

文章编号: 0254 - 5357(2009)02 - 0169 - 05

GGB - 1 型 X 射线荧光光谱分析高频感应熔样机的性能与应用

邓赛文, 梁国立, 刘以建, 马天芳
(国家地质实验测试中心, 北京 100037)

摘要: 介绍自行研制的 GGB-1 型 X 射线荧光光谱分析高频感应熔样机的特点及性能。采用高频感应加热技术和全自动微机控制技术, 设计了温度锁相环控制系统, 通过控制高频功率发生器输出振荡电流的大小来控制加热速度和温度, 使熔样过程智能化、自动化。研究设计的混匀装置, 可同时摇摆与自旋, 熔融体形成涡流, 使熔融体更均匀。根据 X 射线荧光光谱分析制样的特点, 设计了预氧化过程, 更适合于矿石类样品的熔融制样。产品的性能测试结果表明, 该熔样机的最高温度为 1300℃, 温控精度为 $\pm 2^\circ\text{C}$, 各元素制样精密度优于 0.3% (RSD, $n = 11$)。

关键词: 熔样机; X 射线荧光光谱分析; 高频感应; 性能

中图分类号: TH744.15; O6 - 339 **文献标识码:** B

The Performance and Application of GGB-1 Bead Maker with High Frequency Induction Heating in X-ray Fluorescence Analysis

DENG Sai-wen, LIANG Guo-li, LIU Yi-jian, MA Tian-fang
(National Research Center for Geoanalysis, Beijing 100037, China)

Abstract: GGB-1 bead maker with high frequency induction heating for sample preparation in X-ray fluorescence analysis has been developed. High frequency induction heating and automatic micro-computer control technology were used and the temperature phase-locked loop system was devised. The heating speed and temperature could be controlled by the oscillation current output from high frequency generator, which provided the intelligent and automatic fusing procedure. The molten sample homogenizer was devised, which could swing and spin synchronously and form electric eddy in flux to attain homogenous bead. Based on sample preparation characteristic of XRF analysis, pre-oxidation process was designed for ore sample analysis. The results from equipment performance testing showed that the highest fusion temperature of bead maker was 1300℃ with temperature fluctuation of $\pm 2^\circ\text{C}$ and the precision of sample preparation was better than 0.3% RSD ($n = 11$).

Key words: bead maker; X-ray fluorescence spectrometry; high frequency induction; performance

X 射线荧光光谱 (XRF) 分析具有自动化程度高、分析精度好、成本低、制样简单、速度快等优点, 已广泛应用于地质、冶金、有色金属、化工、矿山、环保、煤炭、石油、新材料、商检、考古、公安刑侦、建

收稿日期: 2008-07-31; 修订日期: 2008-10-27

基金项目: 国家“十五”科技攻关重大项目子课题项目资助(2001BA210A06)

作者简介: 邓赛文(1964 -), 男, 湖南冷水江市人, 研究员, 从事 X 射线荧光光谱分析、科学分析仪器的研制与应用等工作。E-mail: dengsaiwen@cags.net.cn.

材、海洋等领域。自20世纪80年代中期开始,波长色散X射线荧光光谱分析技术已相当成熟;20世纪90年代,理论 α 系数、基本参数法已广泛应用于在线分析和产品质量控制中;近年来开发的4 kW高功率、超薄窗(30 μm)的X光管,管电流可高达125~150 mA,元素分析的灵敏度大幅度提高^[1-5],因此对许多常量元素而言,测试时间可大大缩短,轻元素测定可扩展到铍。然而样品的矿物效应、颗粒度及化学态等对分析结果的影响,仍需通过制样予以解决。从某种意义上说,样品制备依然是约束X射线荧光光谱分析技术进一步发展的主要难题之一。玻璃熔融法制成的试样能消除试样的粒度、矿物、偏析等不均匀效应,同时也可降低试样元素间的吸收和增强效应^[6],明显提高分析的精密度和准确度,是粉末压片等传统制样方法无法实现的。

目前高精度X射线荧光光谱分析普遍采用熔融制样技术,即将样品与一定量的熔剂在高温(1000~1300 $^{\circ}\text{C}$)下熔融,制备成均匀的玻璃体,此过程需使用专门的熔样设备。文献[7]介绍了电热型熔样机的研制与性能。本文主要介绍高频感应加热技术的基本原理,同时对自行研制的GGB-1型X射线荧光光谱分析高频感应熔样机的研制、技术特点、性能指标进行简述。

1 X射线荧光光谱分析制样技术

在目前分析仪器性能稳定、并采用了高性能数据处理系统的情况下,分析误差多数是由于样品本身的物理特性及样品处理方法和过程所造成的^[8-9],X射线荧光光谱分析也不例外。随着样品的组成、存在状态和制备方法不同,X射线荧光光谱分析所带来的误差一般可分为3类:①由于样品组成的不一致,吸收-增强效应的差异带来的误差;②由于样品的物理状态(如粒度、密度和表面光洁度等)不一致以及样品的组分分布不均匀所造成的误差;③待测元素的化学结合状态不同的矿物效应所造成的误差。

