

doi: 10.11720/wtyht.2020.0042

赵红坤,郝亚波,田有国,等.熔融制样—X射线荧光光谱法测定小取样量地球化学样品中的主量元素[J].物探与化探,2020,44(4):778-783.
http://doi.org/10.11720/wtyht.2020.0042

Zhao H K, Hao Y B, Tian Y G, et al. The application of melting sample preparation-X ray fluorescence spectrometry to measuring a small amount of soil certified reference material[J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2020, 44(4): 778-783. http://doi.org/10.11720/wtyht.2020.0042

熔融制样—X射线荧光光谱法测定小取样量地球化学样品中的主量元素

赵红坤^{1,2}, 郝亚波³, 田有国⁴, 高祥照⁴, 刘亚轩¹

(1. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北廊坊 065000; 2. 中国地质大学(北京), 北京 100083; 3. 津标(天津)计量检测有限公司, 天津 300380; 4. 全国农业技术推广服务中心, 北京 100026)

摘要: X射线荧光光谱法(XRF)是地球化学标准物质均匀性检验的重要方法之一,但目前应用XRF法对标准物质进行均匀性检验还存在争议。由于均匀性检验要求称样量为最小取样量,而采用常规粉末压片或熔融制样进行XRF均匀性检验时称样量一般均大于最小取样量,得到的结果在理论上不足以支撑样品在最小取样量条件下是否均匀。本研究称取0.1 g样品,以四硼酸锂、偏硼酸锂和氟化锂(质量比为45:10:5)为混合熔剂,碘化氨为脱模剂,熔融制备样片;采用经验系数法建立了SiO₂、Al₂O₃、TFe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、Ti、P和Mn共10个测量组分的标准曲线,各组分校正曲线的相关系数在0.997 3~1.000 0之间。对制样条件的实验优化结果表明,样品与熔剂比为1:4,以2滴0.2 g/mL碘化氨为脱模剂,在1 050℃熔融10 min,熔融制得的样片成型效果最好。对方法参数进行了研究,各组分相对标准偏差值在0.2%~5.3%之间,相对误差小于6.2%,方法精密度和方法准确度均较高。与常规称样量0.65 g熔片结果相比,两种方法实验结果一致。本研究为X射线荧光光谱法在地球化学标准物质均匀性检验中的应用提供了依据。

关键词: 熔融制样; X射线荧光光谱法; 小取样量; 主量元素

中图分类号: P632

文献标识码: A

文章编号: 1000-8918(2020)04-0778-06

0 引言

X射线荧光光谱法(XRF)广泛应用于地质样品的测试,包括地球化学标准物质均匀性检验的测试^[1-4]。地球化学标准物质均匀性检验要求取样量为最小取样量,而目前XRF在对地球化学标准物质进行均匀性检验时的取样量一般为粉末压片法3~4 g^[5-7]、熔融制样法0.4~0.7 g^[8],最小取样量的确定一般通过计算得到^[3,9]。地球化学标准物质的最小取样量一般为0.1 g^[10-12],XRF的实验结果不足以支撑样品在最小取样量条件下是否均匀,因此建立取样量

为0.1 g的地球化学样品X射线荧光光谱法十分重要。笔者对0.1 g样品量的熔融制样方法进行研究,采用X射线荧光光谱法建立了10种主量元素的分析方法,为X射线荧光光谱法在地球化学标准物质均匀性检验中的应用提供了技术支持。

1 实验部分

1.1 仪器

ZSX Primus II波长色散型荧光光谱仪(日本理学公司)。该仪器额定管电压60 kV,额定管电流150 mA,额定功率4 kW,铈靶X光管。氩—甲烷

收稿日期: 2020-02-02; 修回日期: 2020-05-09

基金项目: “全国土壤污染状况详查”国家专项二级项目“土壤详查统一监控样品研制”

作者简介: 赵红坤(1993-),女,汉族,河北唐山人,在读研究生,主要从事XRF方法研究、地球化学标准物质的均匀性检验研究。Email: 878063323@qq.com

通讯作者: 刘亚轩(1978-),男,汉族,河北唐山人,博士,教授级高级工程师,从事分析测试和标准物质研究工作。Email: ll.yx@hotmail.com

气:P10 气体(90%氩气+10%甲烷)。Front-Ⅱ电热式熔样机(北京卓信博澳仪器有限公司)。自制铂—黄金坩埚(95%Pt+5% Au,下底直径 $d=12\text{ mm}$,图 1)。



