

粉末压片 - X 射线荧光光谱法测定盐湖样品中的主次元素

闵秀云, 王德荣, 高春亮, 丁秀萍, 徐黎明

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘要: 采用粉末样品压片制样, 利用波长色散 X 射线荧光光谱仪对盐湖样品中 K、Ca、Na、Mg、Cl、 SO_4^{2-} 等 6 个主次元素(组分)含量进行测定。使用化学定值得到的样品作为人工标样, 其值作为标准样品参考值, 建立了 X 射线荧光光谱法测定盐湖样品中主次元素的方法。经验证, 该分析方法的准确度完全能够满足化学分析的要求, 其相对标准偏差 $\text{RSD} < 7\%$, 分析元素结果与化学法结果的相对误差均小于 5%。

关键词: X 射线荧光光谱法(XRF); 盐湖样品; 粉末压片法

中图分类号: O657.34

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2016)02-0032-05

引言

盐湖固体样品中主次元素的常规测定方法有滴定法、重量法、原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)以及电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)等。然而, 这些方法必须对试样进行酸碱分解处理, 且过程繁琐, 耗时长, 同时受线性范围的限制, 高含量样品还须进行稀释才能测定, 由此导致误差的增加。X 射线荧光分析法(XRF)与其它分析方法相比, 具有其独特优点, 主要是采用的粉末压片法无需将试样进行酸碱分解处理, 是一种非破坏性分析; 样品类型多样, 包括粉末、固体和液体; 分析速度快, 精密度高, 相对误差为 1%~5%; 应用范围广, 可同时测定元素周期表中从铍到铀的 80 多种元素; 测定元素的含量可从 10^{-6} 级到 100%; 具有自动进样装置, 自动化程度高等^[1-6]。X 射线荧光分析法在地质、材料、环境、冶金试样等行业分析中已得到

广泛应用, 成为分析测试中不可或缺的手段。不过, 国内利用 X 射线荧光光谱法对盐湖固体样品的主次元素含量进行定量分析尚属少见, 本文采用 X 射线荧光光谱法对盐湖样品中主次元素的测定进行初步研究。

X 射线荧光光谱定量分析的理论依据是, 利用 X 射线照射待测样品表面, 激发样品元素产生特征 X 射线荧光, 通过将特征 X 射线荧光光谱强度转换为浓度, 从而获得样品中不同元素的含量。XRF 定量分析要根据待测试样、元素及分析准确度要求等, 采用一定的制样方法; 通过试验, 选择合适的测量条件, 对试样中的元素进行有效激发和测量; 然后运用一定的方法获得净谱峰强度, 并在此基础上, 借助一定的数学计算, 定量获取分析物浓度。当被测样品和标准样品的实验条件一致时, X 射线荧光的强度 I_i 与待测元素的浓度 C_i 之间存在正比关系, 即 $I_i = K \cdot C_i / \mu\text{m}$ (式中 K 、 μm 为常数)。

由于盐湖样品的特殊性、多元性和复杂性, 目前国内外无相应的标准物质可供使用, 因此

收稿日期: 2015-12-16; 修回日期: 2016-01-15

基金项目: 中国科学院兰州区域中心功能开发技术创新项目; 国家自然科学基金青年基金项目(41501052)

作者简介: 闵秀云(1987-), 女, 助理工程师, 主要从事 X 射线荧光光谱分析测试工作。Email: minxy@isl.ac.cn。

通信作者: 王德荣。Email: wdr2538@163.com。

本文借助于 XRF 多元素同时测定和非破坏性测定的优点,结合粉末压片法制样简单的特点,以盐湖矿物中的 K、Na、Ca、Mg、Cl、SO₄²⁻ 等为主要测量组分,选择一组具有一定浓度梯度并可用化学分析方法(滴定法和重量法)和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)定值的试样作为校准样品,将此值作为标准样品参考值。通过选择测量条件,用仪器提供的分析软件 SuperQ 4.0 的经验系数法校正基体效应后,对该校准样品进行荧光强度测定,绘制强度与含量校准曲线,建立 X 荧光光谱法测定盐湖常量元素的定量分析方法^[7-9]。

