

转换滤纸法多元素分析

XRF-010

摘要：溶液转移滤纸片法是替代液体分析的一种很好的方法，尤其是对于一些高盐份的元素分析以及没有原子吸收和 ICP 的场合。经过实验得出，X 射线荧光光谱法可以很好的测试和覆盖该样品中 Al、Ba、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、Zn 等 17 种元素的分析，测试精度良好。

关键词：滤纸法 成分分析 波长色散 X 射线荧光光谱

液体分析是 XRF 仪器的一项特殊的能力，是粉末分析、金属块状分析等常用分析的良好补充。但是，由于使用液体分析时需要将液体封装在液体样品盒中(样品盒有时需要带有麦拉膜或金属膜封装，确保液体不泄露)，这些封装材料对轻元素的分析有非常明显的遮蔽和吸收。有研究指出，在溶液分析中从元素周期表 Ca 元素以后才能分析，这样对于钠镁铝硅磷硫等的分析带来不便。但是如果考虑将液体转换到滤纸上，

利用滤纸的富集作用和可以直接在真空条件下分析的优势(不需麦拉膜和金属膜)，可以显著提高轻元素分析的灵敏度和检测下限。尤其对于一些高盐份的元素分析非常方便。本实验对某溶液中的 17 个元素进行分析，经过实验得出，X 射线荧光光谱法可以很好的测试和覆盖该样品中 Al、Ba、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、Zn 等 17 种元素的分析，测试精度良好。

■ 实验部分

1.1 仪器

仪器：岛津 XRF-1800 顺序扫描 X 射线荧光光谱仪

X 射线管：端窗 Rh 靶管

最大功率 4 KW

检测器：SC、FPC 检测器

滤纸法工具：微量移液枪

点滴滤纸

滤纸架



图 1 岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光分析仪

1.2 标准样品的选择和配制

选择市售的混标：1000 ppm，硝酸介质，含有元素：Al、Ba、Bi、Ca、Co、Cr、Cu、Fe、Ga、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sr、Zn 等 17 种。

