doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2021.02.012

X 射线荧光光谱法测定高含量有机碳样品中的 钾、钠、钙、镁、硅、铝、铁、钛、锰、磷

李亚 王英凯 张旭 张振华

(黑龙江省地质矿产实验测试研究中心, 哈尔滨 150036)

摘要 通过事先对有机碳含量较高的样品于 1 000 °C 下灼烧 2 h, 计算其烧失量, 再将灼烧后的样品经 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (67%) 和 LiBO_2 (33%) 的混合熔剂熔融制样后, 经 X 射线荧光光谱仪测定, 能够有效地去除因有机质含量高导致的分析结果的偏差, 总体的平均相对误差从 11.1% 减少到了 4.5%, 而且较湿法化学分析节省时间。分析结果可与湿法化学分析结果相媲美, 准确度较直接压片分析方法有了大幅提高。

关键词 有机碳; X 射线荧光光谱法; 熔融制样

中图分类号: O657.34; TH744.15

文献标志码: A

文章编号: 2095-1035(2021)02-0057-05

Determination of Si, Al, Fe and Other Elements in High Organic Carbon Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry

LI Ya, WANG Yingkai, ZHANG Xu, ZHANG Zhenhua

(Heilongjiang Geological and Mineral Experimental Testing Research Center, Harbin, Heilongjiang 150036, China)

Abstract By burning the sample 2 hours with a high organic carbon at 1 000 °C in advance to calculate the loss on ignition, and then melting the burned sample with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (67%) and LiBO_2 (33%) solvent to prepare the sample and measuring it with X-ray fluorescence spectrometer, it can remove the analysis results deviations caused by high organic matter content effectively, the overall average relative error was reduced from 11.1% to 4.5% and it can save time compared to wet chemical analysis. The analysis results of this method deviate from the results of wet chemical analysis very little, and the accuracy is improved greatly compared with the direct tablet analysis.

Keywords organic carbon; X-ray fluorescence spectrometry; melting flake

前言

在 2018 年开展的全国土壤污染物详查工作和

近几年的 1:25 万工作中发现, 黑龙江省的样品中部分富含大量有机质, 其有机质含量可高达 9%~15%, 在采用 X 射线荧光光谱仪进行测定时, 高含

收稿日期: 2020-07-09 修回日期: 2020-09-05

基金项目: 大兴安岭山区生态地质调查项目(D20191014)

作者简介: 李亚, 男, 副高级工程师, 主要从事岩矿测试研究。

* 通信作者: 张振华, 男, 副高级工程师, 主要从事 X-射线荧光光谱分析研究。E-mail: 1171588040@qq.com

引用格式: 李亚, 王英凯, 张旭, 等. X 射线荧光光谱法测定高含量有机碳样品中的钾、钠、钙、镁、硅、铝、铁、钛、锰、磷[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2): 57-61.

LI Ya, WANG Yingkai, ZHANG Xu, et al. Determination of Si, Al, Fe and Other Elements in High Organic Carbon Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 57-61.

量的有机质导致在样品分析测试过程中使主量元素的分析结果产生较大偏差。因此,如何能够快速、准确地测定就显得很重要了。

一般对造岩元素等成分分析除 X 射线荧光光谱法外,大多采用经典的湿法化学分析方法;或者,采用混合酸分解-电感耦合等离子体原子发射光谱法,也可以对除硅以外,其他造岩元素等进行分析,但缺点是两种方法均对环境造成一定的污染而且费时费力。因此,考虑针对这类高有机碳样品采用先经高温灼烧,计算其烧失量,将灼烧后的样品通过 X 射线荧光光谱法专用混合熔剂熔融制样后,再经仪器测定,测定结果结合其烧失量,反算出其真实含量。从熔样到测定整体时间大概 30 min,大大缩短了分析周期,提高了工作效率。

1 实验部分

1.1 主要仪器设备与材料

ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪(日本理学株式会社),最高工作电压 60 kV,最大电流 150 mA,最大额定功率 4 kW。

CNRY-06 型多功能熔样机(洛阳超耐实验设备有限公司);分析天平,感量 0.1 mg。

1.2 主要试剂

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (67%) + LiBO_2 (33%) 的混合熔剂, NH_4I (分析纯)。

