

应用扫描电镜和 X 射线能谱仪 定量分析植物组织中的多种矿质元素

QUANTITATIVE ANALYSIS OF ELEMENT
IN PLANT BY ENERGY DISPERSIVE X-RAY ANALYSIS

任建南

(中国林业科学研究院分析中心电镜室)

Ren Jiannan

(Chinese Academy of Forestry, Beijing, China)

摘要 本文介绍一种用扫描电镜和 X 射线能谱仪定量分析植物组织中的 Mg、Al、Si、P、S、Cl、K、Ca、Mn、Fe 元素的方法。本方法样品前处理简单,分析速度快,费用低。

关键词 能谱定量分析,植物矿质元素

Key words Energy dispersive quantitative analysis, Element in plant

1 材料和方法

取 6 个待测植物样品,按植物矿质元素化学常规分析方法的要求进行化学分析。取 1 号植物样品的化学分析数据作为能谱分析的标准数据。

取待测样品 3 g 左右,进行干灰化,并用下式算出灰化率: $w = w_2 / w_1$

式中: w 为植物样品的灰化率; w_1 为样品的重量(g); w_2 为样品灰分的重量(g)。

将灰化样品在压片机上压成薄片,喷碳,即成能谱分析用的待测样品。

仪器及条件:用 SEM505 扫描电镜,EDAX9100/60 能谱仪。能谱测试条件为:加速电压 15 kv,束流 20 μ m,束斑 500 nm,放大倍数 60 倍,TV 扫描方式,样品表面距末镜极靴 34 mm,样品倾角 15°,X 射线起飞角 36.23°,分析活时间 100 S,计数率 4 000 cps。

取 1 号植物待测样品,收集 X 射线能谱,将其化学分析数值作为标准数据,输入能谱仪内,建立植物样品标准文件。

定量方法:收集完待测样品的能谱后,启动 SW9100 程序中的 QUAN 定量分析程序,选用所有待测元素的 $K\alpha$ 峰,利用标准文件算出每个植物样品灰化后矿质元素的百分含量,再乘以该样品的灰化率,即得植物矿质元素的百分含量,用公式表示为: $Ca\% = Ca'\% \times W$ 式中: $Ca\%$ 为植物中元素 a 的百分含量, $Ca'\%$ 为该植物样品灰化后元素 a 的百分含量, W 为该植物样品的灰化率。

2 结果与讨论

6 个不同植物组织的 10 种元素的能谱分析结果(E)和化学常规分析的结果(C)列于表 1(表中 Mn 的单位是 ppm,其余为百分含量)。从表 1 可以看出,对于常量元素来说,能谱分析的结果与化学常规分析方法的结果吻合的相当好,说明能谱定量分析的准确度是符合实用要求的。表 1 还列出了 1 号植物样品重复灰化 4 次,能谱分析的结果 H_1 ,以及 4 次分析的

平均值 $\bar{X}_i$ 、平均值的标准差 Sx_i 、4 次分析的最大绝对误差 e 和文献上给出的两次分析结果所允许的绝对相差 e' 。从数据可以看出, $\bar{X}_i$ 与 1°C 的值相当接近, 大部分元素的分析误差均能达到化学常规分析方法的要求。K 元素的能谱分析误差较大, 可能与样品灰化处理时温度较高, 引起 K 元素的损失, 以及 K 元素在电子束照射下易迁移挥发有关, 引起 Ca 元素能谱分析误差较大的原因可能与 K 元素的 $K\beta$ 峰 (359 keV) 与 Ca 峰的 $K\alpha$ 峰 (3.69 keV) 的重叠, 校正困难有关 (表中的 x 表示可变数字)。

