文章编号: 0254- 5357(2004)02- 0102- 07

X 射线荧光光谱法同时测定土壤样品中碳氮等多元素

梁述廷, 刘玉纯, 胡 浩
(安徽省地质实验研究所, 安徽 合肥 230001)

摘要: 报道了采用粉末压片制样- X 射线荧光光谱法测定土壤样品中 C、N、S、Cl、Br、Hf、Mo、Sn、Sc、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、As、Rb、Sr、Y、Zr、Nb、Ba、La、Ce、U、Th、Pb 等 38 种元素的分析方法。着重研究了 C 和 N 的分析条件、存在问题和注意事项。所拟方法的检出限, 精密度和准确度大多数满足覆盖区多目标地球化学调查样品分析质量的要求。

关键词: 土壤; X 射线荧光光谱法; 多元素同时测定
中图分类号: O657.34; S151.9 **文献标识码**: A

在当前开展的国土资源大调查中, 区域地球化学样品要求分析 54 个项目, 与以往开展的 1∶20 万区域化探扫面工作相比, 新增了 C、N、S、Cl、Br、Sc、Ga、Ce、Rb、Ge、I、Se、Tl、有机碳、pH 等 15 个项目。新增元素的测定, 多采用化学或其他分析方法, 分属不同方法系列。其中, C、N、S 用燃烧容量法; Cl、Br 用离子色谱法; Hf、Ga 等需经过分离富集, 然后采用不同的仪器测量。除燃烧容量法外, 均需采用酸溶或碱熔方法分解样品, 流程长、劳动强度大, 且多是单元素分析方法, 不适合大批量样品的测定。X 射线荧光光谱分析具有样品制备简单、分析速度快、重现性好、测量范围宽和同时进行多元素分析的特点, 使其在各个分析领域都得到广泛应用。为充分发挥 X 射线荧光光谱分析在国土资源大调查中的作用, 本文尝试采用粉末压片制样, 在新一代仪器上开展 38 个项目的分析。在这些项目中绝大多数元素的分析方法已相当成熟, 但对 C、N、Cl、Br、Hf、Mo、Sn、Sc、U、As、Ga 等元素的研究相对较少, 特别是对地质样品中 C、N 的分析尚未见到有关 X 射线荧光测试的报道。

有关资料[1~4] 对地质样品中 S、Cl、Br、As、Ga 等部分元素的测定进行了研究。本文重点研究 C、N、S、Cl、Br、Hf、Mo、Sn、Sc、U、As、Ga 等元素的测量条件以及测量方式。采用水系沉积物、土壤和岩石等国家一级标准物质以及部分国家二级标准物质作为标准样品, 仔细选择 C、N、S、Cl、Br、Hf、Mo、Sn、Sc、U、As、Ga、La、Ce 等 38 种待测元素合适的峰位、背景点和 PHA 后进行测量, 回归标准工作曲线, 同时计算方法的检出限, 作精密度和准确度实验, 大多数元素的结果可满足覆盖区多目标地球化学调查样品测试的质量要求[5]。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

日本理学 ZSX 100e 型 X 射线荧光光谱仪, 端窗铑靶 X 射线管(4 kW), 30 μm 超薄铍窗, 最大工作电压 60 kV, 最大工作电流 150 mA, 真空(13 Pa)光路, 视野光栏 30 mm。各元素测量条件见表 1。

1.2 样品制备

将外径 40 mm、内径 35 mm、高 5 mm 的 PVC 塑料圆环放于压样模具上, 将经 105 ℃烘干的样品倒入环内拨平压实, 在 35 t 的压力下压成样片, 放入干燥器中待测。

收稿日期: 2003-08-27; 修订日期: 2003-12-24
作者简介: 梁述廷(1963-), 男, 安徽宿州人, 高级工程师, 主要从事 X 射线荧光光谱分析与应用研究。

1.3　标准样品

采用 GBW 07301~ 07312(水系沉积物) 、GBW 07401~ 07411 (土壤) 、GBW 07103~ 07114 (岩石) 、GBW 03105~ 03106(灰岩) 等国家一级标准物质和 GBW(E) 070006~ 070009(水系沉积物) 等国家二级标准物质作为标准样品, 制样方法同 1. 2 节。按表 1 所列分析条件测量后用于回归标准工作曲线。