1.3 样品制备

称取 1 g 烘干后样品(精确至 0.1 mg)于已经灼烧恒重的空坩埚内,移入马弗炉中,从低温逐渐升温至 $1\ 000\ ^\circ\text{C} \pm 25\ ^\circ\text{C}$,灼烧 2 h,取出,稍冷,移入干燥器中,放置 30 min 至室温,称量。计算样品的烧失量。

准确称取 7.000 g 四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂于 30 mL 瓷坩埚中,再称取 0.70 g(精确至 0.1 mg)灼烧后的样品,搅拌均匀,把混合后的样品移入铂金坩埚中,均匀加入 8 滴的碘化铵溶液(200 g/L),把铂金坩埚按顺序放入熔样机中,于 $1\ 050\ ^\circ\text{C}$ 下,熔融 10 min。样片成型冷却后,在样片背面贴上对应样号的标签,放入干燥器中待测。

1.4 仪器的测量条件

针对所测量参数的性质及含量范围,以提高荧光强度、降低噪音、提高分辨率、保证稳定性为原则,选用不同的标准样品进行测试,确定各项最佳测量条件^[1],数据列于表 1。

表 1 仪器最佳条件

Table 1 Optimum condition of instrument

组分	晶体	衰减器	探测器	脉冲高度分布 PHA	谱峰 2 θ 角/ ($^\circ$)	谱峰测量 时间/s	背景 2 θ 角/ ($^\circ$)	背景测量 时间/s	电压/kV	电流/mA
SiO_2	PET	1/1	PC	100-300	109.072	10	112.030	20	50	70
Al_2O_3	PET	1/1	PC	100-400	144.770	10	148.000	10	50	70
Fe_2O_3	LiF_1	1/10	SC	100-350	57.504	10	60.000	10	50	70
CaO	LiF_1	1/1	PC	120-280	113.100	10	110.020	10	50	70
MgO	RX-25	1/1	PC	100-300	38.360	20	40.500	10	50	70
K_2O	LiF_1	1/1	PC	120-300	136.680	400	139.030	10	50	70
Na_2O	RX-25	1/1	PC	110-280	46.448	20	48.800	10	50	70
TiO_2	LiF_1	1/1	SC	100-310	86.128	20	87.990	10	50	70
MnO	LiF_1	1/1	SC	100-300	62.950	20	63.990	10	50	70
P_2O_5	Ge	1/1	PC	70-300	141.060	20	143.960	10	50	70
Rhc	LiF_1	1/1	SC	100-300	18.360	20			50	70

注:各元素谱线均采用 $\text{K}\alpha$,准直器选用 S_1 。

2 结果与讨论

2.1 熔剂的选择

熔融片是将熔剂和样品混合后加热制得,为了使试样和熔剂在高温熔融时能较好地形成共融体玻璃样片,熔剂的选择就很重要。常用的熔剂包括:氧化硼、四硼酸锂、偏硼酸锂以及四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂、四硼酸钠和偏硼酸钠等。

氧化硼一般不能制备成晶体,在任何温度下都

是无定形的,因此一般不用来作融片使用的熔剂。四硼酸锂是弱酸性熔剂,能与碱性样品相容。但在冷却过程中受其它外部因素影响,可能引起结晶,而偏硼酸锂是碱性熔剂,能与酸性样品相容,但在冷却过程中非常容易形成结晶,大多被推荐用于制备水溶液。四硼酸钠和偏硼酸钠,因为钠元素的存在,使得不能进行钠元素的分析。而在 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiBO_2 的混合熔剂体系中, LiBO_2 是一种有效的强力熔剂,熔点较低, $345\ ^\circ\text{C}$ 开始熔融,使混合熔剂的熔融温度

降低,增加熔体的流动性,试样熔融完全,熔体更加均匀,而且测定度数稳定,结果重现性好。一般 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiBO}_2$ 的混合熔剂有 22 : 78; 33 : 67, 67 : 33, 78 : 22 等几种比例,但是当混合熔剂中 LiBO_2 的含量较高时(约 70%), Ni 在该体系中的溶解度迅速降低,导致无法得到均匀的玻璃片。因此,实验选择 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiBO}_2$ 混合熔剂(67 : 33, m/m)作为熔剂,既有较低的熔点,又可以得到较均匀的玻璃样品。

2.2 熔剂与样品比例选择

在熔剂与样品比例的选择上,若比例较低,则熔样较为困难,熔体黏稠,且熔融后样品中有未完全溶解的样品,熔剂量大有利于熔融,分解试样的能力增强,熔融制得的样品效果好,但由于稀释和吸收使得元素分析线强度下降,对轻元素测定不利,并且成本较高。

