

李迎春, 张磊, 尚文郁. 粉末压片 - X 射线荧光光谱法分析富硒土壤样品中的硒及主次量元素[J]. 岩矿测试, 2022, 41(1): 145 - 152.

LI Ying - chun, ZHANG Lei, SHANG Wen - yu. Determination of Selenium, Major and Minor Elements in Selenium - rich Soil Samples by X - ray Fluorescence Spectrometry with Powder Pellet Preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2022, 41(1): 145 - 152.

【DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.202007090102】

粉末压片 - X 射线荧光光谱法分析富硒土壤样品中的硒及 主次量元素

李迎春, 张磊, 尚文郁

(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 目前土壤中 Se 主要采用原子荧光光谱法测定, 存在用酸量大、前处理相对复杂等缺点, 对于高含量 Se 的测定则需要高倍稀释, 无疑会扩大分析误差。本文采用粉末压片波谱 - 能谱复合 X 射线荧光光谱法测定湖北富硒土壤样品中的 Se 等 17 个主次量元素, 波谱分析 10 个元素的同时, 能谱分析 As、Cu、Rb、Sr、Zr、Ba、Ni 等 7 个元素, 大幅节省了测定时间。通过将不同国家标准物质按比例混合的方式配置混合标准样品, 解决了现有 Se 标准物质在 5 ~ 72 $\mu\text{g}/\text{g}$ 含量范围不足的问题。对于高含量 Se 的测定, 通过谱图分析, 波谱数据优于能谱数据, 对其精密度、准确度考核, 相对标准偏差 (RSD) 小于 10%, 高含量 Se 样品的 RSD 小于 0.70%, 能够满足 Se 含量大于 3.00 $\mu\text{g}/\text{g}$ 土壤样品的定量分析要求, 同时可提供 16 个主次量元素的定量或近似定量分析结果。

关键词: 富硒土壤样品; 硒; 主次量元素; 粉末压片; X 射线荧光光谱法; 混合标准样品

要点:

- (1) 建立了联合使用波谱 - 能谱测定富硒土壤中主次量元素的方法。
- (2) 分析了 X 射线荧光光谱法测定 Se 的技术难点, 合理优化了分析测试条件。
- (3) 本方法可测定高含量 Se, 也可提供 16 个主次量元素的定量或近似定量分析结果。

中图分类号: S151.93; O657.31 **文献标识码:** B

随着人们生活水平的日益提高, 硒对人体健康的影响研究越来越受到重视^[1-3], 相关研究报道日益增多^[4-8]。目前测定土壤中 Se 一般采用原子荧光光谱法 (AFS) 及电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP - OES)^[9-14]。其中以 AFS 法应用较多, 但其缺点在于前处理复杂、用酸量大、环境污染等。如对于低含量 Se 的测定, AFS 法具有较高的灵敏度, 但单次测量只能测定一种元素, 高含量硒需要高倍稀释, 从而扩大了测定误差。压片制样 X 射线荧光光谱法 (XRF) 具有试剂用量少、制样简单快速、同时测定多种元素等优点, 在地质矿产调查中得到了广

泛应用^[15-22]。近年来波谱 - 能谱联用 X 射线荧光光谱仪实现了一台仪器上将波长与能量色散同时分析, 可在相同时间内分析更多的元素, 目前已有相关文献^[23-25]报道。

应用 XRF 法测定高含量 Se, 由于谱线重叠峰较少, 散射背景相对较低, 理论上可以得到满意的分析结果, 但其困难在于目前现有土壤标准物质不足, 如高含量 Se 的标准物质较少, 且这类标准物质多是多金属矿类, 如锑矿石、铅矿石、铜矿石、砷矿石等。由于金属矿和普通硅酸盐类土壤的基体效应差异较大^[26], 用这些金属矿类标准物质制作的标准曲线很

收稿日期: 2020 - 07 - 09; 修回日期: 2021 - 06 - 05; 接受日期: 2021 - 08 - 12

基金项目: 中国地质调查局地质调查项目 (DD20190323)

作者简介: 李迎春, 高级工程师, 从事 X 射线荧光光谱及其相关地质样品分析方法研究。E - mail: liyingchun@cags.ac.cn。

难满足普通硅酸盐类型土壤样品中 Se 的测定要求^[27]。

本文利用现有矿物标准物质与普通土壤标准物质混合,配置混合标准样品,减少了基体效应造成的影响,解决了标准物质不足的问题。合理地设定了波谱-能谱测量条件,在保证测定数据准确度的同时,节省了分析时间,通过精密度与准确度考核,该分析方法可以满足富硒土壤中 Se 的测定要求,其他 16 个主次量元素能够满足定量或半定量分析要求。对湖北恩施富硒地区建始县和利川市采集的两个土壤样品^[28-31]经方法对比分析,本文所建分析方法(XRF)测定数据与 AFS 的结果吻合。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

