

水系沉积物中25个主元素和微量元素的X射线 荧光光谱测定

李国会 许力 张运国 仲平

地矿部物探所中心实验室

本文适应1:20万区域化探样品的测试的需要。

采用低压聚乙烯镶边垫底的粉末压饼法制样,使用3080E2型X射线光谱仪对化探样品中的钠、镁、铝、硅、钾、钙、铁、磷、钛、锰、钡、钒、钴、铬、铜、铌、锆、钇、锶、铷、钍、钽、铅、锌、铜和镍25个元素进行直接测定。用铯靶的 $K\alpha$ 线的康普顿散射线作内标和经验系数法校正元素间的效应^[1,3]。方法的检出限、精密度和准确度均较好,满足了区域化探上的要求。方法简便、快速、成本低、效率高。

一、实验部分

1. 仪器和工作条件

日本理学全自动3080E2型X—射线光谱仪,铯靶端窗X—射线管。24个位置的自动样品交换器,日本SORD公司M243计算机,DF—151A软件,SLP160K打印机,五十吨油压机。

各元素的分析条件列于表1。表中F代表细狭缝,C代表粗狭缝。

除了铅用 $L_{\beta 1}$,钍、钽和镭用 $L_{\alpha 1}$ 线以外,其余元素均使用 K_{α} 线。激发电压和电流为50kV, 50mA。

2. 样品的制备

鉴于水系沉积物易于成型的特点,采用简便快速的粉末压饼法。用粗天平称取颗粒度小于200目在105℃烘过的样品4克,低压聚乙烯镶边垫底,在35吨压力下制成直径为32mm的园片,放于干燥器内待测。

低压聚乙烯稳定性好,不吸水,易于压制成型,且价格便宜,对仪器无污染,对土壤和岩石样品的制样成功率达到100%。

3. 标准化及标准化样品

标准化是为了校正谱仪的漂移,更新校正常数的处理过程,即为了更新用于强度校正的校正常数而做标准化,借助于标准化又得到新的校正常数,进行强度校正,从而消

表 1 各 元 素 分 析 条 件

光路—真空

条 件 分析线	吸收片	测量时间 (秒)		晶 体	分析线的 2 σ 角	背 景 2 σ 角	内标线 2 σ 角	狭缝	PHA	探测器
		峰 值	背 景							
Na K α	1	40	10	TAP	55.175	58.00		C	7—35	PC
Mg K α	1	20	10	TAP	45.25	48.00		C	7—35	PC
Al K α	1/3	10		PET	144.65			C	7—35	PC
Si K α	1/10	10		RX—4	144.65			C	7—35	PC
P K α	1	20		Ge	141.125	143.50		C	10—35	PC
K K α	1	10	4	PET	50.64	52.80		C	7—35	PC
Ca K α	1/3	10		LiF200	113.15			C	10—35	PC
Ti K α	1	20	10	LiF200	86.175	88.50		C	10—30	PC
V K α	1	40	20	LiF200	76.94	78.00		C	7—35	PC
Cr K α	1	40	20	LiF200	69.35	70.50		C	7—35	SC
Mn K α	1	20	10	LiF200	62.975	64.50		C	7—35	SC
Fe K α	1/3	10		LiF200	57.52			C	7—35	SC
Co K α	1	40	20	LiF200	52.81	55.50		C	7—35	SC
Ni K α	1	40	20	LiF200	48.67	49.70	18.43	F	7—35	PC
Cu K α	1	40	20	LiF200	45.025	45.50	18.43	F	7—35	SC
Zn K α	1	20	10	LiF200	41.795	46.00	18.43	C	7—35	SC
Rb K α	1	20	4	LiF220	37.965	34.80	26.20	C	7—35	SC
Sr K α	1	20	10	LiF220	35.83	34.80	26.20	C	7—35	SC
Y K α	1	40	20	LiF220	33.865	34.80	26.20	C	7—35	SC
Zr K α	1	20	10	LiF220	32.06	34.80	26.20	C	7—35	SC
Nb K α	1	40	20	LiF220	30.40	34.80	26.20	C	7—35	SC
Rh K α c	1	20		LiF220	26.20			F	7—35	SC
Rh K α c	1	20		LiF200	18.43			F	7—35	SC
Ba L α ₁	1	40	20	LiF200	87.22	88.00		C	7—35	PC
La L α ₁	1	40	20	LiF200	138.88	136.00	113.80	C	5—35	PC
Pb L β ₁	1	40	20	LiF220	40.40	41.30		F	7—30	SC
Th L α ₁	1	40	20	LiF220	39.23	41.30		F	7—30	SC
Cm	1	40		LiF220	113.80			C	5—35	PC
Bi L α ₁	1	20	10	LiF220	47.37	49.79	26.20	F	7—35	SC