因为是土壤样品,故在其他条件相同的情况下,分别采用样品与熔剂质量比为 5 : 1、8 : 1、10 : 1、12 : 1 和 15 : 1 的熔样比例,熔融制备玻璃样品片并进行比对。实验表明:质量比 5 : 1、8 : 1 的熔样比例下,玻璃熔片气泡较多,熔片不均匀,熔融物流动性较差,测量后最终的工作曲线线性较差;质量比 10 : 1、12 : 1 和 15 : 1 的熔样比例,其熔融物的流动性好,熔片质量较好,测量后最终的工作曲线线性较好。综合考虑既能制成高质量的玻璃片,又能使低含量元素具有一定的 X 射线强度,并降低整体成本。因此,选用 10 : 1 的熔样比例。考虑到铂金坩埚的大小以及熔融后玻璃片的大小及厚度,选择样品的称样量为 0.70 g,则混合熔剂称样量为 7.0 g。

2.3 熔样温度的选择

在其他实验条件不变的情况下,分别在 900、1 000、1 050、1 100 和 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 下进行实验。实验结果表明,在 900 $^{\circ}\text{C}$ 下熔融制得的样品不够均匀,样品中有未完全熔融的样品存在,说明熔样不充分;在 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 时,大多数样品都能够得到较好的熔融片,但当有机质含量较高时,样品的熔融效果不好;当选择 1 050、1 100 和 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 时,熔融制样得到的样品

均透亮、光滑,样品的熔融效果好。但考虑到温度过高,会造成能源不必要的浪费。因此,在保证某些难熔样品也能熔融完全的前提下,最终选择 1 050 $^{\circ}\text{C}$ 为熔融制样温度。

2.4 脱模剂的选择及用量

熔融的玻璃片有粘附或浸润坩埚的倾向,这使得熔片粘在模具上,有时导致碎裂。为避免熔片粘在坩埚上或导致破碎,需要使用合适的脱模剂,使得熔融样品有较好的流动性且易与铂金坩埚剥离。普遍用作脱膜剂的是锂、钠、钾、铵的溴化物和碘化物。锂和铵最好,因为他们无法探测到荧光辐射,不会对其它分析元素的荧光辐射造成干扰,而且钾、钠作为主要的造岩元素大多是待测元素,因此本方法不能选用钾和钠的卤化物作为脱模剂。因此,只比较常用的 LiBr 和 NH_4I 的脱模效果。由于 Br 对 Al 存在谱线重叠,因此,Br 的引入会对 Al 造成一定的影响。因此,选择 NH_4I 为脱模剂。

脱模剂用量视熔剂种类、熔融温度、熔融时间、坩埚新旧等具体情况而定,总的原则是在能脱模的前提下使用最少量的脱模剂。脱模剂加入过少,容易造成熔样时流动性差,熔片不均匀;随着脱模剂加入量的增加,浸润性、流动性变好,但脱模剂加入过多会增强对样品的干扰,同时也会造成样品在冷却时过分收缩,不成圆形片状。本实验选择饱和 NH_4I 溶液,其他条件不变,分别选择加入量为 0.1、0.2、0.4 和 0.6 mL,对国家一级标准物质进行重复熔片。结合实验过程来看,加入 0.1 和 0.2 mL 熔样时较难流动,脱模效果一般,个别样品很难脱模,加入 0.4 和 0.6 mL 时均可容易制得熔片,考虑到降低干扰以及减少浪费,最终选择加入脱模剂 NH_4I 的量为 0.4 mL。

2.5 检出限实验

通过称取熔剂按照样品的熔样方式进行 12 次熔样和 12 次测定,根据 12 次的测定结果进行数理统计,可以算出该方法的检出限等相关参数,且相关检出限均较低,满足相关标准要求,具体数值见表 2。

表 2 检出限实验参数统计表

Table 2 Statistical table of experimental parameters of detection limit

/%

组分	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	Na_2O	K_2O	TiO_2	MnO	P_2O_5
平均值	0.59	0.11	0.02	0.00	0.05	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01
标准偏差(S)	0.124 3	0.047 5	0.009 8	0.006 2	0.005 1	0.029 4	0.003 9	0.002 0	0.009 7	0.001 2
检出限(3S)	0.37	0.14	0.03	0.02	0.02	0.09	0.01	0.01	0.03	0