表 1　分析组分的测量条件

Table 1　Measurement parameters

组分 Comp.	分析线 line	晶体 crystal	2θ/(°) 谱峰 peak	2θ/(°) 背景 BG.	t/s 谱峰 peak	t/s 背景 BG.	PHA	准直器 slit	探测器 detector	电压 U/kV	电流 i/mA
C	Kα	RX- 60	32. 183	41. 50	60	30	70~ 350	Ultra	F- PC	30	130
N	Kα	RX- 45	33. 600	36. 80	60	30	120~ 340	Ultra	F- PC	30	130
Na_2O	Kα	RX- 35	25. 164	27. 80	8	4	80~ 330	Std	F- PC	50	70
MgO	Kα	RX- 35	20. 875	22. 50	6	3	100~ 340	Std	F- PC	50	70
Al_2O_3	Kα	PET	144. 606		4		70~ 340	Fine	F- PC	50	70
SiO_2	Kα	PET	108. 986		4		80~ 330	Fine	F- PC	50	70
P	Kα	Ge	141. 086	143. 30	8	4	70~ 300	Std	F- PC	50	70
S	Kα	Ge	110. 758	116. 70	40	20	120~ 300	Std	F- PC	50	70
Cl	Kα	Ge	92. 896	94. 15	40	20	120~ 300	Std	F- PC	50	70
K_2O	Kα	LiF 200	136. 501		4		100~ 300	Std	F- PC	50	70
CaO	Kα	LiF 200	112. 978		4		100~ 300	Std	F- PC	50	70
Sc	Kα	LiF 200	97. 750	97. 35	40	20	100~ 320	Std	F- PC	50	70
Ti	Kα	LiF 200	86. 112		4		80~ 350	Std	SC	50	70
V	Kα	LiF 200	76. 900	74. 20	20	10	100~ 300	Std	PC+ SC	50	70
Cr	Kα	LiF 200	69. 214	74. 20	20	10	100~ 300	Std	PC+ SC	50	70
Mn	Kα	LiF 200	62. 950		4		90~ 360	Std	SC	50	70
Fe_2O_3	Kα	LiF 200	57. 496		4		90~ 360	Fine	SC	50	70
Co	Kα	LiF 200	52. 680	53. 90	20	10	100~ 300	Std	PC+ SC	50	70
Ni	Kα	LiF 200	48. 523	49. 60	15	8	100~ 300	Std	PC+ SC	50	70
Cu	Kα	LiF 200	44. 883	46. 60	10	5	100~ 300	Std	PC+ SC	50	70
Zn	Kα	LiF 200	41. 774	42. 50	10	5	80~ 330	Std	SC	50	70
Ga	Kα	LiF 200	38. 894	42. 48	10	5	70~ 330	Std	SC	50	70
As	Kα	LiF 200	33. 980	39. 50	10	5	80~ 310	Std	SC	50	70
Br	Kα	LiF 200	29. 950	31. 00	40	20	100~ 300	Std	SC	50	70
Rb	Kα	LiF 200	26. 593	25. 80	8	4	80~ 300	Std	SC	50	70
Sr	Kα	LiF 200	25. 128	25. 80	8	4	70~ 300	Std	SC	50	70
Y	Kα	LiF 200	23. 762	24. 50	10	5	100~ 300	Std	SC	50	70
Zr	Kα	LiF 200	22. 516	23. 00	8	4	100~ 300	Std	SC	50	70
Nb	Kα	LiF 200	21. 370	23. 00	10	5	90~ 300	Std	SC	50	70
Mo	Kα	LiF 200	20. 314	20. 70	40	20	100~ 310	Std	SC	50	70
Sn	Kα	LiF 200	14. 024	13. 62	40	20	90~ 310	Std	SC	50	70
Ba	$Lα_1$	LiF 200	87. 120	88. 50	10	5	100~ 340	Std	PC	50	70
La	$Lα_1$	LiF 200	82. 800	84. 30	20	10	100~ 300	Std	PC+ SC	50	70
Ce	$Lα_1$	LiF 200	78. 980	80. 50	20	10	100~ 300	Std	PC+ SC	50	70
Hf	$Lα_1$	LiF 200	45. 824	46. 60	30	15	100~ 300	Std	PC+ SC	50	70
U	$Lα_1$	LiF 200	26. 137	29. 60	40	20	100~ 290	Std	SC	50	70
Th	$Lα_1$	LiF 200	27. 450	29. 60	20	10	100~ 300	Std	SC	50	70
Pb	$Lβ_1$	LiF 200	28. 245	29. 58	20	10	70~ 300	Std	SC	50	70
Bi	$Lα_1$	LiF 200	32. 988	35. 24	20	10	70~ 300	Std	SC	50	70
Rh	Kα. c	LiF 200	18. 460		10		50~ 310	Std	SC	50	70

