

《岩矿测试》创刊 20 周年征文

国土资源地质大调查分析测试技术专栏

文章编号: 0254- 5357(2002)01- 0012- 07

地质样品中痕量氯溴和硫的 X 射线荧光光谱法测定

詹秀春¹, 陈永君¹, 郑妙子¹, 王 健¹, 李迎春¹, 李 冰¹, 张 勤²

(1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037; 2. 中国地质科学院物化探研究所, 河北 廊坊 065000)

摘要: 报道了粉末压片- X 射线荧光光谱法测定地质样品中痕量 Cl、Br、S 的分析方法。采用水系沉积物、岩石和土壤等国家一级标准物质进行校准。实验表明, 对于不同岩性样品中 Br 的分析, 特别是当 Br 的含量低于 2 $\mu\text{g/g}$ 时, 采用谱峰强度(未扣除背景)与背景强度的比进行校准所得到的结果, 明显优于铯靶线的 Compton 散射线内标法, 分析精度(RSD, $n=6$)为 2.4%~15.3%, 大多数优于 10%; 平均值的相对误差低于 24%。对于 Cl 的分析, 只需对 Ca 的影响加以校正即可得到非常好的结果; 不同样品中 Cl 的分析精度(RSD, $n=6$)为 2.1%~13.6%, 大多数优于 5%; 平均值的相对误差不大于 25%, 多数优于 10%。S 的校准曲线的离散性较大, 矿物学效应是影响 S 分析准确度的主要因素, 其分析精度(RSD, $n=6$)为 0.87%~5.6%, 除个别样品外, 平均值的相对误差优于 36%。Cl 和 S 均存在分析结果随测量时间(次数)的增加而增高的现象, 必须在制样后立即测量。方法的检出限($\mu\text{g/g}$) Br、Cl、S 分别为 0.43、5.8 和 2.2。

关键词: 地质样品; X 射线荧光光谱; 氯; 溴; 硫

中图分类号: O657.34; O613.51; O613.42; O613.43 **文献标识码:** A

X 射线荧光光谱法(XRF)因具有多元素同时测定、含量范围宽、精密度高、分析速度快等特点, 已在几乎所有领域得到广泛应用。在地学领域中, 目前可采用 XRF 法进行分析的元素达 50 余种, 对于常见的硅酸盐类岩石样品, 可用 XRF 同时分析的元素约为 40 种。关于这些元素的 XRF 分析问题, 如样品制备方法、测量条件选择、元素间的吸收/增强效应的校正等, 已有大量的文献报道, 大多数元素的分析方法已相当成熟, 但对于痕量 Br、Cl 等元素的研究却相对较少。

关于地质样品中 Br、Cl、S 的 XRF 分析, 已有一些文献报道。其中有些采用了粉末压片法: L. Leoni^[1]等分析了硅酸盐粉末样品中的 F、Cl、S, 对

多种国际标准样品分析得到的平均相对偏差为 21%~24%, 其结论是方法的准确度可以满足矿物学、岩石学和勘探地球化学的要求; 并称其中某些样品的较大偏差是因标样的文献数据不准确所致, 而不是因粒度效应引起。Pasitschniak^[2]测定了含单一硫化物相样品中 S 的含量; Josefine 等^[3]以 Rh L α 的 Rayleigh 散射为内标, 并进行主元素的增强校正, 分析了锌精矿中的全硫量; 肖德明等^[4]采用 X 射线管靶线散射内标与经验校正相结合, 分析了岩石粉末样品中的 Br、Cl、S 等 8 种元素; 李国会等^[5]分析了碳酸盐样品中的包括 S 在内的 22 种元素; 王晓红等^[6]分析了多金属结核中的包括 S、Cl 在内的 27 种主、次、痕量元素。另一些作者^[7~11]

收稿日期: 2001-07-31; 修订日期: 2001-08-24

基金项目: 国土资源部地质大调查项目(DKD 9904017)