除仪器的漂移对分析数据的影响。其做法为在第一次测量标准化样品时相应元素的强度（叫参考强度以 I_s 表示）存入磁盘，根据公式（1）

$$\alpha = I_s / I_M \quad (1)$$

I_s 是参考强度

I_M 是测量强度

$$I_c = \alpha I_M \quad (2)$$

I_c 是被校正强度

对被分析样品进行强度校正。

标准化样品中应包括各个被分析元素和

干扰元素。元素的含量要适当以减小计数的统计误差。标准化样品的物理及化学性质要稳定。我们用化学试剂配制了2个标准化标准样品，其各元素的含量见表2。

二、基体效应校正

1. 标准样品

本文用标准样品进行回归求取各元素的工作曲线常数，元素间效应的影响系数和谱线重叠校正系数。所以使用的标准样品要有准确的化学分析值，标准中各元素的含量范围要与待测元素相适应。表3列出了50个标

表2 标准化样品M₁M₂中各元素含量

成分		Na ₂ O	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	P ₂ O ₅	SO ₃	K ₂ O	CaO	TiO ₂	MnO
含量 %	M ₁	5.7	5	15	50	0.05	0.1	2.7	5.0	0.05	0.05
	M ₂	15	10	8	20	3	3	5.5	4.0	2	2
成分		Fe ₂ O ₃	Ba	Sn	Nb	Zr	Y	Sr	Rb	Zn	Cu
含量 %	M ₁	5	0.05	0.05	0.03	0.05	0.02	0.05	0.05	0.05	0.03
	M ₂	5	0.5	0.5	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3
成分		Ni	Co	Cr	V	La	Ca	Pb	Ga	Mo	Bi
含量 %	M ₁	0.03	0.02	0.02	0.02	0.05	0.05	0.03	0.02	0.02	0.02
	M ₂	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.2	0.2	0.2

M₁用于标准化Si, Al, Ca, Fe元素。

M₂用于标准化Na, Mg, K, Ba, Co, La, Mn, P, Ti, Ni, Nb, Pb, Sr, Rb, Zn, Zr, Cu, Bi, Y和Cr元素。

表3 标样中各元素的含量范围

成分	含量范围	成分	含量范围(ppm)
Na ₂ O	0.043~4.49 (%)	Rb	2~490
MgO	0.11~33.61 (%)	Sr	25.4~1090
Al ₂ O ₃	1.73~29.22 (%)	Y	4.6~67
SiO ₂	15.56~90.34 (%)	Zr	64~490
K ₂ O	0.12~5.19 (%)	Nb	3.1~95
CaO	0.089~35.69 (%)	Ba	120~3340
Fe ₂ O ₃	0.96~18.84 (%)	La	13.4~606
P	67~4140 (ppm)	Pb	5.8~640
Ti	420~20100 (ppm)	Th	2.7~70
Mn	175~2500 (ppm)	Zn	20.72~745
Co	2.6~99 (ppm)	Cr	7.6~3243
Ni	2.7~2138 (ppm)	V	16.5~574
Cu	3.1~1230 (ppm)		