1.4　标准工作曲线和基体校正

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:

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

式中: W_i —标准样品中分析元素 i 的标准值或未知样品中分析元素 i 基体校正后的含量, I_i —待测元素荧光净强度或内标比强度, A、B、C、D —校准曲线系数, K_i、C_i —校正系数, A_{ij} —基体校正系数, B_{ij} —谱线重叠干扰校正系数, F_j —共存元素 j 的分析值或 X 射线强度。

在回归工作曲线校准系数时, 可同时对基体和谱线重叠的校正系数进行计算。重元素采用靶线的非相干散射线(Rh Kα. c) 作内标进行基体校正。

2　结果与讨论

2.1　C、N 的测量

C、N 均为超轻元素, 荧光产额很低, 出射的荧光强度较弱, 受干扰元素影响较大。在作元素峰位角度和 PHA 扫描时表明, C、N 分别受 O- Kα 二次线和 O- Kα 线、Ti- Lη 线、Ti- L_l 线的谱峰重叠干扰。N 能量窗口内强度分布不规则, 高强度出现在低能量部位而低强度出现在高能量部位, 呈现近似台阶式分布, 即使采用高含量样品扫描, 这种现象只是略有改善, 造成低电平部位不好选择。经反复实验查明, Ar- CH_4 气的流量(50 mL/ min) 是造成这种现象的主要原因。随着气流量的不断减小, N 的能量分布逐渐恢复正常, 为了保证 N 有足够的测量强度, 选择气流量为 15 mL/ min。即使这样, 低电平部分的噪声依然很大, 原因可能在于 F- PC 探测器的窗膜为聚丙烯膜, 主要是 C、H 化合物, 对 N 的 X 射线荧光吸收严重。具体原因尚有待详查, 因此选择低电平时须注意。在实验中还观察到, 待测样片随着放置时间的延长, N 的测量强度没有任何变化, 而 C 的测量强度则不断增加(尽管样片保存在干燥器中) , 说明空气中 CO_2 对样片污染比较严重(见表 2) , 特别在空气湿度比较大的季节, 这种现象更为明显。

测定土壤中 C 时有以下现象, 即测试过的陈旧样片或新压样片均随着测量次数的增加(无论是动态测量还是静态测量) , 测量强度总是先不断减小随后又缓慢增加(土壤 GBW 07408 的测试数据见表 2) , 两种样片的区别仅在于旧样片的最低点出现在第 7 次测量而新样片的最低点出现在第 5 次测量。作者以为: 造成这种现象的原因是受空气中和样品内部 CO_2 的影响。CO_2 主要吸附在样片的表面, 随着测量次数的增加而逐步散失, C 的测量强度就逐步减小, 而样片内部的 CO_2 会随着水分一起向样品表面移动生成碳酸盐, 随着碳酸盐浓度的增加, C 的测量强度又逐步增加。而在对岩石样品(实际生产样品) 进行 12 次静态(样品不从分析室中取出) 重复分析时, 其测量强度没有减小的过程, 只是不断增加(见表 2) 。两类样品测试结果的差异, 是否与样品中有机质有关, 尚有待进一步研究。

在作 C 的校准曲线时, 有的标准点离散较大(GBW 07108, 岩石) , 即使进行基体校正, 效果也不明显。这可能与地质样品中 C 以多种物质形式存在(碳酸盐、有机质、单质碳) , 不同价态碳的测量峰位会发生位移有关, 也可能是矿物效应和粒度效应造成的。测试结果见图 1。

