

粉末压片法-X 射线荧光光谱法测

定多目标区域地球化学样品中氟、氯、溴等 10 种主次要元素

熊玉宝 郝宏艳 于 阆 陈小迪 赵 丽

(华北有色(三河)燕郊中心实验室有限公司, 河北 三河 065201)

摘要: 采用粉末压片制样, 运用 X 射线荧光光谱法, 建立了测定多目标区域地球化学样品中氟、氯、溴等 10 种主次要元素的分析方法。本方法操作简单, 测定速度快, 测定范围宽, 不需要化学试剂, 是一种环境友好型的分析方法, 可适用于批量生产。重点对氟、氯、溴的测定条件进行了研究, 确定了最佳的测定条件。方法的检出限、准确度和精密度基本上能满足多目标区域地球化学样品的质量要求。

关键词: X 射线荧光光谱法; 多目标地球化学样品; 粉末压片法

多目标区域地球化学样品需要检测元素多达 54 种, 且元素的检出限要求相比化探更低, 其中需要采用 XRF 分析的元素多达 20 种, 占比接近 40%。但目前还没有建立一套主量元素和氯溴一起测定的分析方法, 目前氟、氯和溴一般采用离子色谱法^[1-3]。这些方法都需要碱熔来消解样品, 操作步骤烦多, 流程偏长, 劳动强度大, 不适合大批量样品的测定。X 射线荧光光谱法分析元素范围宽, 方法的测定含量范围广。X 射线荧光光谱法是一种环境友好型的分析方法^[4-6], 操作流程简短, 在土壤和水系沉积物样品^[7-10]、多目标地球化学样品、地质样品、矿石样品等领域得到了很大的运用。因此, 本文建立了一种简便、快速、精确和低廉的主量元素和氟、氯、溴一起测定的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及主要工作参数

① X 射线荧光光谱仪。ZSX Primus II 波长色散 X 射线荧光光谱仪(日本理学公司), 铑靶 X 射线管; ② 电子天平。电子天平为赛多利斯 SQP, 称量范围: 10mg-120g, 实际分度值 0.1mg; ③ BP-1 型粉末压片机(丹东北苑仪器设备有限公司)。

1.2 样品及标准物质制备

选用一级有证标准物质来制作标准曲线和进行整个实验, 所用标准物质为: GBW07401 等土壤标准物质, GBW07301a 水系沉积物标准物质。准确称取 4.00g 样品, 置于模具中, 在 30t 压力下保压 1min, 压制成直径为 30mm 的圆形样片, 编上号码待测。

2 结果与讨论

2.1 激发电压和电流的选择

选择 GBW07407 标准物质来进行实验, Cl 等轻质元素的电压从 20kV 开始, 每次递增 5kV 直到 60kV 测量信号强度, Fe 和 Br 的电压从 40kV 开始, 每次递增 5kV 直到 70kV 测量信号强度。Cl 等轻质元素的电流从 90mA 每次递增 5mA 直到 130mA 测量强度, Fe 和 Br 的

电流从 40mA 每次递增 5mA 直到 70mA 测量强度(整个实验过程的功率一定不能超过仪器的最大功率)。其他仪器条件固定不变, 采用正交实验法对电压、电流进行测试, 以找到最佳电压电流, 使得待测元素的激发效率最高, 其结果见图 1- 图 3。

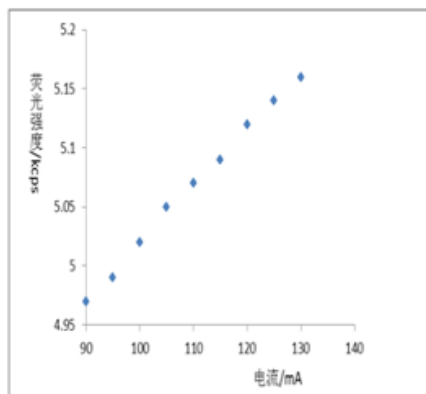


图 1 激发电流对荧光强度的影响

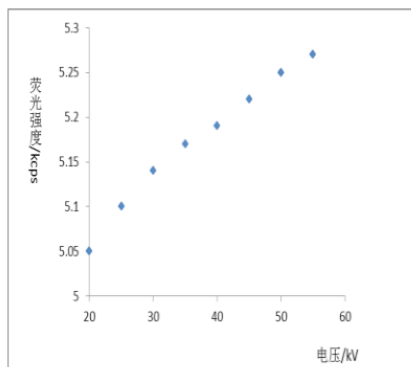


图 2 激发电压对荧光强度的影响

从图 1 和图 2 可以看出, 当其他工作条件不变, 电流一定时, 荧光强度随电压增加激发效率越高; 当电压一定时, 荧光强度随电流增加激发效率越高。经过条件优化实验, Cl 的最佳激发电压是 30kV, 最佳激发电流是 120mA (图 3)。轻元素用低电压高电流, 重元素用高电压低电流。

