

土壤中元素活动态的全反射 X 射线荧光光谱分析

储彬彬¹, 王冀艳², 詹秀春¹, 姚文生^{3,4}

1. 国家地质实验测试中心, 北京 100037
2. 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450053
3. 中国地质科学院地球物理地球化学勘探研究所, 河北 廊坊 065000
4. 联合国教科文组织全球尺度地球化学国际研究中心, 河北 廊坊 065000

摘要 圈定元素活动态异常, 可获得深部矿化信息, 预测成矿物质供应量, 是深穿透地球化学研究隐伏矿的有效方法之一。但常规的实验技术需将样品运回实验室进行分析, 运输过程和时间均有可能带来元素活动态的变化, 影响分析结果; 且常规分析的样品用量大, 限制了活动态提取时间参数的研究。而全反射 X 射线荧光光谱 (TXRF) 技术灵敏度高、定量简单、用量少, 且仪器体小便携, 无需载气和冷却水, 适合野外现场快速分析。因此, 利用 TXRF, 从内标选择、质量控制入手, 建立了土壤中 Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Ba, Ce 和 Pb 等多元素活动态的分析方法。由于提取剂中有机质含量高, 方法选取较高浓度的 Se 作为内标 (分析液中 Se 为 $10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$), 以提高高背景下 Se 测定的准确性。为了控制污染降低误差, 实验前的石英玻璃反射体须进行 TXRF 100s 的空白测定, 选取无杂质峰的干净反射体用于实验。主要实验步骤如下: (1) 5 g 土壤样品中加入 50 mL 多金属提取剂 ($0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 草酸铵- $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 柠檬酸铵- $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙二胺四乙酸 (EDTA)- $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 二乙基三胺五乙酸 (DTPA)- $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氨基三乙酸 (NTA)- $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 三乙醇胺 (TEA)), 室温混合振荡 72 h 后, 用 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤; (2) 取滤液 (提取液) $100 \mu\text{L}$, 加入 $10 \mu\text{L}$ $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Se 溶液作为内标, 混匀; (3) 移取 $10 \mu\text{L}$ 待测液于硅化的石英玻璃反射体中, $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干后进行 TXRF 测定 (Mo-K α 单色激发, 测定时间 1 000 s)。实验结果表明: 土壤中元素活动态的 TXRF 分析方法检出限在几个到几十个 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 大部分元素精密度 (RSD) 小于 10%, 与 ICP-MS/ICP-OES 分析结果相比, 相对误差平均值为 18%。该方法适用于野外现场元素活动态的快速分析。由于方法取样体积 $100 \mu\text{L}$, 上样体积 $10 \mu\text{L}$, 亦适用于活动态提取时间条件实验, 可实现小体积连续取样, 效率高、连续性强、误差较小。

关键词 元素活动态; 全反射 X 射线荧光光谱; 深穿透地球化学; 小体积样品; 现场分析

中图分类号: O657.34 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)07-2278-05

引言

元素在地表疏松沉积物中的存在形式包括稳定态 (存在于硅酸盐、硫化物、晶质氧化物中) 和活动态 (存在于水溶相、黏土吸附相和可交换相、有机质结合相和氧化物相中)^[1]。元素可从矿体以各种途径向地表迁移, 在地表覆盖物中形成活动态叠加含量的异常^[1-2]。研究与成矿元素有关的活动态异常, 可提取深部隐伏矿在地表介质中弱结合形式的矿化信息, 对找矿具有重要意义, 现已成为深穿透地球化学研究的主要方向之一^[1-6]。

虽然大量数据显示活动态异常与隐伏矿体赋存位置相吻合, 但仍有部分异常无法被合理解释^[5-7]。元素活动态提取方法的应用范围和时效性都有待考察。由于传统的元素活动态分析需将样品运回实验室进行分析, 运输过程和时间均有可能带来元素活动态的变化, 影响分析结果。另外, 不同元素的活动态所需的提取时间不同, 因此提取时间是活动态提取技术研究的一个重要指标。时间条件研究时, 常规用 ICP-MS 和 ICP-OES 开展分析, 由于样品用量较大, 不能连续取样, 每一个时间参数下都需要重新制样, 既增加了成本、降低了效率, 又影响到研究的连续性。当样品有机质含量高时, 酸化后提取液中的絮状沉淀物还易堵塞仪器进样系统,