作者简介: 詹秀春(1961-), 男, 河北宣化人, 研究员, 从事 XRF、SXRF 分析研究。

在测定 S 时则采用了玻璃熔片制样技术,其中部分是为了克服 S 的价态变化而引起的测量误差^[11],或为了减小真空泵油回流引起的 S 的污染^[9]。

按照“勘查地球化学样品中 76 种元素测试方法技术和质量监控系统的研究”项目的要求,作者开展了 Cl、Br、S 的粉末压片-X 射线荧光分析研究。采用水系沉积物、岩石和土壤等国家一级标准物质进行校准,建立了分析方法,方法的检出限能满足地质大调查项目的要求。与常用的比色分析和离子色谱分析相比,该法具有制样简单、污染小(不使用化学试剂)、速度快等特点,且制备的样片可同时用于其他多种主、次、痕量元素的分析。与等离子体质谱法、等离子体光谱法等组合使用,可

以准确测定从主元素到超痕量元素范围的大多数元素,大大减少单元素分析手段的使用,从而提高工作效率,符合现代地学分析技术的发展趋势。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

实验采用 RIX 2100 X 射线荧光光谱仪,端窗铑靶 X 光管,真空(10 Pa)光路,视野光栏 ϕ 30 mm。各元素的测量条件见表 1。需要注意的是,因采用锗晶体进行分光,晶体产生的荧光会进入探测器。Ge 元素的 La 谱线的能量与 Cl 和 S 的 K α 谱线的能量比较接近,会出现在脉冲高度分布曲线的低能部分,必须仔细选择能量窗口予以排除。

表 1 X 射线荧光光谱仪分析 S、Cl、Br 的测量条件

Table 1 XRF instrumental conditions for S, Cl and Br measurement

元素 element	晶体 crystal	2 θ /(°)		PHA	准直器 slit	探测器 detector	U/kV	i/mA
		谱峰 peak	背景 background					
S	Ge	110.76	113.00	150~300	标准	F-PC	40	70
Cl	Ge	92.80	94.90	110~300	标准	F-PC	40	70
Br	LiF(200)	29.95	30.97	100~300	标准	SC	50	60

1.2 样品制备

称取 4.0 g \pm 0.1 g 经 105 °C 烘干的样品,用低压聚乙烯镶边并压制成样品直径为 32 mm 的圆片。标准样品和被测样品采用相同的制样方法。

1.3 校准曲线

采用 GBW 07301~07312(水系沉积物)、GBW 07401~07408(土壤)、GBW 07103~07114(岩石)、GSMS-2 和 GSMS-3(海底沉积物)等国家一级标准物质,按上述方法制备成样片作为校准用样品。各元素的含量范围($w_B/10^{-6}$)为 Cl: 20~39 000 S: 60~3 700 Br: 0.25~145。

Cl 的校准曲线采用 X 射线净强度与标准值进行回归求得,当样品中 Ca 元素的含量高时,会对结果产生较大影响,要加以校正。

Br 浓度高于 2 μ g/g 时,由净强度/Rh K α 康普顿散射内标法可得到线性良好的校准曲线;Br 的浓度低于 2 μ g/g 时,用峰值强度/背景内标法的效果较好。

S 元素的校准曲线的离散性较大,主要是由于

矿物效应所至,标准值的不确定度较大也是原因之一。

2 结果和讨论

2.1 Cl 和 S

2.1.1 Cl 和 S 的结果随时间的变化

实验表明,同一样片中 Cl 和 S 元素的分析结果随测量次数的增加而增高,且无论是采用动态测量方式(重复测量时,每测量一次都将样片取出)还是采用静态测量方式(重复测量时,样片不从分析室中取出),这种变化趋势总是存在。图 1 是某样片 11 次测量得到的 Cl 和 S 的结果。其中的 1~5、6~9 分别为静态测量,10 为动态测量,11 为样片放置在样品交换器上过夜、次日测量得到的结果。可以看出,静态测量中浓度的增加相对于动态测量而言要小一些,而 S 隔夜测量时浓度的增加非常明显,表明空气中的 S 对样品是有污染的,这与文献[5]的报道相一致。

