数为% 其余为 10^{-6} 。

3 结语

X射线荧光光谱法分析多目标土壤样品中31种组分需要解决的问题主要是C、N、S、Cl等元素的测定,其余元素经过多年1:20万化探样品的测定,方法已基本成熟。由于近年来仪器设备的更新和发展,C、N、S、Cl的X射线荧光光谱法测定才成为现实,但也存在不足,尤其是N的测定。因为N的灵敏度较低,往往对于低含量的N强度微小的变化,会对结果造成较大的误差。对于小于 $500 \mu\text{g/g}$ 以下的N,建议采用化学法进行验证。

实验表明,环境、制样及制备样品的放置时间对C、Cl的测定都有影响。为防止制样沾污和环境污染,建议制样过程仔细处理,制备好的样品放入干燥器中尽快测定。对于C、Cl的测定,其强度会随测量次数增加而增加,经X射线照射后的样板不能再次使用。

4 参考文献

- [1] 张勤,樊守忠,潘宴山,等. X射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J]. 岩矿测试, 2004, 23(1): 19-24.
- [2] 梁述廷,刘玉纯,胡浩,等. X射线荧光光谱法同时测定土壤样品中碳氮等多元素[J]. 岩矿测试, 2004, 23(2): 102-108.
- [3] 于波,严志远,杨乐山,等. X射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中碳和氮等36个主次痕量元素[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 74-78.
- [4] 董高翔. 勘查地球物理勘查地球化学文集(第1集)[M]. 北京:地质出版社, 1985: 152-171.
- [5] DZ/T 0130—2006 地质矿产实验室测试质量管理规范[S].
- [6] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第二分册)[M]. 3版. 北京:地质出版社, 1991: 338-352.