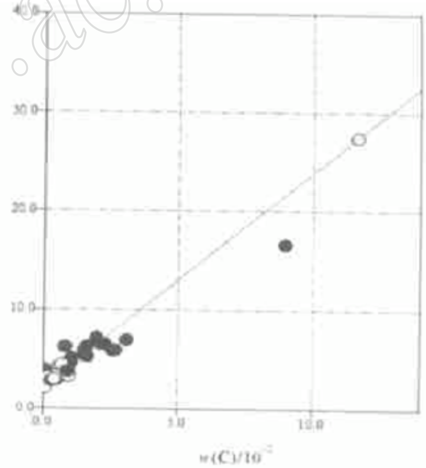

图 1　C 的回归曲线

Fig. 1　Regression curve of carbon

2.2　Cl、S 的测量

Cl、S 都是易沾污的元素, 即使同一个样片在测量过程中, 随着照射次数的增加, Cl、S 的测量强度也不断增加, 尤以第 2 次测定增速最快, 以后多次测定, 增速逐步趋缓, 对 GBW 07408 土壤样品的测定结果见表 2。这种现象的原因可能是实验室空气的污染和元素在测定过程中的偏析造成的。

在作精密度实验时, 12 个样片分别由两个人压制, 每人压 6 个样片, 测量结果显示, 有一人压制的 6 个样片 Cl 的测量结果接近推荐值。而另一人压制的样片, 结果跳动很大, 部分结果接近推荐值,

另一些则严重偏高。后经反复实验, 找到了原因, 此操作者的手汗较大, 在压样过程中无意间将样片沾污, 因此, 压样时须多加注意。

S 与 C 存在同样的问题: 以多种物质形式存在、价态变化多、校准曲线上有的标准点离散较大(岩石 GBW 07103、GBW 07106, 水系沉积物 GBW 07306、GBW 07312) 等, 基体校正的效果十分有限, 矿物效应和粒度效应是引起大偏差的主要原因, 这与有关资料[1] 报道一致。有关资料[4] 介绍解决 S 在分析中偏差大的方法是采用熔融法制样, 以消除样品的矿物效应和粒度效应。在大批量样品分析时, 采用这种方法不太现实。本次测试的样品为土壤样, 而偏差大的样品均非土壤样。

2. 3　样片放置时间对测定的影响

为适应大批量样品的测量, 需考察样片放置过夜对测定的影响。为此用土壤标样 GBW 07406 压制 4 个样片, 一个立即测量, 其余 3 个放置在空气状态下 24 h 后移入干燥器中, 分别于 3 d 后、6 d 后和 9 d 后测量。结果表明(见表 2), Cl 的测量强度变化很小, 3 d 后降低 1. 05%, 9 d 后降低 3. 2%。S 的测量强度 3 d 后就增加 4. 8%, 此后无明显变化, 估计这个变化主要是放置过夜引起的。C 的测量强度呈现缓慢增加趋势, 3 d 后就增加 2. 0%, 至第 9 d 增至 5. 0%。压好的样片(30 个、测试面朝下放于托盘中) 一直在空气状态下保存, 情况又有不同。放置 30 d 后, C、Cl、S 的测量强度都有不同程度的增加, 尤以 Cl 最为明显, 平均增加一倍, C、S 约增加 15%。元素的含量不同, 受污染的程度也不同, 含量越低沾污越严重, 含量越高受影响越小。

样片放置时间的长短, 对 C、S、Cl 测定结果的影响较大, 因此, 为保证测量结果的准确性, 压好的样片应尽快测量, 同时准确计算每个样品的测量时间, 样品交换器上放置的样品不宜过多。

表 2　C、S、Cl 的测量强度与样片放置时间、照射次数的关系①

Table 2　Relationship between signal intensites of C, S, Cl and laying time and measurement times

