

X 射线荧光光谱法测定化探样品中的主次痕量元素 Determination of Major, Minor and Trace Elements in Geochemical Samples by X-Ray Fluorescence Spectrometric

杨仲平, 靳晓珠, 黄华鸾

YANG Zhong-ping, JIN Xiao-zhu, HUANG Hua-luan

(桂林矿产地质研究院, 广西桂林 541004)

(Guilin Research Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要:采用低压聚乙烯镶边垫底的粉末样品压片制样,用 ZSX primus II X 射线荧光光谱仪测定化探样品中 C、N、Na、Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Br、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Sn、Ba、La、Ce、Hf、U、Th、Pb 和 Nd,共 39 个组分,C、N 的分析采用 RX45、RX61 专用分析晶体。使用经验系数法和康普顿散射射线作内标校正基体效应,经标准物质检验的分析结果与标样值吻合。用 GBW07308 国家一级标准物质作精密度的统计结果,除 U 的 $RSD(n=12)$ 为 23.8%,Cl、Sc、Mo、Sn 的 $RSD < 13.0%$ 以外,其余各组分均小于 6.0%。

关键词: X 射线荧光光谱法 主元素 次元素 痕量元素 化探样品

中图分类号:O657.34 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2006)S0-0430-05

Abstract: A method for the determination of C, N, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, La, Ce, Hf, U, Th, Pb and Nd in geochemical exploration samples by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet sample preparation was developed. Ultra collimator and special analysis crystals (such as RX45 and RX61) are used for C and N, Compton scattering line as the internal standard and empirical coefficients were used for the correction of matrix effect. Three Chinese national reference materials GBW 07401, GBW07428 and GBW07318 were selected for the verification of the accuracy of the method and the analytical results well agreed with the certificate values. A Chinese national primary reference material GBW 07308 with low elements contents was selected for precision test. Statistical results showed that $RSD(n=12)$ were better than 6.0% for major elements and others, except for U=23.8% and for Cl, Sc, Mo, Sn < 13.0%.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry, major elements, minor elements, trace elements, Geochemical sample

电感耦合等离子体质谱、电感耦合等离子体发射光谱、全谱 X 射线荧光光谱是化探样品多元素分析的主要方法,一次可以测定 20~30 种元素^[1~4]。但前两种方法,需要用酸溶解样品,且难以一次完成 Si、C、N、S、Cl、Br 等元素的测量,其中,C、S 用燃烧法或碳硫仪;N 用凯氏法;Cl、Br 用离子色谱法。这些方法成本高、流程长、劳动强度大;有的分析方法速度太慢而不适合大批量样品的测定。本文采用粉末压片制样、X 射线荧光光谱法一次测定土壤样

品中的 C、N、S、Cl、Br、Hf、Mo、Sn、Sc 等 39 种元素的分析方法,具有样品制备简单、分析速度快、重现性好、成本低、测量范围宽和能同时进行多元素分析的特点,分析结果的精密度和准确度都能满足化探样品的质量要求。

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,端窗铑靶 X 射线管(4kW),30 μ m 超薄铍窗,最大工作电压 60kV,最大工作电流 150mA,真空(13Pa)光路,视野光栏 30mm。日本理学 50t 油压机。

各元素的测量条件见表 1。

1.2 样品制备

化探样品数量大,而且要求元素的检出限低,粉末压片制样非常适合此类样品。称取颗粒 $\leq 75 \mu\text{m}$ 的样品 2.5g,放入模具内,拨平。用低压聚乙烯镶边垫底,在 35t 的压力下,压制成试样直径为 32mm、镶边外径为 40mm 的圆片,放入干燥器中待测。