1 实验部分

1.1 仪器及测试条件

荷兰帕纳科公司 Axios 型 X 射线荧光光谱仪,端窗薄铍窗铑靶 X 射线管,功率 4.0 kW, SuperQ 4.0 操作软件,最大电流 125 mA,最大激发电压 60 kV。北京众合创业科技发展有限

公司 ZHM-1B 型变控制振动磨及 ZHY-401 型压样机。

根据待测样品中需要分析的各元素的性质和含量范围,充分利用 Axios 型 X 射线荧光光谱仪的相关性能,以降低噪音、提高分辨率、提高荧光强度、保证稳定性等为原则,为了获得较高的测量精密度与较低的检测限,根据不同的标准样品进行反复操作,对每种元素的分析条件(包括元素的激发、分析线、背景位置、干扰谱线、分析晶体、准直器、探测器和 PHA 等)做细致选择,确定仪器分析测试的最佳测量条件。其中激发电流、电压、分析谱线、分光晶体、准直器和探测器结合仪器本身的配置和相关的参考资料,进行设定。此外,使用 Super Q 4.0 软件角度校核中的扫描参数、背景和谱线重叠等子程序,通过扫描图谱,仔细地选择无干扰的背景位置,最终统一采用两点法扣除背景。通过反复试验各元素测试所取的测量条件,以获得最佳的测试分析条件为目的,确定分析元素的测定条件见表 1。

表 1 分析元素的测量条件
Table 1 Determination conditions for analytical elements

元 素	谱 线	晶 体	准直器 /(L·μm ⁻¹)	探测器	滤光片	电 压 /kV	电 流 /mA	2θ/(°)	PHA	
									LL	UL
Na	Kα	PX1	300	FL	None	40	90	27.441 0	35	65
Mg	Kα	PX1	300	FL	None	40	90	22.702 6	35	65
S	Kα	Ge111	300	FL	None	40	90	110.599 6	35	65
Cl	Kα	Ge111	150	FL	None	40	90	92.729 4	24	77
K	Kα	LiF200	300	FL	None	40	90	136.727 8	31	74
Ca	Kα	LiF200	150	FL	None	40	90	113.120 8	29	73
Al	Kα	PE002	300	Flow	None	40	90	144.842 2	22	78
Si	Kα	PE002	300	Flow	None	40	90	109.037 4	24	78
Rh	Kα-c	LiF200	150	SC	None	60	60	18.418 2	26	78

FL 为流气正比计数器,SC 为闪烁计数器;PHA 为脉冲高度分析器,LL 为下限,UL 为上限;Al Kα 和 Si Kα 为干扰元素

1.2 样品制备方法

采用简单快速的粉末压片法既提高了效率又降低了成本,并且检出限能达到要求^[10-11],因此本文采用粉末压片的方法制备样品。称取 4.0 g 样品,在 105 ℃ 烘烤 2 h,用玛瑙研钵充分研磨混匀,过 200 目筛,装入模具摊平,用硼酸垫底镶边,30 t 压力下保压时间 60 s,压制成试样直径为 32 mm 和镶边外径为 40 mm 的圆片。标准样品和被测样品采用相同的制样方法。样品制备后,贴标签,保存在干燥器中保存待测。

1.3 标准样品的选择

由于盐湖样品目前尚无国家现成标准物质可以提供,因此试验标准样品从实际样品中选出,标准样品中待测元素应有足够宽的含量范围和适当的含量梯度。选取近 200 个盐湖样品经过两个具有实验室认可和资质认定的实验室,采用化学分析法和电感耦合等离子体发射光谱法测定样品中各元素的含量,从中挑选出满足一定含量范围和梯度的样品作为校准的标准样品,其元素含量值作为校准值^[7-9,12]。标准样品中各元素的含量范围见表 2。