Zetium X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司),端窗铍钨 X 射线管(光管功率 4kW)。压片机(MAEKAWA TESTING MACHINE MFG 公司),最大压强 480MPa,配 36mm 压样模具。电动球磨机(德国 Retsch 公司),振荡频率 30Hz(或 30 次/s)。

高纯石蜡粉末:购自德国 Fluxana 公司,编号 BM-0002-1。

国家标准物质:包括沉积物标准物质 GBW07303、GBW07305-GBW07307、GBW07303a、GBW07304a、GBW07319、GBW07347;土壤标准物质 GBW07404a-GBW07407、GBW07429、GBW07430、

GBW07449、GBW07456、GBW07457;多金属矿标准物质 GBW07163、GBW07166、GBW07167、GBW07268、GBW07277、GBW07278、GBW07280。

1.2 样品制备

样品的要求:样品颗粒需接近或小于 200 目,在样品称量前,应称取少量样品(取样量 > 7.0000g)于纸质样品袋中,置于烘箱中于 105℃ 温度下烘样 2h 后,干燥器中保存。

样品制备方法:精确称量样品 7.0000g 和石蜡粉末 1.5750g 于 25mL 瓷坩锅中,用玻璃棒充分搅拌后,用电动球磨机混匀 2min。将混匀的样品倒入压样模具中,在 20 吨压力下压制直径 36mm 圆片,样片背面用记号笔标记样品编号,样片袋置于干燥器中保存。

1.3 仪器测量条件

合理地设定元素测量条件,测量功率为 3600W,测定元素背景角度时,充分考虑谱线重叠干扰,视野光栏直径为 27mm,试样盒面罩直径 27mm,各分析元素测量条件见表 1。充分考虑波谱与能谱分析能力^[25],Se 元素采用波谱、能谱两种测量方式。

1.4 校准曲线

采用 1.1 节的沉积物、土壤、多金属矿标准物质及配置的混合标准样品制作校准曲线,校准时充分考虑重叠谱线干扰,采用经验系数法校正,主量元素加入适当的基体校正,次量元素采用康普顿内标加经验系数法校正。

表 1 波长色散-能量色散 X 射线荧光光谱仪测量条件

Table 1 Measurement conditions of elements by WD-ED X-ray fluorescence spectrometer

波长色散测量条件											
元素	谱线	电压 (kV)	电流 (mA)	滤光片	分析晶体	准直器 (μm)	探测器	脉高分析器		2θ(°)	
								低限	高限	峰值	背景
Na	Kα ₁₂	30	120	None	PX1	700	Flow	25	75	27.7034	1.8196
Mg	Kα ₁₂	30	120	None	PX1	700	Flow	28	72	22.9178	1.8228
Al	Kα ₁₂	30	120	None	PE	300	Flow	27	73	144.8636	-1.8032
Si	Kα ₁₂	30	120	None	PE	300	Flow	34	66	109.0776	1.5716
P	Kα ₁₂	30	120	None	Ge	300	Flow	30	67	140.9834	-1.1014
K	Kα ₁₂	30	120	None	LiF200	300	Flow	33	66	136.6882	-2.7074
Ca	Kα ₁₂	30	120	None	LiF200	300	Flow	33	66	113.1246	2.0476
Ti	Kα ₁₂	60	60	Al/200	LiF200	300	Flow	37	62	86.1620	-1.3728
Mn	Kα ₁₂	60	60	Al/200	LiF220	150	Flow	39	59	95.1696	1.5694
Fe	Kα ₁₂	60	60	Al/200	LiF220	150	Scint	31	69	85.6652	-1.0046
V	Kα ₁₂	60	60	Al/200	LiF220	300	Flow	26	69	123.1436	-0.6186
Cr	Kα ₁₂	60	60	Al/200	LiF200	150	Flow	35	60	69.3302	0.8222
Se	Kα ₁₂	60	60	None	LiF200	300	Scint	19	78	31.8598	0.7874

(续表 1)

