X 射线荧光分析在区域地球化学勘查样品分析中的应用

殷 勇
(甘肃地矿科技信息中心,甘肃 兰州 730000)

摘 要:详细论述了 X-射线荧光光谱分析化探样品中 24 个元素的测试条件、方法及其精密度和准确度。采用粉末压片法,选用国家一级标准物质 GBW 07401~GBW 07408、GBW 07423~GBW 07430 和 GBW 07301~GBW 07312 为基准物质,使用经验系数法和康普顿散射线作内标校正基体效应。实验数据说明分析结果可靠,完全满足区域化探要求。

关键词:X 射线荧光分析;化学样品;应用
中图分类号:TH744.15;P315.72+4 **文献标识码**:A **文章编号**:1672-4984(2008)06-0089-04

Application of X-ray fluorescence analysis for regional geochemistry prospecting samples

YIN Yong
(Gansu Geological and Mineral Resources Information Center, Lanzhou 730000, China)

万方数据

Abstract: The measurement condition, method, and the precision and accuracy of measurement results for testing 24 elements of geochemical samples with X-ray fluorescence were expounded in this article. The Chinese national reference materials of GBW 07401~GBW 07408, GBW 07423 ~GBW 07430 and GBW 07301~GBW 07312 were used as standard materials for standard curve preparations through making powder into sample test plates, the empirical coefficients and the internal standards, Compton scattering lines were employed to correct the matrix effects. The experimental results show that this method could meet the requirements of regional geochemistry prospecting and is reliable.

Key words: X-ray fluorescence spectrum analyse; Chemical sample; Application

1 引 言

20 世纪 80 年代,随着计算机的发展和应用,原始数据的快速处理成为可能,X 射线荧光 (XRF)分析逐渐成为一种比较成熟的、高精密度的快速成分分析手段,广泛应用在地质、冶金、环境、化工、材料等领域中,并在大规模地球化学勘探和国际地球化学填图的多元素分析中成为最快速、最经济的主导方法。直接使用粉末样品压片制样进行多元素测定,在区域地球化学勘查样品分析要求测定的 39 种元素中,XRF 分析法测定其中的 24 种,且结果稳定可靠。本文以日本理学 3080E XRF 分析仪为例探讨 XRF 分析技术在地球化学研究与化探领域的应用。

收稿日期:2008-05-07;收到修改稿日期:2008-07-21
作者简介:殷 勇(1970-),男,甘肃兰州市人,工程师,主要从事地质信息工作。

2 仪器与测量条件

日本理学 3080E 型 X 射线荧光光谱仪,X-射线管电压 50 kV,40 mA。由于温度对分光晶体,特别是对轻元素分光晶体影响极大,室温要稳定在 36.5 ℃,开机后恒温时间大于 4 h。各分析元素的测量条件在程序上的设定见表 1,通常样品中 Si 的含量较高,Si Kα 衰减 1/3。

3 样品制备

XRF 光谱分析样品的制备主要有两种方法:粉末压片法和熔融法。熔融法是应用较多的一种制样方法,它较好地消除了颗粒度效应和矿物效应的影响。但熔融法的缺点是:因样品被熔剂稀释和吸收,使轻元素的测量强度减小;制样复杂,要花费大量时间;成本也较高。从各类文献来看,在进行化探样品分析时采取粉末压片制样的文章占了很大的比例。在实际化探样品的分析中,化探样品数量大,

而且要求元素的检出限低，粉末压片法非常适合此类样品制样。

具体制样方法：粒径不大于 75 μm 的试样首先在 105℃烘 6h~8h，冷却后放入干燥器中备用。称取试样的样品 2.5g，放入模具内，拨平。用低压聚乙烯镶边垫底，在 35t 的压力下，压制成试样直径为 32mm、镶边外径为 40mm 的圆片，放入干燥器中待测。