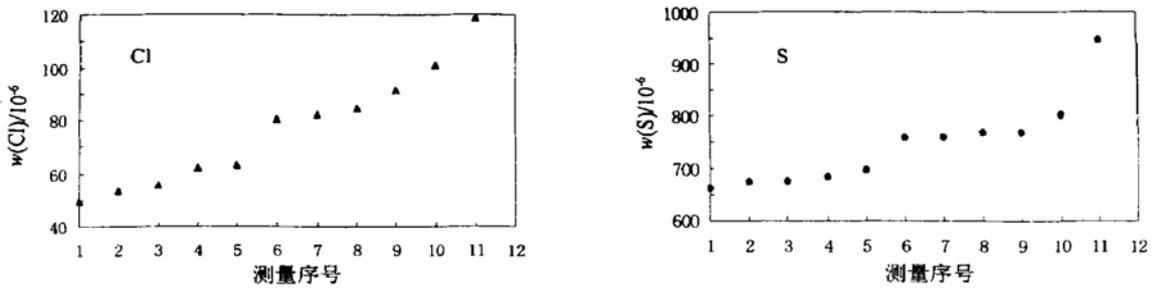


图 1 同一样片测量结果随测量次数的变化趋势

Fig. 1 Relations between the measured concentrations and the measurement times on the same sample pellet

2. 1. 2 Cl 的分析对策

为了研究这种浓度随测量次数增加而增高的现象对实际分析可能造成的影响, 利用新压制的标准样品片进行校准, 并选择了 6 个有一定浓度梯度的标准物质, 分别压制 6 个样片, 各样片分别进行多次重复测量(同时测量 Cl 和 S)。结果表明, Cl 的第一次测量结果与标准值是吻合的(见表 2), 第二次及随后的测量与图 1 中的变化趋势类似, 隔夜测量结果的变化并不十分显著。其测量值随测量次数增加的原因可能有两种: 其一是在样品室中抽真空时, 因水分的散失而引起的 Cl 向样片表面的浓集; 其二是空气(实验室)对样片的轻微污染。

因此, 只要新压制的样片立即测量, 即可得到满意的分析结果。为了防止实验室空气对 Cl 的污染, 制样室必须避免使用 HCl。

2. 1. 3 造成 S 的测量偏差较大的原因

在 S 的测量中, 除了测量值随测量次数增加而升高外, 部分样品中 S 的测量偏差也较大。为研究造成这种大偏差的原因, 开展了如下一些实验: 在样片表面加保护膜以控制污染、强度积分测量(在一定角度范围内进行扫描测量, 用平均强度进行校准)、消除因 S 的价态变化引起的峰位漂移的影响、背景内标法、Rh L α 瑞利散射内标法、基体校正等, 但均不能从根本上解决这一问题(见图 2)。