表 1 6 个植物组织的 10 种元素能谱(E)及化学(C)分析结果

	Mg	Al	Si	P	S	Cl	K	Ca	Fe	Mn
1°C	0.260	0.030	0.170	0.150	0.110	0.080	1.32	0.650	0.034	653
1°E	0.270	0.026	0.180	0.150	0.110	0.080	1.54	0.610	0.036	666
2°C	0.110	0.025	0.070	0.060	0.056	0.014	0.73	0.350	0.035	155
2°E	0.110	0.030	0.080	0.066	0.052	0.013	0.62	0.320	0.036	157
3°C	0.290	0.026	1.700	0.070	0.075	0.340	0.56	0.640	0.018	1088
3°E	0.210	0.026	1.720	0.050	0.091	0.280	1.61	0.410	0.022	1489
4°C	0.075	0.005	0.530	0.040	0.025	0.077	1.65	0.160	0.007	347
4°E	0.072	0.004	0.580	0.034	0.023	0.080	1.71	0.170	0.005	282
5°C	0.300	0.027	0.140	0.130	0.140	0.005	0.96	0.610	0.031	1282
5°E	0.310	0.028	0.160	0.110	0.165	0.005	0.97	0.600	0.035	1405
6°C	0.220	0.023	0.950	0.050	0.064	0.140	1.55	0.103	0.011	339
6°E	0.170	0.026	0.960	0.045	0.051	0.120	1.50	0.140	0.011	374
H_1	0.260	0.030	0.170	0.150	0.110	0.080	1.320	0.650	0.034	653
H_2	0.270	0.026	0.180	0.150	0.110	0.080	1.540	0.610	0.036	666
H_3	0.210	0.025	0.240	0.120	0.110	0.080	1.560	0.550	0.030	666
H_4	0.260	0.019	0.230	0.140	0.085	0.080	1.310	0.700	0.045	761
X_i	0.250	0.025	0.205	0.140	0.104	0.080	1.433	0.628	0.036	686
Sx_i	0.014	0.003	0.018	0.007	0.006	0.000	0.068	0.032	0.003	25
e	0.060	0.011	0.070	0.030	0.025	0.000	0.250	0.150	0.015	108
e'	0.0X	0.00X	0.0X	0.0X	0.00X	0.00X	0.05	0.03	0.00X	X0
X_{10}	0.254	0.021	0.184	0.157	0.101	0.079	1.304	0.640	0.040	700
Sx_{10}	0.005	0.002	0.007	0.003	0.003	0.003	0.010	0.006	0.001	22
$e\%$	5.78	26.44	12.20	6.83	8.15	7.24	2.60	3.00	12.0	9.8

表中列出了对同一个植物灰化样品在不同时间,不同区域上重复分析 10 次,其结果的平均值 $\bar{X}_{10}$ 、平均值的标准差 $S_{\bar{X}_{10}}$ 和相对标准差 $e\%$ 。这些数据说明,用能谱定量分析植物组织中多种矿质元素,其精确度也能达到实用要求。

植物组织中所含元素种类多,在一次分析中选择一个适于所有待测元素的加速电压不太容易。本实验根据即要尽量激发待测元素的 K 系能量,又要使信号噪声比尽可能大的原则,把加速电压定为 15 kv。图 1 显示了不同加速电压下,植物组织中部分元素 K α 峰强度的变化。可以看出,除 K, Ca, Mg 元素的 K α 峰强度随加速电压的变化有较大的改变外,其它元素 K α 峰强度的变化不大。图 2 是植物组织中部分元素 K α 峰峰背比随加速电压变化的情况。可以看出,几乎所有待测元素,在 15 kv 左右峰背比最大。

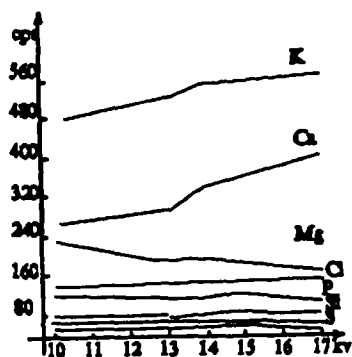


图 1 不同加速电压下 $K\alpha$ 峰强度的变化

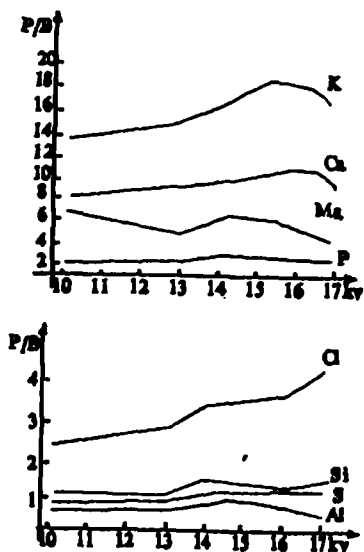


图 2 组织中部分元素 $K\alpha$ 峰峰背比随加速电压变化的情况