样中各元素的含量变化范围,这套标样对于测定水系沉积物和岩石样品中上述各元素的含量基本上能适应。

2. 主元素及次要元素分析

主元素的钠、镁、铝、硅、钾、钙、铁及次要元素磷、钛、锰、钡、钒、钴、铬和铜用影响系数法校正元素间的效应*。

(1) 影响元素的选择

用经验系数法校正元素间效应时,存在着如何选择参加基体校正的影响元素问题,

经验证明不能仅从纯数学的观点出发选用很多的校正项,这样不但计算复杂,而且又得不到好的结果。使用Plesch选择判据确定参加基体校正的元素顺序^[2],则可避免选择校正项的盲目性。其计算公式如下:

$$P_u = \delta_{ij} \cdot D_{jm} \quad (3)$$

$$P_r = \mu_{ji} \cdot D_{jm} \quad (4)$$

$$P_a = \mu_{ij} \cdot D_{jm} \quad (5)$$

* 才书林等,水系沉积物中主元素和微量元素的X射线荧光光谱测定法。

$$D_{im} = \frac{1}{n} \sum |C_{im} - C_j| \quad (6)$$

式中 P_u 、 P_r 和 P_a 分别表示用于校正背景, 二次荧光和吸收效应的选择判据。 μ_{ij} 和 δ_{ij} 为基体元素于分析元素 i 的荧光辐射的质量吸收系数和质量散射系数, D_{im} 是每个标准样品的含量 C_j 与全部标准样品 C_j 值的平均值之间的绝对偏差的平均值。

质量散射系数 δ_{ij} 有近似公式 $\delta = 0.4 \cdot Z/A$, Z 和 A 分别为基体元素的原子序数和原子量。在周期表中较大的范围内, Z/A 近似等于 0.5, 所以在一级近似的情况下, 质量散

射系数可认为是常数, 这表明仅仅由基体元素含量 C_j 的平均离差 D_{im} 就能决定背景。那个元素的 D_{im} 越大, 它对背景的校正就越重要。

根据公式 (4)、(5) 和 (6), 在 M243 计算机上用 BASIC 语言编写了计算 D_{im} 、 P_r 和 P_a 的程序。使用 GSD1—8, GSR1—6, GSS1—8 等 60 个标样中 27 个元素的含量和其它参数, 分别计算出基体元素对各分析元素的 D_{im} 、 P_r 和 P_a 值, 并按着其值的大小由打印机打出。首先选用判据值大的基体元素参加校正。其典型数据见表 4。

表 4 对分析元素铝的选择判据

基体元素	μ_{ij}	μ_{ij}	D_{im}	P_r	P_a
Fe	3426	99.4	2.529	8865	257
Si	552	3440	9.295	5081	31655
Mg	4390		1.122	4296	
Na	3539		1.170	4130	
Ca	1742	467	2.965	3593	964
Al	457		4.02	1636	
K	1470	633	1.076	1582	681
Ti	2130	279	0.269	573	75
Li	5210	286	0.0214	179	10
Mn	3000	124	0.0464	139	6
Cu	4520	50	0.0124	56	1
Zn	4960	41	0.0103	51	0
As	5320	17	0.0076	40	0
P	676	2430	0.051	35	0
Pb	2610	14	0.0122	32	0
Ga	5230	33	0.0059	31	0
Rb	1250	12	0.0182	23	0
Sr	1380	10	0.0155	21	0
Zr	1660	7	0.0107	18	0
Cr	2740	163	0.0063	17	1
Ni	4260	63	0.0029	12	0
La	5220	255	0.0022	11	1
V	2360	204	0.0047	11	1
Th	3480	13	0.0011	4	0
Co	3710	73	0.0009	3	0
Nb	1840	6	0.0015	3	0
Y	1520	8	0.0009	1	0

