

能量色散型 X 射线荧光光谱仪 EDX-7000 对岩矿土壤沉积物的分析

EDX-034

摘要：土壤岩矿成分复杂，矿物效应和粒度效应影响严重。对其中主量元素的分析往往使用熔片法，微量元素则常用 ICP 或原子吸收，前处理方法均十分繁琐。本试验尝试了以压片法制样，使用能量色散型 X 射线荧光光谱分析了岩矿、土壤、沉积物等七种氧化物主成分以及主要微量元素的分析。可以满足石化行业录井、地质行业矿物普查、土壤改造修复等应用。

关键词：岩矿、土壤、沉积物 成分分析 能量色散型 X 射线荧光光谱

引言：岩石矿物分析在石油地质勘查中占有非常重要的地位，不断提高岩石矿物分析技术水平是提高勘测效率的重要手段。X 射线荧光分析作为新型的分析技术已被广泛的纳入现代分析手段，用于石油地质矿产的普查和检测。X 射线类仪器用于地矿成分分析的有能量色散 EDX 和波长色散 WDX 两类 X 射线荧光光谱仪，近些年随着新的检测技术（高能探测器、超大功率激发源、偏振光、二次靶）的大量使用，使得 EDX 的适用范围大大提高，已经从原来的局限于定性半定量上升到定量分析。本文结合岛津的 EDX-7000 仪器对地矿样品、沉积物等样品进行了条件试验及稳定性分析。从分析结果看，对于无机元素录井分析是合适的。

岩石矿物的检测，目前以原子吸收光谱和等离子体发射光谱、波长色散 X 射线荧光分析为主。原子吸收对多元素同时测定有困难，也难以测试非金属和难熔元素。等离子体发射光谱，检出限低、精密度高、准确性好、测量动态线性范围宽，并可多元素同时分析，也能分析部分非金属元素，是元素分析的重要手段。虽然原子吸收光谱和等离子体发射光谱法测试性能优异，但都属化学分析方法，需要将岩矿土壤消解或溶解为液体才能分析，能否得到好的结果，前处理十分关键。而岩矿土壤成分的复杂和特殊性，为制样带来了诸多困难，众多研究关注在前处理方面，更从侧面说明其前处理的困难性。

相比化学方法的复杂，X 射线荧光光谱法是一种

非常方便快捷的检测技术。通过 X 射线直接照射样品，激发样品中各元素的特征光谱，从而进行定性和定量分析。由于可以直接分析固态、液态样品，X 射线荧光法几乎不需要任何化学前处理，避开了化学分析中最难以把握的制样步骤，只需要将土壤粉末压成片状即可进行定量分析。在初级筛选环节，甚至可以直接粉末或块体状态进行分析，如图 1。

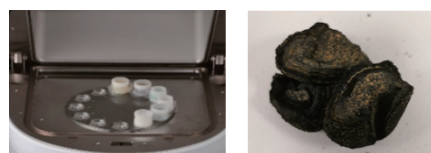


图 1 X 射线荧光光谱仪测试状态图

按检测方式，X 射线荧光光谱仪分为波长色散型和能量色散型两类。波长型具有更好分辨率和稳定性，低能量元素灵敏度优于能量型。能量色散型按仪器设计，有手持式和台式两类。手持式携带方便，特别适合现场采样筛查。台式能谱仪灵敏度高，元素测量范围广，功能全面，适用于实验室分析。

本文使用 Shimadzu EDX-7000 高性能能量色散 X 射线荧光光谱仪对土壤岩矿中的主成分氧化物和其它微量元素的测试进行了评估。实验证明，可同时给出常见各种氧化物和微量元素的定量半定量结果。因其测试的方便和全面性，对土壤岩矿测试非常方便，是现有方法重要的补充。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 EDX-7000 能量色散型 X 射线荧光分析仪。

