

文章编号: 0254-5357(2012)01-0142-05

全反射 X 射线荧光光谱法同时测定复混肥料中钒铬锰铁镍铜锌铅

王 凯, 金樱华, 李 晨, 闵 红, 屠 虹
(上海出入境检验检疫局, 上海 200135)

摘要: 样品经硝酸微波消解,以镓为内标,采用全反射 X 射线荧光光谱法(TXRF)同时测定复混肥料中的钒、铬、锰、铁、镍、铜、锌、铅,方法检出限从铅的 1.0 $\mu\text{g/g}$ 到钒的 7.0 $\mu\text{g/g}$,精密度(RSD)铬为 2.5%,铅为 16%,除铅以外,其余元素的 RSD 均小于 10%;方法回收率为 80%~120%,Pb 的回收率略低主要是由于化肥中 As K α 谱线对 Pb L α 谱线的干扰导致测定结果偏低。用 TXRF 和电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定不同复混肥料中各元素的含量,经统计检验,两种方法测定结果在 95% 置信区间内无显著性差异。对于金属元素含量较高的样品,TXRF 法测定结果的相对标准偏差小于 ICP-AES 法。对于不同的复混肥料,在微量、痕量元素检测范围内,TXRF 法具有较高的准确度和适用性,仪器使用和维护成本低,方法快速准确。

关键词: 复混肥料;微波消解;全反射 X 射线荧光光谱法;电感耦合等离子体发射光谱法
中图分类号: O657.34; S14 **文献标识码:** B

Simultaneous Quantification of V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn and Pb in Compound Fertilizers by Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry

WANG Kai, JIN Ying-hua, LI Chen, MIN Hong, TU Hong
(Shanghai Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Shanghai 200135, China)

Abstract: In this work, gallium was used as an internal standard and V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Pb in compound fertilizers were simultaneously determined by Total Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry (TXRF) after microwave digestion with nitric acid. The detection limits of this method range from 1.0 $\mu\text{g/g}$ for Pb to 7.0 $\mu\text{g/g}$ for V. The RSD of all elements were less than 10%, except for Pb, which was 16%. The recoveries were 80% - 120%. The lower recovery of Pb was caused by the interference of the As K α spectral line with the Pb L α spectral line. The results were compared with Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) and there were no statistically significant differences between the two measurements, within a confidence range of 95%. The RSD obtained by TXRF was less than that by ICP-AES for high contents of metallic elements samples. The results for different compound fertilizers show that the TXRF technique is accurate and applicable in the determination of variously metallic elements. It is inexpensive to use and maintain the TXRF. The established method is rapid and accurate.

Key words: compound fertilizers; microwave digestion; total reflection X-ray fluorescence spectrometry; inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry

收稿日期: 2011-06-02; 接受日期: 2011-08-05
基金项目: 国家质量监督检验检疫总局项目(2011IK040)
作者简介: 王凯,工程师,主要从事全反射 X 射线荧光光谱分析工作。E-mail: wangk@shciq.gov.cn。

化肥中铁、锰、镍、铜、锌等微量元素不仅可以提高农作物的产量,而且还可以改善收获物的品质^[1]。与此同时,化肥中砷、铅等有毒有害元素,施肥后不仅会污染土壤,而且重金属的迁移对整个环境、生物链的影响都是长期的^[2]。因此,对化肥中有益、有害元素的检测监控对促进农业发展、保护环境都有着重要的意义。

目前,对于肥料中微量元素、重金属元素的检测方法主要采用原子吸收光谱法(AAS)^[3]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[4]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[5]等。全反射 X 射线荧光光谱法(TXRF)是一种高灵敏多元素同时分析技术,其样品荧光的杂散本底比波长色散 X 射线荧光光谱法(WDXRF)或能量色散 X 射线荧光光谱法(EDXRF)降低了几个量级^[6],相对检出限可达到 μg/L。在痕量元素检测方面,TXRF 可以与 ICP-AES 相媲美,但其维护、使用成本却较 ICP-AES 要低,又因其轻便、样品用量少而倍受国外关注^[7-10]。Stosnach^[11]利用 TXRF 研究药品、食物中的硒含量;Khuder 等^[12]对人体头发样品酸消解后用 TXRF 测定其中的 Ni、Cu、Zn、Pb 含量来评估工作环境的影响。但国内利用 TXRF 光谱法对微量、痕量元素方面的检测报道较少^[13-15],利用此法同时测定复混肥料中多种元素鲜有报道。本文利用 TXRF 光谱法,以镓为内标,对复混肥料中的钒、铬、锰、铁、镍、铜、锌、铅多种金属元素进行分析,测定结果与 ICP-AES 进行比对,由此判断 TXRF 法用于化肥中微量元素测定的可能性。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