1.3 标准样品

标准样品应与待分析样品在粒度、化学组成和

表 1 X 射线荧光光谱分析 C、N 等元素的测量条件

元素	晶体	$2\theta(^{\circ})$		时间(s)		PHA	探测器	V (kV)	I (mA)
		谱峰	背景	谱峰	背景				
C	RX-61	32.183	41.50	60	30	70~350	F-PC	30	130
N	RX-45	33.600	36.80	60	30	120~340	F-PC	30	130
Na ₂ O	RX-25	25.164	27.80	8	4	80~330	F-PC	50	70
MgO	RX-25	20.875	22.5	6	3	100~340	F-PC	50	70
Al ₂ O ₃	PET	144.606		4		70~340	F-PC	50	70
SiO ₂	PET	108.986		4		80~330	F-PC	50	70
P	Ge	141.086	143.30	8	4	70~300	F-PC	50	70
S	Ge	110.758	116.70	40	20	120~300	F-PC	50	70
Cl	Ge	92.896	94.15	40	20	120~300	F-PC	50	70
K ₂ O	LiF200	136.561		4		100~300	F-PC	50	70
CaO	LiF200	113.007		4		100~300	F-PC	50	70
Sc	LiF200	97.736	97.35	40	20	100~320	F-PC	50	70
Ba	LiF200	87.128	88.50	10	5	100~340	PC	50	70
Ti	LiF200	86.121		4		80~350	SC	50	70
La	LiF200	82.800	84.30	20	10	100~300	PC	50	70
Ce	LiF200	78.980	80.50	20	10	100~300	PC	50	70
V	LiF200	76.910	74.20	20	10	100~300	SC	50	70
Nd	LiF200	72.150	70.60	30	10	70~300	PC	50	70
Cr	LiF200	69.264	74.20	20	10	100~300	SC	50	70
Mn	LiF200	62.950		4		90~360	SC	50	70
Fe ₂ O ₃	LiF200	57.504		4		90~360	SC	50	70
Co	LiF200	52.685	53.90	20	10	100~300	SC	50	70
Ni	LiF200	48.5286	49.60	15	8	100~300	SC	50	70
Hf	LiF200	45.824	46.60	30	15	100~300	SC	50	70
Cu	LiF200	44.921	46.60	10	5	100~300	SC	50	70
Zn	LiF200	41.774	42.50	10	5	80~330	SC	50	70
Ga	LiF200	38.894	42.48	10	5	70~330	SC	50	70
As	LiF200	33.982	39.50	10	5	80~310	SC	50	70
Bi	LiF200	32.988	35.24	20	10	70~300	SC	50	70
Br	LiF200	29.956	31.00	40	20	100~300	SC	50	70
Pb	LiF200	28.245	29.58	20	10	70~300	SC	50	70
Th	LiF200	27.450	29.60	20	10	100~300	SC	50	70
Rb	LiF200	26.601	25.80	8	4	80~300	SC	50	70
U	LiF200	26.137	29.60	40	20	100~290	SC	50	70
Sr	LiF200	25.128	25.80	8	4	70~300	SC	50	70
Y	LiF200	23.766	24.50	10	5	100~300	SC	50	70
Zr	LiF200	22.516	23.00	8	4	100~300	SC	50	70
Nb	LiF200	21.374	23.00	10	5	90~300	SC	50	70
Mo	LiF200	20.314	20.70	40	20	100~310	SC	50	70
Sn	LiF200	14.024	13.62	40	20	90~310	SC	50	70
Rh-kac	LiF200	18.460		10		50~310	SC	50	70

结构上相似,而且其中各元素应具有足够宽的含量范围和适当的含量梯度。选用土壤 GBW07401~GBW07408 和 GBW07423~GBW07430、水系沉积物 GBW07301~GBW07312 为校准样品,岩石 GBW07103~GBW07114 为标准样品,这套标准样品基本上覆盖了化探样品各组分的含量范围。标准样品的制样方法同 1.2。按表 1 所列分析条件测量