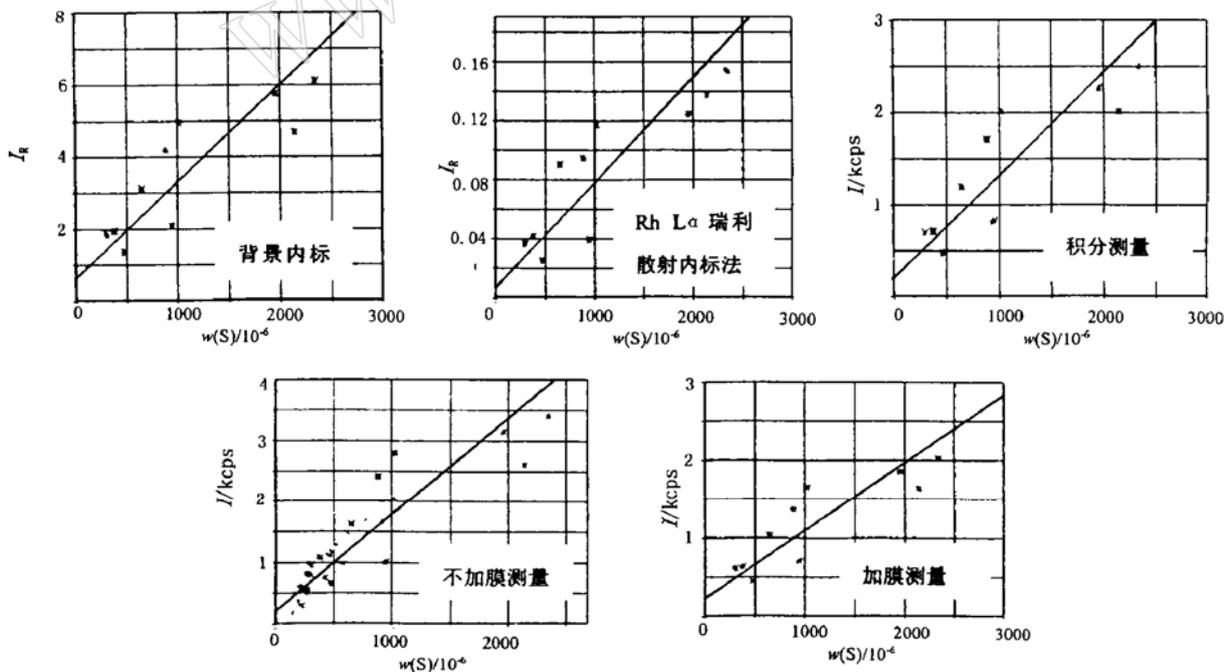


图 2 不同测量或校准方式得到的部分偏差较大样品中 S 的回归曲线

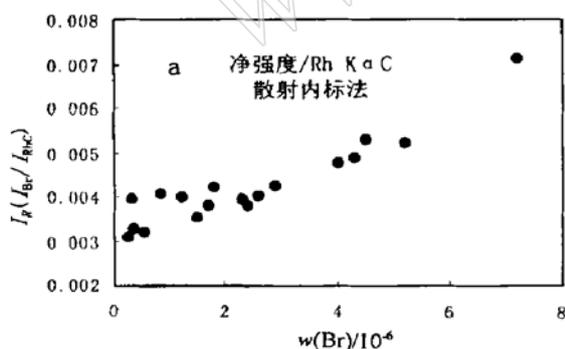
Fig. 2 Regression curves from samples with poor S measurement accuracy, obtained by different measurement methods and different calibration methods

加样片保护膜能够消除测量结果随测量次数而增加的现象,即可以克服真空泵油回流引起的硫的污染^[9]。对某样品的两个样片分别进行了加膜和不加膜动态连续测量(20次)。不加膜样片第1次测量的结果为1286 μg/g,第20次测量的结果为1439 μg/g,且呈连续增加趋势,变动系数为3.53%;加膜样片的测量结果则不随测量次数的增加而增高,变动系数为1.19%。但将偏离校准曲线较大的样品重新制样,并立即加膜测量,得到的结果表明,数据点在校准曲线上的相对位置并未发生任何变化。可以断定,大偏差并非因污染所致。

S 的价态变化可能引起谱峰角度位移,从而影响测量强度^[11]。将偏差较大的样品按强度积分测量,即对 110~ 111.5° 的 2θ 范围按 0.05° 的间隔进行扫描测量,用平均强度(等价于积分强度)进行校准。结果表明,各数据点在校准曲线上的相对位置与峰位测量时是一致的。因此大偏差也并非是由 S 的价态不同所致。

背景内标法、铑靶的 La 瑞利散射内标法均没有明显效果。基体校正可以在一定程度上提高结果的准确度,但效果十分有限。

因此,大偏差应是由矿物效应和粒度效应引起的。用粉末压片法分析 S 这样的轻元素时,是不可能消除这种效应的。



2.2 Br

当 Br 的含量较高时,采用净强度与 Rh Kα 线的康普顿散射强度的比值,并对 As 的重叠干扰进行校正,可以得到很好的线性关系。但对于岩石类 Br 含量普遍较低的样品,其测量数据明显偏离曲线(偏高)。研究表明,这类样品 Rh Kα 线的康普顿散射强度及其与 Br 的背景的比值均明显低于其他类样品。由于其他与 Br 邻近的元素均可用 Rh Kα 线的康普顿散射内标法得到很好的结果,因此作者认为造成这种偏差的主要原因可能是背景扣除不完全。由于在一定波长范围内,背景可以用幂函数准确描述(将另文发表),而用背景作内标也可以校正基体效应,因此实验中尝试了按如下公式进行校准的方法:

$$R = A \times W + B \quad (1)$$

式中, R 为谱峰(含散射本底)与背景的 X 射线强度比; W 为 Br 的含量; A、B 为常数,由拟合求得。

图 3 是由净强度/Rh Kα 康普顿散射内标法和峰值强度/背景内标法得到的 Br 浓度与相对强度的关系。图 3b 中有两个数据点明显偏离曲线。偏高的样品是白云岩,偏低的样品中 Fe 的含量比较高。因此实际分析中要对特殊元素进行适当的基体校正。

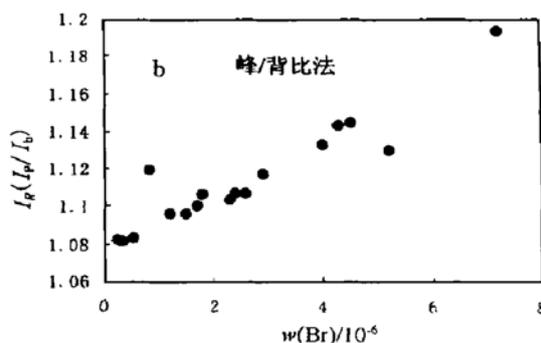


图 3 低含量 Br 的浓度与相对强度的关系

Fig. 3 Relationship between concentration and relative intensities for Br at low concentration levels

2.3 检出限、精密度和准确度

S 和 Cl 的检出限分别为 2.2 μg/g 和 5.8 μg/g,所用计算公式为: $L_D = 3 \cdot \sqrt{2R_b/T_b/m}$ 。

由净强度/Rh Kα 康普顿散射内标法和峰值强度/背景内标法得到的 Br 的检出限分别为 0.33 μg/g 和 0.43 μg/g,计算公式分别为:

$$L_D = \frac{3}{m} \cdot \frac{N_{p-b}}{N_{Rh}} \cdot \sqrt{\frac{R_b}{(R_p - R_b)^2} \cdot \frac{2}{T_b}}$$

和 $L_D = \frac{3}{m} \cdot \frac{N_p}{N_b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N_p} + \frac{1}{N_b}}$

其中的 R_p 、 R_b (N_p 、 N_b) 分别为空白样品谱峰和背景位置的计数率(计数),由所有校准曲线样品

的平均背景值进行计算; T_b 为背景测量时间; m 是灵敏度, 即校准曲线斜率。

制 6 个样片, 按前述条件测量, 得到的结果如表 2 和表 3。

选择 6 个具有一定浓度梯度的标准样品, 各压

表 2 标准样品片中 Cl 和 S 的重复分析结果

Table 2 Repeated analysis results for Cl and S

样品 sample	元素 element	$w_B/10^{-6}$									RSD/ %
		标准值 ^①	片 1	片 2	片 3	片 4	片 5	片 6	\bar{x}	s	
GBW 07404 土壤	Cl	(36)	36.4	36.7	49.5 ^②	37.3	34.5	37.8	36.5	1.3	3.6
	S	180±40	244	245	265	230	243	236	240	6.4	2.7
GBW 07406 土壤	Cl	98±20	107	117	114	118	118	123	116	5.3	4.6
	S	260±50	355	362	358	353	359	357	357	3.1	0.87
GBW 07109 岩石	Cl	590±50	565	570	581	597	593	585	582	12	2.1
	S	110±50	189	181	193	210	207	200	197	11	5.6
GBW 07112 岩石	Cl	60±20	60.3	71.2	66.8	85.6	81.2	83.5	74.8	10.2	13.6
	S	3 700±200	3 495	3 652	3 668	3 609	3 666	3 785	3 646	94	2.6
GBW 07311 水系沉积物	Cl	290±32	301	302	298	314	316	318	308	8.8	2.8
	S	170±30	179	177	179	176	183	180	179	2.4	1.3
GBW 07312 水系沉积物	Cl	(163)	165	165	183	185	183	180	177	9.3	5.2
	S	940±60	726	721	742	700	706	703	716	16	2.2