S2 PICOFOX 型全反射 X 射线荧光光谱仪(德国 Bruker 公司):手动进样高效率模式,工作条件为:X 光管工作电压 50 kV,工作电流 750 μA,具体技术参数列于表 1。

TXRF 主要工作原理:由钼靶产生的 X 射线通过 Ni/C 多层膜单色器转化为所需单色 X 射线光束,X 射线以很小的掠射角经过载体表面,实现全反射。激发出来的样品 X 射线荧光通过探测器测量,探测器获得的信号进入多道分析器,然后由计算机存储处理。

iCAP 6300 电感耦合等离子体发射光谱仪(美国热电公司),工作条件为:RF 功率 1150 W,雾化器压力 160 kPa,冷却气流量 15 L/min,辅助气流量

0.5 L/min,蠕动泵转速 50 r/min,垂直观测高度 15 mm。

CEM Mars 微波消解仪(美国培安公司)。

控温炉(北京莱伯泰科有限公司):控温范围 40~350℃。

6 种不同复混肥料:送检样品。

表 1 全反射 X 射线荧光光谱仪主要技术参数
Table 1 Technical parameters of total reflection X-ray fluorescence spectrometer

技术参数	工作条件
光管 单色器	风冷微焦斑 X 光管,Mo 靶 37 W,最大功率 50 W Ni/C 单色器(17.5 keV)
探测器	XFlash®Si 漂移探测器,活性面积为 30 mm ² , 能量分辨率 < 150 eV (Mn Kα)
大小 质量	450 mm × 590 mm × 300 mm 37 kg

1.2 主要试剂

硅醇(德国 Serva 公司):用于石英反射体表面改性处理。

HNO₃(优级纯,国药集团化学试剂有限公司)。

1000 mg/L 镓标准溶液:CGGA1-5,基体 5% (体积分数,下同)的 HNO₃,美国 Inorganic Ventures 公司研制。

10 mg/L 镓标准溶液:移取 1000 mg/L 镓标准溶液 10 mL 于 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。

实验所用水均为二次去离子水,由 Millipore 纯水系统制得。

1.3 实验方法

称取粉碎后的复混肥料 0.2 g 左右(精确至 0.1 mg)置于微波消解仪中,分别加入 5 mL 优级纯 HNO₃和 5 mL 二次去离子水,消解完毕后将消解液转移至 50 mL 容量瓶中,用水洗涤微波消解仪内罐和内盖,将洗涤液收集于同一容量瓶中,用水稀释至刻度。在相同条件下做试剂的空白试验。

制备测试样品前石英反射体必须用优级纯 HNO₃、丙酮清洗表面并烘干。

移取 1 mL 稀释好的消解液于 5 mL 塑料管中,加入 30 μL 10 mg/L 镓标准溶液作为内标,振荡混匀。吸取 10 μL 硅醇滴于石英反射体中心位置(防止样品溶液扩散),烘干冷却后吸取 10 μL 待测液滴于石英片中心部位。烘干后的石英样片放入全反射 X 射线荧光光谱仪样品槽进行测量。

所有样品的实验方法与上述相同。

2 结果与讨论

2.1 样品的消解

大多有机无机复混肥料若采用常规的电炉加热湿酸消解,耗时长。有时为了消解完全,除加入HNO₃外,还需加入HF,而HF会腐蚀TXRF测量过程中的石英反射体,所以还需增加赶酸等步骤,前处理繁琐。微波消解可缩短消解时间,样品消解彻底。本实验样品消解采用微波消解法,消解前只需加入HNO₃和水,按照表2的消解条件即可使复混肥料消解完全。

表2 微波消解条件

Table 2 Working parameters for microwave digestion

消解步骤	消解功率 <i>P</i> /W	升温时间 <i>t</i> /min	温度 <i>θ</i> /℃	消解时间 <i>t</i> /min
第1步	800	5	135	5
第2步	800	5	150	5
第3步	800	15	180	20

2.2 内标元素的选择

TXRF测量过程中采用内标法进行定量,一般是在样品中加入一种其中没有的元素,通常选择镓或钪等稀有元素。样品中加入以K线测定的中等重元素作为内标,比以L线测定的重元素要好,因为前者峰较少,轻元素由于在低能量范围内的粒度效应较为严重,一般不宜作内标。本实验因部分复混肥料在测定过程中发现本身含有钪元素,故选用镓作为内标。