图 1 自制铂—黄金坩埚

Fig. 1 The picture of self-made platinum-Au crucible

1.2 主要试剂

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — LiBO_2 — LiF (质量比为 45 : 10 : 5), 优级纯混合熔剂(洛阳克普新实验设备有限公司); 碘化氨分析纯(福晨(天津)化学试剂有限公司), NH_4I 溶液:0.2 g/mL。

1.3 样品制备

按 1 : 4 的稀释比准确称量 $0.100\ 0\ \text{g}\pm0.000\ 2\ \text{g}$ 样品($105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘干 2 h)与 $0.400\ 0\ \text{g}\pm0.000\ 2\ \text{g}$ 混合熔剂($650\text{ }^\circ\text{C}$ 灼烧 2 h),搅拌均匀后转移至自制铂—黄金坩埚,加入 2 滴 0.2 g/mL 的 NH_4I 脱模剂,放置熔样机内,在 $1\ 050\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下预熔 120 s,上举 90 s,摆平 30 s,往复 4 次,共计熔融 10 min。取出水平静置,冷却后倒出,编号,待测。此时制得的样片应无气泡、光洁、透明。建立校准曲线的标准物质制备方法相同。

2 结果与讨论

2.1 仪器参数优化

仪器参数优化包含电流、电压、晶体、准直器和探测器的优化。轻元素用低电压高电流,重元素用高电压低电流,测量不同电压电流组合的信号强度,以信号强度最强为最佳电流、电压。晶体反射率和分辨率越高,分析精密度和准确度就越好,S4 分辨率比 S2 分辨率高,为得到较高信号强度,本次实验选择 S4 准直器。按重元素配置 SC 探测器,轻元素配置 PC 探测器原则选择探测器。综合考虑信号强度和分辨率等,各组分优化后的最佳仪器参数条件见表 1。

2.2 熔片条件优化

2.2.1 稀释比

稀释比越大,基体效应消除越完全,稀释比同时也受坩埚大小制约。选择国家一级标准物质 GSS-32 研究了稀释比为 1 : 3、1 : 4、1 : 5、1 : 6、1 : 7、1 : 8、1 : 9 和 1 : 10 的制样情况,每个稀释比条件熔制样片 12 个,选择信号强度较强的元素(Fe、Ca、K、Si 和 Al)计算相对标准偏差 RSD,以制样精密度最好的为最佳稀释比。

在制样过程中发现,当稀释比大于 1 : 7 时,熔制的样片出现小气泡;当稀释比为 1 : 9 和 1 : 10 时,熔制的样片气泡明显增多且变大,熔制的样片无法使用(图 2)。图 3 为不同稀释比对各元素测定精密度的影响,当稀释比为 1 : 3 时,由于基体效应的影响,测定精密度结果稍差于稀释比为 1 : 4 的测定精密度;当稀释比大于 1 : 5 时,测定精密度变差;稀释比为 1 : 4 时测定精密度略好于稀释比为 1 : 5 的结果。因此,最优稀释比选择 1 : 4,即样品量为 0.1 g,混合熔剂量为 0.4 g。

表 1 0.1 g 样品熔融制样的最佳仪器参数

Table 1 Optimum instrumental parameters for the 0.1 g fusion sample method

元素谱线	电压-电流/(kV-mA)	准直器	晶体	探测器	PHA
Fe-K	60-60	S4	LiF(200)	SC	100-350
Mn-K	60-60	S4	LiF(200)	SC	100-320
Ti-K	40-90	S4	LiF(200)	SC	100-320
Ca-K	30-120	S4	LiF(200)	PC	130-300
K-K	30-120	S4	LiF(200)	PC	120-300
Si-K	30-120	S4	RX25	PC	120-320
Al-K	30-120	S4	PET	PC	120-320
Mg-K	30-120	S4	PX25	PC	100-275
Na-K	30-120	S4	PX25	PC	100-290
P-K	30-120	S4	Ge	PC	135-300