收稿日期: 2019-06-12, 修订日期: 2019-10-29

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFC0600605) 资助

作者简介: 储彬彬, 女, 1985 年生, 国家地质实验测试中心助理研究员 e-mail: chubinbin@126.com

影响测定。因此,有待发展元素活动态野外现场快速分析及适合时间条件研究的小体积取样的分析技术。

全反射 X 射线荧光(TXRF)光谱具有快速、检出限低、用量少、定量简单等诸多特点,是开展元素分析的有利手段^[8]。一方面新技术让 TXRF 检出限大幅降低,如 Rafal 等^[9]利用巯基改性氧化石墨烯吸附溶液离子后经 TXRF(W 靶)测定,检出限可降至 10^{-11} g 量级。一方面 TXRF 让野外现场元素分析快速方便。如 Stosnach^[10]利用台式 TXRF 在野外现场 5 d 内分析了 320 个土壤和沉积物样品,金属元素的分析结果与实验室分析结果相比,相对偏差的中位数为 10%~25%,结果较好。这些研究主要是利用 TXRF 分析了元素的总量,溶液样品制备体积一般为 1 mL^[11]。对于元素活动态,分析的是被提取剂提取的可活动形态,一般含量较低;提取剂中富含有机质,使得背景峰增高;当制样体积减少到 100 μ L 时,误差增加的风险变高。因此,本文尝试提高内标元素的浓度和严格质量控制,以提高 TXRF 分析活动态元素的准确性,并与常规的 ICP-MS 和 ICP-OES 的分析结果进行对比,分析方法的检出限、精密度和准确度,并探讨其应用于活动态时间条件实验的可行性。

1 实验部分

1.1 仪器与工作条件

S2 PICOFOX 型台式全反射 X 射线荧光光谱仪(德国 Bruker Nano 公司),配置 Mo 靶、硅漂移探测器和 25 位样品进样器,工作电压 50 kV,电流 600 μ A,测定时间 1 000 s。

NexION 300Q 电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS,美国 PerkinElmer 公司)和 Optima 8300 电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES,美国 PerkinElmer 公司)。其中 Ti, V, Ni, Cu, Rb, Sr, Y, Ce 和 Pb 用 ICP-MS 测定, Mn, Fe, Zn, Ba 用 ICP-OES 测定。

1.2 主要试剂

100 μ g \cdot mL⁻¹ Se 单元素标准溶液 GNM-SSE-002-2013(国家有色金属及电子材料分析测试中心),硅酮溶液 SERVA(SERVA Electrophoresis, 德国),RBS 50 溶液(Sigma-Aldrich, 货号 83462),HNO₃(优级纯),乙醇(优级纯),实验用水为去离子水(室温电阻率约 18.2 M Ω \cdot cm)。

提取剂采用曹立峰等^[6]推荐的多金属提取剂,对比其他 5 种提取剂,该提取剂与 Al 质量比值最大,降低了土壤内生组分的干扰,提取出更多的活动态信息,成分如下:0.09 mol \cdot L⁻¹草酸铵-0.1 mol \cdot L⁻¹柠檬酸铵-0.001 mol \cdot L⁻¹乙二胺四乙酸(EDTA)-0.001 mol \cdot L⁻¹二乙基三胺五乙酸(DTPA)-0.001 mol \cdot L⁻¹氨基三乙酸(NTA)-0.005 mol \cdot L⁻¹三乙醇胺(TEA)。其中草酸铵和柠檬酸铵为优级纯,其他为分析纯。

1.3 反射体的清洗

由于加入到石英玻璃反射体(quartz glass reflector)的液体体积只有 10 μ L,故反射体本身的污染会对实验数据产生较大影响,因此反射体的清洗是实验中一个重要环节。具体流程如下:用沾乙醇的棉签对石英玻璃反射体进行擦拭,将