2.3 方法检出限与精密度

选取化肥I、II、III三种复混肥料,分别对TXRF法的检出限和准确度进行了研究。通过TXRF法测定化肥I样品可获得此法各元素的检出限和相对标准偏差(RSD),结果列于表3中。

检出限(*L_D*)的计算公式为:

$$L_D = 3 \times \rho \times \frac{\sqrt{I_b}}{I_{net}}$$

式中, ρ —元素的浓度(mg/L); I_b —背景强度(计数); I_{net} —净强度(计数)。

表3 TXRF法测定化肥中各元素的检出限与相对标准偏差
Table 3 Detection limits and relative standard deviations of elements in fertilizers determined by TXRF

元素	<i>L_D</i> /(μg·g ⁻¹)	RSD/%	元素	<i>L_D</i> /(μg·g ⁻¹)	RSD/%
V	7.0	9.1	Ni	2.0	7.0
Cr	3.9	2.5	Cu	1.5	4.8
Mn	1.5	8.0	Zn	1.2	3.8
Fe	3.0	4.2	Pb	1.0	16

TXRF法测定复混肥料中各元素的检出限分别从Pb的1.0 μg/g到V的7.0 μg/g,RSD分别从Cr的2.5%到Pb的16%,除Pb以外,其余各元素的RSD均小于10%,精密度较高。Pb的RSD较大,主要是由于TXRF光谱法中As Kα谱线会干扰Pb Lα谱线的定量^[16],痕量As的存在会导致测量偏差变大。

图1给出了化肥I全反射X射线荧光光谱图,其中V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Ga各元素的Kα谱峰清晰可见,Pb的Lα谱峰与As的Kα谱峰重叠,但可以通过Pb的Lβ谱峰来判定Pb的存在。

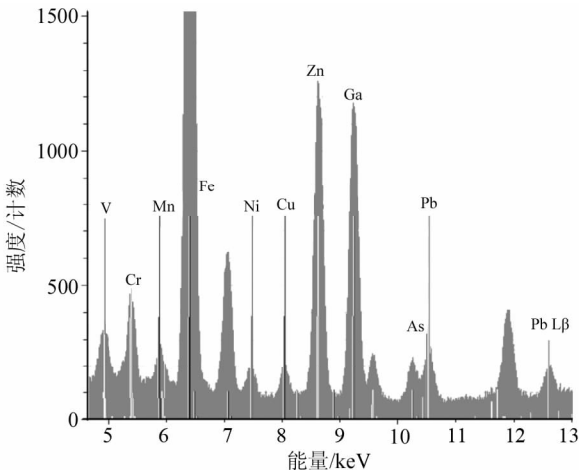


图1 化肥I全反射X射线荧光光谱图

Fig. 1 Total reflection X-ray fluorescence spectrum of fertilizer

2.4 方法准确度

为了比较TXRF法测定的准确度,样品微波消解后分别用TXRF和ICP-AES进行测定,结果列于表4。本文分别采用统计学中F检验和t检验,对两种方法测定结果的一致性进行检验。经检验,两种方法测定不同复混肥料中各元素含量在95%置信区间内无显著性差异^[17]。

表4中,化肥I采用两种内标对其中的V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb进行定量,一种是通过加入一定量的镓溶液作为内标,另一种是通过ICP-AES测定化肥I中本身含有的Fe作为内标进行定量,TXRF两种内标法的测定结果与ICP-AES都非常吻合。对于化肥II、III,只通过加入内标镓对其进行定量。从表4可以看出,尽管某些元素的含量范围变化很大,从几个μg/g到接近于1%,但TXRF与ICP-AES的测定结果仍较吻合,对于金属元素含量较高的样品(如化肥III),TXRF法测定其中Mn、Fe、Cu、Zn的RSD明显要比ICP-AES法低,表明TXRF法测定复混肥料中的V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb具有很高的准确度。

表 4 TXRF 和 ICP – AES 测定化肥样品 I、II、III 元素的含量^①

元素	化肥 I			化肥 II		化肥 III	
	TXRF(Ga)	TXRF(Fe)	ICP – AES	TXRF	ICP – AES	TXRF	ICP – AES
V	46.2 ± 4.2	42.7 ± 4.0	42.2 ± 3.0	84.2 ± 5.0	76.7 ± 1.6	42.4 ± 4.1	42.6 ± 5.2
Cr	50.4 ± 1.4	46.6 ± 1.3	50.0 ± 2.0	132 ± 5	122 ± 3	78.3 ± 4.0	77.4 ± 3.0
Mn	15.0 ± 1.2	13.9 ± 1.1	16.1 ± 0.5	–	–	1412 ± 110	1245 ± 152
Fe	560 ± 25	–	518 ± 18	612 ± 34	560 ± 14	8699 ± 810	7948 ± 950
Ni	8.6 ± 0.6	8.0 ± 0.6	8.0 ± 0.8	13.7 ± 0.6	13.0 ± 0.8	19.2 ± 0.8	22.1 ± 1.4
Cu	8.2 ± 0.4	7.6 ± 0.4	9.0 ± 0.8	11.3 ± 1.0	12.7 ± 1.1	2032 ± 50	1786 ± 170
Zn	81.4 ± 3.0	75.3 ± 2.8	72.6 ± 5.0	167 ± 8	156 ± 9	3334 ± 120	3120 ± 310
Pb	12.8 ± 2.0	11.8 ± 1.9	14.2 ± 0.8	–	–	–	–