注:视野光栏直径为 10 mm,真空光路,试样盒面罩直径为 12 mm;不使用滤光片

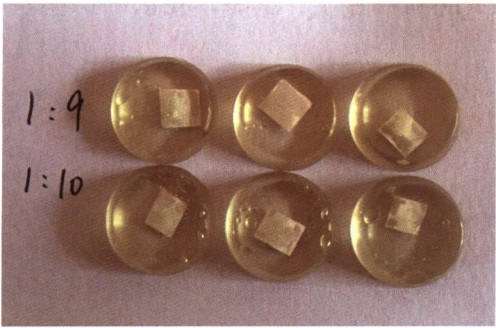


图 2 当稀释比大于 1 : 8 时制得的部分样片
Fig. 2 Some obtained fusion glasses when the dilution ratio is greater than 1 : 8

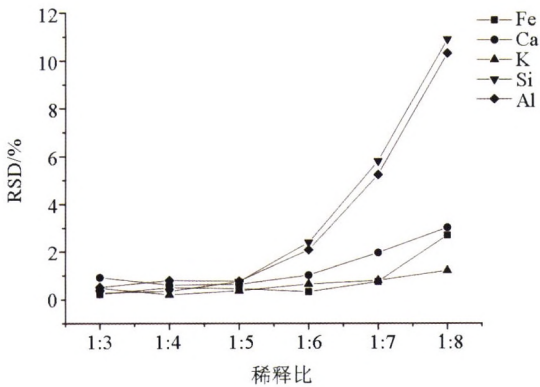


图 3 不同稀释比对各元素测定精密度的影响
Fig. 3 The chart of sample precision with different dilution ratio

2. 2. 2 熔样温度

选择 GSS-32, 对 920 ℃、950 ℃、1 000 ℃、1 050 ℃ 和 1 100 ℃ 等不同熔样温度进行优化实验(表 2)。熔样温度为 920℃ 和 950℃ 时, 样品熔融不完

全, 制得的样片存在不熔物, 熔制的玻璃样片存在小黑斑点, 将其在 1 000 ℃ 重熔后小黑斑点消失, 熔样温度达到 1 000 ℃ 后, 熔样温度对精密度影响不大, 各元素方法精密度均小于 1% ($n = 12$)。选择 1 050 ℃ 作为最优化熔样温度。

2. 2. 3 熔样时间

选择 5 min、10 min、15 min 和 20 min 熔样时间对 GSS-32 进行实验(表 3)。由图 4 可知, 当熔融时间为 5 min 时, 由于熔融时间过短导致部分样品熔融不完全, 测定精密度较差。当熔融时间大于(等于)10 min 时, 样品全部熔融后重结晶成玻璃样片, 测定结果精密度良好, 为了节省制样时间, 本次研究熔融时间选择为 10 min。

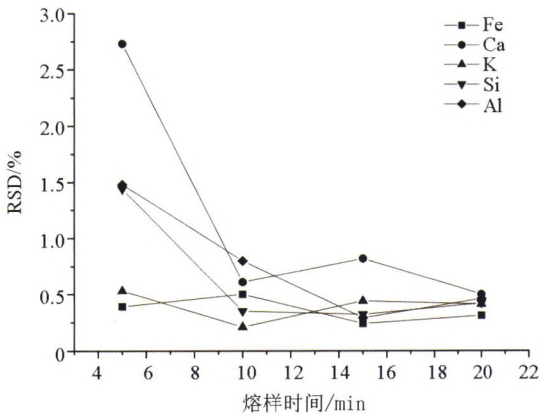


图 4 不同熔样时间对测定精密度的影响
Fig. 4 Sample precision of different melting time

2. 2. 4 脱模剂

脱模剂的作用是增加熔融样品的流动性, 并使熔好的样品从坩埚模具中脱离出来。脱模剂过少,

表 2 不同熔样温度条件下的方法精密度 ($n = 12$)

Table 2 Sample preparation precision under different melting temperature conditions

熔样温度/℃	Fe-K	Ca-K	K-K	Si-K	Al-K
920			存在不熔物		
950			存在不熔物		
1000	0. 29	0. 65	0. 33	0. 44	0. 37
1050	0. 50	0. 61	0. 21	0. 35	0. 80
1100	0. 27	0. 81	0. 35	0. 34	0. 44

表 3 熔样时间过程

Table 3 Melting time and process table

熔样时间/min	预熔时间/min	上举时间/s	摆平时间/s	往复次数/次
5	1	45	15	4
10	2	90	30	4
15	3	135	45	4
20	4	180	60	4
25	5	225	75	4