①带括号的数据为未定值参考数据; ②该样片的抽真空时间过长, 未参与统计。

表 3 不同校准方法得到的标准样品片中 Br 的重复分析结果

Table 3 Repeated analysis results of Br in standard reference materials with different matrix correction techniques

样品 sample	校准 ^① correction	$w_B/10^{-6}$									RSD/ %
		标准值 ^②	片 1	片 2	片 3	片 4	片 5	片 6	\bar{x}	s	
GBW 07404 土壤	A	4.0	3.9	3.6	3.3	3.9	3.9	3.5	3.7	0.26	7.0
	B	±1.1	4.2	4.3	4.5	4.5	4.1	4.4	4.3	0.16	3.7
GBW 07406 土壤	A	(7.2)	7.3	7.6	7.5	7.4	7.7	7.9	7.6	0.22	2.9
	B	(7.2)	7.7	7.9	7.8	7.7	7.8	8.2	7.8	0.19	2.4
GBW 07109 岩石	A	1.21	2.3	2.3	2.1	1.7	2.2	2.2	2.1	0.22	10.5
	B	±0.39	1.5	1.6	1.3	1.5	1.4	1.6	1.5	0.12	8.0
GBW 07112 岩石	A	(0.32)	1.7	2.0	1.9	2.4	2.2	1.8	2.0	0.26	13.0
	B	(0.32)	0.8	0.4	0.2	0.9	0.8	0.5	0.6	0.28	46.7
GBW 07311 水系沉积物	A	(2.3)	2.0	2.2	2.3	2.4	2.2	2.1	2.2	0.14	6.4
	B	(2.3)	2.0	1.9	2.3	1.9	2.3	1.9	2.0	0.20	10.0
GBW 07312 水系沉积物	A	(1.7)	2.0	1.9	1.8	2.0	1.8	1.9	1.9	0.09	4.7
	B	(1.7)	1.7	1.6	1.8	1.6	1.2	1.3	1.5	0.23	15.3
GBW 07114 岩石	B	0.84 ±0.15	0.8	0.7	0.7				0.7	0.06	8.6

①A—净强度/Rh K α 康普顿散射内标法, B—峰/背比法; ②带括号的数据为未定值数据。

由表中的数据可知,不同样品中Cl的分析精度(RSD)为2.1%~13.6%,大多数优于5%;平均值的相对误差不大于25%,多数优于10%。S的分析精度(RSD)为0.87%~5.6%,除GBW 07109外,平均值的相对误差优于36%;考虑到标准值不确定度较大这一因素,数据是可以接受的。Br的两种校准方式得到的结果中,除GBW 07112(低于检出限)外,分析精度(RSD)为2.4%~15.3%,大多数优于10%;A、B法校准得到的GBW 07109的平均值的相对误差分别为73%和24%,其他样品则分别为低于12%和17%;由3个岩石样品的分析结果可知,B法校准更为准确,对基体的适应能力更强。

3 结论

①元素Cl和S均存在随测量次数增加和抽真空时间延长而使分析结果升高的现象。由于所制备的样品一般要用于分析几十种元素,因此,要对Cl和S与其他元素分别编组测量,在制备样品后立即分析Cl和S,然后分析其他元素。另外,在制样室必须避免使用HCl和H₂SO₄等化学试剂,以防止污染。

