

能量色散X射线荧光分析的应用——内标 法分析硅酸盐中Sr、Rb

山东省地质局实验室 孙显升 王志庶*

波长色散X射线荧光光谱分析在国内一些较大的无机分析研究所和实验室比较常见亦较为成熟。而能量色散X射线荧光光谱分析(以下简称X荧光能谱分析)的应用在国内还不多见。有几个单位开展了以放射源作激发源的X荧光能谱分析,由于受放射源强度的限制,所以分析灵敏度低。我们利用中子活化分析用的美国 SCORPIO—3000 系统程序控制多道能谱仪和 Si(Li) 探测器,以及一台苏制 YPC—50NM 型X光机并自制试样架,组成一台X荧光能谱仪(图1),开展X荧光能谱分析,实现了能谱仪多功能利用。

我们利用该仪器探讨X荧光能谱分析在岩矿测试方面的应用取得了初步成果。

由于我们工作仅是开始,对其它许多元素还缺乏分析数据,这里仅将内标法分析 Rb、Sr 的结果报告如下:

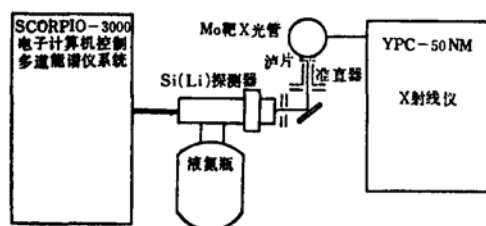


图1 X荧光能谱仪示意图

一、背景的扣除及基体效应的校正

1. 背景的扣除: 试样对原级X射线的散射(相干的和非相干的)以及仪器的噪声都构成谱线的背景。本仪器可以直接对所测谱线计算显示或打印总积分强度I和净面积A。我们采用净面积A进行计算,所以扣除了背景。

2. 基体效应的校正:

在许多情况下,试样的基体元素含量不明也不

便一一测定,故基本参数法及经验系数法不甚适宜。对于波长色散荧光分析通常采用的峰背比法,我们也进行了实验,由于Si(Li)探测器和多道能谱

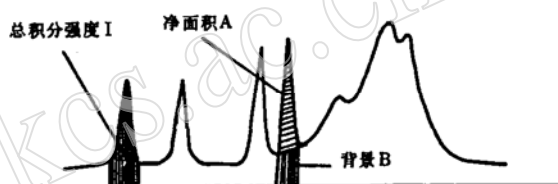


图2 I、A及背景B示意图

仪的特性及数据处理方法与波长色散谱仪是有差别的,我们还未取得满意的结果。为此,我们考虑在既有成分近似的外标的同时又采用内标,再加上适当的稀释,基体效应基本上是可以得到校正的。

我们制定方案时,考虑到同时可测定Fe、Cu、Zn等元素,所以选择了Ge为内标。从元素周期表上看,Ge与分析元素间的三个元素在一般硅酸盐中含量甚微,无显著的选择性吸收和二次激发效应。此外,GeO试剂的化学性质和物理性质较为稳定,亦是作内标的优点。我们选择KCl为稀释剂(亦起粘合剂作用)加入0.2%GeO为内稀释剂。

此外,内标对于仪器的激发条件的变化,试样量的变化(只要试样与内标稀释剂的比例保持一定,可得满意结果。即使这种比例有一些变化,也可乘以比例变化系数K,见表1)都可以起到稳定的作用。

为了检查本方法对克服基体效应的效果如何,我们将几个标准分别加入20%Fe₂O₃(原标准中含量5%)或5%Nb₂O₅,测出的Rb、Sr含量与实际含量

* 我室在盈利、长春地质学院实习学生邵恩克参加了本法的部分实验工作。

对比没有观察到系统误差,说明内标法克服了基本效应。

二、标准的配制与试样制备

1. 标准的配制: 采用人工合成硅酸盐基体, 其中 SiO_2 : 70%; Al_2O_3 : 15%; Fe_2O_3 : 5%; CaO : MgO : 3%; K_2SO_4 : Na_2CO_3 : 2%。加入同样量的 KCl (内含0.2% GeO 作内标)作粘合剂和稀释剂,再加入 Rb 、 Sr 的光谱纯试剂研磨均匀,称取0.4g压饼备用。

试样与内标的比例 表 1

序号	试样 (g)	加入 GeO (g)	Sr线强度 (A)	内标线强度 (A')	计算含量 %
1	0.2	0.2	21044	13467	0.0460
	0.5	0.5	25137	16954	0.0437
2	0.2	0.2	30165	14668	0.0604
	0.5	0.5	36084	15766	0.0672
	0.8	0.2	71116	7836	0.0663*
3	0.2	0.2	26072	14380	0.0530
	1.5	1.5	31796	17775	0.0523

* 测出的含量乘以 $K = \frac{\text{内标稀释剂量}}{\text{试样称量}} = \frac{0.2}{0.8} = \frac{1}{4}$

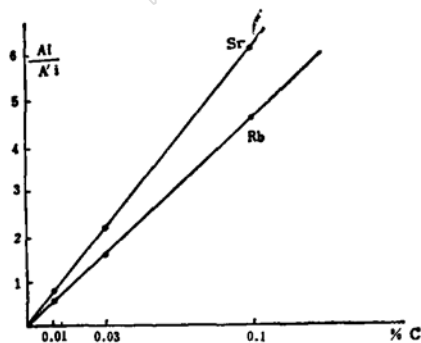


图 3 Rb、Sr工作曲线

标准系列: Rb 为: 0.1%、0.03%、0.01%、0.003%、0.001%; Sr 为1%、0.3%、..... 0.0003%。

标准曲线线性好,无本底时为过原点的直线(图4)。采用一元一次回归方法计算时回归系数经常为0.9995到0.9998。

2. 试样制备:

取同一试样,加入同样量的内标稀释剂研磨均匀,分别取0.2g到2g不等压饼,测量净面积强度 A 。实验表明取样量在这一范围内随着取样量增加,计数 A 亦缓慢增加,但到2g趋向饱和,故取样最好为2—3g,灵敏度稍有提高。虽然取样量影响测量强度,但由于有内标控制,取样的多少对分析结果却几乎无影响(见表1)。在灵敏度能满足需要的情况下,我们为节省试样而取0.2g样品加入0.2g内标稀释剂。

将内标稀释剂和试样混匀压饼,饼直径为21毫米,压强为400kg/cm²。

三、实验条件的选择

Mo靶X光管, $\text{Si}(\text{Li})$ 探测器,其面积为30mm²,分辨率为180ev (在能量为5.9Kev处)。

滤波片的选择: 为了减弱Mo散射峰的影响,在X光管窗口前加上纯钨金属片,随着钨片的加厚,Mo散射峰始向高能方向移动且变窄,影响减弱。但分析线计数率也随之降低,为了保证有足够大的计数率则需要提高X光管阳极电压。我们选择金属钨片厚度为0.2毫米。

X光管电流及阳极电压的选择: 分析线的计数率随着管电流增大而提高,但达到4.5毫安以后即平衡,故选用管电流为4.5毫安。阳极电压的选择与钨片厚度有关,在钨片厚度为0.2毫米时,随着阳极电压的提高计数率也提高,但当阳极电压为25KV时,计数系统死时间约占20%,超过了30KV时死时间占得更多,故阳极电压选为25KV较好,最大不超过30KV。

四、测量与数据处理

Rb 、 Sr 等分析线及内标 Ge 线均用 Kd 线。收集有效时间为100—300秒(按试样含量高低掌握)。测定谱线的净面积 A 。

数据处理: 按公式 $\frac{A_i}{A'_i} = B \cdot C_i + D$

将测得试样分析线净面积 A_i 和内标线净面积 A'_i 通过公式:

$$C_i = \frac{\frac{A_i}{A'_i} - D}{B} \times 2$$

即求出试样中分析元素 C_i 。为了了解标准曲线的线性可求出相关系数 R (公式从略) R 愈接近1则线性愈好。全部计算由电子计算机进行。

五、方法的精确度和准确度

结果对照

表2

含量% 项目(来源) 试样号	Rb (本法)	Rb (西德)	Rb *(临时推荐值)	Sr (本法)	Sr (西德)	Sr(临时推荐值)
GSD-2	0.0397	0.0429	0.0475	0.0033	0.0024	0.0031
GSD-3	0.0064	0.0067	0.0078	0.0118	0.0081	0.0090
GSD-4	0.0126	0.0113	0.0131	0.0140	0.0129	0.0140
GSD-5	0.0105	0.0106	0.0118	0.0184	0.0188	0.0203
GSD-6	0.0096	0.0093	0.0106	0.0283	0.0249	0.0265
GSD-7	0.0128	0.0131	0.0146	0.0228	0.0202	0.0220
Sr (室管理样)				4.356		4.059**

* 由各个实验室测试的可用值。

** 为我室原子吸收分析数据。

对同一试样进行17次单项测定,其变动系数相对均方偏差S为:当Rb含量为0.1%左右时, $S=4.6\%$;当Sr含量为0.2%时, $S=3.4\%$ 。

本方法分析Rb、Sr与其它分析方法结果对照见表2。

六、小结

1. 如果仅分析Rb、Sr,而不准备同时测定Cu、Zn、Fe等,则内标可选择Se更好。

2. 由于进入探测器的X射线光子在时间上是无序的、各自是独立的,而且存在统计起伏,积分计数误差主要由 $\frac{\sqrt{N}}{N} \times 1.65$ 决定^[3],计数愈小误差

愈大,而净面积计数误差亦包括上述误差,且计数愈小误差愈大,故X荧光能谱分析更适用于高、中含量的分析,由于缺少现成的高、中含量试样而只作了低含量的工作。为了降低低含量分析的误差,在目前条件下只好延长照射时间。

参考文献

- [1] 赵宗铃、刘珍荣等译,1981年,X射线荧光分析译文集——数学校正法及新技术的应用,第一版,37—43,地质出版社。
- [2] 1979第一次全国活化分析会议资料选编,第一版,p275—283,p284—287,原子能出版社。
- [3] 1979,CANBERRA SCORPIO/SPECTRAN USER'S MANUAL p4—9。

DETERMINATION OF RUBIDIUM, STRONTIUM IN SILICATE SAMPLES BY ENERGY-DISPERSIVE X-RAY FLUORESCENCE METHOD

Sun Xiansheng

This paper describes the determination of Rb and Sr in silicate samples by energy-dispersive X-Ray fluorescence method, in which the internal-standard method was used. The C.V. for 17 determinations were 4.6 and 3.4% for 0.1% Rb and Sr, respectively. The sensitivity of this method were 0.0003% for Sr and 0.001% for Rb.