熔融态的样品流动性差,导致样片均匀性较差,且基体效应消除不完全;脱模剂过多,制样成型效果差。选择 0.2 g/mL 的 NH₄I 溶液作为脱模剂对 GSS-32 的熔样效果进行实验,添加量分别为 1、2、3 和 4 滴。当脱模剂为 1、2、3 滴时,所测元素的强度变化不大,测定精密度都小于 1.2%(图 5),脱模剂为 2 滴的制样效果最好。脱模剂为 4 滴时样片收缩严重,不成形,部分熔得的样片中间有小孔,无法用于测试。最终选择 2 滴 NH₄I 溶液为最佳脱模剂用量。

2.3 标准曲线的建立及校正

标准曲线的建立选择了 32 个标准物质。土壤标准物质有 23 个,分别是 GSS-2、GSS-4 ~ GSS-9、GSS-13、GSS-15 ~ GSS-18、GSS-20、GSS-25 ~ GSS-31、GSS-32 ~ GSS-35;水系沉积物标准物质有 9 个,分别是 GSD-1a、GSD-3a、GSD-4a、GSD-8a、GSD-9、GSD-10、GSD-13、GSD-14 和 GSD-19。采用经验系数法进行校正,所建曲线见表 4。

2.4 方法精密度

选择未用于校准曲线的水系沉积物国家一级标准物质 GSD-25 和 GSD-26,按照上述样品制备方法平行熔制 12 个样片,计算相对标准偏差验证方法精

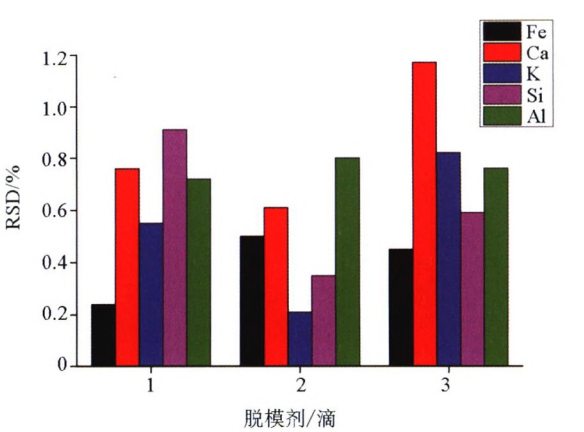


图 5 不同脱模剂用量对测定精密度的影响
Fig. 5 Precision diagram of melting sample with different amount of release agent

密度,结果见表 5。方法精密度不超过 5.3%,精密度较高。

2.5 方法准确度

选择未用于校准曲线的水系沉积物国家一级标准物质 GSD-25 和 GSD-26,按照上述样品制备方法平行熔制 3 个样片,用本次所建曲线对 10 个组分进行测试,计算测得结果的相对误差(|RE%|)(表 6)。

表 4 校准曲线线性范围及相关系数

Table 4 Calibration linear range and the correlation coefficient		
组分	线性范围	校准曲线相关系数 <i>r</i>
SiO ₂	32.69~88.89	0.9973
Al ₂ O ₃	2.84~29.26	0.9993
TFe ₂ O ₃	1.46~18.76	0.9999
MgO	0.12~3.4	0.9998
CaO	0.1~8.27	1.0000
Na ₂ O	0.039~8.99	0.9997
K ₂ O	0.125~4.31	0.9996
Mn	218~1780	0.9989
P	166~1520	0.9979
Ti	1270~20200	0.9997

注:Mn、Ti、P 单位为 10⁻⁶,其他组分单位为 10⁻²

表 5 方法精密度实验结果(*n*=12)

Table 5 The experimental results of methods precision				
组分	GSD-25		GSD-26	
	平均值 <i>X</i>	相对标准偏差 RSD/%	平均值 <i>X</i>	相对标准偏差 RSD/%
SiO ₂	68.53	0.6	63.04	0.2
Al ₂ O ₃	12.59	0.7	14.15	0.4
TFe ₂ O ₃	3.82	0.9	5.18	0.4
MgO	1.07	2.1	1.80	1.2
CaO	3.49	1.3	3.87	0.4
Na ₂ O	2.05	2.4	0.78	3.9
K ₂ O	3.12	0.7	3.03	0.4
Mn	858	2.5	543	3.8
P	408	5.3	514	2.8
Ti	2401	3.3	3818	2.1