后用于回归标准工作曲线。

1.4 标准工作曲线和基体校正

采用粉末样品压片法制样,虽然要求样品粉碎至 75 μm ,但样品间仍然存在粒度、矿物和基体效应。理学公司的分析软件提供了校准曲线和基体校正两位一体的回归方法。其数学模型为:

$$W_i = (AI_i^3 + BI_i^2 + CI_i + D)(1 + K_i + \sum A_{ij}F_j) + \sum B_{ij}F_j + C_i$$

式中, W_i 为待测元素推荐值; I_i 为待测元素荧光净强度或内标比强度; A、B、C、D 为校准曲线系数; A_{ij} 为基体校正系数; B_{ij} 为谱线重叠校正系数; K_i 、 C_i 为常数。

在回归工作曲线时,可同时进行基体校正和谱线重叠校正。重元素采用靶线的相干散射线或非相干散射线作内标进行基体校正。

1.4.1 主量和次要元素间的基体效应校正

采用经验系数法校正 C、N、S、Cl、Na₂O MgO、Al₂O₃、SiO₂、P、K₂O、CaO、Ti、Mn、Fe、V、Cr、Ba、Nd、Co 等元素间基体效应。

1.4.2 痕量元素的基体效应校正

采用康普敦散射线内标法和经验系数法校正 La、Ce、U、Mo、Sc、Sn、Cu、Ni、Nb、Y、Zr、Sr、Rb、Pb、Th、Zn、Ga、Br、As、Hf 等痕量元素间基体效应。

1.4.3 谱线重叠干扰的校正

利用校准样品通过上述数学模型计算谱线重叠干扰系数 B_{ij} 进行校正。具体干扰谱线见表 2。

表 2 干扰谱线

元素 分析 谱线	干扰谱线	元素 分析 谱线	干扰谱线
Ba La ₁	TiK α 2, ScK β 1, 3	Ti K α	BaLa1
Co K α	FeK β 1, 3	V K α	TiK β 1, BaL β 3
Cr K α	VK β 1, 3, CeK β 3, La L β 2	Y K α	RbK β 1
Cu K α	SrK β 2, TaL α 1, HfL α 1	Zr K α	SrK β 1, ThL β 1
La La ₁	CsL β 4	Ce La ₁	WL β 1, BaL β 1
Nb K α	YK β 1, ThL β 3, UL β 2	As K α	PbLa1, BiLa2
Ni K α	YK α	Bi La ₁	AsK α , PbLa1
Pb L β 1	SnK α 2, ThLa1	Ga K α	NbK β 1
Rb K α	UL α 1	Hf La ₁	CuK α , ZrK α 1
Br K α	AsK β 1	Nd La ₁	AsK α 2, CeL β 1, Pb L α 2
S K α	CoK α	Sn K α	CdK β 1, AgK β 1
Cl K α	MoL γ 1	U La ₁	RbK α
Mo K α	UL β 1, YK β 2, ZrK β 1	Sc K α	SbL β 2
Th La α	Bi L β 1, Bi L β 2, PbL β 3	Mn K α	CrK β 1, TiK α 2

2 结果与分析

2.1 C、Cl、S 的测量

实验中发现, C、Cl、S 不仅随测量次数的增加, 其含量也在增加, 而且与制备好的样片放置时间的长短有关。为了保证分析结果的准确性, 制备好的样片要尽快测量, 测量时间确定后不要随意变动, 且先测量 C、Cl、S, 然后顺序测量其他组分。

2.2 检出限

采用 X 射线理论检出限的计算公式 $LD = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{Ib}{T}}$, 计算出来的检出限比实测值偏低。本法选用几个含量接近于检出限的同类标样, 按 1.2 方法各制备一个样品, 按表 1 的条件重复测量 12 次, 然后进行统计, 计算出每个标样中含量最低的元素所对应的标准偏差 σ , 将其乘以 3 即为本法的测定下限。这样校正了谱线重叠干扰、基体效应等影响, 更符合实测样品的检出限(表 3)。

表 3 方法的检出限 ($\omega_B/10^{-6}$)