能量色散测量条件

元素	谱线	能量	解谱类型	电压 (kV)	电流 (mA)	滤光片	衰减器	探测器	背景	感兴趣区 (keV)	
										低限	高限
As	K β_{13}	11.72	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	11.47	11.83
Ba	K α_{12}	32.06	ED-R	60	60	Brass/400	$D=3.0$	SDD	Yes	31.57	32.58
Br	K α_{12}	11.91	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	11.88	12.00
Cu	K α_{12}	8.04	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	7.91	8.25
Ga	K α_{12}	9.24	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	9.01	9.43
Ge	K α_{12}	9.87	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	9.80	10.04
Ni	K α_{12}	7.47	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	7.33	7.63
Pb	L β_1	12.61	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	12.36	12.87
Rb	K α_{12}	13.37	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	13.16	13.60
Se	K α_{12}	11.21	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	10.90	11.48
Sr	K α_{12}	14.14	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	13.87	14.41
Ti	K α_{12}	4.51	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	4.28	4.67
Y	K α_{12}	14.93	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	14.95	15.24
Zn	K α_{12}	8.63	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	8.45	8.81
Zr	K α_{12}	15.75	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	15.40	16.07
Rh	K α_{12}	19.18	ED-R	60	60	Al/200	$D=0.6$	SDD	Yes	18.32	19.83

如前所述,其中混合标准样品是为了解决高含量 Se 标准物质不足的问题,用现有土壤标准物质与高硒多金属矿标准物质混合配置标准样品,丰富高含量 Se 的标准物质的数量,有效地降低由于多金属矿基体相差较大而造成的误差。表 2 为配置的混合标准样品信息,具体步骤为:准确称取一定质量的土壤标准物质和多金属矿标准物质于玛瑙研钵中,加入少量乙醇润湿研磨 10min 以上,风干后于 105℃ 烘干 2h,再按 1.2 节步骤制备标准样品。

表 2 配置的混合标准样品信息

Table 2 Information of mixed reference materials

混合标准样品 编号	采用的标准物质 编号	称样质量 (g)	Se 含量 ($\mu\text{g/g}$)
HC-Se1	GBW07280	4.0000	72.19
	GBW07407	6.0000	
HC-Se2	GBW07166	4.0017	32.54
	GBW07449	6.0028	
HC-Se3	GBW07268	4.0042	20.36
	GBW07406	5.8799	
HC-Se4	GBW07283	4.0002	12.24
	GBW07401	5.5382	
HC-Se5	GBW07278	4.0003	5.78
	GBW07403	6.0002	

2 结果与讨论

2.1 方法检出限

采用参加校准的标准样品,通过仪器软件,按下式计算各元素的最大检出限 (LOD)^[32],计算

结果见表 3。主量成分中最大检出限为 Al_2O_3 101.6 $\mu\text{g/g}$,微量成分中最大检出限为 Ba 3.75 $\mu\text{g/g}$,能够满足常规土壤样品定量分析要求。

$$\text{LOD} = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}}$$

式中: m 为单位含量的峰位计数率; I_b 为背景计数率; t_b 为峰值及背景的总测量时间。

表 3 方法检出限

Table 3 Detection limit of the methods

元素	方法检出限 ($\mu\text{g/g}$)	元素	方法检出限 ($\mu\text{g/g}$)
Na_2O	33.03	As	0.41
MgO	17.33	Cu	1.25
Al_2O_3	101.6	Rb	0.83
SiO_2	79.02	Sr	1.00
P_2O_5	5.93	Zr	0.97
K_2O	6.17	Ba	3.75
TiO_2	26.46	Se(能谱)	0.45
MnO	6.39	Se(波谱)	0.91
Fe_2O_3	6.28	Ni	1.69

由表 3 可见,Se 的能谱检出限为 0.45 $\mu\text{g/g}$,波谱检出限为 0.91 $\mu\text{g/g}$ 。如图 1 所示,虽然在能谱图中 Se K α 与 Pb L α (能谱中 Pb L α 与 As K α 完全重叠)、As K β 可分开,但当 As 含量较高时由于 Se K α 在 As K α 与 As K β 之间,解谱会对低含量 Se 的分析造成较大误差,而波谱可以完全将谱线干扰分开,因此对于高含量 Se,其波谱线性优于能谱线性