放置时间 laying time	元素 El.	I/kcps											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
0 d	C	6. 836	6. 810	6. 784	6. 785	6. 764	6. 828	6. 856	6. 864	6. 924	6. 973	7. 001	7. 033
	S	1. 847	1. 895	1. 927	1. 958	1. 977	2. 022	2. 035	2. 038	2. 057	2. 079	2. 080	2. 091
	Cl	0. 437	0. 447	0. 459	0. 480	0. 492	0. 493	0. 508	0. 523	0. 517	0. 516	0. 535	0. 532
3 d	C	6. 970	6. 902	6. 835	6. 814	6. 803	6. 822	6. 830	6. 856	6. 917	6. 904	6. 964	6. 992
	S	1. 935	1. 995	2. 030	2. 052	2. 057	2. 091	2. 089	2. 128	2. 141	2. 143	2. 159	2. 160
	Cl	0. 432	0. 471	0. 475	0. 490	0. 495	0. 504	0. 512	0. 513	0. 517	0. 529	0. 530	0. 538
6 d	C	6. 989	6. 976	6. 890	6. 874	6. 839	6. 868	6. 900	6. 920	6. 940	6. 956	6. 990	7. 001
	S	1. 904	1. 997	2. 018	2. 045	2. 071	2. 083	2. 086	2. 110	2. 121	2. 131	2. 140	2. 171
	Cl	0. 433	0. 435	0. 463	0. 466	0. 466	0. 491	0. 501	0. 494	0. 486	0. 522	0. 496	0. 525
9 d	C	7. 184	7. 154	7. 077	7. 065	7. 056	7. 096	7. 118	7. 150	7. 202	7. 203	7. 261	7. 328
	S	1. 941	1. 994	2. 022	2. 069	2. 078	2. 106	2. 131	2. 130	2. 173	2. 176	2. 192	2. 218
	Cl	0. 423	0. 457	0. 480	0. 518	0. 514	0. 537	0. 536	0. 539	0. 553	0. 565	0. 573	0. 575
旧片静态	C	7. 863	7. 591	7. 353	7. 236	7. 188	7. 165	7. 144	7. 168	7. 187	7. 205	7. 191	7. 198
	S	2. 266	2. 260	2. 275	2. 280	2. 266	2. 272	2. 274	2. 298	2. 303	2. 295	2. 318	2. 320
	Cl	0. 584	0. 588	0. 590	0. 592	0. 592	0. 602	0. 600	0. 605	0. 610	0. 628	0. 630	0. 630
旧片动态	C	8. 032	7. 802	7. 690	7. 616	7. 551	7. 552	7. 548	7. 576	7. 587	7. 590	7. 629	7. 661
	S	2. 219	2. 239	2. 247	2. 254	2. 255	2. 269	2. 286	2. 303	2. 284	2. 302	2. 316	2. 319
	Cl	0. 504	0. 511	0. 514	0. 530	0. 549	0. 554	0. 555	0. 553	0. 566	0. 578	0. 580	0. 586
岩石②	C	2. 221	2. 282	2. 348	2. 434	2. 495	2. 552	2. 599	2. 667	2. 686	2. 724	2. 781	2. 817
	C	2. 272	2. 279	2. 364	2. 387	2. 482	2. 521	2. 575	2. 627	2. 678	2. 698	2. 750	2. 762

①同一样片照射 12 次。②为实际生产中的岩石样品。

2.4 Sc、Ce、Br、Ga 等元素的测量

La、Ce、Hf、U 使用 $L\alpha_1$ 线，Br、Mo、As、Sc、Sn、Ga 使用 $K\alpha$ 线，采用一点法或二点法扣背景，用铑靶康普顿线作内标，经验系数法校正元素间的基体效应，利用标准样品通过线性回归同时求出谱线重叠干扰校正系数 B_{ij} 和吸收－增强校正系数 A_{ij} 存入计算机，用于实际样品的测定。

2.5 检出限、精密度和准确度

方法检出限采用校正曲线法计算。用多个低含量试样作校正曲线（$W = aI + b$），算出含量为零（$W = 0$）时的 X 射线荧光强度（$I = -b/a$），加扫描标准化样品时测量的背景荧光强度 I_B，按下式计算检出限：

$$L_D = 3 \cdot a \cdot I_0^{1/2}$$

式中 I_0 为总计数（$I + I_B$）。

各元素检出限的计算结果见表 3。

用 8 个土壤标准样品各压 12 个样片，按表 1 所列条件进行测量，然后计算方法中各待测元素的精密度。鉴于测量数据太多，仅将 GBW 07402 结果列于表 4。