表 1 分析元素测量条件

分析线	晶体	2θ角/(°)			I/s			探测器	PHA	干扰谱线
		峰值	背景 1	背景 2	峰值	背景 1	背景 2			
Na Kα	TAP	55.06	58.50		40	40		PC	7~35	Zn Lβ$_1$
Mg Kα	TAP	45.17	44.90		40	20		PC	7~35	Ca Kβ$_1$
Al Kα	PET	144.65	140.00		20	10		PC	7~35	
Si Kα	RX-4	144.52	140.00	148.00	20	4	4	PC	10~35	
P Kα	GE	141.00	144.00		20	10		PC	10~35	
Ca Kα	LiF200	113.11	115.50		20	10		PC	10~35	
Ti Kα	LiF200	86.19	88.50		20	20		PC	10~35	
V Kα	LiF200	76.95	74.50	78.00	100	20	20	PC	7~35	Ti Kβ$_1$
Cr Kα	LiF200	69.38	68.35	70.50	100	20	20	SC	7~35	V Kβ$_1$
Mn Kα	LiF200	63.01	51.60	65.00	40	20	20	SC	7~35	Cr Kβ$_1$
Fe Kα	LiF200	57.53	55.00		20	10		SC	7~35	
Ba Kα	LiF200	11.00	9.98	11.90	100	20	20	SC	7~35	
Nb Kα	LiF200	21.32	20.82		40	20		SC	7~35	
Zr Kα	LiF200	22.50	20.70	23.20	40	20	20	SC	7~35	Sr Kβ$_1$
Y Kα	LiF200	23.76	23.16	24.50	40	20	20	SC	7~35	Rb Kβ$_1$
Sr Kα	LiF200	25.14	24.50	25.70	40	10	10	SC	7~35	Ca Kβ$_1$
Rb Kα	LiF200	26.60	25.70	28.70	40	10	10	SC	7~35	
Pb Lβ$_1$	LiF200	28.25	28.70		40	20		SC	7~35	Sn Kα$_2$
Ga Kα	LiF200	38.93	39.40		100	40		SC	7~35	
Zn Kα	LiF200	41.76	41.20	42.30	40	20	20	SC	7~35	
Cu Kα	LiF200	45.03	44.50	45.50	100	20	20	SC	7~35	
Co Kα	LiF200	52.80	53.90		100	40		SC	7~35	Fe Kβ$_1$
Th Lα$_1$	LiF200	39.24	41.70		100	40		SC	7~35	Bi Lβ$_1$
La Lα$_1$	LiF200	138.90	137.00	142.00	100	20	20	PC	10~35	
Ce Lα$_1$	LiF200	111.75	110.00		100	40		PC	10~35	
Sc Kα	LiF200	97.75	97.00		100	40		PC	10~35	Ca Kβ$_1$
Sr Kα$_1$	LiF200	25.14	28.82		20	10		SC	7~35	
BG	LiF200	9.98			20			SC	7~35	
Rh Kα$_3$	LiF200	17.53			20			SC	7~35	
Rh Kα$_C$	LiF200	18.43			20			SC	7~35	

（叶家瑜，江宝林，区域地球化学勘查样品分析方法，地质出版社，2004.）

4 标准样品

X 射线荧光分析是一种相对分析，标准样品的制备直接影响分析的准确度。应选用组分与区域地球化学样品的组分大致相同的物质，粉末压片法的标样来源主要有 3 个：(1) 用其他方法分析试样；(2) 在成分已知的标样中加入某些成分；(3) 人工合成。经过多年研究，在实际工作中，选用国家一级标准物质 GBW 07401~GBW 07408 和 GBW 07423~GBW 07430（土壤）、GBW 07301~GBW 07312（水系沉积物）为校准样品，GBW 07103~GBW 07114（岩石）为标准样品。用于制作分析标准曲线的标准样品系列覆盖了化探样品要求的含量范围（见表 2），这套标准样品使得表 1 中所列 24 种元素形成既有一定含量范围又有适当梯度的标准系列（见表 2）。标准样品的制样方法和普通试样一样。按表 1 所列分析条件测量并绘制标准曲线。

表 2 校准曲线标准样品含量范围与测定范围

组分	含量范围	测定范围	组分	含量范围	测定范围
CaO	0.24~7.64	0.10~36	Sr	26.6~502.7	5~1 000
MgO	0.12~4.05	0.12~7.7	Ce	38.2~386	13~400
K_2O	0.12~5.20	0.1~5.20	Cr	7.6~175.6	10~400
Na_2O	0.30~3.53	0.10~5.30	Ga	12.4~37.8	7~400
Fe_2O_3	1.95~6.89	0.10~19	La	14.5~87.8	27~160
Al_2O_3	2.85~16.79	0.10~29	Mn	277~2397	40~2 500
SiO_2	55.42~90.04	0.10~90	Zr	79.2~478	4~600
Nb	6.58~92.3	3~95	Th	5.39~72.5	13~72
P	473.1~1 519	70~4 200	Ti	1 347~6 292	100~20 000
Pb	20.5~283.7	7~640	V	17.2~137.0	17~250
Rb	10.5~457.7	3~460	Y	13.9~66.6	4~70
Sc	10.7~30.2	8~30	Zn	43.8~487	4~680