表 2 校准样品中各成分的含量范围

Table 2 Component contents of calibration samples

mg/g

组 分	含量范围	组 分	含量范围
Na	32.50 ~ 391.00	Ca	0.50 ~ 83.50
Mg	0.50 ~ 30.00	SO ₄ ²⁻	2.20 ~ 360.20
K	1.50 ~ 48.30	Cl	51.80 ~ 592.40

2 结果与讨论

2.1 方法检出限

采用 X 射线理论检出限的计算公式 $L_D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_B}{T_b}}$ [m 为单位含量的计数率 (kcps); I_B 为背景计数率 (kcps); T_b 为背景测量时间

(s)], 计算出来的检出限比实际值偏低,与实际能测量的结果有一定差异,故本法选用几个含量接近于检出限的同类标样。制备一个样片,按表 1 的测量条件重复测量 12 次,然后进行统计计算,得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 即为本方法的检出限 (表 3)^[13]。这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 元素的检出限

Table 3 Detection limits of elements

mg/g

元 素	Na	Mg	K	Ca	SO ₄ ²⁻	Cl
L_D	0.50	0.09	0.11	0.09	0.27	0.9

2.2 方法精密度

用粉末压片法,对 BY-10、BY-11、BY-12 标样重复制备 12 个样片,按表 1 的测量条

件,分别对 12 个样片进行测量,将所得结果进行统计。由表 4 中的数据可知,盐湖样品中 K、Ca、Na、Mg、Cl、SO₄²⁻ 等 6 个主次要元素含量 RSD < 7%。

表 4 本文方法精密度的试验结果
Table 4 The test results of precision

组 分		Na	Mg	K	Ca	SO ₄ ²⁻	Cl
BY - 10	$\bar{X}$	39. 12	0. 13	0. 28	0. 16	1. 77	57. 81
	RSD/%	0. 22	6. 56	3. 41	5. 33	0. 93	0. 22
BY - 11	$\bar{X}$	32. 7	0. 41	1. 09	1. 22	5. 66	50. 54
	RSD/%	1. 04	4. 03	3. 81	1. 95	0. 29	0. 08
BY - 12	$\bar{X}$	24. 91	1. 1	2. 73	3. 46	27. 04	30. 57
	RSD/%	0. 48	2. 12	1. 55	1. 21	0. 13	0. 16

2.3 方法准确度

采用本文方法与化学分析法或电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)测定未知样品,

进行方法对比分析,计算彼此的相对误差(δ) (表 5)。由表 5 中的相对误差可知,本文方法与重量法、滴定法以及电感耦合等离子体发射光谱法测定结果的相对误差小于 5%。

表 5 本文方法的准确度试验结果
Table 5 The test results of accuracy

组 分	Na			Mg			Ca		
	ICP - AES	本文方法	δ /%	ICP - AES	本文方法	δ /%	ICP - AES	本文方法	δ /%
1	372. 52	370. 68	0. 25	3. 30	3. 15	2. 33	2. 84	2. 91	1. 22
2	374. 50	370. 50	0. 54	0. 24	0. 22	4. 35	0. 75	0. 79	2. 60
3	362. 78	359. 91	0. 40	0. 66	0. 69	2. 22	2. 30	2. 26	0. 88
4	365. 23	367. 14	0. 26	0. 29	0. 31	3. 33	0. 94	0. 97	1. 57
5	348. 54	346. 93	0. 23	0. 57	0. 52	4. 59	0. 87	0. 79	4. 82
6	317. 80	315. 98	0. 29	0. 71	0. 65	4. 41	1. 05	1. 12	3. 23
组 分	K			SO ₄ ²⁻			Cl		
	重量法	本文方法	δ /%	重量法	本文方法	δ /%	滴定法	本文方法	δ /%
1	4. 74	4. 81	0. 73	4. 86	5. 00	1. 42	585. 90	584. 42	0. 18
2	16. 32	16. 16	0. 49	2. 68	2. 80	2. 19	592. 36	596. 51	0. 35
3	28. 72	28. 59	0. 23	4. 88	5. 10	2. 20	587. 73	585. 14	0. 22
4	32. 21	31. 87	0. 53	3. 62	3. 52	1. 40	593. 21	591. 24	0. 17
5	52. 71	52. 37	0. 32	2. 99	3. 25	4. 17	586. 23	584. 56	0. 14
6	90. 14	89. 56	0. 32	3. 44	3. 36	1. 18	573. 16	575. 26	0. 28