擦拭好的反射体放到反射体专用清洗卡槽(washing cassette)固定好,分别用 5% RBS 50 溶液超声清洗 5 min,1 HNO₃:9 H₂O 溶液加热清洗 2 h、去离子水加热清洗 10 min,最后用去离子水冲洗三遍后,裹上无尘纸,放入干净烘箱 60 $^{\circ}$ C 烘干。

1.4 样品处理

考虑到不同土壤类型可能会影响元素活动态的提取量,实验选取了三种不同地点和类型的土壤标准物质进行了元素活动态的提取和分析,分别为:河南黄潮土 GBW07413a(ASA-2a)、四川紫色土 GBW07414a(ASA-3a)和广东水稻土 GBW07417a(ASA-6a)。称取 5.00 g 样品于 250 mL 聚乙烯瓶中,加入 50 mL 提取剂,摇匀后置于恒温回旋振荡机上振荡 72 h,混液用 0.45 μ m 滤膜过滤后,即得待分析提取液(滤液)。每个土壤样品制备三份提取液。

分取 100 μ L 提取液到 0.5 mL 离心管中,加入 10 μ L 100 μ g \cdot mL⁻¹ Se 内标溶液,涡旋混匀后,即为 TXRF 待测液。移取 10 μ L 待测液于硅化的石英玻璃反射体中,50 $^{\circ}$ C 烘干后进行 TXRF 测定。每份待测液制备两份平行样,用于 TXRF 分析。

另移取 1 mL 提取液于 10 mL 小瓶中,加入 3% 硝酸稀释定容,混匀、澄清后采用 ICP-MS 和 ICP-OES 测定。

为了便于比较 TXRF 与 ICP-MS/ICP-OES 结果和讨论 TXRF 方法,以下结果均是针对提取液中元素的质量浓度,而没有统一乘以稀释倍数 10 换算成元素的活动态浓度。因此提取液中样品命名为 ASA-2a/10, ASA-3a/10 和 ASA-6a/10。

2 结果与讨论

2.1 内标物选择

一般的土壤样品中 Ga, Ge 和 Se 含量均不高,常作为 TXRF 内标元素。由于活动态元素中金属元素分析的重要性,因而内标元素要尽量不影响金属元素的分析。Ga K_{α} (9.251 keV)处在 Zn K_{α} (8.638 keV)和 Zn K_{β} (9.571 keV)之间,当某个元素含量较高时,谱峰的拖尾现象会影响另一元素测定结果的准确性,因此不考虑 Ga 作为内标元素。另外,由于 TXRF 灵敏度比较高,合峰在 TXRF 比较常见。土壤中 Fe, K 和 Ca 含量可能会比较高,而 Fe K_{α} 与 K K_{α} 的合峰(9.72 keV)、Fe K_{α} 与 Ca K_{α} 的合峰(10.09 keV)均与 Ge K_{α} (9.885 keV)有部分重叠,因此,Ge 也不适合作为内标元素。虽然 Fe + Fe 的合峰(12.81 keV)会影响 Se K_{β} (12.495 keV),但离 Se K_{α} (11.221 keV)谱峰较远。综上分析,选择 Se 作为活动态元素 TXRF 分析的内标元素。

为了保证分析方法的准确性,内标浓度不能太低,宜取一个相对中间的值。一般来说,水溶液介质的 TXRF 分析选取 1 μ g \cdot mL⁻¹ Se 作为内标,由于本分析物中有机质含量很高,背景峰是水溶液介质背景峰的约 4 倍,Compton 峰是水溶液介质的约 30 倍。因此选用 10 μ g \cdot mL⁻¹ Se 作为内标,以提高高背景下 Se 测定的准确性。