组分	检出限	组分	检出限	组分	检出限
SiO ₂	180	Hf	1.8	Pb	1.6
Al ₂ O ₃	190	Ni	1.3	Th	2.3
Fe ₂ O ₃	100	Cu	1.5	C	220
K ₂ O	150	Zn	2.0	N	70
Na ₂ O	200	V	5.0	Sn	3.0
CaO	100	Cr	4.1	Mo	0.8
MgO	200	Ba	6.7	Sc	2.0
P	8.0	La	7.5	Br	1.1
Ti	10	Nb	1.6	Ce	9.1
Mn	8.1	Zr	2.8	Ga	1.5
Co	1.2	Y	1.1	As	1.2
S	10	Sr	2.0	Nd	8.5
Cl	11	Rb	1.2	U	1.0

2.3 精密度

采用粉末压片法, 对 GBW07402 土壤标准物质重复制备 12 个样片, 按表 1 的条件进行测量, 将测量得的结果进行统计的结果见表 4。由表 4 数据可知, 绝大多数组分的相对标准偏差 $RSD < 6.0\%$ 。

2.4 准确度

由于样品及元素较多, 仅将 GBW07401、GBW07428、GBW07318 结果列于表 5。

表 5 结果显示, 本法经土壤、水系沉积物、岩石等标准物质验证的结果与标准值相符。

表4 方法的精密度*

组分	平均值	RSD (%)	组分	平均值	RSD (%)
SiO ₂	73.08	0.13	Hf	4.4	6.12
Al ₂ O ₃	10.65	0.60	Ni	19.1	2.68
Fe ₂ O ₃	3.42	0.45	Cu	17.1	4.76
K ₂ O	2.63	0.38	Zn	44.2	1.23
Na ₂ O	1.71	0.46	V	60.1	3.46
CaO	2.43	0.40	Cr	48.6	4.67
MgO	1.10	0.68	Ba	965	2.37
C	0.81	3.10	La	159	3.46
P	463	1.02	Ce	400	1.23
Ti	2895	0.31	Nb	27.5	1.12
Mn	521	0.56	Zr	210	1.97
Co	9.5	5.12	Y	20.1	2.19
S	193	2.12	Sr	190	0.52
Cl	58	9.85	Rb	89.2	1.34
Sc	9.8	11.8	Pb	19.6	5.01
Br	4.7	4.12	Th	15.2	4.69
Ga	12.3	2.75	N	590	2.53
As	14.1	3.98	Sn	2.5	10.3
Nd	213	5.1	U	1.46	23.8
Mo	0.93	12.5			