注:Mn、Ti、P 单位为 10⁻⁶,其他组分单位为 10⁻²

表 6 方法准确度实验结果
Table 6 The experimental results of method accuracy

组分	GSD-25					GSD-26				
	认定值	0.65g		0.1g		认定值	0.65g		0.1g	
		测量值	RE /%	测量值	RE /%		测量值	RE /%	测量值	RE /%
SiO ₂	71.14	68.49	3.7	67.98	4.4	63.48	63.01	0.7	61.97	2.4
Al ₂ O ₃	12.85	12.61	1.9	12.25	4.6	14.10	14.14	0.3	13.71	2.8
TFe ₂ O ₃	3.86	3.83	0.9	3.75	2.9	5.16	5.17	0.3	5.04	2.3
MgO	1.07	1.08	0.9	1.04	3.3	1.73	1.79	3.3	1.71	1.2
CaO	3.52	3.49	0.9	3.45	2.1	3.78	3.88	2.6	3.71	2.0
Na ₂ O	2.13	2.05	3.7	2.10	1.3	0.83	0.78	6.2	0.78	6.6
K ₂ O	3.24	3.12	3.8	3.15	2.7	3.04	3.03	0.3	2.93	3.5
Mn	827	856	3.5	828	0.1	519	537	3.4	510	1.7
P	415	411	1.0	390	6.0	498	519	4.2	517	3.8
Ti	2480	2401	3.2	2364	4.7	3680	3807	3.5	3673	0.2

注:Mn、Ti、P 单位为 10⁻⁶,其他组分单位为 10⁻²

再按照常规熔样方法(0.65 g 样品量和 5.85 g 混合熔剂,2 滴脱模剂,1 050 ℃ 熔 10 min)熔制样片,对 10 个组分进行测试,计算测得结果的|RE%|(表 6)。实验结果表明,0.1 g 样品熔片|RE%|不超过 6.2%,0.65 g 样品熔片|RE%|不超过 6.6%,与常规 0.65 g 样品熔制的样片结果相差不大,部分元素 0.1 g 称样量比 0.65 g 称样量的准确度更高。

3 结论

通过仪器和熔融制样条件优化,建立了 0.1 g 称样量下 XRF 测定 SiO₂、Al₂O₃、TFe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O、Ti、P 和 Mn 共计 10 种主量组分的分析方法。通过实验,得到以下结论:

1)用自制的铂—黄金坩埚熔融制样,最佳条件为稀释比 1:4,加入 2 滴脱模剂,在 1 050 ℃ 下熔融 10 min。

2)方法准确度和精密度均较高,|RE%|不超过 6.2%,RSD 不超过 5.3%。

3)0.1 g 称样量与常规 0.65 g 称样量熔融制样测量结果一致,均与标准值吻合。

本研究为 X 射线荧光光谱法在地球化学标准物质均匀性检验中的应用提供了依据。

参考文献(References):

[1] Wang X H,Wang Y M,Gao Y S,et al. Preparation of five China sea and continental shelf sediment reference materials (MSCS-1-5) with ultra-fine particle size distributions[J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2009,33(3):357-368.
[2] 王毅民,王晓红,高玉淑,等. 中国地质标准物质制备技术与方法研究进展[J]. 地质通报,2010,29(7):1090-1104.
Wang Y M,Wang X H,Gao Y S,et al. Advances in preparing tech-