2.2 质量控制

由于元素活动态含量不高(可低至 ng \cdot g⁻¹),故实验中

要控制污染,减小误差。一方面通过每份提取液做三份平行样品,每个平行样品制作 2 份 TXRF 测试样品,以减少实验误差。一方面,减少污染来源,包括(1)实验前石英玻璃反射体需要进行空白检查(TXRF 测定 100 s),干净的石英玻璃反射体的 TXRF 谱图中只含 Si, Ar 和 Mo 靶的 Rayleigh 和 Compton 峰,无其他杂质峰;(2)干净的反射体裹上无尘纸,

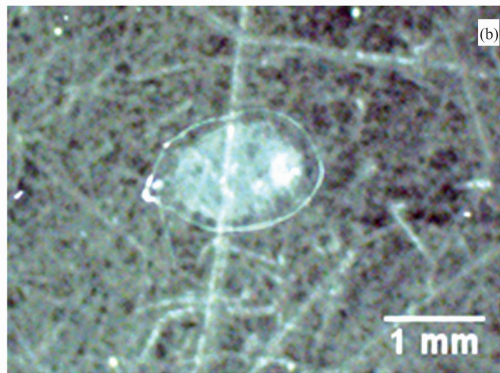
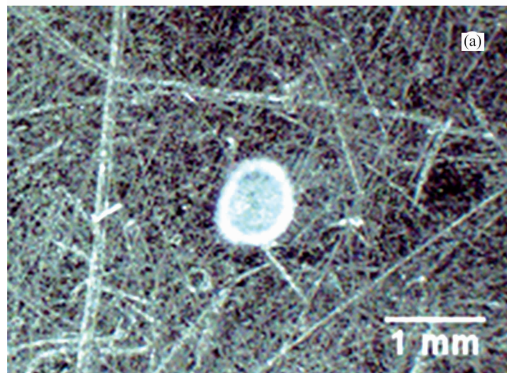


图 1 液滴在硅化(a)和未硅化(b)的石英玻璃反射体中的形态

Fig. 1 Droplet shape in siliconised (a) and unsilicified (b) quartz glass reflector

2.3 连续分取法的误差分析

传统元素活动态的时间条件实验是:每一个时间条件下准备一份样品 5 g,加入提取剂 50 mL,混合振荡到时间后,将此混合溶液(以下简称混液)过滤后,进行 ICP 元素分析测试(简称为不连续分取法)。这样 10 个时段的不连续分取法实验就需 30 个合计 150 g 样品(5 g×10 份×3 份平行)。而连续分取法是指在同一份混液、不同时间段分取小体积的液体,过滤后进行 TXRF 分析测试,仅需 3 个合计 15 g 样品(5 g×1 份×3 份平行),大大减少了样品数量和质量,节约了成本。

在连续分取法中,假若 50 mL 混液中元素 Z 的质量为 C mg,第 1 个时段分取液体 a mL 后剩余液体中含 Z 元素 $(C - C \cdot x_1 \cdot a/50)$ mg,第 2 时段提取液中含 Z 元素质量浓度为 $[(C - C \cdot x_1 \cdot a/50) \cdot x_{\text{析出}}/(50 - a)] \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$,其中 x_1 为在第 1 次分取的 a mL 混液中 Z 元素实际含有比例(包括溶解的和未溶解的 Z 元素), $x_{\text{析出}}$ 为第 2 时段混液中 Z 元素析出到溶液中的百分含量。在非连续分取法中,第 2 时段提取液中含 Z 元素质量浓度为 $(C \cdot x_{\text{析出}}/50) \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。两者质量浓度误差为 $(a - a \cdot x_1)/(50 - a)$ 。当 x_1 为 100% 时,两者误差为 0,即当第 1 次分取的 a mL 混液与剩余混液中 Z 元素总浓度(包括溶解的和未溶解的 Z 元素)完全一致时,误差为 0。然而,由于重力作用,大部分情况下 x_1 小于 100%。从误差公式可以看出, x_1 越小,误差越大。一般吸取 0.2 mL 混液过滤后的提取液体积 > 100 μL ,满足 TXRF 分析要求。故选取混液 $a = 0.2 \text{ mL}$,当 $x_1 = 100\% \sim 90\%$ 时,误差仅为 0 ~ 0.04%。因此选择在连续分取法中吸取 0.2 mL 混液,误差较小,可以接受。