* SiO₂~C的质量分数 ω_B 为 10⁻²,其余组分质量分数 ω_B 为 10⁻⁶

表5 方法准确度分析结果*

组分	GBW07401		GBW07428		GBW07318	
	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法
As	34±4	30	6.5±1.3	6.8	18±2	16
Ba	590±32	620	608±13	593	760±47	810
Br	2.9±0.6	3.1	1.7±0.3	1.5	2.6	2.7
Ce	70±4	65	80±2	83	109±10	120
Cl	70±9	74	50±4	56	58	51
Co	14.2±1	12.3	14.6±0.7	15.1	28±2	31
Cr	62±4	70	70±3	62	243±16	251
Cu	21±2	18	27.4±1.1	31.2	66±6	61
Ga	19.3±1.1	21.8	18.8±0.8	16.3	25±3	28
Hf	6.8±0.8	6.5	6.4±0.3	6.7	13.6±0.6	12.9
La	34±2	36	41±2	37	54±3	62
Mn	1760±63	1800	688±15	651	1230±82	1312
Mo	1.4±0.1	1.2	0.65±0.06	0.71	2.7±0.3	3.1
N	1870±67	1912	810±120	850	668±25	656
Nb	16.6±1.4	15.9	14.4±0.6	12.3	72±6	78
Nd	28±2	27	36±3	41	45±5	39
Ni	20.4±1.8	21.8	33±2	29	87±9	93
P	735±28	748	730±28	764	1000±30	987
Pb	98±6	91	31±1	35	66±6	72
Rb	140±6	131	108±4	113	87±7	82
S	310	285	173±21	197	110	98
Sc	11.2±0.6	12.1	11.7±0.3	12.1	18±2	16
Sn	6.1±0.7	5.6	3.1±0.3	2.8	9.5±1.7	8.3
Sr	155±7	165	152±5	167	216±6	201
Th	11.6±0.7	10.1	12.7±0.5	10.5	12.4±1.2	13.1
Ti	4830±160	4795	4060±130	4210	14400±500	13923
U	3.3±0.4	3.4	2.45±0.12	2.48	3±0.4	2.7
V	86±4	91	86±2	91	190±25	180
Y	25±3	26	25±1	21	34±5	37
Zn	680±25	671	96±3	91	165±15	178
Zr	245±12	249	227±8	239	524±16	510
C	2.11±0.19	1.92	1.09±0.15	1.0	0.77	0.83
SiO ₂	62.6±0.14	61.94	64.51±0.36	65.1	57.25±0.31	56.97
Al ₂ O ₃	14.18±0.14	14.03	14.43±0.13	14.12	13.39±0.16	13.78
TF ₂ O ₃	5.19±0.09	5.11	5.32±0.06	5.46	9.5±0.1	9.87
MgO	1.81±0.08	1.9	1.9±0.06	1.67	3.4±0.1	3.68
CaO	1.72±0.06	1.68	2.45±0.05	2.34	3.5±0.1	3.72
Na ₂ O	1.66±0.04	1.75	1.59±0.07	1.69	2±0.1	1.86
K ₂ O	2.59±0.04	2.62	2.46±0.07	2.21	2.3±0.1	2.53

* C~K₂O的质量分数为 10⁻²,其余组分质量分数为 10⁻⁶。

3 结束语

采用粉末压片制样,用经验系数法和散射线内标法校正基体效应,使用 ZSX primus II 型 X 射线荧光光谱仪测定地球化学样品中 39 个主次量和痕量元素的方法简便、灵敏、准确。考虑到本法的检出限、测量速度以及地球化学样品多种分析方法配套方案等因素,可以根据各实验室的实际情况,将 La、Ce、Sc、Hf、As、Nd、Mo、Sn 等 10 多个元素的测量工作由其他方法承担,以发挥其他分析方法的特长。

参考文献:

[1] 梁述庭,刘玉纯,胡浩. X 射线荧光光谱法同时测定土

壤中碳氮等多元素[J]. 岩矿测试,2004,23(2):102-108.

[2] 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.

[3] 李国会,樊守忠,曹群仙,等. X 射线荧光光谱法直接测定碳酸盐岩石中主次痕量元素[J]. 岩矿测试,1997,16(1):45-50.

[4] 李国会,卜维,樊守忠. X 射线荧光光谱法测定硅酸岩中硫等 20 个主次痕量元素[J]. 光谱学与光谱分析,1994,14(1):105-110.

(上接第 429 页)

前处理及仪器条件的选择上进行了多次试验得以改进。该方法具有操作简单、实用、快速、准确、灵敏度高、重复性好等优点,适宜推广应用。

参考文献:

[1] 李燕云,冷建荣,林丽卿. 冷原子吸收法测定尿汞样品预处理比较[J]. 海峡预防医学杂志,2001,7(3):40.

[2] WS/T26-1996、WS/T25-1996、WS/T24-1996[S].

[3] 胡家英,丁刚,施宏景. 双道氢化物发生原子荧光法同时测定水中砷汞[J]. 中国卫生检验杂志,2000,10(6):687.

[4] 徐伯洪,闫慧芳. 工作场所有害物质监测方法[M]. 北京:中国人民公安大学出版社,2003:408.