按照不同的稀释比配置成：0、10、20、50、100、200 ppm 多个梯度备用

1.3 标准片的制备

将空白点滴滤纸，固定在滤纸架上，用微量移液枪取 100 ul 稀释后溶液，分别滴加在点滴滤纸上，自然风干或低温烘干。制成标样片如图二

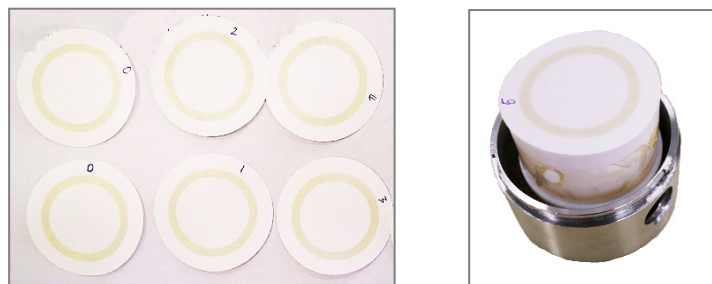


图 2 滤纸片标准片

■ 结果讨论

2.1 全谱扫描

为了更直观的了解各元素的峰位和干扰情况，我们选5#标样(200 ppm)进行全谱扫描。扫描谱图如下(图三)：

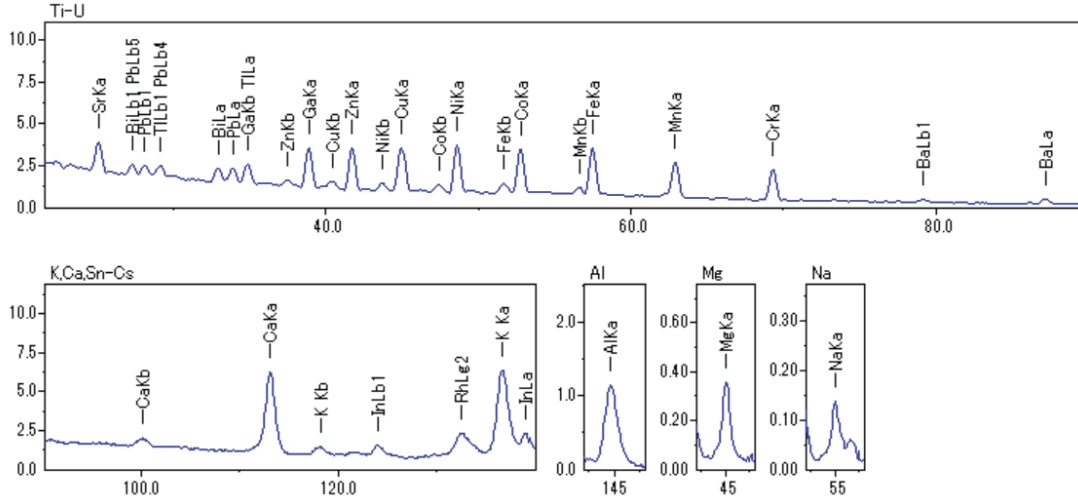


图3 全谱扫描谱图

从扫描结果可以看出，常见元素 Mg、Al、K、Ca、Cr、Mn、Fe、Co、Cu、Ni、Ga、Pb、Bi、Sr 等都有较好的强度灵敏度和分辨率，适合工作曲线法进行分析。轻元素 Na 的灵敏度不理想、BaLa 灵敏度不理想。

2.3 分析条件

表1 分析条件表

元素	分析线	电压 kV	电流 mA	狭缝	晶体	检测器	PHA 范围	2θ 角度	积分时间 s
Bi	La	40	70	Std	LiF	SC	25- 75	33.01	15
Pb	Lb	40	70	Std	LiF	SC	25- 75	28.26	15
Ba	La	40	70	Std	LiF	SC	25- 75	87.17	15
Sr	Ka	40	70	Std	LiF	SC	25- 75	25.15	15
Ga	Ka	40	70	Std	LiF	SC	25- 75	38.92	15
Zn	Ka	40	70	Std	LiF	SC	25- 75	41.8	15
Cu	Ka	40	70	Std	LiF	SC	25- 75	45.03	15
Ni	Ka	40	70	Std	LiF	SC	25- 75	48.65	15
Co	Ka	40	70	Std	LiF	SC	25- 75	52.8	15
Fe	Ka	40	70	Std	LiF	SC	25- 75	57.5	15
Mn	Ka	40	70	Std	LiF	SC	25- 75	62.97	15
Cr	Ka	40	70	Std	LiF	SC	25- 75	69.36	15
Ca	Ka	30	70	Std	LiF	FPC	25- 75	113.18	15
K	Ka	30	70	Std	LiF	FPC	25- 75	136.72	15
Al	Ka	30	70	Std	PET	FPC	25- 75	144.6	20
Mg	Ka	30	70	Std	TAP	FPC	25- 75	45.14	20
Na	Ka	30	70	Std	TAP	FPC	25- 75	55.08	20