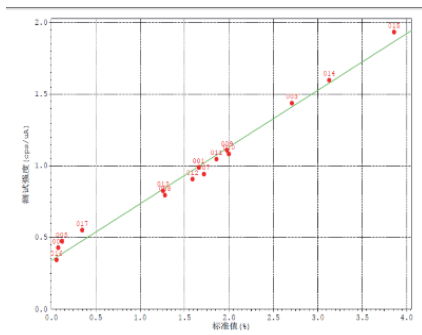


1.2 样品制备或样品前处理

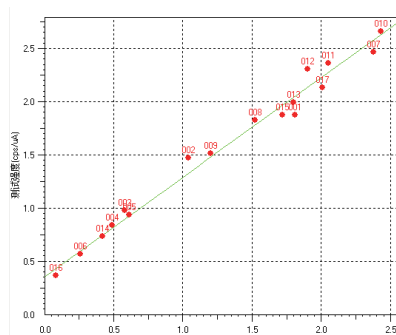
粉末样品经压片机制成片状后分析,标准样品选用国家一级标物 GSR 岩矿标样、GSS 土壤标样。取适量标样,用塑料环或硼酸垫底镶边在压片机上使用 30 吨压力, 20 秒加压成型。标准值略。

结果讨论

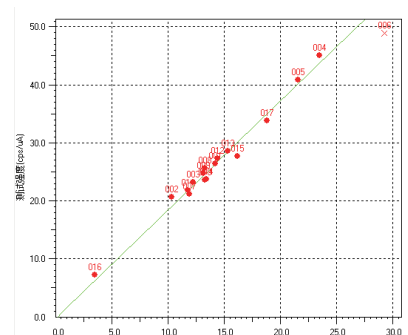
2.1 标准曲线



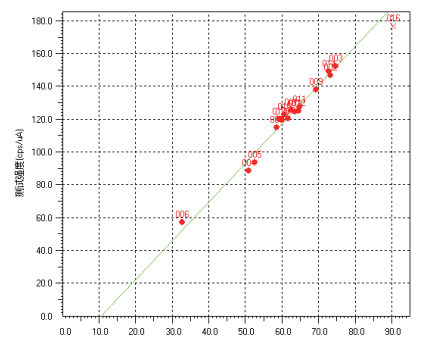
Na₂O



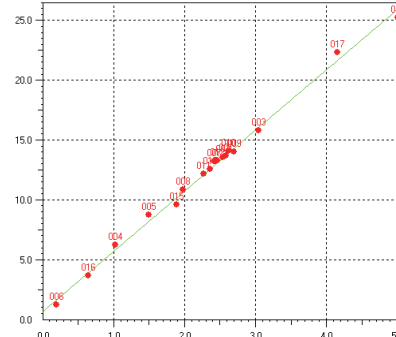
MgO



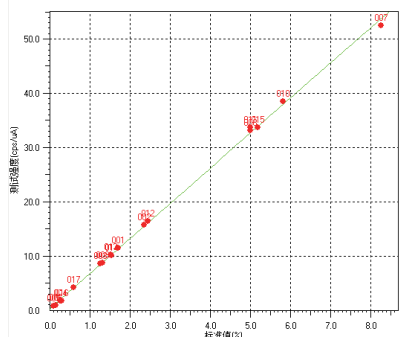
Al₂O₃



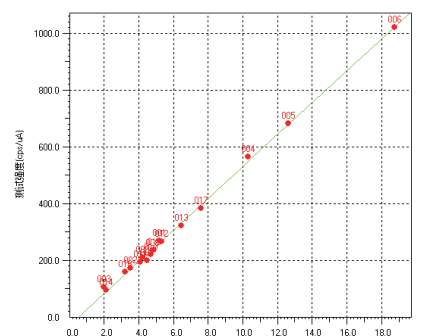
SiO₂



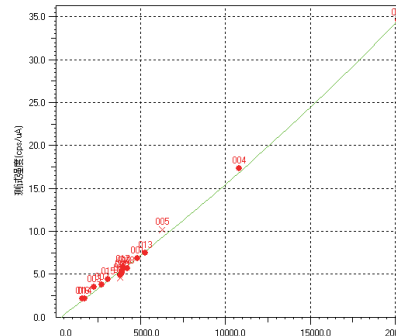
K₂O



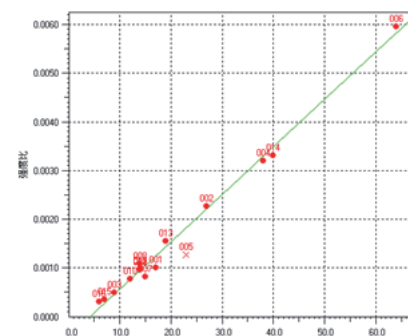
CaO



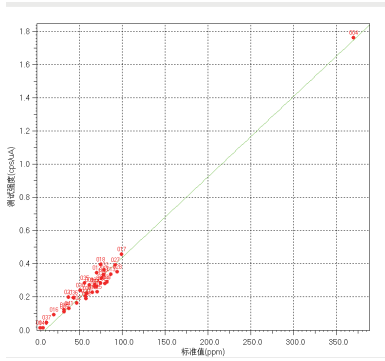
Fe₂O₃



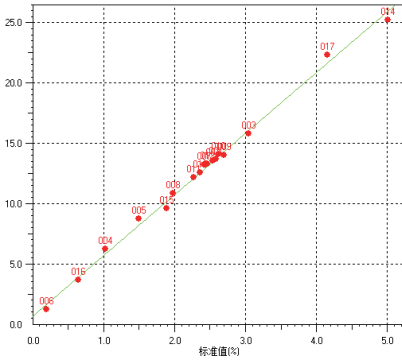
Ti



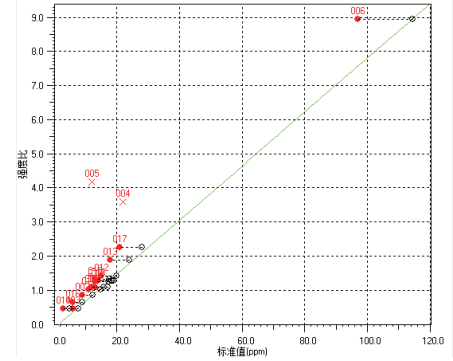
Nb



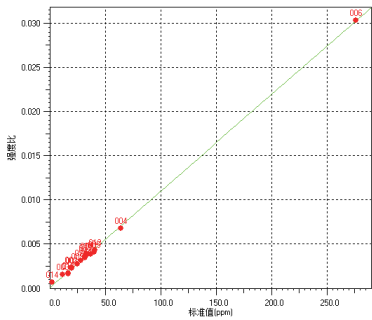
Cr



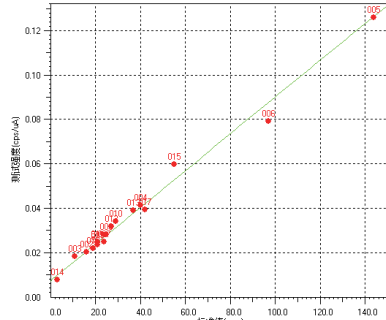