②对于Br含量低于2 μg/g的样品,采用峰/背比法进行校准可得到更可靠的结果。

③用本法可准确分析岩石、土壤和水系沉积物中含量大于10 μg/g的Cl和0.8 μg/g的Br。

④S的分析精度很好,但准确度差,仅适合于对准确度要求低的分析。矿物效应是S的主要的误差根源。

⑤地质大调查项目要求的Br、Cl、S的检出限分别为1 μg/g、20 μg/g、50 μg/g。因此,本法可以满足地质大调查的要求。

致谢:梁国立研究员对本研究中遇到的问题提

出了一些很好的建议和帮助,在此特表感谢。

4 参考文献

- [1] Leoni L, Menichini M, Saitta M. Determination of S, Cl and F in Silicate Rocks by X-Ray Fluorescence Analysis[J]. *XRS*. 1982, 11(4): 156—158.
- [2] Pasitschniak A. Determination of Sulfur Content by X-Ray Fluorescence in Sample Containing a Single Sulfide Phase[J]. *XRS*. 1986, 15(3): 197—199.
- [3] Josefine de Gyves, Montserrat Baucells, Cardellach E, et al. Direct Determination of Zinc, Lead, Iron and Total Sulphur in Zinc Ore Concentrates by X-Ray Fluorescence Spectrometry[J]. *Analyst*. 1989, 114(5): 559—562.
- [4] 肖德明,武朝晖. 地质样品中砷、镓、钴、镍、溴、氯、硫和氟的X射线荧光光谱法测定[J]. 铀矿地质. 1990, 6(5): 312—317.
- [5] 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.
- [6] 王晓红,卜赛斌,高新华. 大洋多金属结核中27个元素的快速分析[J]. 分析测试学报. 2000, 19(5): 1—4.
- [7] 苏幼鉴,王毅民. 多种类型地质样品中主要和次要元素的X射线荧光光谱测定[J]. 岩矿测试. 1988, 7(2): 112—115.
- [8] Norrish K, Thompson G M. XRS Analysis of Sulphides by Fusion Methods[J]. *XRS*. 1990, 19(2): 67—71.
- [9] Eastell J, Willis J P. A Low Dilution Fusion Technique for the Analysis of Geological Samples 1. Method and Trace Element Analysis [J]. *X-Ray Spectrometry*. 1990, 19(1): 3—14.
- [10] 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.
- [11] 李国会,马光祖,吉昂. 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.

Determination of Trace Br, Cl and S in Rock, Soil and Sediment Samples by X-Ray Fluorescence Spectrometry

ZHAN Xiu-chun¹, CHEN Yong-jun¹, ZHENG Miao-zi¹,
WANG Jian¹, LI Ying-chun¹, LI Bing¹, ZHANG Qin²

(1. National Research Center of Geoanalysis, Beijing 100037, China; 2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: An X-ray fluorescence spectrometric method has been developed for the determination of trace Br, Cl and S in rock, soil and sediment samples. Pressed powder pellets were used for measurements. Calibration was carried out using Chinese National Standard Materials with similar matrix elemental compositions to the samples. For Br, two matrix correction techniques, namely the scattering background internal standard method (in which raw peak intensity instead of net peak intensity is used) and the commonly used target Compton scattering internal standard method, were tested. And the former was found out more effective when the analyte concentration levels are near the detection limits. The precision is generally better than 10% RSD and the relative deviation of the average (6 measurements) is better than 24%. The fact that the measured concentration of S and Cl became higher and higher when the same sample pellet was repeatedly measured, brought about some analytical problems. Thus only newly prepared sample pellets can be used for S and Cl analysis. For Cl analysis, direct correlation generally exists between its concentration and XRF intensity. Matrix correction is needed only when the sample contains extremely high concentration of Ca. The precision is generally better than 5% RSD and the relative deviation of the average (6 measurements) is better than 25%. S is the most problematic element to analyze. The precision is really good with 0.87% ~ 5.6% RSD ($n = 6$). But the poor relative deviation (36%, some even worse) excludes its use in precise analysis. Extensive experiments were conducted in finding out the factors affecting the S accuracy. And it was concluded that the mineral effect plays the most important role. The detection limits of this method are 0.43, 2.2 and 5.8 $\mu\text{g/g}$ for Br, S and Cl respectively.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry (XRF); bromine; chlorine; sulfur; geological sample; pressed powder pellet