

FHZDZTR0150 土壤 二氧化硅 三氧化二铝 全铁 氧化镁 氧化钙 氧化钠 氧化钾 二氧化钛 氧化锰 五氧化二磷 氧化钡 三氧化二铬 镍 铜 锶 锆的测定 X 射线荧光光谱法

F-HZ-DZ-TR-0150

土壤—二氧化硅 三氧化二铝 全铁 氧化镁 氧化钙 氧化钠 氧化钾 二氧化钛 氧化锰 五氧化二磷 氧化钡 三氧化二铬 镍 铜 锶 锆的测定 X 射线荧光光谱法

1 范围

本方法适用于土壤、水系沉积物及包括超基性岩在内的硅酸盐岩石中二氧化硅、三氧化二铝、全铁（以 Fe_2O_3 表示）、氧化镁、氧化钙、氧化钠、氧化钾、二氧化钛、氧化锰、五氧化二磷、氧化钡、三氧化二铬、镍、铜、锶和锆的测定。

表 1 为待测组分的测定范围。

组分	测定范围	组分	测定范围
Na_2O	0.3~7	Cr_2O_3	0.005~1.5
MgO	0.2~41	MnO	0.02~0.32
Al_2O_3	0.3~36	Fe_2O_3	0.3~24
SiO_2	19~98	BaO	0.02~0.21
P_2O_5	0.01~0.95	Ni	0.002~0.25
K_2O	0.1~7.4	Cu	0.002~0.12
CaO	0.1~20	Sr	0.005~0.12
TiO_2	0.02~7.5	Zr	0.009~0.15

2 原理

试样用无水四硼酸锂熔融，以硝酸铵为氧化剂，加氟化锂和少量溴化锂作助熔剂和脱模剂。试样与熔剂的质量比为 1：8。在熔样机上于 $1150^\circ\text{C}\sim 1250^\circ\text{C}$ 熔融，制成玻璃样片。用波长色散 X-射线荧光光谱仪进行测量。除镍、铜、锶和锆用康普顿散射线作内标校正基体效应外，其余各分析元素均用理论 α 系数校正元素间的吸收-增强效应。

3 试剂

3.1 无水四硼酸锂：在 700°C 灼烧 2h。

3.2 氟化锂：在 105°C 烘 2h~4h。

3.3 硝酸铵：在 105°C 烘 2h~4h。

3.4 溴化锂溶液：15g/L。

4 仪器

4.1 铂-金合金坩埚

合金比例： $m_{\text{Pt}}+m_{\text{Au}}=95+5$ ，容量 30mL，坩埚口内径 45mm，坩埚底内径 33mm，高 25mm。若试样在坩埚中熔融后直接成型，则要求坩埚底面内壁平整光滑。

4.2 铂-金合金铸模

合金比例： $m_{\text{Pt}}+m_{\text{Au}}=95+5$ ，上端内径 34mm，下端内径 32mm，高 3mm。

铸模材料厚度约 1mm，使其不易变形。铸模定期用粒度为 $14\mu\text{m}$ 的金钢砂软膏抛光，使玻璃片易从铸模中剥离而不破裂。

4.3 熔样机

自动火焰熔样机、高频电感熔样机或其他类型熔样机，温度不得低于 1150°C 。

4.4 波长色散 X-射线荧光光谱仪

端窗铯钨 X 射线管

5 试样

样品粒度应小于 74 μm 。应在 105 $^{\circ}\text{C}$ 预干燥 2h~4h，置于干燥器中，冷却至室温待用。易吸水样品，应取空气干燥试样，在称样的同时另取样进行吸附水测定。最终分析结果均换算成干基含量。

6 操作步骤

6.1 试样制备

6.1.1 未知样片制备

称取 0.7000g 样，精确至 0.0001g，置于 25mL 瓷坩埚中，加入 (5.200 \pm 0.001) g 无水四硼酸锂、(0.400 \pm 0.001) g 氟化锂和 (0.30 \pm 0.01) g 硝酸铵搅拌均匀，移入铂-金合金坩埚中。加入 1mL 溴化锂溶液。将坩埚置于电热板上烘干。