2.4 TXRF 方法检出限、精密度和准确度

TXRF 最低检出限(LLD)与样品的基质类型有关^[12],本文的三个样品的六次测定结果的 LLD 平均值如表 1 所示。

密封盒保存待用;(3)样品烘干时用玻璃罩盖住等。另外,为了使待测液体在石英玻璃反射体中呈现凝聚集中的液滴(图 1),以提高分析准确度,可在干净的石英玻璃反射体的中心位置滴 10 μL SERVA 溶液进行硅化,待干后开展后续加样分析工作。

分析的元素检出限在几个到几十个 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其中 Cu、Pb、Zn 的 TXRF 检出限低于 ICP-MS 分析的检出限(Cu 21 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, Pb 15 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$, Zn 13 $\text{ng} \cdot \text{g}^{-1}$)^[6]约两倍。

表 1 TXRF 方法检出限

Table 1 Lowest limit of detection of TXRF

Element	Line	LLD* / ($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
Ti	K_{α}	31
V	K_{α}	26
Mn	K_{α}	24
Fe	K_{α}	12
Ni	K_{α}	8.3
Cu	K_{α}	7.4
Zn	K_{α}	6.3
Rb	K_{α}	5.2
Sr	K_{α}	5.7
Y	K_{α}	7.9
Ba	L_{α}	67
Ce	L_{α}	48
Pb	L_{α}	6.3

注: * : $\text{LLD} = 3\text{CN}_{\text{BG}}^{1/2} / N$, C 为元素的质量浓度, N_{BG} 和 N 分别为背景和元素谱峰计数

Note: * : $\text{LLD} = 3\text{C} \cdot N_{\text{BG}}^{1/2} / N$, C is element concentration, N_{BG} and N are fluorescence peak counts of background and element, respectively

精密度是通过样品 6 次 TXRF 分析结果的 RSD 数据(表 2)获得。三个样品的 RSD 平均值为: Ti 23%, V 21%, Mn 9.2%, Fe 9.3%, Ni 5.9%, Cu 4.4%, Zn 15%, Rb 18%, Sr 9.6%, Y 9.6%, Ba 8.0%, Ce 8.7%, Pb 3.5%。从统计结果可看出,除了 Ti、V 和 Rb 由于含量较低, RSD 值高于

表 2 活动态提取液的 TXRF 与 ICP-MS/ICP-OES 元素测定结果对比

Table 2 Comparison results of TXRF and ICP-MS/ICP-OES of extracting solution of mobile forms

Element	ASA-2a/10(mg · L ⁻¹)				ASA-3a/10(mg · L ⁻¹)				ASA-6a/10(mg · L ⁻¹)			
	ICP-MS/ ICP-OES (n=3)	TXRF(n=6)		RE /%	ICP-MS/ ICP-OES (n=3)	TXRF(n=6)		RE /%	ICP-MS/ ICP-OES (n=3)	TXRF(n=6)		RE /%
		Average	RSD /%			Average	RSD /%			Average	RSD /%	
Ti	0.1	0.13	—	27	0.05	0.06	34	26	0.19	0.14	12*	24
V	0.12	0.13	10*	3.7	0.14	0.16	26	14	0.47	0.33	28	28
Mn	21.8	17.4	1.6	20	43.8	32.2	12	27	38.3	25	14	35
Fe	22.2	18.2	13	18	17	11.8	11	30	280	226	3.8	19
Ni	0.17	0.14	2.8	22	0.3	0.23	13	24	0.17	0.15	2	7
Cu	0.44	0.37	1.4	17	0.49	0.42	9.8	16	2.48	2.07	2.1	16
Zn	0.31	0.32	26	1	0.75	0.73	17	3	0.7	0.67	1	4
Rb	0.07	0.06	24	12	0.09	0.07	14	24	0.15	0.12	16	21
Sr	0.43	0.38	4	11	1.22	1.14	8.8	7	0.45	0.58	16	29
Y	0.44	0.39	12	12	0.43	0.38	13	11	1.35	1.42	3.7	5
Ba	2.96	2.18	3	26	7.94	5.59	14	30	2.38	1.85	7.1	22
Ce	0.71	0.68	6.6	4.6	0.91	0.88	13	2	3.69	3.89	6.6	6
Pb	0.52	0.81	1.3	55	0.65	0.87	9	33	2.6	2.91	0.2	12