2.6 方法的精密度与准确度

选取 2 个有机碳含量相对较高的国家一级标准物质样品,编号为 GBW-07391 和 NST-1,标准物质均采自黑龙江省。将上述标准样品按照样品制备流程进行制备。每个标准样品平行制备 12 份,分别测试,对测定结果进行了统计计算,统计结果列于表 3。

表 3 标准物质测量结果统计表
Table 3 Statistical table of measurement results of reference materials($n=12$) /%

组分	GBW-07391			NST-1		
	平均值	标准偏差(S)	RSD	平均值	标准偏差(S)	RSD
Na ₂ O	1.85	0.02	0.98	1.95	0.01	0.35
K ₂ O	2.39	0.01	0.01	2.61	0.01	0.25
MgO	1.48	0.00	0.00	1.26	0.00	0
CaO	5.85	0.01	0.23	1.55	0.00	0
TFe ₂ O ₃	4.08	0.03	0.80	4.57	0.01	0.15
Al ₂ O ₃	12.91	0.01	0.05	14.05	0.01	0.1
SiO ₂	60.02	0.05	0.08	64.36	0.05	0.07
P ₂ O ₅	0.137	0.00	1.55	0.164	0.00	1.38
MnO	0.088	0.00	0.81	0.103	0.00	0.65
TiO ₂	0.678	0.00	0.00	0.006	0.01	-

从表 3 的结果统计中可以看出:测得所有元素的结果相对标准偏差均 $<1\%$,平均误差均较小,说明本方法具有良好的精密度、准确度;能满足 X 射线荧光光谱法分析的要求^[2-3]。

3 实际样品测定

选取本单位近几年项目中采自黑龙江的样品,有机碳含量从 $1\% \sim 19\%$ 。对样品分别采用 X 射线荧光压片法、X 射线荧光熔片法和经典化学法对 Na₂O、K₂O、MgO、CaO、TFe₂O₃、Al₂O₃、SiO₂、P₂O₅、MnO、TiO₂等参数进行检测,将 X 射线荧光压片法、X 射线荧光熔片法检测结果与经典化学法相比较,统计结果列于表 4。从表 4 中可以看出,有机碳含量在小于 5% 时,压片法、熔片法与化学法比较,各元素相差不明显,当有机碳含量大于 5% 时,熔片法结果明显优于压片法,尤其当有机碳含量大于 9% 时,各种元素压片法、熔片法与化学法总体的平均相对误差从 11.1% 减少到了 4.5% ,占比较大的 SiO₂从 13.00% 减少到 3.65% ,Al₂O₃从 22.41% 减少到了 3.00% ,与化学法比照相对误差有了大幅降低,准确度明显提高。

表 4 未知样品压片法、熔片法和化学法测量结果统计表

Table 4 Statistical table of measurement results of unknown samples by pressing, melting and chemical methods /%

组分	样品编号	有机碳	压片法	熔片法	化学法	压片法与化学法相对误差	熔片法与化学法相对误差
SiO ₂	1	1.52	51.69	50.52	52.56	-1.66	-3.88
	2	5.42	52.44	54.3	55.82	-6.06	-2.72
	3	7.85	54.5	52.01	53.8	1.30	-3.33
	4	9.41	32.16	45.37	47.68	-32.55	-4.84
	5	19.02	36.26	30.4	29.38	23.42	3.47
	平均						13.00
Al ₂ O ₃	1	1.52	15.4	14.8	15.08	2.12	-1.86
	2	5.42	16.51	14.38	14.15	16.68	1.63
	3	7.85	15.59	13.64	13.23	17.84	3.10
	4	9.41	18.67	11.74	12.32	51.54	-4.71
	5	19.02	18.05	14.03	14.57	23.88	-3.71
	平均						22.41
CaO	1	1.52	4.52	4.57	-9.63	-1.09	4.13
	2	5.42	1.23	1.17	3.42	5.13	1.21
	3	7.85	0.89	0.81	-2.47	9.88	0.79
	4	9.41	0.73	0.73	-13.7	0	0.63
	5	19.02	1.7	1.62	0.62	4.94	1.63
	平均						4.21
K ₂ O	1	1.52	2.27	2.06	2.11	7.58	-2.37
	2	5.42	2.45	2.34	2.2	11.36	6.36
	3	7.85	2.27	2	1.98	14.65	1.01
	4	9.41	1.63	1.34	1.41	15.60	-4.96
	5	19.02	1.53	1.53	1.52	0.66	0.66
	平均						9.97