将坩埚置于自动火焰熔样机上，盖上坩埚盖，于 1150 $^{\circ}\text{C}$ ~1250 $^{\circ}\text{C}$ 熔融 10min~15min。熔融过程中要转动坩埚，使粘在坩埚壁上的小熔珠和样品进入熔融体中。每隔一定时间，熔样机自动摇动坩埚，将气泡赶尽，并使熔融物混匀。然后冷却或浇铸成型。

成型方法有两种：一种是在铸模中浇铸成型。熔样机自动将坩埚内熔融物倾入已加热至 800 $^{\circ}\text{C}$ 的铸模中。移离火焰，通压缩空气冷却。已成型的玻璃圆片与铸模剥离；另一种是在坩埚内直接冷却成型。熔融物可在坩埚内冷却直接成型。玻璃样片与坩埚自然剥离。

将已成型的样片取出，贴上标签，放于干燥器内保存，防止吸潮和污染。测量时，只能拿样片的边缘，避免 X 射线测量面的沾污。

6.1.2 标准化样片的制备

选择某些分析元素含量适中的国家一级标样作为标准化试样，以下按第 6.1.1 条步骤制备成样片。

6.1.3 校准样片的制备

选用土壤和水系沉积物国家一级标准物质作为校准样品绘制工作曲线。按第 6.1.1 项步骤制备校准样片。

校准样品系列中每个元素都应具有适宜的含量范围和梯度，工作曲线范围见表 2。制备手续按第 6.2.1 条步骤进行。

表 2 工作曲线范围

$w_B/\%$

组分	含量范围	组分	含量范围	组分	含量范围
Na ₂ O	0.06~7.16	CaO	0.07~20.51	Ni	0.000 2~0.25
MgO	0.08~41.03	TiO ₂	0.01~7.69	Cu	0.000 4~0.12
Al ₂ O ₃	0.21~36.74	MnO	0.002~0.32	Sr	0.002 5~0.12
SiO ₂	18.98~98.51	Cr ₂ O ₃	0.003~1.56	Zr	0.002 9~0.15
P ₂ O ₅	0.004~0.95	Fe ₂ O ₃	0.09~24.75		
K ₂ O	0.01~7.48	BaO	0.005~0.21		

6.2 测量条件及校正方法

6.2.1 测量条件

X 射线管电压 50kV，电流 50mA，粗狭缝，视野光栏直径 30mm 条件下，各分析元素的测量条件见表 3。

表 3 测量条件

元素	分析线	分析晶体	2θ (°)		t 计数/s		探测器	PHA ^b	衰减器	干扰谱线
			峰值 ^f	背景	峰值	背景				
Na	Kα	TAP	55.15	58.50	100	40	F-PC ^c	7~35	1	
Mg	Kα	TAP	45.17	48	100	20	F-PC	7~35	1	Ca Kα II
Al	Kα	PET	144.70	140	20	10	F-PC	7~35	1	
Si	Kα	Sb In	144.66	140	20	10	F-PC	10~35	1/3	
P	Kα	Ge(111) ^a	141.15	144	40	10	F-PC	10~35	1	
K	Kα	LiF(200)	136.70	140	20	10	F-PC	10~30	1	
Ca	Kα	LiF(200)	113.15	110	20	10	F-PC	10~35	1	
Ti	Kα	LiF(200)	86.19	88.50	40	10	F-PC	10~30	1	BaLα ₁
V ^d	Kα	LiF(200)	77	78	40	20	F-PC	5~35	1	Ti Kβ ₁
Cr	Kα	LiF(200)	69.40	70.50	40	20	F-PC	5~35	1	V Kβ ₁
Mn	Kα	LiF(200)	63.01	64.50	40	20	F-PC	5~35	1	Cr Kβ ₁
Fe	Kα	LiF(200)	57.52	55	20	10	SC ^e	7~35	1/3	
Ba	Lα ₁	LiF(200)	87.23	88	40	20	F-PC	10~30	1	Ti Kα
Ni	Kα	LiF(200)	48.66	49.70	40	20	SC	7~35	1	
Cu	Kα	LiF(200)	45.02	47	40	20	SC	7~35	1	
Sr	Kα	LiF(200)	25.13	25.70	40	20	SC	7~35	1	
Zr	Kα	LiF(200)	22.54	23.20	40	20	SC	7~35	1	Sr Kβ ₁
Rh	Kα,c	LiF(200)	18.84		10		SC	7~35	1	