注：其中氧化物的含量范围质量分数：%，其它元素的质量分数：10^{-6}。

5 标准工作曲线的绘制与基体校正

5.1 背景校正

采用一点法或两点法扣背景。

(1)一点法扣背景

$$I_N=I_P-I_B$$

式中：I_N——扣除背景后的分析线强度；I_P——分析线峰值强度；I_B——分析线背景强度。

(2)两点法扣背景

$$I_N=I_P-[I_{B1}+(P-B_1)\times(I_{B2}-I_{B1})/(B_2-B_1)]$$

式中：I_N——扣除背景后的分析线强度；I_P——分析线峰值强度；P——峰位的 2θ 角；I_{B1}——背景 1 分析线背景强度；B_1——背景 1 的 2θ 角；I_{B2}——背景 2 分析线的背景强度；B_2——背景 2 的 2θ 角。

5.2 标准工作曲线

理学公司的分析软件采用校准曲线和基体校正两位一体的回归方法。其数学模型为：

$$W_i=(AI_i^2+BI_i+CI_i+D)(1+K_i+\sum A_{ij}F_j)+\sum B_{ij}F_j+C_i$$

式中，W_i 为待测元素推荐值；I_i 为待测元素荧光净强度或内标比强度；A、B、C、D 为校准曲线系数；A_{ij} 为基体校正系数；B_{ij} 为谱线重叠校正系数；K_i、C_i 为常数。

在回归工作曲线时，可同时进行基体校正和谱线重叠校正。重元素采用靶线的相干散射线或非相

万方数据

干散射线作内标进行基体校正。Na_2O、MgO、Al_2O_3、SiO_2、CaO、Fe_2O_3、K_2O、V、Cr、Ti采用经验系数法校正元素间基体效应,Nb、Th、Ce、P、Pb、Ga、Rb、Y、La、Sc、Zn、Mn、Sr、Zr等采用铑靶Kα线的康普顿散射线内标法校正元素间基体效应,利用校准样品通过上述数学模型计算谱线重叠干扰系数B_{ij}进行校正。

利用回归分析软件,经对标准样品测量数据的回归计算,元素含量与射线强度在一定范围内有着很好的线性关系。XRF法测定各元素的范围见表2。

6　化探分析结果质量要求

根据化探分析样品的规范性文件,要求的质量参数主要有:方法检出限、精密度和准确度。

6.1　检出限

采用X射线理论检出限的计算公式:

$$L_D=\frac{3\sqrt{2}}{m}\sqrt{\frac{I_B}{T}}$$

式中:L_D——检出限;m——1 μg/g元素含量的计数率;I_B——背景的计数率;T——峰值和背景的总计数时间。

万方数据

本方法检出限见表4,完全符合化探样品的分析要求。

6.2　准确度

标准物质GBW 07401重复制备12个样片,计算样品12次测量平均值与标准值之间对数偏差($\Delta\lg C$):

$$\overline{\Delta\lg C}(\mathrm{GBW})=|\lg\overline{C_i}-\lg C_s|$$

其中C_i为个GBW标准物质单次实测值;C_s为GBW标准物质的标准值;n为每个GBW标准物质测量次数;标准物质平均对数偏差($\Delta\lg C$)及准确度的允许限见表3。标准物质的测量结果符合规范要求(见表4)。

6.3　精密度

标准物质GBW07401重复制备12个样片,将测量结果按照公式计算:

$$\mathrm{RSD\%(GBW)}=\frac{\sqrt{\dfrac{\sum_{i=1}^{i}(C_i-C_s)^2}{n-1}}}{C_s}\times 100$$

结果见表4,所有结果符合表3所列技术要求。

7　化探样品测量中质量控制应注意的问题

(1)准确度的控制

采用国家一级标准物质进行控制,每500件样品中均匀地插入12个GBW标准物质进行分析,每种元素的每次分析结果单独计算测定值(C_i)与标准值(C_s)的对数差($\Delta\lg C$)。日常分析要求见表5。