除 N、Sc、Ce、As、Hf、U、Mo、Sn 外，其他组分的检出限和精密度均符合覆盖区多目标地球化学调查暂行规定[5]的要求。

表 3 方法检出限①

Table 3 Detection limits

组分 Comp.	$w_B/10^{-2}$ L_{D_1}	L_{D_2}	元素 El.	$w_B/10^{-6}$ L_{D_1}	L_{D_2}	元素 El.	$w_B/10^{-6}$ L_{D_1}	L_{D_2}	元素 El.	$w_B/10^{-6}$ L_{D_1}	L_{D_2}
C	0.1	0.1	Cl	7	20	Ni	2	2	Zr	2	2
Na_2O	0.05	0.1	S	7	50	Cu	1	1	Nb	2	2
MgO	0.05	0.05	N*	50	20	Zn	2	4	Sc*	3	1
Al_2O_3	0.05	0.05	P	10	10	Ga	2	2	La	5	5
SiO_2	0.05	0.1	Ba	10	10	Br	0.8	1.5	Ce*	3	1
K_2O	0.05	0.05	Ti	10	10	Pb	2	2	Hf	0.8	
CaO	0.05	0.05	V	3	5	Th	2	2	As	0.8	1
Fe_2O_3	0.05	0.05	Cr	3	5	Rb	2	3	U*	0.8	0.1
			Mn	10	10	Sr	2	5	Mo*	0.5	0.3
			Co	1	1	Y	1	1	Sn*	3	1

① L_{D_1} 为本方法的检出限，L_{D_2} 为文献[5]规定的检出限，带“*”的元素为未达到规定的检出限。

表 4 精密度实验结果①

Table 4 Results of precision test

组分 Comp.	$w_B/10^{-6}$ 标准值 C.V.	$\bar{x}$	RSD/%	元素 El.	$w_B/10^{-6}$ 标准值 C.V.	$\bar{x}$	RSD/%	元素 El.	$w_B/10^{-6}$ 标准值 C.V.	$\bar{x}$	RSD/%
C	0.75	0.79	3.44	Ti	2 710	2 954.7	0.39	Sr	187	190.7	0.46
Na_2O	1.62	1.74	0.65	V	62	63.5	3.20	Y	21.7	20.6	1.68
MgO	1.04	1.09	0.71	Cr	47	50.5	5.00	Zr	219	193.3	2.34
Al_2O_3	10.31	10.73	0.48	Mn	510	514.1	0.49	Nb	27	27.7	1.07
SiO_2	73.35	71.09	0.11	Co	8.7	10.0	4.83	Sc*	10.7	9.7	12.35
K_2O	2.54	2.64	0.41	Ni	19.4	19.3	2.98	La	164	160.2	2.28
CaO	2.36	2.46	0.42	Cu	16.3	17.5	5.35	Ce	402	417.6	1.53
Fe_2O_3	3.52	3.35	0.57	Zn	42.3	45.3	1.40	Hf	5.8	4.6	5.96
Cl	56	62.7	10.51	Ga	12	12.8	2.90	As	13.7	14.8	3.12
S	210	190.0	1.25	Br	4.5	5.1	3.28	U*	1.4	1.44	24.3
N	630	555.9	2.79	Pb	20.2	20.3	4.57	Mo*	0.98	0.92	11.27
P	446	462.3	0.94	Th	16.6	14.9	4.32	Sn*	3.0	2.46	11.78
Ba	930	975.4	1.07	Rb	88	90.2	1.12				

① C～Fe_2O_3 的质量分数 $w_B/10^{-2}$，带“*”的元素为未满足文献[5]对精密度的要求。

对 8 个土壤标准样品进行 12 次测定, 每种元素的测试数据为 96 个, 仅有极个别单个分析结果超差, 绝大部分数据均可满足多目标地球化学调查项目质量管理要求[5], 结果见表 5 。