① 测定次数 $n=3$, “–”表示未检出。

2.5 方法回收率与谱峰重叠

回收率试验通过对化肥 IV、V、VI 三种样品微波消解前加入一定量的各元素标准溶液获得,从图 2 可以看出, TXRF 法测定复混肥料中 V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb 的回收率在 80% ~ 120%, Pb 的回收率略低主要是由于化肥中 As K α 谱线对 Pb L α 谱线的干扰导致测定结果偏低^[16]。

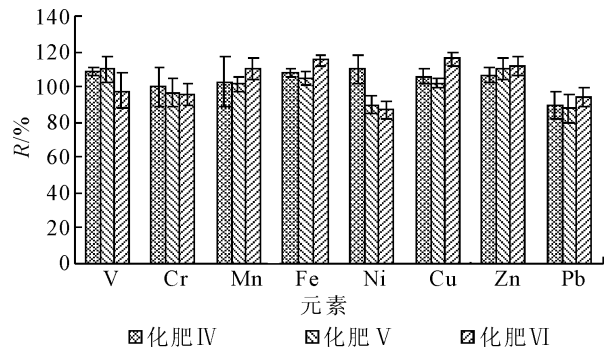


图 2 TXRF 法测定化肥 IV、V、VI 各元素的回收率
Fig.2 Recoveries of elements in fertilizer IV, V, VI obtained by TXRF
误差线表示 3 个样品 3 次回收率试验的标准偏差。

为了进一步验证 TXRF 法测定不同复混肥料中不同金属元素含量的适用性,分别以 TXRF 法测定的 6 种不同复混肥料中 Fe 或 Cr 含量为横坐标,以 ICP – AES 法测定的 Fe 或 Cr 含量为纵坐标绘制图 3。从图 3 可以看出,两种不同测量方法,Fe 和 Cr 的相关系数分别为 0.998 和 0.999,结果表明对于不同的复混肥料,在微量、痕量元素检测范围内, TXRF 法具有较高的准确度和适用性^[18]。

部分复混肥料测定过程中某些元素含量过高 (>2%) 会产生谱峰重叠,如 Fe 含量过高,Fe K β 线

会干扰 Ni K α 线,需进行分离或选择其他检测方法; Zn 含量过高, Zn K α 线会干扰内标 Ga K α 线,需考虑添加其他元素作为内标等;由于砷酸或亚砷酸在石英反射体干燥制样过程中会挥发损失,因此化肥中 As 的准确定量较困难。

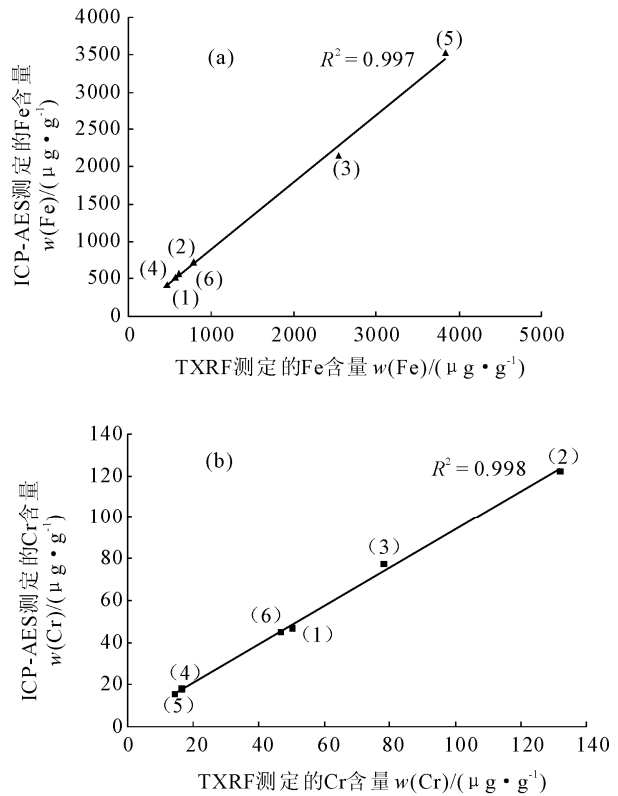


图 3 TXRF 和 ICP – AES 法分别测定 6 个复混肥料样中 Fe (a) 和 Cr (b) 含量的相关性
Fig.3 Correlation of the concentrations determined by TXRF and ICP-AES, respectively, for Fe (a) and Cr (b) in six compound fertilizers