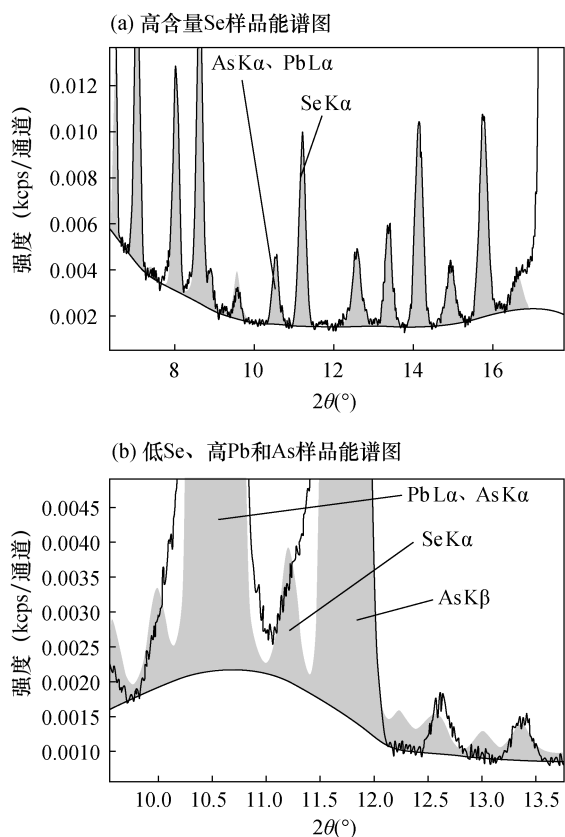


图1 Se的能谱图

Fig. 1 ED-XRF spectra of selenium

(图2),波谱 RMS 值为 0.00035, 小于能谱 RMS 值 0.00051。在数值上,测定限是检出限的约 3.3 倍^[33],因此该方法检出限可确定为 $0.91 \times 3.3 = 3.003 \mu\text{g/g}$ 。通过对沉积物标准物质 GBW07347 (Se 含量 $4.00 \mu\text{g/g}$) 准确度的测定,也证明了在定量下限附近可以满足定量分析或半定量分析要求。

2.2 方法精密度

平行制备 GBW07347 和 GBW07277 各 10 个样品,采用本方法测定,方法精密度与准确度见表 4。可以看出,沉积物标样 GBW07347 中 Se 标准值为 $4 \mu\text{g/g}$,测定值平均为 $3.79 \mu\text{g/g}$,RSD 小于 10%,由于标准值的不确定度为 $1.0 \mu\text{g/g}$,证明该方法能够满足 Se 含量在 $4.00 \mu\text{g/g}$ 以上浓度的定量分析要求,接近 3 倍检出限 ($0.91 \mu\text{g/g}$,表 3) 的定量下限。

2.3 方法准确度

2.3.1 标准物质分析

砷矿石标准物质 GBW07277 中 Se 标准值为 $28 \mu\text{g/g}$,按本测试方法测定的 Se 含量平均值为 $26.05 \mu\text{g/g}$,RSD 为 0.61%,按照规范 DZ/T 0130—2006 计算允许误差为 0.84%,但标准值的不确定度

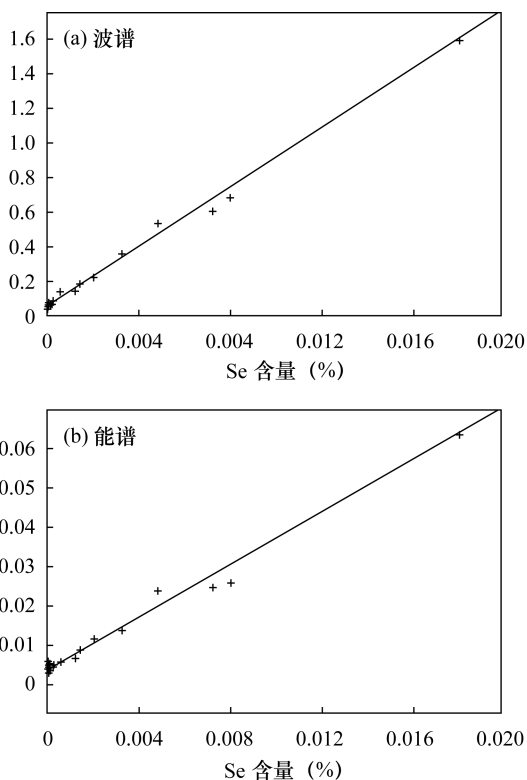


图2 Se的波谱-能谱校准曲线对比

Fig. 2 Comparison of wavelength dispersive and energy dispersive calibration curve of selenium