3 结 论

1)本文采用粉末压片,利用 X - 射线荧光光谱法直接测定盐湖样品中的 K、Ca、Na、Mg、Cl、SO₄²⁻ 等 6 种主要元素(组分)的含量,制样

方便,避免了化学分析法复杂的前处理。经验证,本文方法的准确度完全能够满足化学分析的要求,其相对标准偏差 RSD < 7%。本文方法用于测定盐湖样品中元素的结果与化学法测定结果的相对误差均小于 5%。

2)本文方法通过采用与待测样品基体相

同的样品进行化学定值,作为分析测试的标准样品,保证了标准样品与待测样品具有相同的基体,规避了试样间的基体效应,满足了基体匹配要求。

3)本文方法有其自身的缺陷,其标准样品值依赖化学定值,化学定值的准确与否直接影响测量结果的准确度。

参考文献:

- [1] 吉昂,陶光仪,卓向军,等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京:科学出版社,2003.
- [2] 王安齐. 多目标地球化学调查样品中 41 种元素分析方案设计[D]. 长春:吉林大学,2014.
- [3] 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 种主次和痕量元素[J]. 分析实验室,2008,11(27):51-57.
- [4] 李小莉,张莉娟,曾江萍,等. X 荧光光谱法测定镍矿石中的主元素[J]. 分析实验室,2012,11(31):82-85.
- [5] 李国会,许力,张运国,等. 水系沉积物中 25 个主元素和微量元素的 X 射线荧光光谱测定[J]. 岩矿测试,1987,6(1):15-23.
- [6] 龚仓,李高湖,付桂花,等. X 射线荧光光谱法测定富砷地质样品中的主次痕量元素[J]. 分析实验室,2014,33(10):220-224.
- [7] 陈永君,王亚平,许春雪,等. X 射线荧光光谱用人工标准物质的研制[J]. 岩矿测试,2009,28(5):462-466.
- [8] 段家华,马林泽,张李斌. 压片制样 X 射线荧光光谱法测定高磷钢渣组分[J]. 冶金分析,2013,33(5):36-40.
- [9] 彭南兰,李小莉,华磊,等. X 射线荧光光谱法测定红土镍矿中多种元素[J]. 中国无机分析化学,2012,1(2):47-50.
- [10] 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.
- [11] 罗立强,詹秀春,李国会. X 射线荧光光谱仪[M]. 北京:化学工业出版社,2008:107-150.
- [12] 钱原铭. X 射线荧光光谱定量分析土壤中重金属方法研究[D]. 长春:吉林大学,2012.
- [13] 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[J]. 岩矿测试,2004,23(1):19-24.

Major and Minor Elements from Salt Lake Samples Determined by Pressed Powder Pellet Method and X-ray Fluorescence Spectrometry

MIN Xiu-yun, WANG De-rong, GAO Chun-liang, DING Xiu-ping, XU Li-ming

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: Based on pressed powder pellet method and wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry, we determined the major and minor elements including K, Ca, Na, Mg, Cl and SO_4 from salt lake samples. The analysis method by X-ray fluorescence spectrometry was established with the chemical-analyzed samples as the calibration samples. The accuracy of this method can fully meet the requirement of chemical analysis, with relative standard deviation and relative error less than 7% and 5%, respectively.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; Salt lake samples; Pressed powder pellet method