X射线荧光光谱分析的常用制样方法可分为直接样品分析法、粉末压片法、熔融法等。熔融法是将氧化物粉末样品与熔剂以一定比例混合放入坩埚内(一般要用铂-金合金坩埚),于1000~1300 $^{\circ}\text{C}$ 的某一固定温度下熔融,冷却熔融体即制得玻璃状试样的方法。若试样混有金属粉末和重金

属、硫化物等物料,应预先进行高温灼烧使其氧化,或熔融时充氧气,转化成氧化物;否则会与铂-金合金坩埚形成合金,不仅不能制成玻璃样片,还会损坏铂-金合金坩埚。熔融法制样的适用范围为:铁合金、铁矿石、炉渣、水泥、熟料、陶瓷、各种岩石与矿物、土壤、水系沉积物等各种分析物料。

粉末样品不同制样方法的优缺点见表1。

表1 粉末样品不同制样方法的比较

Table 1 Comparison of different sample preparation methods

制样方法	优点	缺点
粉末压片法	方法简单,制样容易	存在样品的不均匀效应、粒度效应和矿物效应以及化学态效应等
熔融法	①降低样品的吸收-增强效应; ②有效地消除了样品的不均匀效应、粒度效应和矿物效应,以及待测元素的化学态效应; ③熔融物便于长期保存	由于样品的高稀释和散射本底的增加,使痕量元素分析线强度和灵敏度有所降低

2 高频感应熔样机的研制

高频感应加热法是利用铂-金合金坩埚的高频涡流产生热量进行加热的一种热效率高的加热方法(见图1)。

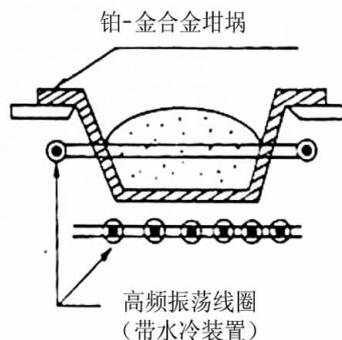


图1 高频加热示意图

Fig. 1 Diagram of high frequency induction heating

铂-金合金坩埚的发热量(Q)和高频振荡线圈电流(I)之间存在下列关系^[10]:

$$Q \propto H_m^2 \cdot \sqrt{\rho \mu f} \propto H_m^2 \propto (KI)^2 \propto I^2 \quad (1)$$

式(1)中, H_m 为最大磁化强度; ρ 为坩埚的比电阻; μ 为坩埚的导磁率; f 为振荡线圈频率; K 为由振荡线圈匝数、形状决定的常数。这里 ρ 、 μ 由坩埚决

定,如果坩埚尺寸和材料确定便是固定的常数,且 f 、 K 也是常数。由此可见,坩埚的温度可由振荡电流来控制,如能自动控制振荡电流便能实现对熔融温度的控制。这是高频感应温度控制技术的基本原理。

2002年由科技部立项,国家地质实验测试中心组织进行科技攻关,对高频感应熔样机的测温、控温技术、国内高频感应加热技术、熔融样品的预氧化技术、混匀和摇摆技术进行了研究和探讨。采用国际流行的MOSFET大功率晶体管高频感应加热技术和全自动微机控制技术,结合高频加热装置的特点设计了温度锁相环控制系统(见图2)。

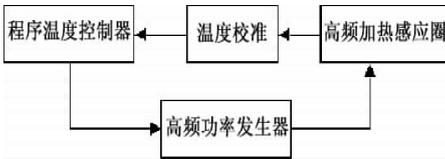


图2 温度锁相环控制系统

Fig. 2 Temperature control system

通过控制高频功率发生器输出振荡电流的大小来控制加热速度和温度,成功研制了GGB-1型X射线荧光光谱分析用高频感应熔样机^[11],该熔样机可对升温速度、样品预氧化温度和时间、熔融温度和时间等参数进行设置,针对不同的样品可预设多达12种类型的熔融制样参数。图3是GGB-1型高频感应熔样机外形图,图4是高频感应工作头。