2.4 标准曲线 (例) 见图四

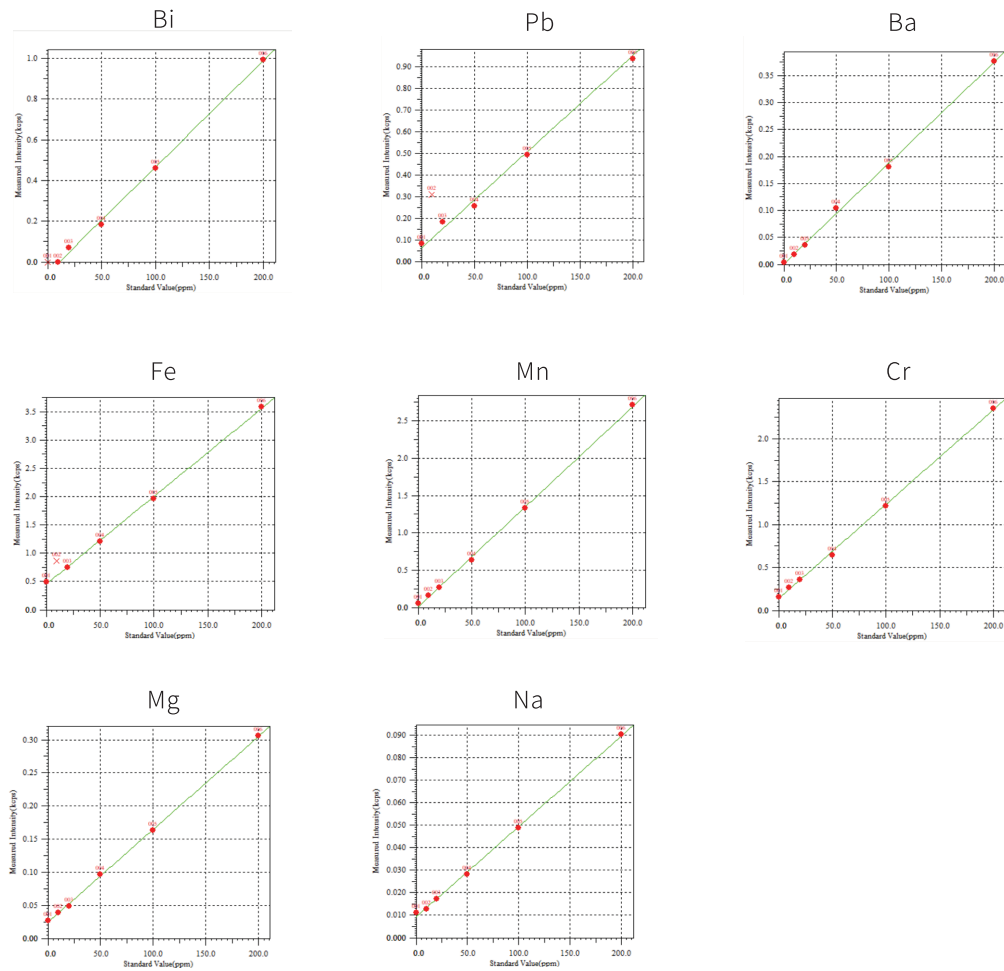


图 4 工作曲线例

2.5 检测限

使用空白滤纸片，滴加与标样等量的蒸馏水，晾干后重复测试 10 次，按照标准偏差的 3 倍计算 LLD. 见表二：

表 2 实测检测限

元素 (ppm)	Bi	Pb	Ba	Sr	Ga	Zn	Cu	Ni	Co
平均值	-0.8	5.2	1.4	3.5	2.9	3.1	5.8	5.9	2.4
Std. Dev.	2.9	2.9	3.0	2.1	0.6	0.7	0.9	0.9	0.5
LLD	8.8	8.6	9.1	6.3	1.8	2.1	2.7	2.8	1.5

元素 (ppm)	Fe	Mn	Cr	Ca	K	Al	Mg	Na
平均值	5.0	1.9	2.7	21.6	3.2	-2.2	6.7	7.0
Std. Dev.	1.2	0.7	1.3	1.8	0.9	0.5	2.4	4.3
LLD	3.6	2.1	3.9	5.5	2.7	1.6	7.1	12.8

轻元素 Na 在同样的测试条件下，效果稍差，但考虑滤纸片分析时间不宜过长，所以不再调整。

2.6 精度重复性实验

我们选择对同一样片反复多次测试来考察仪器的稳定性；通过同一样品制备多个样片考察制样的一致性。以下为该方法动态测试 5 次平均值（表三）以及 5 个样片重复性实验数据（表四）。

表 3 重复测试精度

单位：ppm

样品	Bi	Pb	Ba	Sr	Ga	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn
平均值	192.1	194.6	203.8	201.2	198.1	198.4	196	200.1	199.3	200.2	198.5
标准偏差	2.9	7.2	1.6	0.9	1.7	2	1.7	0.8	1	1.3	2.1
CV(%)	1.5	3.7	0.8	0.4	0.9	1	0.9	0.4	0.5	0.6	1

样品	Cr	Ca	K	Al	Mg	Na
平均值	199	200	205	204.4	207.5	229.1
标准偏差	1.9	3.6	2.9	7.2	8.4	11.9
CV(%)	0.9	1.8	1.4	3.5	4.1	5.2

表 4 一致性验证

单位：ppm

样品	Bi	Pb	Ba	Sr	Ga	Zn	Cu	Ni	Co	Fe	Mn
平均值	197.8	195.4	201.3	200.1	198.9	198.7	197.2	200.8	199.8	200.2	197.1
标准偏差	5	4.7	2.7	0.7	2.9	2	3.7	2.8	1.5	3.6	1.3
C.V.(%)	2.6	2.4	1.4	0.4	1.5	1	1.9	1.4	0.8	1.8	0.7

样品	Cr	Ca	K	Al	Mg	Na
平均值	198.2	197.3	200.3	201.5	197.4	223
标准偏差	2.9	3.6	3.5	7.2	6.5	9
C.V.(%)	1.5	1.8	1.7	3.6	3.3	4

■ 结论

综合上面实验可以得出，通过转换滤纸的方法可以很好的解决多数元素的分析需求。尤其是对于轻元素 Na、Mg、Al、Si、P、S 等，可以显著改善液体测试模式下因使用膜而导致的灵敏度降低问题。岛津波长色散 X 射线荧光光谱仪器 XRF-1800 可以满足常见元素的分析要求，是一种简便易行的分析方法。

岛津应用云