Mn



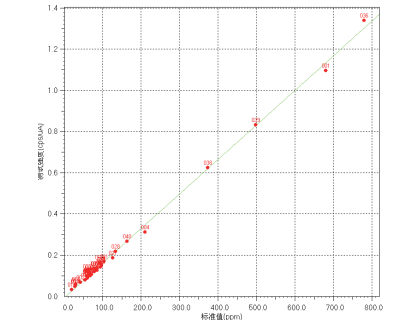
Co



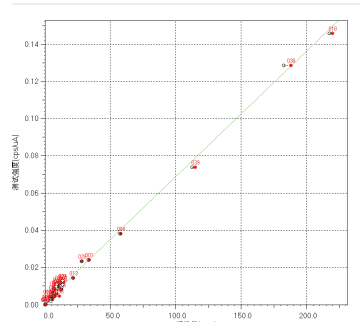
Ni



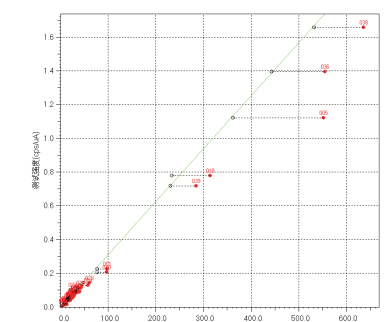
Cu



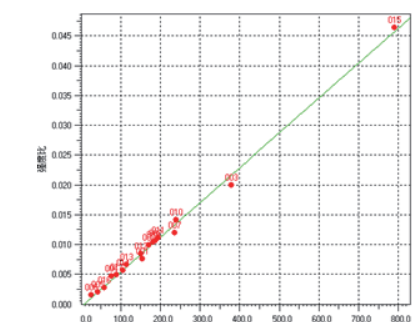
Zn



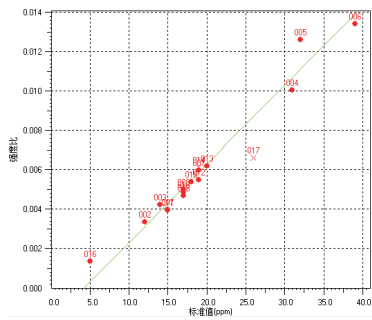
As



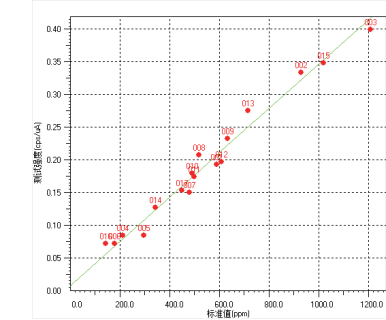
Pb



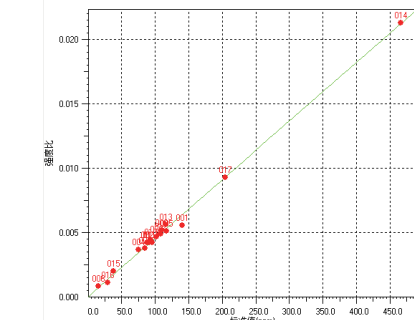
Sr



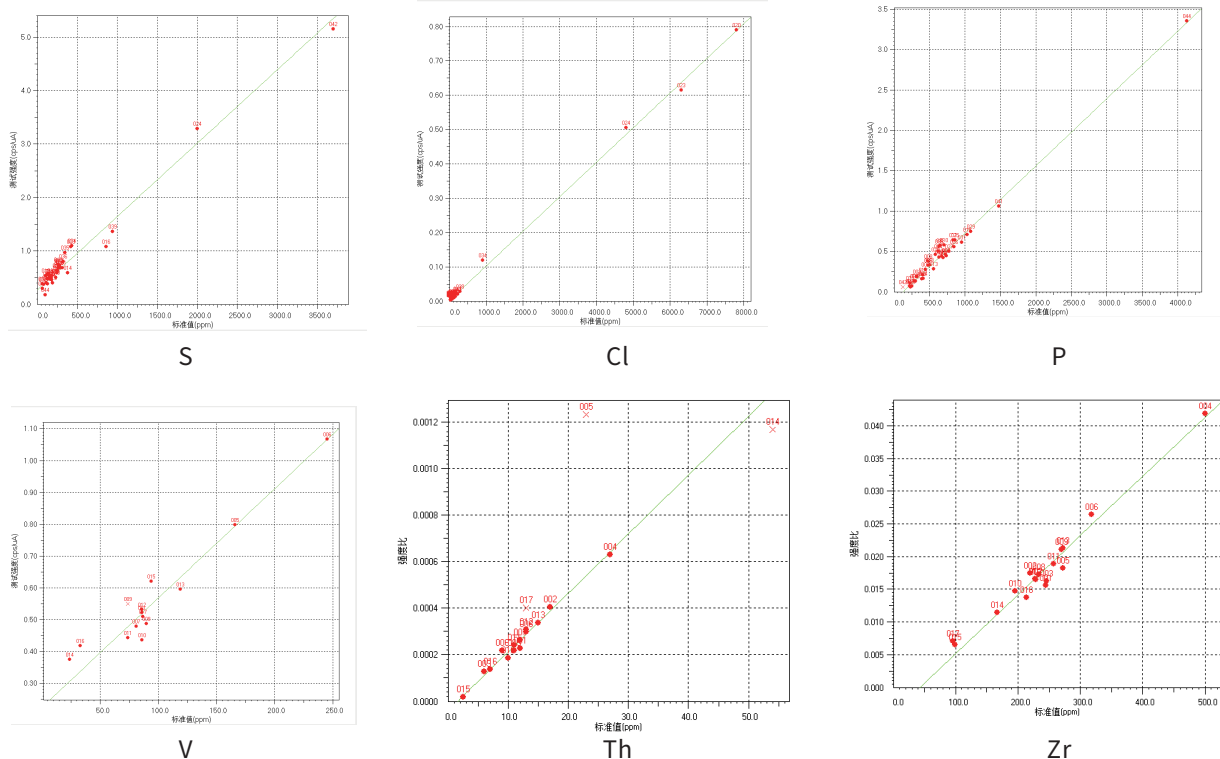
Ga



Ba



Rb



各种氧化物主成分 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 K_2O 、 CaO 和 Fe_2O_3 工作曲线比较理想。Co 因受 Fe 重叠干扰较严重，且含量低于 30ppm，分析效果稍差；V 受到 Ti 和 Ba 的双重重叠，线性不理想；P 元素因受 Ca 逃逸峰影响，线性不理想；Cl 受 Ti 逃逸峰、Mg 合峰影响，效果不佳；S 受到 CaKb 逃逸峰、PbMa、RhLL 影响，曲线效果不理想。

2.2 精密度实验

在以上试验中，我们将 GSS 和 GSR、GSD 不同系列的标样用于同一个工作曲线中，结果表明，通过对部分元素使用 Rh 修正后，GSS、GSD 和 GSR 系列标样可用于建立同一分析方法，减少了标样数量不足的问题。以下为该方法下十次测试的稳定性（以 GSS01 为例）。