表4 方法精密度与准确度

Table 4 Precision and accuracy tests of the method

元素	GBW07347 (n = 10)			GBW07277 (n = 10)		
	平均值 (%)	标准值 (%)	RSD (%)	平均值 (%)	标准值 (%)	RSD (%)
Na ₂ O	1.6	2.46	2.90	0.47	0.32	3.72
MgO	1.57	1.6	1.75	8.22	8.59	3.01
Al ₂ O ₃	13.14	15.95	1.77	2.48	2.66	6.00
SiO ₂	49.65	51.24	0.74	15.43	13.74	1.64
P ₂ O ₅	0.17	0.18	1.61	0.03	0.05	6.29
K ₂ O	2.44	2.6	7.83	0.58	0.51	3.17
TiO ₂	0.76	0.75	2.95	0.23	0.1	7.88
MnO	0.09	0.09	1.89	0.06	0.06	1.81
Fe ₂ O ₃	12.57	13.05	0.65	1.75	1.24	1.84

元素	GBW07347 (n = 10)			GBW07277 (n = 10)		
	平均值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	RSD (%)	平均值 (μg/g)	标准值 (μg/g)	RSD (%)
As	15.43	24.2	8.17	94051	93300	0.31
Cu	6086	5000	1.06	249	140	1.53
Rb	77.69	52.7	1.35	20.68	无定值	5.88
Sr	429	399	0.66	477	无定值	0.92
Zr	136	134	2.04	-	无定值	-
Ba	553	576	0.61	143	无定值	1.45
Se	3.79	4	9.44	26.05	28	0.61
Ni	2400	2390	1.11	-	33.6	-

为 $2.9\mu\text{g/g}$,说明本文测试方法对高含量 Se 可以实现准确的定量分析。另外,可以看出其他 16 个微量元素测定值基本上满足定量或半定量分析要求。

2.3.2 实际样品分析

利用本文方法(XRF)和 AFS 两种方法测定来自扬子北缘的湖北恩施地区两个高 Se 土壤样品,样品编号为 Y29 和 Y45(因此次采样未能采集到更多高含量 Se 样品,仅以此两件具有代表性样品的数据予以说明)。该区内二叠系分布广泛且出露良好,上二叠统的硅质页岩因其生气潜力得到了学者的关注。在湖北建始县和利川市出露的孤峰组(P_2g)和龙潭组(P_2l)地层发育形成于晚二叠世的海相富有机质页岩,经地表风化成土作用,仍具有典型的富集 U、Mo、V、Cr、W,且 Cd、Ni、Se 较高的特征。测定结果表明,Y29 样品的 XRF 测定值为 $11.17\mu\text{g/g}$,AFS 测定值为 $12.82\mu\text{g/g}$;Y45 样品的 XRF 测定值为 $58.75\mu\text{g/g}$,AFS 测定值为 $61.09\mu\text{g/g}$,两种分析方法的测定结果基本吻合。

3 结论

本文建立了粉末压片 X 射线荧光光谱法分析高含量 Se 的分析方法。通过采用普通土壤、沉积物、多金属矿高 Se 国家标准物质以及配置的混合标准样品,扩大了土壤 Se 元素校准曲线的浓度范围,减少了基体效应的影响。通过普通沉积物和砷矿石国家标准物质考核,本文建立方法的精密度、准确度满足复杂基体中 Se 含量在 $3\mu\text{g/g}$ 以上的定量分析要求,同时可提供其他 16 个微量元素组分的定量或近似定量结果。

当然,对于矿石矿物样品中 Se 的测定,由于存在现有标准物质较少、基体差异较大等问题,仍需作进一步探讨。

4 参考文献

[1] Yu T, Yang Z F, Lv Y Y, et al. The origin and geochemical cycle of soil selenium in a Se-rich area of China[J]. Journal of Geochemical Exploration, 2014, 139: 97-108.

[2] 杨忠芳,余涛,侯青叶,等.海南岛农田土壤 Se 的地球化学特征[J].现代地质,2012,26(5):837-849.

Yang Z F, Yu T, Hou Q Y, et al. Geochemical characteristics of soil selenium in farmland of Hainan Island[J]. Geoscience, 2012, 26(5): 837-849.

[3] 李杰,杨志强,刘枝刚,等.南宁市土壤硒分布特征及

其影响因素探讨[J].土壤学报,2012,49(5):1012-1020.

Li J, Yang Z Q, Liu Z G, et al. Distribution of selenium in soils of Nanning City and its influencing factors[J]. Acta Pedologica Sinica, 2012, 49(5): 1012-1020.