表 5　样品分析结果①

Table 5　Analytical results of samples　　$w_B/10^{-6}$

组分	GBW 07401		GBW 07402		GBW 07403		GBW 07404		GBW 07405		GBW 07406		GBW 07407		GBW 07408	
Comp.	C. V.	$\bar{x}$	C. V.	$\bar{x}$	C. V.	$\bar{x}$	C. V.	$\bar{x}$	C. V.	$\bar{x}$	C. V.	$\bar{x}$	C. V.	$\bar{x}$	C. V.	$\bar{x}$
C	2.11	1.92	0.75	0.79	0.55	0.60	0.65	0.67	0.35	0.42	0.83	0.79	0.67	0.68	1.93	2.06
Na_2O	1.66	1.63	1.62	1.74	2.71	2.72	0.11	0.13	0.12	0.15	0.19	0.17	0.074	0.06	1.72	1.67
MgO	1.81	1.70	1.04	1.09	0.58	0.60	0.49	0.54	0.61	0.75	0.34	0.41	0.26	0.23	2.38	2.45
Al_2O_3	14.18	14.06	10.31	10.73	12.24	11.82	23.45	23.34	21.58	21.53	21.23	22.15	29.26	28.00	11.92	11.39
SiO_2	62.6	64.32	73.35	71.09	74.72	73.92	51.0	49.69	52.57	52.30	56.93	54.92	32.69	34.00	58.61	55.61
K_2O	2.59	2.57	2.54	2.64	3.04	2.90	1.03	1.10	1.50	1.56	1.70	1.79	0.20	0.21	2.42	2.51
CaO	1.72	1.76	2.36	2.46	1.27	1.24	0.26	0.32	0.10	0.12	0.22	0.26	0.16	0.19	8.27	8.41
Fe_2O_3	5.19	5.04	3.52	3.35	2.00	1.99	10.3	10.54	12.62	13.00	8.09	8.28	18.76	18.59	4.48	4.30
Cl	70	70.1	56	62.7	57	57.3	39	36.0	76	75.4	95	110.4	100	98.0	68	60.8
S	310	265.8	210	190	123	115.2	180	183.3	410	363	260	289.2	250	221.7	126	143.4
N	1 870	1 938	630	555.9	640	555.1	1 000	1 115	610	602.7	740	652.3	660	580.6	370	357.6
P	735	784.8	446	462.3	320	338.6	695	676.9	390	408.8	303	336.3	1 150	1 073	775	790.4
Ba	590	631.5	930	975.4	1 210	1 198	213	230.9	296	288	118	115.6	180	166	480	450.4
Ti	4 830	5 039	2 710	2 955	2 240	2 325	1.08*	1.08*	6 290	6 482	4 390	4 639	2.02*	2.07*	3 800	3 884
V	86	81.5	62	63.5	36	40.5	247	257.4	166	170.5	130	132.3	245	231.6	81	75.0
Cr	62	68.2	47	50.5	32	35.2	370	383.6	118	136	75	91.1	410	433.8	68	62.8
Mn	1 760	1 721	510	514.1	304	303.6	1 420	1 529	1 360	1 357	1 450	1 564	1 780	1 708	650	639.4
Co	14.2	15.5	8.7	10.0	5.5	6.0	22	27.1	12	13.7	7.6	8.9	97	102.1	12.7	11.9
Ni	20.4	20.6	19.4	19.3	12	11.7	64	65.1	40	41.5	53	52.3	276	283.7	31.5	30.3
Cu	21	23.3	16.3	17.5	11.4	13.5	40	43.0	144	132.9	390	416.5	97	89.5	24.3	23.7
Zn	680	622.5	42	45.3	31	34.5	210	210.4	494	477.7	97	98.0	142	147.1	68	67.5
Ga	19.3	18.8	12	12.8	13.7	14.1	31	31.6	32	32.9	30	30.2	39	40.7	14.8	15.2
Br	2.9	3.4	4.5	5.1	4.3	4.9	4.0	4.4	1.5	2.1	8.0	7.9	5.1	5.5	2.5	3.0
Pb	98	92.3	20	20.3	26	26.6	58	57.4	552	553.5	314	306.5	14	12.7	21	19.6
Th	11.6	10.2	16.6	14.9	6.0	5.2	27	22.9	23	21.8	23	19.3	9.1	8.5	11.8	10.0
Rb	140	140.7	88	90.2	85	85.0	75	74.8	117	120.1	237	238.4	16	16.3	96	95.4
Sr	155	155.7	187	190.7	380	376	77	79.2	42	42.8	39.0	39.8	26	27.8	236	228.8
Y	25	24.3	22	20.6	15	14.2	39	35.8	21	24.2	19	21.4	27	21.9	26	23.6
Zr	245	250.3	219	193.3	246	234.9	500	520.8	272	286.7	220	223.5	318	339.4	229	223.2
Nb	16.6	16.9	27	27.7	9.3	9.3	38	38.6	23	22.6	27	26.6	64	65.1	15	14.2
Sc	11.2	10.5	10.7	9.7	5.0	6.2	20	17.7	17	17.7	15.5	12.7	28	28.6	11.7	11.3
La	34	35.3	164	160.2	21	25.7	53	50.8	36	42.8	30	36.5	46	41.7	36	31.3
Ce	70	72.3	402	417.6	39	37.2	136	160.4	91	114.2	66	81.1	98	106	66	63.8
Hf	6.8	6.6	5.8	4.6	6.8	6.0	14	11.9	8.1	8.0	7.5	6.5	7.7	8.6	7.0	6.0
As	34	30.6	13.7	14.8	4.4	4.3	58	60.4	412	403.5	220	207.7	4.8	5.0	12.7	12.5
U	3.3	3.4	1.4	1.44	1.3	1.54	6.7	5.98	6.5	5.5	6.7	6.56	2.2	2.47	2.7	2.8
Mo	1.4	1.36	0.98	0.92	0.30	0.17	2.6	2.4	4.6	4.5	18	18.0	2.9	3.2	1.16	1.0
Sn	6.1	5.7	3.0	2.46	2.5	2.6	5.7	5.2	18	16.6	72	67.1	3.6	3.4	2.8	2.5