(2) 数学模型

使用下面两个数学模型

$$x_k = a_k I^2 + b_k I + c_k \quad (7)$$

x_k 是标准曲线定量分析值 (没进行基体校正的定量分析值)

I 是X射线强度 (或内标比值)

a_k, b_k, c_k 是标准曲线常数

(角标“ k ”相应于作校正曲线选择的校正曲线号 L, M, H)。

$$W_i = x_i (1 + k_i + \sum_j A_{ij} \cdot F_j) +$$

$$\sum_j B_{ij} \cdot F_j + \sum_{jk} D_{ijk} \cdot F_j \cdot F_k + C_i \quad (8)$$

W_i 是分析元素 i 被校正的定量分析值
 F_j, F_k 是共存元素 j, k 的含量或X射线强度。

k, A, B, C, D 是校正系数

i 代表分析元素, j, k 代表共存元素。

按着上面计算出来的基体元素对分析元素吸收增强项的校正顺序, 根据公式 (8), 依次引入基体元素回归法计算 A_{ij} , 用每套的 A_{ij} 计算 W_i 值, 用标准偏差

$$\sigma_d = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{cal} - C_{chem})^2}{n-m}} \quad (9)$$

来衡量每套系数校正元素间效应的效果。式中 C_{cal} 和 C_{chem} 分别是标准样品中元素 i 的计算含量和推荐值, n 是标样数, m 是计算的系数的数目。其典型测据见表5。

由表5可知, 在所用的这组标样范围

表5 影响元素的选择

分析元素	编号	影响元素	σ_d
Al	0		1.0558
	1	Fe	1.0224
	2	Fe, Si	0.9892
	3	Fe, Si, Mg	0.9146
	4	Fe, Si, Mg, Na	0.5977
	5	Fe, Si, Mg, Na, Ca	0.5967
	6	Fe, Si, Mg, Na, Ca, Al	0.6023
	7	Fe, Si, Mg, Na, Ca, Al, K	0.6026

内, 随着按计算出来的基体元素对分析元素的吸收增强校正顺序引入的校正项的增加, σ_d 变小, 但增加到一定的项数后, σ_d 反而会增加, 这说明不能任意增加基体校正项, 否则将会造成校正过度。通常选用那些既符合按Plesch选择判据所确定的校正元素顺序, 又能得到最小的 σ_d 值, 同时标样验算误差也小的为最佳校正方案 (表5中的编号5)。

3. 微量元素分析

微量元素分析的元素间效应的校正, 采用散射线内标法。对于分析线波长小于铁的 k 系吸收边波长的铈、镧、钇、锶、铷、钍、铅、锌、铜和镍元素, 用铈靶 k_{α} 线的康普顿

散射线作内标。如果铁和钙的含量变化较大, 还要对铁和钙用影响系数法加以校正。

表6列出了各分析元素, 需要校正的重叠谱线和影响元素。

三、样品测量

1. 把制备好的样片放入自动样品交换器上。

2. 调用存入软盘的各元素的分析条件和相应的系数, 采用T作业连机进行未知样品的测定。计算机根据存入的被分析元素的各种系数和相应的数学公式, 自动进行计算 (扣除背景, 扣谱线干扰, 做漂移校正, 计算未校正含量并校正基体效应), 打印机一

表 6 分析元素、重叠谱线和影响元素

分析元素	分析线	重叠谱线	影响元素
Na	K α		Mg, Al, Si, K, Ca, Ti, Fe
Mg	K α		Na, Al, Si, K, Ti, Fe, Ca
Al	K α		Na, Mg, Si, Ca, Fe
Si	K α		Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe
P	K α		Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe
K	K α		Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe
Ca	K α		Na, Mg, Al, Si, K, Ca, Fe
Mn	K α	Cr K β_1	Ti, Fe, Ca
Ti	K α	Ba L α_1	Al, Si, K, Ca, Fe
Fe	K α		Mg, Al, K, Ca, Fe
Ba	L α_1		Na, Al, Si, Ca, Fe
Cr	K α	V K β_1	Ca, Fe
V	K α	Ti K β_1	Fe, Ca
Ce	K α	Fe K β_1	Si, Al, Mg, Ca
La	L α_1		Mg, Al, Si, Ca, Fe
Cu	K α		Fe, Ca
Ni	K α	Y K α Rb K β_1	Fe, Ca
Zn	K α		
Y	K α	Rb K β_1	Fe, Ca
Th	L α_1	Ei L β_1	Fe, Ca
Ei	L α_1		
Zr	K α	Sr K β_1	Fe, Ca
Sr	K α		
Nb	K α	Y K β_1	
Pb	L β_1		
Rb	K α		