注：“*”所示的 RSD 数据的 $n=4$ ；“—”表示无法计算 RSD 数据(由于 $n=2$)

Note: “*” RSD collected from 4 data; “—”, cannot calculate RSD with $n=2$

18%，其他元素的 RSD 均小于 15%，大部分元素 RSD 小于 10%。

活动态提取液元素的 TXRF 和 ICP-MS/ICP-OES 的测定对比结果(表 2)反映了方法的准确度。三个样品各元素两种方法测定结果的相对误差(RE)的平均值分别为 Ti 26%，V 15%，Mn 27%，Fe 22%，Ni 18%，Cu 16%，Zn 3%，Rb 19%，Sr 15%，Y 9%，Ba 26%，Ce 4%，Pb 33%。RE 平均值为 18%。RE 大于 25% 的元素是 Ti, Mn, Ba 和 Pb。其中 Ti 含量低，且 Ti K_{α} (4.510 keV) 与 Ba L_{α} (4.467 keV) 谱线重叠，能量差为 43 eV 且小于仪器的能量分辨率(155 eV)，故 Ti 和 Ba 的误差相对较大。同样 As K_{α} (10.543 keV) 与 Pb L_{α} (10.549 keV) 谱线重叠问题(能量差仅为 6 eV) 让 Pb 在低浓度测定误差相对较大。提取液 ASA-2a/10, ASA-3a/10 和 ASA-6a/10 中 As/Pb 的 ICP-MS 测定结果分别为 0.13/0.52, 0.12/0.65, 0.26/2.60 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。在 ASA-6a/10 中 Pb 浓度已大于 1 $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，TXRF 和 ICP-MS 的相对误差降到了 12%。

另外，两种方法测定结果对数之差绝对值的平均值为 0.08(DZ-T 0258-2014“多目标区域地球化学调查规范”要求

准确度(标样测定值与认定值的对数之差绝对值) ≤ 0.10)，总体上而言，TXRF 测定结果的准确度较好。

3 结 论

通过 TXRF 开展了土壤 Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Ba, Ce 和 Pb 等多元素活动态的分析方法研究。选择稍高浓度的 Se 作为内标，减少高背景带来的测定干扰；反射体的测前空白检查，减少污染来源；利用硅酮硅化反射体，液滴形态更凝聚集中，提高了分析准确度。TXRF 分析的活动态元素检出限在几个到几十个 $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ ，大部分元素精密度(RSD)小于 10%，与 ICP-MS/ICP-OES 分析结果相比，相对误差平均值为 18%。该方法无需对样品酸化处理，通过加入内标即可实现元素定量分析，适用于野外现场元素活动态的快速分析。方法取样体积 100 μL ，在元素活动态提取时间参数条件的研究中，亦具有较大优势。

致谢：感谢铂悦仪器(上海)有限公司为本文的研究提供 TXRF 仪器支持。

References

- [1] WANG Xue-qiu, CHENG Zhi-zhong(王学求, 程志中). Foreign Geoexploration Technology(国外地质勘探技术), 1996, (2): 17.
- [2] XIE Xue-jin, WANG Xue-qiu(谢学锦, 王学求). Earth Science Frontiers(地学前缘), 2003, 10(1): 225.
- [3] BAI Jin-feng, LU Yin-xiu, WEN Xue-qin(白金峰, 卢荫麻, 文雪琴). Geophysical and Geochemical Exploration(物探与化探), 2006, 30(5): 410.
- [4] GE Jiang-hong, WANG Ying-kai, ZHANG Xu, et al(葛江洪, 王英凯, 张旭, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2019, 38(2): 222.
- [5] HAN Zhi-xuan, LIAO Jian-guo, ZHANG Yu-long, et al(韩志轩, 廖建国, 张聿隆, 等). Advances in Earth Science(地球科学进展), 2017, 32(8): 828.