a 对 PKα线推荐采用不反射二级线的 Ge(111)晶体, 若用 PET 晶体, 应扣除 Ca Kβ₁ II 线对 PKα线干扰。
b 脉冲高度分析器的下限和上限。
c 流气正比计数器。
d 用于校正钒对铬的谱线重叠干扰。
e 闪烁计数器。
f 峰值是指实测值而非理论值。

6.2.2 标准化条件——仪器漂移校正

通过标准化测量, 校正仪器漂移。

6.2.3 背景校正

采用一点法扣背景, 计算公式为:

$$I_N = I_P - I_B \cdots \cdots (1)$$

式中:

I_N ——扣除背景后的分析线强度;

I_P ——峰值强度;

I_B ——背景强度。

6.2.4 校准与基体效应和谱线重叠校正

校准、基体效应校正和谱线重叠校正采用数学方法进行回归。计算公式为:

$$W_i = (aI_i^2 + bI_i + c)(1 + \sum \alpha_{ij} W_j) + \sum B_{ik} W_k \cdots \cdots (2)$$

式中:

W_i ——校准样品中分析元素 i 的含量值 (或未知样品中分析元素 i 基体校正后的含量);

a, b, c ——分析元素 i 的校准曲线常数;

I_i ——校准样品 (或未知样品) 中分析元素 i 的 X 射线强度 (或内标强度比);

α_{ij} ——共存元素 j 对分析元素 i 的影响系数 (理论 α 系数);

W_j ——共存元素 j 的含量;

B_{ik} ——共存元素 k 对分析元素 i 的谱线重叠校正系数;

W_k ——共存元素 k 的含量（或 X 射线强度）。

校准样品分析元素 i 的含量值经理论 α 系数校正基体效应得表观含量。分析元素的测量强度和表观含量，用公式（2）回归计算求得校准曲线常数 a 、 b 、 c 。

镍、铜、锶和锆四元素则以强度与 $Rh K\alpha$ 线康普顿散射强度之比值与含量回归分析进行校准。

对有谱线重叠干扰的元素，则须进行谱线重叠校正。

当试样与熔剂质量之比为 1：8 时，消去烧失量的理论 α 系数计算值见表 4。

表 4 消去烧失量的理论 α 系数

待测组分	基体组分												
	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	TiO ₂	V ₂ O ₅ ^a	Cr ₂ O ₃	MnO	Fe ₂ O ₃	BaO
Na ₂ O	0.074	0.095	0.110	0.121	0.131	0.160	0.182	0.220	0.238	0.286	0.338	0.359	0.373
MgO	0.350	0.107	0.117	0.131	0.141	0.163	0.184	0.223	0.241	0.289	0.343	0.363	0.528
Al ₂ O ₃	0.353	0.387	0.138	0.143	0.155	0.165	0.187	0.225	0.245	0.294	0.348	0.369	0.628
SiO ₂	0.354	0.388	0.430	0.171	0.173	0.169	0.190	0.228	0.247	0.296	0.352	0.374	0.651
P ₂ O ₅	0.355	0.390	0.432	0.471	0.211	0.171	0.191	0.229	0.248	0.299	0.356	0.377	0.672
K ₂ O	0.352	0.388	0.432	0.472	0.525	0.337	0.210	0.195	0.198	0.225	0.265	0.287	0.797
CaO	0.350	0.386	0.430	0.471	0.525	1.584	0.393	0.213	0.208	0.235	0.273	0.291	0.848
TiO ₂	0.350	0.385	0.431	0.472	0.527	1.603	1.596	0.475	0.441	0.243	0.268	0.276	1.181
V ₂ O ₅ ^a	0.351	0.387	0.432	0.473	0.530	1.615	1.609	0.487	0.517	0.566	0.273	0.273	1.316
Cr ₂ O ₃	0.344	0.381	0.426	0.468	0.524	1.612	1.607	1.740	0.517	0.664	0.686	0.266	2.894
MnO	0.337	0.375	0.420	0.462	0.518	1.609	1.603	1.739	1.824	0.663	0.812	0.701	3.759
Fe ₂ O ₃	0.342	0.379	0.425	0.467	0.524	1.623	1.618	1.756	1.842	2.467	0.820	0.838	4.322
BaO	0.346	0.384	0.428	0.469	0.524	1.599	1.592	0.439	0.447	0.327	0.289	0.261	1.193