主成分	Na_2O %	MgO %	Al_2O_3 %	SiO_2 %	K_2O %	CaO %	Fe_2O_3 %	Ti ppm	P ppm	S ppm	Cl ppm
标准值	1.66	1.81	14.18	62.6	2.59	1.72	5.19	4830	735	310	34
测试均值	1.71	1.61	14.13	63.01	2.53	1.70	5.25	4689.5	666.0	283.9	52.7
标准偏差	0.011	0.011	0.014	0.065	0.007	0.005	0.008	12.25	9.22	14.72	11.58
变异系数 (%)	0.62	0.69	0.10	0.10	0.29	0.30	0.16	0.26	1.38	5.18	21.96

重金属 (ppm)	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
标准值	86	62	1760	14	20	21	680	34	98
测试均值	85.3	62.5	1564	8.9	17.4	19.3	669	32.4	94.0
标准偏差	5.75	4.12	11.47	0.78	2.40	1.48	2.83	1.37	1.19
变异系数 (%)	6.74	6.60	0.73	8.73	13.81	7.68	0.42	4.23	1

2.3 检出限

上表中稳定性数据表明，主成分元素均有良好的稳定性。对各元素的检出限评估如下表，其中微量元素以十次测试的三倍标准偏差作为检出限，主量氧化物以背景强度的标准偏差和工作曲线斜率，结合电流和测试时间计算得到检出限。

主成分	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Ti	P	S	Cl
	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm
检出限	0.0299	0.0146	0.0065	0.0068	0.0043	0.0028	0.0007	13.7	28.7	35.9	28.6
重金属 (ppm)	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb		
检出限	14.7	15.7	26.8	0.4	7.9	4.4	2.1	3.2	1.9		

2.4 方法准确度

通过测试 GSS 系列标样评估方法准确度如下表，

主成份	Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃	Ti	P	S	Cl
	%	%	%	%	%	%	%	ppm	ppm	ppm	ppm
含量范围	1~4	1~3	3~30%	32~75	1~5	1~8	2~20	0.2~1	~1000	~400	~120
误差	±0.1	±0.17	±0.8	±2	±0.05	±0.03	±0.23	±400	±100	±160	±30
重金属 (ppm)	V	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb		
含量范围	0~200	~400	~2000	~30	~300	~200	~500	~500	~50		
误差	±80	±10	±30	—	±3	±3	±6	±5	±3		

■ 结论

按照上表中主成分的准确度结果，参照《QSY 1862-2016》，基本满足对主量元素要求，从方便性和灵活性角度，也是对现有化学分析方法的良好补充。

岛津应用云