niques for geochemical reference materials in China[J]. Geological Bulletin of China,2010,29(7):1090-1104
[3] Saini N K,Khanna P P,Mukherjee P K,et al. Preparation and characterisation of two geochemical reference materials: DG-H (granite)and AM-H (amphibolite) from the Himalayan orogenic belt [J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2014,38(1): 111-122.
[4] Idris A M. Between-bottle homogeneity test of new certified reference materials employing wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. BMC chemistry,2019(1),13-23.
[5] 刘妹,程志中,顾铁新,等. 钼矿石与钼精矿成分分析标准物质研制[J]. 岩矿测试,2013,32(6):944-951.
Liu M,Cheng Z Z,Gu T X,et al. Preparation of molybdenum ore and molybdenum concentrate reference materials[J]. Rock & Mineral Analysis,2013,32(6):944-951.
[6] Cheng Z Z,Huang H K,Liu M,et al. Preparation of four chromium ore reference materials[J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2013,37(1):95-101.
[7] Cheng Z Z,Liu M,Huang H. K,et al. Usable values of nickel ore and nickel concentrate certified reference materials[J]. Geostandards and Geoanalytical Research,2015,39(2):221-232.
[8] 曾美云,刘金,邵鑫,等. 磷矿石化学成分分析标准物质研制 [J]. 岩矿测试,2017,36(6):633-640.
Zeng M Y,Liu J,Shao X,et al. Preparation of phosphate ore reference materials for chemical composition analysis[J]. Rock & Mineral Analysis,2017,36(6):633-640.
[9] 夏传波,成学海. X 射线荧光光谱法在电气石标准物质均匀性检验中的应用[J]. 化学分析计量,2016,25(1):1-4.
Xia C B,Cheng X H. Application of X-ray fluorescence spectrometry in the homogeneity test of tourmaline reference materials[J]. Chemical Analysis And Meterage,2016,25(1):1-4.
[10] 王毅民,高玉淑,王晓红. 中国地质标准物质研制和标准方法制定的成果与思考[J]. 岩矿测试,2006,25(1):55-63.
Wang Y M,Gao Y S,Wang X H. A review on study of geochemical reference materials and reference methods in China[J]. Rock & Mineral Analysis,2006,25(1):55-63.
[11] 王毅民,王晓红,何红蓼,等. 地质标准物质的最小取样量问题

[J]. 地质通报, 2009, 28(6): 804–807.

Wang Y M, Wang X H, He H L, et al. The minimum sampling mass of geostandards reference materials[J]. Geological Bulletin Of China, 2009, 28(6): 804–807.

[12] 王晓红, 王毅民, 高玉淑, 等. 地质标准物质均匀性检验方法评

介与探讨[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6): 735–741.

Wang X H, Wang Y M, Gao Y S, et al. A review on homogeneity testing techniques for geochemical reference materials in China [J]. Rock & Mineral Analysis, 2010, 29(6): 735–741.

The application of melting sample preparation-X ray fluorescence spectrometry to measuring a small amount of soil certified reference material

ZHAO Hong-Kun^{1,2}, HAO Ya-Bo³, TIAN You-Guo⁴, GAO Xiang-Zhao⁴, LIU Ya-Xuan¹

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China 2. China University of Geosciences, Beijing 100083, China 3. TJ-Standard (tianjin) Metrology Testing Co. Ltd, Tianjin 300380, China; 4. National Agro-Tech Extension and Service Center, Beijing 100026, China)

Abstract: X ray fluorescence spectrometry (XRF) is one of the important methods to test the homogeneity of geochemical reference materials, but there is still controversy about the application. The homogeneity test requires the prerequisite that the sample weight is the minimum. The result of homogeneity test using conventional powder tableting or melting samples by XRF is generally larger than the minimum sample weight, so the results obtained are not theoretically sufficient to support the homogeneity of the sample under the condition of minimum sample weight. In this study, the 0.1 g samples experienced melted preparation with a mixed flux of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiBO_2 and LiF (mass ratio 45 : 10 : 5) and NH_4I release agent. The authors established an experiential method to analyze totally 10 measuring components, i. e., SiO_2 , Al_2O_3 , TFe_2O_3 , MgO , CaO , Na_2O , K_2O , Mn , Ti and P . The correlation coefficient of the calibration curve of each component was between 0.997 3 and 1.000 0. The experimental optimization results of sample preparation conditions showed that the ratio of sample to mixed flux was 1 : 4, 2 drops of 0.2 g/mL and ammonia iodide were used as the mold release agent, melting at 1 050 °C for 10 min., leading to the best molding effect. The method parameters were studied. The relative standard deviation of each component was 0.2% ~ 5.3 %, and the relative error was less than 6.2%. The method precision and method accuracy were high. Compared with the conventional sample weighing of 0.65 g, the experimental results of the two methods are consistent. This study provides the basis for the application of X ray fluorescence spectroscopy to the homogeneity test of geochemical reference materials.

Key words: fusion preparation sample; X ray fluorescence spectrometry; small sample quantity; major elements

(本文编辑:蒋实)