3 结语

全反射 X 射线荧光光谱法同时测定复混肥料中的 V、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Pb 多种金属元素,准确度高,各元素测定结果的相对标准偏差小于 10% (Pb 元素除外),回收率在 80% ~ 120%。对于不同的复混肥料,TXRF 法和 ICP - AES 法检测结果在 95% 置信区间内无显著性差异。此方法仪器使用和维护成本低,快速准确,可实际用于测定肥料中多种元素的含量。

4 参考文献

- [1] 系振邦. 现代化学肥料学[M]. 北京: 中国农业出版社, 2003: 326.
- [2] 崔玉亭. 化肥与生态环境保护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000: 67 - 73.
- [3] GB/T 14540—2003, 复混肥料中铜、铁、锰、锌、硼、钼含量的测定[S].
- [4] 胡子文, 王瑞麟, 周莉. ICP - OES 同时测定三元复合肥中六种微量元素[J]. 广东微量元素科学, 2009, 16 (11): 67 - 70.
- [5] 孙明星, 徐鑫, 屠虹, 王芳, 高勤芬. ICP - MS 测定化肥中有害元素 Cr、Cd、As、Pb、Hg 的新方法[J]. 分析测试学报, 2009, 28 (2): 243 - 246.
- [6] Klockenkamper R, Bohlen A V. Total reflection X-ray fluorescence—An efficient method for micro-, trace and surface layer analysis[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1992, 7: 273 - 279.
- [7] 陈远盘. 全反射 X 射线荧光光谱的原理和应用[J]. 分析化学, 1994, 22 (4): 406 - 414.
- [8] Wobrauschek P. Total reflection X-ray fluorescence analysis—A review [J]. *X-Ray Spectrometry*, 2007, 36: 289 - 300.
- [9] Bohlen A V. Total reflection X-ray fluorescence and grazing incidence X-ray spectrometry—Tools for micro- and surface analysis. A review[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2009, 64: 821 - 832.
- [10] Amberger M A, Holtig M, Broekaert J A C. Direct determination of trace elements in boron nitride powders

by slurry sampling total reflection X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2010, 65: 152 - 157.

- [11] Stosnach H. Analytical determination of selenium in medical samples, staple food and dietary supplements by means of total reflection X-ray fluorescence spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta: Part B*, 2010, 65: 859 - 863.
- [12] Khuder A, Bakir M A, Hasan R, Mohammad A. Determination of nickel, copper, zinc and lead in human scalp hair in Syrian occupationally exposed workers by total reflection X-ray fluorescence [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, 143: 67 - 74.
- [13] 李国会, 张天佑, 黄新跃, 殷萍君, 樊守忠. 全反射 X 射线荧光光谱法同时测定天然水中多种元素[J]. 岩矿测试, 1998, 17 (2): 123 - 126.
- [14] 李国会, 黄新跃, 殷萍君, 樊守忠, 张天佑, 朱永奉. 全反射 X 射线荧光光谱法同时测定地气样品中锰、镍、铜、锌、铅、铷和铯[J]. 分析化学, 1998, 26 (1): 21 - 24.
- [15] 张天佑, 李国会, 朱永奉, 黄新跃, 殷萍君, 樊守忠, 吕金卯. 高灵敏度的全反射 X 射线荧光光谱仪的研制[J]. 岩矿测试, 1998, 17 (1): 68 - 74.
- [16] Macedo-Miranda M G, Zarazua G, Mejia-Zarate E, Avila-Perez P, Barrientos-Becerra B, Tejeda S. Simultaneous determination of elemental content in water samples by total reflection X-ray fluorescence and atomic absorption spectrometry[J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 2009, 280 (2): 427 - 430.
- [17] GB/T 4889—2008, 数据的统计处理和解释; 正态分布均值和方差的估计与检验[S].
- [18] Amberger M A, Broekaert J A C. Direct multielement determination of trace elements in boron carbide powders by total reflection X-ray fluorescence spectrometry and analysis of the powders by ICP atomic emission spectrometry subsequent to sample digestion[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24: 1517 - 1523.