[4] 商靖敏,罗维,吴光红,等.洋河流域不同土地利用类型土壤硒(Se)分布及影响因素[J].环境科学,2015,36(1):301-308.

Shang J M, Luo W, Wu G H, et al. Spatial distribution of Se in soils from different land use types and its influencing factors within the Yanghe Watershed, China [J]. Environmental Sciences, 2015, 36(1): 301-308.

[5] 李杰,刘久臣,汤奇峰,等.川西高原地区水体中硒含量及分布特征研究[J].岩矿测试,2018,37(2):183-192.

Li J, Liu J C, Tang Q F, et al. Study of the content and distribution of selenium in water samples from the western Sichuan Plateau and the incidence of Kaschin Beck disease [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(2): 183-192.

[6] 谢邦廷,贺灵,江官军,等.中国南方典型富硒区土壤硒有效性调控与评价[J].岩矿测试,2017,36(3):273-281.

Xie B T, He L, Jiang G J, et al. Regulation and evaluation of selenium availability in Se-rich soils in southern China [J]. Rock and Mineral Analysis, 2017, 36(3): 273-281.

[7] 杨良策,李明龙,陈林,等.恩施市高 Se 区农田土壤 Se 地球化学特征[J].资源环境与工程,2017,30(6):852-855.

Yang L C, Li M L, Chen L, et al. Geochemical characteristics of soil selenium in farmland of Enshi, western Hubei [J]. Resources Environment & Engineering, 2017, 30(6): 852-855.

[8] 张亚峰,苗国文,马强,等.青海省海东市平安区土壤 Se 的地球化学特征[J].地球与环境,2019,47(1):74-80.

Zhang Y F, Miao G W, Ma Q, et al. Geochemical characteristics of Se in soil of the Pingan District, Haidong City, Qinghai Province [J]. Earth and Environment, 2019, 47(1): 74-80.

[9] 石天平,梁述廷.富硒土壤中 Se(IV)和 Se(VI)测定[J].安徽地质,2019,29(1):69-70.

Shi T P, Liang S T. Determinations of Se(IV) and Se(VI) in selenium-rich soil [J]. Geology of Anhui, 2019, 29(1): 69-70.

[10] 李植忠,关雄俊,吴健玲,等.工业硫磺中 As、Se 的测定[J].光谱学与光谱分析,2002,22(5):868-870.