a 用于校正钒对钼的谱线重叠干扰。

表 4 的仪器参数：入射角 63°，出射角 40°，X 射线管靶角 90°，X 射线管的铍窗厚度 127μm，铇靶：50kV。

6.3 测量与校准

6.3.1 测量条件和有关参数输入

6.3.1.1 测量条件输入

输入分析元素测量条件

6.3.1.2 标准化条件输入

输入标准化样品名称，测量标准化样品的元素分析线强度。

6.3.1.3 基体校正系数的输入

输入理论 α 系数或在回归分析时计算并自动记录。

6.3.1.4 校准样品条件输入

输入校准样品名称和各元素的含量。

6.3.2 测量校准样品

按测量条件测量标准化样品和各校准样品，各有关 X 射线强度自动记录。

6.3.3 校准（工作曲线绘制）

利用上述数学校正模式进行回归分析，求得校准曲线常数 a 、 b 、 c 和谱线重叠校正系数 B_{ik} 并存入计算机。

6.3.4 未知样品测量

输入要分析的未知样品名称。先测量标准化样片，然后测量未知样片。

7 结果的计算

未知样片测量完，计算机按公式（2）计算并自动打印结果。

8 精密度

精密度数据列于表 5，是由六个实验室对 28 个试样数据。

表 5 精密度表

$w_B/\%$

组分(元素)	水平范围	重复性 r	再现性 R
SiO ₂	32~90	$r=0.3147+0.0020m$	$R=0.5029+0.0032m$
Al ₂ O ₃	0.30~21	$r=0.0667+0.0099m$	$R=0.1037+0.0146m$
Fe ₂ O ₃	0.31~24	$r=0.0590+0.0069m$	$R=0.0855+0.0165m$
MgO	0.20~40	$r=0.0574+0.0073m$	$R=0.0836+0.0171m$
CaO	0.10~10	$r=0.0527m^{0.3462}$	$R=0.0616+0.0240m$
Na ₂ O	0.30~7.1	$r=0.0963+0.0168m$	$R=0.1044+0.0476m$
K ₂ O	0.10~7.4	$r=0.0115+0.0117m$	$R=0.0213+0.0188m$
TiO ₂	0.02~7.5	$r=0.0076+0.0100m$	$R=0.0085+0.0173m$
MnO	0.02~0.21	$r=0.0020+0.0370m$	$R=0.0040+0.0444m$
P ₂ O ₅	0.01~0.95	$r=0.0055+0.0166m$	$R=0.0071+0.0295m$
BaO	0.02~0.2	$r=0.0050+0.0772m$	$R=0.0100+0.0615m$
Cr ₂ O ₃	0.005~1.3	$r=0.0164m^{0.4112}$	$R=0.0371m^{0.4864}$
Ni	0.002~0.25	$r=0.0010+0.0435m$	$R=0.0328m^{0.5128}$
Cu	0.002~0.006	$r=0.0007+0.2141m$	$R=0.0008+0.3932m$
Sr	0.005~0.12	$r=0.0011+0.0194m$	$R=0.0017+0.0613m$
Zr	0.009~0.15	$r=0.0037m^{0.3593}$	$R=0.0019+0.0519m$

9 参考文献

9.1 GB/T 14506.28-93 硅酸盐岩石化学分析方法——X 射线荧光光谱法测定主、次量元素.