①C~ Fe_2O_3 及带“*”数据的质量分数 w_B 为 10^{-2}。

3 结论

①由于 C、Cl、S 易受污染, 因此, 操作间和仪器间必须避免使用易挥发的酸性物质, 如: HCl、H_2SO_4等, 以减少实验室空气对样品的污染。压好的样片应放入干燥器中保存并尽快测量。Cl、S、C 三元素的分析结果随测量时间的增加而不断变化, 在测量方式上, 不能采用优化测量顺序模式, 应首先测定。预抽真空时间和照射时间的长短, 对 C、Cl、S 的分析结果都有影响, 分析方法的测量时间不能随意改变。

②Cl 在压样过程中极易沾污, 易出汗的操作者须多加注意。操作间应装配空调, 工作人员应戴手套操作。

③仪器连续 24 h 运行时, 应计算好每测定一个样品所需的时间, 放置在样品交换器上的样品不宜过多, 以避免空气污染。

④C、S 在地质样品中以多种价态的化合物形式存在, 不同价态的 C、S 测量峰位会产生位移现象, 标准点的离散较大, 基体校正也无明显效果, 矿物效应和粒度效应是引起大偏差的主要原因。

⑤考虑到本法的检出限、测量速度以及多目标地球化学样品的多种分析方法配套方案更切合实际, 本法承担 30 种元素的分析任务, 大大减少了单元素分析手段的使用。La、Ce、Sc、Hf、As、U、Mo、Sn 等元素的测量工作由其他方法承担, 本法作为备用方法作高点检查。

4 参考文献

[1] 詹秀春, 陈永君, 郑妙子, 等. 地质样品中痕量氯溴和硫的 X 射线荧光光谱法测定[J]. 岩矿测试. 2002, 21(1): 12-18.

[2] 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.

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

[4] 李国会, 马光祖, 吉昂, 等. X 射线荧光光谱法分析中不同价态硫对测定硫的影响及地质样品中全硫的测定[J]. 岩矿测试. 1994, 13(4): 264-268.

[5] 中国地质调查局. 覆盖区多目标地球化学调查暂行规定[Z]. 2002, 8-13.

Determination of C, N and Other 36 Elements in Soil Samples by XRF

LIANG Shu-ting, LIU Yu-chun, HU Hao
(Institute of Geological Experiment of Anhui Province, Hefei 230001, China)

Abstract: A method for the determination of C, N, S, Cl, Br, Hf, Mo, Sn, Sc, Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, U, Th and Pb in soil samples by XRF with powder pellet sample preparation has been developed. Ultra collimator and special analysis crystals (such as RX60 and RX45) are used for C and N analysis. Prepared sample pellets should be put in a desiccator in order to avoid the pollution on C, N and Cl. The analysis conditions and the points for attention during the analysis of C and N are discussed in details. The detection limits, precision and accuracy for most elements by this method can meet the requirements of sample analysis in multi-objective geochemical survey.

Key words: soil; X-ray fluorescence spectrometry; simultaneous multi-element analysis