- Li Z T, Guan X J, Wu J L, et al. Determination of arsenic and selenium in the industrial sulphur[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2002, 22(5): 868 - 870.
- [11] 张俊峰, 栾海光, 李杨. 电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP - AES)法测定粗锑中的 As、Bi、Cd、Cu、Fe、Pb 和 Se[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(3): 36 - 39. Zhang J F, Luan H G, Li Y. Determination of As, Bi, Cd, Cu, Fe, Pb and Se in crude antimony by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP - AES) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(3): 36 - 39.
- [12] 赵宗生, 赵小学, 姜晓旭, 等. 原子荧光光谱测定土壤和水系沉积物中硒的干扰来源及消除方法[J]. 岩矿测试, 2019, 38(3): 333 - 340. Zhao Z S, Zhao X X, Jiang X X, et al. Interference sources and elimination methods for the determination of selenium in soil and water sediment by atomic fluorescence spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(3): 333 - 340.
- [13] 张维宇, 张土秀, 倪天增. 程序控温石墨消解 - 原子荧光光谱法测定土壤中的硒[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(4): 36 - 39. Zhang W Y, Zhang S X, Ni T Z. Determination of total selenium in soil by atomic fluorescence spectrometry with program temperature - controlled graphite digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2011, 1(4): 36 - 39.
- [14] 王晶, 肖娅萍, 梁晓庆, 等. 氢化物发生 - 原子荧光法测定不同产地绞股蓝及其根际土壤中 As, Hg, Se[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 813 - 816. Wang J, Xiao Y P, Liang X Q, et al. Determination of arsenic, mercury and selenium in gynostemma pentaphyllum and rhizospheric soil samples collected from different regions by hydride generation atomic fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(3): 813 - 816.
- [15] 张勤, 李国会, 樊守忠, 等. X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物等样品中碳、氮、氟、氯、硫、溴等 42 种主次和痕量元素[J]. 分析试验室, 2008, 27(11): 51 - 57. Zhang Q, Li G H, Fan S Z, et al. Study on determination of 42 major, minor and trace elements in soil and stream sediment samples [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2008, 27(11): 51 - 57.
- [16] 刘玉纯, 林庆文, 马玲, 等. 粉末压片制样 - X 射线荧光光谱法分析地球化学调查样品测量条件的优化[J]. 岩矿测试, 2018, 37(6): 671 - 677. Lui Y C, Lin Q W, Ma L, et al. Optimization of measurement conditions for geochemical survey sample analysis by X - ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6): 671 - 677.
- [17] 阿丽莉, 贺攀红, 张盼盼. 粉末压片 - X 射线荧光光谱法测定地质样品中镧铈镨钆铈[J]. 冶金分析, 2019, 39(9): 39 - 45. A L L, He P H, Zhang P P. Determination of lanthanum, cerium, praseodymium, neodymium and samarium in geological sample by X - ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(9): 39 - 45.
- [18] 田衍, 郭伟臣, 杨永, 等. 波长色散 X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中 13 种重金属元素[J]. 冶金分析, 2019, 39(10): 30 - 36. Tian K, Guo W C, Yang Y, et al. Determination of thirteen heavy metals in soil and stream sediment by wavelength dispersive X - ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(10): 30 - 36.
- [19] 邓述培, 范鹏飞, 唐玉霜, 等. X 射线荧光光谱(XRF)法测定土壤污染样品中 9 种重金属元素[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4): 12 - 15. Deng S P, Fan P F, Tang Y S, et al. Determination of 9 kinds of soil pollution of heavy metals elements in samples by X - ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 12 - 15.
- [20] 闵秀云, 王德荣, 高春亮, 等. 粉末压片 - X 射线荧光光谱法测定盐湖样品中的主次元素[J]. 盐湖研究, 2016, 24(2): 32 - 36. Min X Y, Wang D R, Gao C L, et al. Major and minor elements from salt lake samples determined by pressed powder pellet method and X - ray fluorescence spectrometry [J]. Journal of Salt Lake Research, 2016, 24(2): 32 - 36.
- [21] 王佳妮, 张晗, 洪子肖, 等. X 射线荧光光谱法测定螺旋藻中 23 种微量元素[J]. 分析试验室, 2016, 35(2): 130 - 134. Wang J N, Zhang H, Hong Z X, et al. Determination of 23 trace elements in spirulina using X - ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2016, 35(2): 130 - 134.
- [22] 李小莉, 安树清, 徐铁民, 等. 超细粉末压片制样 X 射线荧光光谱法测定碳酸岩样品中多种元素及 CO₂ [J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(6): 1741 - 1745. Li X L, An S Q, Xu T M, et al. Ultra - fine pressed powder pellet sample preparation XRF determination of multi - elements and carbon dioxide in carbonate [J].

- Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35 (6): 1741-1745.
- [23] 刘菊琴,李小莉. 波长与能量色散复合型 X 射线荧光光谱仪测定海洋沉积物,水系沉积物,岩石和土壤样品中 15 种稀土元素[J]. 冶金分析, 2018, 38(5): 7-12.
- Liu J Q, Li X L. Determination of fifteen rare earth elements in ocean sediment, stream sediment, rock and soil samples by wavelength dispersion energy dispersion combined type X-ray fluorescence spectrometer[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(5): 7-12.
- [24] 张颖,朱爱美,张迎秋,等. 波长与能量色散复合式 X 射线荧光光谱技术测定海洋沉积物元素[J]. 分析化学, 2019, 47(7): 1090-1097.
- Zhang Y, Zhu A M, Zhang Y Q, et al. Fast analysis of major and minor elements in marine sediments by wavelength and energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2019, 47(7): 1090-1097.
- [25] 沈亚婷,李迎春,孙梦荷,等. 波长与能量色散复合式 X 射线荧光光谱仪特性研究及矿区土壤分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(7): 2216-2224.
- Shen Y T, Li Y C, Sun M H, et al. Studies on characteristics on a combined wavelength and energy dispersion X-ray fluorescence spectrometer and determinations of major, minor and trace elements in soils around a mining area [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(7): 2216-2224.
- [26] 李小莉,薄玮,徐进力,等. 高压覆膜制样-X 射线荧光光谱法测定多金属矿中的多种元素[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(2): 34-38.
- Li X L, Bo W, Xu J L, et al. Determination of multi elements in polymetallic ore by XRF with high pressure pressed pellet covered with polyester film [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2): 34-38.
- [27] 杨小丽,刘星恒. XRF 法测定以 Cu、Pb、Zn 为主的多金属矿中的主次元素[J]. 现代仪器, 2012, 18(4): 18-21.
- Yang X L, Liu X H. Determination of major and minor elements in Cu, Pb, Zn primarily polymetallic ore by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Modern Instrument, 2012, 18(4): 18-21.
- [28] 朱建明,梁小兵,李社红,等. 湖北恩施渔塘坝自然硒的分布及其环境意义[J]. 地质论评, 2005, 51(4): 428-435.
- Zhu J M, Liang X B, Li S H, et al. The distribution of native selenium in Yutangba and its environmental significance [J]. Geological Review, 2005, 51(4): 428-435.
- [29] 李明龙,徐辉,许克元,等. 恩施地区富硒地层分布规律及其控制因素探讨[J]. 资源环境与工程, 2018, 32(4): 557-562.
- Li M L, Xu H, Xu K Y, et al. Discussion on distribution regularity and controlling factors of selenium-rich strata in Enshi, Hubei Province [J]. Resources Environment & Engineering, 2018, 32(4): 557-562.
- [30] 余涛,杨忠芳,王锐,等. 恩施典型富硒区土壤硒与其他元素组合特征及来源分析[J]. 土壤, 2018, 50(6): 1119-1125.
- Yu T, Yang Z F, Wang R, et al. Characteristics and sources of soil selenium and other elements in typical high selenium soil area of Enshi [J]. Soils, 2018, 50(6): 1119-1125.
- [31] 邹辉,王卉,段碧辉,等. 恩施州宣恩地区富硒土壤硒含量特征及影响因素研究[J]. 资源环境与工程, 2018, 32(4): 546-550.
- Zou H, Wang H, Duan B H, et al. Study on selenium contents characteristics of selenium-rich soil in Xuan'en area of Enshi and its influencing factors [J]. Resources Environment & Engineering, 2018, 32(4): 546-550.
- [32] 李清彩,赵庆令. 粉末压片制样波长色散 X 射线荧光光谱法测定钼矿石中 9 种元素[J]. 岩矿测试, 2014, 33(6): 839-843.
- Li Q C, Zhao Q L. Determination of 9 elements in molybdenum ore by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with powder pelleting preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(6): 839-843.
- [33] 龚琦. 对电感耦合等离子体发射光谱法中一些问题的认识[J]. 冶金分析, 2018, 38(9): 26-30.
- Gong Q. Understanding of some issues about inductively coupled plasma optical emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(9): 26-30.

Determination of Selenium, Major and Minor Elements in Selenium – rich Soil Samples by X – ray Fluorescence Spectrometry with Powder Pellet Preparation

LI Ying – chun, ZHANG Lei, SHANG Wen – yu

(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

HIGHLIGHTS

- (1) A wavelength dispersive and energy dispersive X – ray fluorescence (WD – ED XRF) spectrometry method was established to determine the major and minor elements in selenium – rich soil.
- (2) The technical difficulties in the determination of Se by XRF were investigated, and the analytical conditions were optimized reasonably.
- (3) The method can be used to determine the high content of Se, and can also provide quantitative or approximate quantitative results of 16 major and minor elements.

ABSTRACT

BACKGROUND: At present, the content of Se in soil is mainly determined by atomic fluorescence spectrometry, which has disadvantages such as large usage of acid and relatively complex pretreatment. Determination of high content of Se requires high dilution, which expands the analysis error.

OBJECTIVES: To establish a method for the determination of Se and other elements in Se – rich soil samples by wavelength dispersive and energy dispersive X – ray fluorescence (WD – ED XRF).

METHODS: WD – ED XRF was used to determine 17 major and minor elements such as Se in Hubei selenium – rich soil samples with powder pellet. While 10 elements were analyzed by WD – XRF, As, Cu, Rb, Sr, Zr, Ba, Ni were analyzed by ED – XRF, which significantly reduced the measurement time.

RESULTS: By mixing different certified reference materials in proportion to configure mixed certified reference materials, the problem of insufficient content of the existing Se reference materials in the range of 5 – 72 $\mu\text{g/g}$ was solved. For the determination of high content Se, the relative standard deviation was less than 10% , and the RSD of high content Se sample was less than 0.70% , through the precision and accuracy assessment.

CONCLUSIONS: The proposed method satisfies the quantitative analysis of soil samples with Se content greater than 3.00 $\mu\text{g/g}$, and provides the quantitative or approximate quantitative analysis results of 16 major and minor elements.

KEY WORDS: selenium – rich soil samples; selenium; major and minor elements; powder pellet; X – ray fluorescence spectrometry; mixed certified reference materials