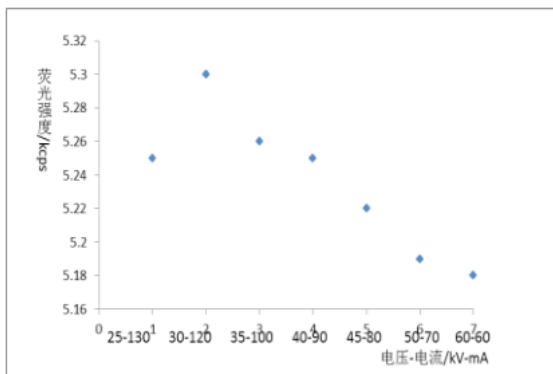


图3 不同电压电流对比对荧光强度的影响

2.2 分光晶体、准直器和探测器的选择

分光晶体将满足布拉格公式的X射线与其他X光进行分离,并反射到探测器。测定Al有两种晶体选择,为PET晶体和RX25晶体。当选择RX25晶体时,由于该晶体反射率和分辨率低,导致其左侧存在Si-K(2约为27°)干扰,因此测定Al只能选择PET晶体。

准直器的作用是使样品产生的X射线聚成平行光,决定谱峰的分辨率。通常分辨率越高,强度越低。所使用的仪器配备S2和S4两种准直器,虽然S2准直器分辨率高于S4准直器,但测定Na时元素的光谱干扰在S4准直器条件下可得到有效校正,为得到较高的信号强度,测定Na时选择S4准直器进行后续测定。

探测器是对晶体分光后的X射线进行计数。所使用的仪器配备2种探测器,分别是闪烁计数器(SC)和正比计数器(PC)。通常重元素用SC探测器,轻元素用PC探测器。Al元素的测定选择流气正比(PC)探测器。

2.3 方法的检出限及测定范围

按照检出限计算方法要求选择各个元素低含量的样品,进行样品试验12次,根据测定结果根据下式可计算出各个元素检出限,各元素的检出限及测定范围结果见表1。

表1 各元素检出限和测定范围

元素	检出限	测定范围	元素	检出限	测定范围
F	70	210-2300	Fe ₂ O ₃	0.05	0.15-19.78
Cl	20	60-7700	CaO	0.05	0.15-35.98
Br	0.85	2.4-26	MgO	0.05	0.15-32.78
SiO ₂	0.25	0.75-94.91	K ₂ O	0.05	0.15-7.98
Al ₂ O ₃	0.05	0.15-29.58	Na ₂ O	0.05	0.05-9.11

注:F、Cl、Br单位为10⁻⁶,其他组分单位为10⁻²。

2.4 方法的精密度和准确度

准确称取GBW07423等12个标准物质每个4.0g,每个标准物质称取12份,按照要求压制试样,使用仪器测定根据测定结果和标准物质的真值,结果见表2。

表2 各元素精密度和准确度

元素	精密度	准确度	元素	精密度	准确度
F	5.46-9.38%	1.46-5.78%	Fe ₂ O ₃	0.46-2.38%	0.94-2.21%
Cl	1.46-2.98%	0.64-3.23%	CaO	0.46-2.38%	0.87-2.78%
Br	1.36-6.21%	1.46-2.65%	MgO	0.46-2.38%	1.16-2.12%
SiO ₂	0.96-2.87%	0.89-2.11%	K ₂ O	0.46-2.38%	1.03-2.44%

Al ₂ O ₃	0.89-2.67%	0.86-1.98%	Na ₂ O	0.46-2.38%	1.16-2.94%
--------------------------------	------------	------------	-------------------	------------	------------

从上述的结果中可以看到,F测量结果的准确度和精密度相对差一些,Br测量结果准确度和精密度次之,Cl和主量元素的准确度和精密度最好。

2.5 方法比对实验

试验对GBW07429、GBW07446和GBW07448这三个国家一级标准物质采用氢氧化钠熔融,离子选择电极测定氟,采用碳酸钠和氧化锌混合熔剂烧结,离子色谱法测定氯溴,并与本方法进行比对,两种方法无显著性差异。

3 结论

建立了一种运用压片-X射线荧光光谱的方法,测定区域地球化探样品中的氟氯溴等主微量元素的方法,在最佳实验条件下均能得到满意的结果。各元素的方法检出限、精密度及测定范围均可适用于大批量的地球化学样品的分析检测。在检测F元素时,由于其本身所含的电子数少,且难以激发,今后需通过进一步方法改进来提高结果的置信度。

参考文献:

- [1] 邓海文,吴代赦,陈成广,等.碱熔-氟离子选择性电极法测定土壤氟含量[J].地球与环境,2007,35(3):284-287.
- [2] 周新华,刘丹,齐庆杰,等.高温水解-溴离子选择电极测定煤中溴的影响因素实验研究[J].地球与环境,2017,45(02):236-241.
- [3] 李擎,颜晓华,李锐,等.氯离子选择电极法测碳酸盐中Cl⁻含量[J].硬质合金,2020,37(05):373-377.
- [4] 胡波,武晓梅,余韬,等.X射线荧光光谱仪的发展及应用[J].核电子学与探测技术,2015,35(7):695-702.
- [5] 陈静,高志军,陈冲科,等.X射线荧光光谱法分析地质样品等应用的技巧[J].岩矿测试,2015,34(1):91-98.
- [6] Zhan X C.Application of Polarized EDXRF in Geochemical Sample Analysis and Comparison with WDXRF[J].2005,34(3):207-212.
- [7] 张勤,李国会,樊守忠,等.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种主次痕量元素[J].分析试验室,2008,27(11):51-57.
- [8] 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.
- [9] 梁述廷,刘玉纯,胡浩.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.
- [10] 徐海,刘琦,王龙山,等.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.

作者简介:

熊玉宝,男,理学硕士,工程师。