次打出25个元素的分析结果。

一批样品测量完后,调用列表程序,则该校批样品中25个元素的含量,按着预先编排好的格式,打印机直接打出分析报告。

四、分析条件的维护

在化探样品分析中,主要靠用一级标样和二级标样进行质量监控。在每个分析批次(约50~60个样品)中都插入4个二级标样,每隔4~5批测定一次一级标样,计算测定值与推荐值的对数偏差,按表7地矿部颁发的优秀质量标准控制分析质量。在正常工作的条件下,如发现有系统偏差,可通过修改校准曲线系数来纠正。这种系统偏差的出现,一般是由于晶体的老化,潮解(TAP晶体),标准化样品表面的污染,仪器的漂移,

室温的变化,元件的更换等因素造成。校正这种系统误差的方法之一,就是修改校准曲线系数,最好的办法是重测标样,重新回归计算校准曲线系数,谱线重叠校正系数,元素间效应的校正系数。

C_i 是4个GRD标样中第*i*个标样的实测值。

C_{Ri} 为该标样定值。

$\Delta \log C_i$ 为4个GRD标样中第*i*个标样的实测值和这个二级标样定值之间的对数差值。

C 为GSD标样的实测值

C_r 为GSD标样的推荐值。

五、检出限、准确度和精密度

1. 检出限(按3 σ 计算)

表 7 质 量 监 控 标 准

监 控 限 表 示 方 法 含 量 范 围	二 级 标 样		一 级 标 样
	$\Delta \log C \text{ (GRD)} =$ $\frac{\sum_{i=1}^4 (\log C_i - \log C_R)}{4}$	$\delta \text{ (GRD)} =$ $\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^4 (\Delta \log C_i - \Delta \log C)^2}{4-1}}$	$\Delta \log C \text{ (GSD)}$ $= \log C - \log C_s$
检出限三倍以内	$\leq \pm 0.2$	$\leq \pm 0.34$	$\leq \pm 0.40$
检出限三倍以上	$\leq \pm 0.1$	$\leq \pm 0.17$	$\leq \pm 0.20$
1~5%	$\leq \pm 0.1$	$\leq \pm 0.17$	$\leq \pm 0.20$
>5%	$\leq \pm 0.05$	$\leq \pm 0.085$	$\leq \pm 0.10$

表 8 检 出 限

成 分	检出限 (ppm)	化探扫描面对元素检出限要求 (ppm)
Na ₂ O	170	
MgO	80	
Al ₂ O ₃	30	
SiO ₂	150	
K ₂ O	30	
CaO	30	
Fe ₂ O ₃	50	
P	5.7	100
Ti	20	100
V	5.0	20
Cr	3.0	15
Mn	7.0	30
Co	2.5	1
Ni	2.5	1~10
Cu	2.5	1
Zn	2.1	10
Rb	1.8	
Sr	1.8	5~50
Y	1.5	5~50
Nb	1.3	5
Ba	20	50
Pb	4.5	1~10
Th	2.8	4
La	16	30
Zr	1.8	10