- [6] CAO Li-feng, WANG Min-jie, SHEN Shuo-guo, et(曹立峰, 王敏捷, 申硕果, 等). Rock and Mineral Analysis(岩矿测试), 2015, 34 (4): 424.
- [7] Zhang B, Wang X, Ye R, et al. Journal of Geochemical Exploration, 2015, 157: 184.
- [8] Bohlen A. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(9): 821.
- [9] Rafal S, Paulina J, Beata Z, et al. Analytical Chemistry, 2015, 87(6): 3535.
- [10] Stosnach H. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006, 61(10-11): 1141.
- [11] Cataldo F. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2012, 293(1): 119.
- [12] Espinoza-Quinones F R, Módenes A N, Santos J, et al. Applied Radiation and Isotopes, 2018, 137: 80.

TXRF Study on Mobile Forms of Elements in Soils

CHU Bin-bin¹, WANG Ji-yan², ZHAN Xiu-chun¹, YAO Wen-sheng^{3, 4}

1. National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China

2. Henan Province Rock & Mineral Testing Center, Zhengzhou 450053, China

3. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China

4. UNESCO International Centre on Global-Scale Geochemistry, Langfang 065000, China

Abstract Delineating abnormality zones of elements in mobile forms is one of the effective methods of deep-penetrating geochemistry for finding concealed orebodies, which can obtain deep mineralization information and predict the supply of metallogenic materials. However, samples have to be transported to the laboratory for analysis under conventional experimental techniques. Transportation process and time may affect the concentration of the elements of mobile forms. Moreover, the large amount of samples required for conventional analysis limits the study of extraction time of mobile forms. Total reflection X-ray fluorescence spectrometry (TXRF) has the advantages of high sensitivity, simple quantification and less dosage. With characteristics of the compact and portable instrument as well as no need for carrier gas and cooling water, TXRF is suitable for on-site analysis. In this paper, TXRF was used to establish a method for the analysis of mobile forms of Ti, V, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Y, Ba, Ce and Pb in soils, by selecting internal standard and controlling quality. Because of the high content of organic matter in the extract, the concentration of internal standard Se was set higher ($10 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Se in the analytical solution), so as to improve the analytical accuracy of Se under high background. In order to control the pollution and reduce the error, blank reflectors were analyzed by TXRF for 100 s. The reflectors without impurity peak were used for the experiment. The main steps list as follows: (1) 5 g soil samples were mixed with 50 mL polymetallic extractant ($0.09 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ammonium oxalate, $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ammonium citrate, $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ EDTA, $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DTPA, $0.001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NTA, $0.005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ TEA). The mixture was oscillated for 72 h at room temperature and then filtered with $0.45 \mu\text{m}$ filter membrane. (2) The $100 \mu\text{L}$ of filtrate (extract) was spiked with $10 \mu\text{L}$ internal standard of $100 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ Se. (3) After vortexing, $10 \mu\text{L}$ drop of aqueous solution was deposited onto a siliconized quartz glass reflector and dried at $50 \text{ }^\circ\text{C}$ for TXRF analysis (monochromatic excitation of Mo- $K\alpha$, measure time 1 000 s). The results showed that the detection limit of elements ranged from several to dozens of $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$. The RSD of most elements was less than 10%. The average relative error was 18% compared with ICP-MS/ICP-OES. This method is suitable for rapid on-site analysis of elements mobile forms. $10 \mu\text{L}$ drop of $100 \mu\text{L}$ prepared samples to make it suitable for time experiment of mobile forms by using small volume continuous sampling, with high efficiency, relatively strong continuity and minor error.

Keywords Mobile forms of element; Total reflection X-ray fluorescence spectrometry; Deep-penetrating geochemistry; Small volume samples; On-site analysis

(Received Jun. 12, 2019; accepted Oct. 29, 2019)