续表 4

组分	样品编号	有机碳	压片法	熔片法	化学法	压片法与化学法相对误差	熔片法与化学法相对误差
MgO	1	1.52	3.18	2.55	2.75	15.64	-7.27
	2	5.42	1.26	1.18	1.17	7.69	0.85
	3	7.85	0.91	0.94	0.94	-3.19	0
	4	9.41	0.81	0.7	0.71	14.08	-1.41
	5	19.02	1.11	1.34	1.36	-18.38	-1.47
	平均					11.80	2.20
Na ₂ O	1	1.52	2.6	3.04	3.16	-17.72	-3.8
	2	5.42	1.49	1.54	1.3	14.62	18.46
	3	7.85	1.62	1.56	1.55	4.52	0.65
	4	9.41	0.88	1.17	1.15	-23.48	1.74
	5	19.02	0.37	0.37	0.34	8.82	8.82
	平均					13.83	6.69
TFe ₂ O ₃	1	1.52	10.36	10.16	10.28	0.78	-1.17
	2	5.42	4.91	5.38	5.19	-5.39	3.66
	3	7.85	4.45	4.31	4.11	8.27	4.87
	4	9.41	8.6	8.74	8.84	-2.71	-1.13
	5	19.02	6.66	5.24	5.43	22.65	-3.5
	平均					7.96	2.87
MnO	1	1.52	0.226	0.215	0.228	-1.11	-5.93
	2	5.42	0.551	0.537	0.521	5.71	3.10
	3	7.85	0.058	0.062	0.058	-0.60	5.67
	4	9.41	0.387	0.362	0.383	0.94	-5.69
	5	19.02	0.064	0.064	0.062	2.93	2.93
	平均					2.26	4.66
P ₂ O ₅	1	1.52	0.896	1.034	1.274	-29.69	-18.86
	2	5.42	0.409	0.43	0.409	0	4.97
	3	7.85	0.383	0.31	0.358	6.78	-13.49
	4	9.41	0.692	0.713	0.719	-3.79	-0.77
	5	19.02	0.449	0.349	0.365	22.84	-4.58
	平均					12.62	8.53
TiO ₂	1	1.52	2.021	2.375	2.736	-26.12	-13.18
	2	5.42	0.782	0.761	0.699	11.81	8.93
	3	7.85	0.684	0.639	0.596	14.66	7.15
	4	9.41	0.543	0.52	0.473	14.70	9.84
	5	19.02	0.451	0.451	0.422	6.92	6.92
	平均					14.84	9.20

4 结论

1) 通过测定相关标准物质可以看出本方法具有良好的检出限、精密度、准确度;能满足 X 射线荧光光谱法分析的要求。

2) 通过实验数据可以看出,本方法用于测定黑龙江省有机碳含量较高样品中的主量元素是可行的,当样品中有机碳含量高于 5% 时,采用本方法能够大幅提高测试结果的准确度。与压片法相比提高了测定精密度,与化学法相比缩短了实验流程,减少了环境污染。

参考文献

[1] 范佳慧,周莉莉,朱春要. X 射线荧光光谱法测定除尘灰中砷、铅含量[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(5): 15-18. FAN Jiahui, ZHOU Lili, ZHU Chunyao. Determination of arsenic and lead in dust ash by X-ray fluorescence

spectrometry with fusion sample preparation technique[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 15-18.

[2] 李大勇,朱志雄,李靖,等. X 射线荧光光谱半定量分析高烧失量矿物的准确度研究[J]. 岩矿测试, 2020, 39(1): 135-142.

LI Dayong, ZHU Zhixiong, LI Jing, et al. Accuracy research of minerals with high loss of ignition during X-ray fluorescence spectrometry semi-quantitative analysis[J]. Rock and Mineral Analysis, 2020, 39(1): 135-142.

[3] 刘恒杰,贾海峰,谭清月. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定钨钼锡矿中的主次成分[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(1): 70-75.

LIU Henjie, JIA Haifeng, TAN Qingyue. Determination of primary and secondary components in tunggum-molybdenum tin mine by X-ray fluoresce[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 70-75.