根据公式 (10) 和表 1 中各元素的测量时间, 表 8 列出了各元素的检出限和区域化探扫面样品中对各元素检出限的要求。

$$L \cdot L \cdot D = \frac{3 \sqrt{2}}{m} \cdot \sqrt{\frac{R_b}{T}} \quad (10)$$

m 是单位含量的计数率

R_b 是背景计数率。

T 是峰值和背景的总计数时间。

由表 8 可见除 Cu、Co 2 个元素的检出限高于化探扫面要求以外, 其余各元素均达到或低于化探扫面对元素检出限的要求。通常

样品中 Cu、Co 元素的含量大都在 5ppm 以上, 所以 Cu、Co 2 个元素仍可用该法进行测定。

2. 精密度

取 GSD9 标准, 重复制备 23 个样品, 按着表 1 的条件进行测量, 将所得的结果进行统计, 求出各元素的标准偏差和变差系数, 结果表明制样和测量的重现性是相当好的。

3. 准确度

采用本法对 8 个 GSD 一级标样和陕西 4 个二级标样, 进行单次测量, 其部分样品分析结果对照见表 9。

表 9 分 析 结 果

成 分	标准样品号	GSD—1			GSD—2		
		本 法	推荐法	$\Delta \log C$	本 法	推荐法	$\Delta \log C$
Al ₂ O ₃ (%)		14.49	14.83	-0.0101	16.61	15.72	0.0239
SiO ₂ (%)		58.66	58.43	0.0017	70.43	69.90	0.0033
MgO (%)		4.17	4.14	0.0031	0.20	0.21	-0.0212
Na ₂ O (%)		3.38	3.59	-0.0152	3.12	3.04	0.0113
K ₂ O (%)		2.69	2.77	-0.0127	5.29	5.19	0.0083
CaO (%)		4.43	4.60	-0.0164	0.25	0.25	0.000
Fe ₂ O ₃ (%)		6.87	7.35	-0.0338	1.23	1.29	-0.0140
Ba (ppm)		677	950	-0.0357	159	185	-0.1242
Co (ppm)		20	20.4	-0.0086	3	2.6	0.0621
Cr (ppm)		139	194	-0.0113	11	12.2	-0.0450
La (ppm)		36	43	-0.0072	72.4	90	-0.0945
Mn (ppm)		837	920	-0.0411	288	240	0.0792
P (ppm)		1532	1490	0.0121	198	230	-0.0344
V (ppm)		121	121	0.000	8	16.5	-0.3144
Ti (ppm)		5597	5870	-0.0207	1391	1380	0.0034
Cu (ppm)		28	21.8	0.1087	4	4.9	-0.0881
Nb (ppm)		35	35	0.000	86	95	-0.0432
Pb (ppm)		28	24.4	0.0558	42	32	0.1181
Rb (ppm)		123	116	0.0254	45	470	-0.0112
Si (ppm)		515	525	-0.0084	27	28	-0.0158
Th (ppm)		39	28	0.0300	63	70	-0.0458
Y (ppm)		24	22.5	0.0280	55	67	-0.0857
Zn (ppm)		87	79	0.0419	35	44	-0.0994
Zr (ppm)		313	310	0.0042	410	460	-0.0500
Ni (ppm)		91	76	0.0782	8	5.5	0.1627

参 考 文 献

〔1〕 李国会等, 经验系数法 X 射线荧光光谱测定硅酸盐中微量元素,《分析实验室》,3,36,1983。

〔2〕 PLESCH, R. X-Ray spectrometry, 5, 142, 1976.

〔3〕 Lee, R. F. et al., X-Ray spectrometry, Vol. II, No. 2, P55—62, 1982.

X-Ray Fluorescence Spectrometric Determination of Twenty Five Major and Trace Elements in Stream Sediments

Li Guohui, Xu Li, Zhang Yunguo, Zhong Ping

A rapid method using simple pressed powder pellets (sample mounted in low pressure polyethylene) has been developed to meet the requirements of 1:200000 regional geochemical survey. The interelement effect was corrected by using the Compton Scatter line as internal standard and using empirical coefficient methods. The method gives low detection limit, better accuracy and good precision.