在实际生产中,准确度控制的目的以达到控制试样分析的准确度以及不同实验室、不同批次和不同分析方法的系统偏差。

表3　分析方法准确度、精密度要求

元素含量范围	$\Delta\lg C$	RSD(%)
检出限三倍以内	≤0.1	17
检出限三倍以上	≤0.05	10
>1%	≤0.04	8

表4　方法精密度与准确度分析结果与方法检出限

组分	标准值	平均值	$\Delta\lg C$	RSD(%)	XRF方法检出限(μg·g^{-1})
CaO	1.72±0.06	1.74	0.012	0.41	100
MgO	1.81±0.08	1.86	0.012	0.68	400
K_2O	2.59±0.04	2.63	0.007	0.36	100
Na_2O	1.66±0.04	1.72	0.016	0.46	400
Fe_2O_3	5.19±0.09	5.15	0.003	0.46	100
Al_2O_3	14.18±0.14	14.07	0.003	0.58	100
SiO_2	62.6±0.14	61.94	0.005	0.13	100
Ce	70±4	68	0.013	1.20	4
Cr	62±4	66	0.027	4.65	3
Ga	19.3±1.1	20	0.015	2.03	2
La	34±2	35	0.013	2.46	8
Mn	1760±63	1750	0.003	0.35	12
Nb	16.6±1.4	16	0.016	0.98	1
P	735±28	740	0.003	1.22	20
Pb	98±6	95	0.014	5.60	2
Rb	140±6	135	0.007	1.63	1
Sc	11.2±0.6	12.1	0.034	9.8	2.5
Sr	155±7	162	0.019	0.48	1.5
Th	11.6±7	11.5	0.004	4.70	4
Ti	4830±160	4780	0.005	0.25	30
V	86±4	90	0.020	3.52	5
Y	25±3	26	0.017	3.32	1
Zn	680±25	671	0.006	1.32	1
Zr	245±12	249	0.007	2.07	1

注:其中氧化物的含量范围质量分数:%,其它元素的质量分数:10^{-6}。

表5　日常分析准确度要求

含量范围	$\Delta\lg C$
检出限三倍以内	≤0.12
检出限三倍以上	≤0.10
1%~5%	≤0.07
>5%	≤0.05

(2)X 射线荧光光谱仪

PC 探测器所用 Ar/CH_4 气体,由于生产批次不同,其中 Ar/CH_4 气体比略有差异。因此,每次更换 Ar/CH_4 气体后,应对 PC 探测器作校正。

8 结束语

X 射线荧光(XRF)分析技术在 20 世纪 80 年代提供了岩矿分析中工作最大、最繁重、最耗时的主、次量组分的快速全分析,并在 20 世纪 80~90 年代大规模地球化学勘探和国际地球化学填图的多元素分析中成为最快速、最经济的主导方法。根据 1999 年的"新一轮国土资源大调查(1999~2010)"工作对地球化学勘查样品的分析要求,能够一次同时分析几十种元素的分析技术,主要有 XRF、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、等离子体质谱法(ICP-MS)3 种。目前 ICP-MS 技术处于逐步应用阶段,ICP-AES 尽管其在痕量元素和不同类型样品的适应性方面的优异表现,但在主元素测定精度方面还稍逊于 XRF。因此,在勘查地球样品分析中,XRF 分析技术由于其制样简单、环境友好、洁净、经济、快速等特点,仍然被各地质实验室所推崇。

万方数据

参考文献

[1] 马光祖,梁国立.地质样品的 X 射线荧光光谱法分析[J].岩矿测试,1996,11(1-2):37-43.

[2] 张 勤,樊守忠,潘宴山,等.X 射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J].岩矿测试,2004,23(1):19-24.

[3] 李国会,卜 维,樊守忠.X 射线荧光光谱法测定硅酸岩中硫等 20 个主次痕量元素 [J]. 光谱学与光谱分析,1994,14(1):105-110.

[4] 叶家瑜,姜宝林.区域地球化学勘查样品分析方法[M].北京:地质出版社,2004.

[5] DD2005-1,1:250 000 多目标区域地球化学调查规范[S].中国地质调查局,2005.

[6] 袁汉章,刘 洋.化探样品中二十八个主要、次要和微量元素的 X 射线荧光光谱测定[J].分析化学,1989,17(7):652-655.

[7] 孙焕振. 勘探地球物理勘探地球化学文集第 17 集[M].北京:地质出版社,1993:201-206.

[8] 陈国珍,等.荧光分析法[M].2 版.北京:科学出版社,1990.

[9] 陶光仪.X 射线荧光光谱分析[M].分析试验室,1997,16(3):94-100.

[10] 陈远盘.X 射线荧光光谱分析的现状与进展[J].光谱学与光谱分析,1995,15(2):103-112.

[11] R·特希昂,F·克莱特.X 射线荧光定量分析原理[M].高新华等译.北京:冶金部钢铁研究总院,1982:280-302.

[12] 王毅民.X 荧光分析地质样品时的制样方法[J].岩矿测试,1988,7(1):77.