图3 GGB-1高频感应熔样机外形

Fig. 3 A photo of GGB-1 XRF bead maker

3 熔样机的主要技术性能与特点

研制的GGB-1高频感应熔样机具有如下技术



图4 高频感应工作头

Fig. 4 High frequency induced working head

特点:①采用高频感应加热技术,升温快、效率高;②最高温度可达1300℃,控温精度 $\leq \pm 2^\circ\text{C}$;③可分别设定预氧化温度和时间、熔融温度和时间以及升温 and 降温速度,可适应不同类型样品熔融制样的需求;④采用低电压加热,实时控温,更加安全可靠;⑤全自动微机控制,自动成形,自动剥离,操作简便;⑥可同时摇动与自旋,熔融体形成涡流,制样更均匀;⑦可设定、存储多种不同类型样品的熔融制样方式(最多可达12种);⑧高效节能,比电子管高频省电2/3;⑨具有水流、水压、过电流保护功能,操作安全可靠;⑩具有排烟功能,保护工作环境。

4 设备性能测试和制样精密度试验

对GGB-1型X射线荧光光谱分析高频感应熔样机的摇摆自旋混匀机构、温度控制技术、熔融参数设置和自动控制技术、熔样温度等指标进行了测试,最高温度可达1300℃,控温精度 $\leq \pm 2^\circ\text{C}$;采用700℃预氧化,1150℃下重复熔融制备11份试样(GBW 07105,稀释比1:8),样片均匀清透,用X射线荧光光谱仪(日本理学3080E X射线荧光光谱仪)进行测量,首先取其中一个样片测定11次,统计计算各元素的仪器计数标准偏差($\sigma_{\text{仪计}}$),然后对11份试样分别测定,统计计算各元素总的标准偏差($\sigma_{\text{总}}$),根据各元素制样的标准偏差($\sigma_{\text{制}}$)分别计算各元素的制样精密度($RSD_{\text{制}}$),结果见表2。

$RSD_{\text{制}}$ 的计算公式为:

$$\sigma_{\text{制}} = \sqrt{\sigma_{\text{总}}^2 - \sigma_{\text{仪计}}^2}$$

$$RSD_{\text{制}} = \frac{\sigma_{\text{制}}}{\bar{w}} \times 100\%$$

式中, \bar{w} 为各元素测定结果的平均值。

表2 GGB-1 高频感应熔样机熔融制样精密度

Table 2 Precision of sample preparation of GGB-1 high frequency bead maker

组分	$\bar{w}_B/\%$	RSD _制 /%	组分	$\bar{w}_B/\%$	RSD _制 /%
Na ₂ O	3.35	0.20	K ₂ O	2.30	0.26
MgO	7.78	0.20	CaO	8.80	0.10
Al ₂ O ₃	13.80	0.25	TiO ₂	2.37	0.10
SiO ₂	44.62	0.08	MnO	0.17	0.10
P ₂ O ₅	0.945	0.24	Fe ₂ O ₃	13.38	0.12

5 结语

研制的 GGB-1 高频感应熔样机制备的样品平整、均匀、透明、无气泡,达到了 X 射线荧光光谱分析制样的要求。整机性能指标达到或超过国外同类产品水平,性能价格比具有明显优势。本工作是“十五”国家科技攻关重大项目《科学仪器研制与开发》的内容之一,2003 年 12 月通过国土资源部组织的技术鉴定,2004 年 2 月通过科技部专家验收。GGB-1 高频感应熔样机现已推广应用于地质、钢铁、商检、玻璃、石化、考古等行业的近 30 个分析实验室中,得到用户好评。

6 参考文献

[1] 欧阳伦熬. X 射线荧光光谱法测定多种铁矿和硅酸盐中主次量组分[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 303 - 306.

- [2] 于波, 严志远, 杨乐山, 王瑞敏, 李小莉. X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中碳和氮等 36 个主次痕量元素[J]. 岩矿测试, 2006, 25(1): 74 - 78.
- [3] 卓尚军, 吉昂. X 射线荧光光谱分析[J]. 分析试验室, 2003, 22(3): 102 - 108.
- [4] 罗立强, 马光祖. X 射线荧光与粒子激发 X 射线光谱分析[J]. 分析试验室, 1999, 18(4): 100 - 107.
- [5] 邓赛文, 吴晓军, 甘露, 应志春, 梁国立, 崔长安, 朱纪夏. 多通道波长色散 X 射线荧光光谱仪的升级改造[J]. 岩矿测试, 2007, 26(6): 481 - 484.
- [6] 袁家义, 吕振生, 姜云. X 射线荧光光谱熔融制样法测定钛铁矿中主次量组分[J]. 岩矿测试, 2007, 26(2): 158 - 159.
- [7] 詹秀春, 陈永君, 杨啸涛, 樊兴涛. 电热型 X 射线荧光光谱分析熔样机的研制及性能测试[J]. 岩矿测试, 2004, 23(3): 221 - 224.
- [8] 谢忠信, 赵宗铃, 张玉斌. X 射线光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 1982: 249 - 278.
- [9] 李国会. X 射线荧光光谱测定硅酸盐中硫等 20 个主次、痕量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(1): 105 - 110.
- [10] 理学电机工业株式会社应用研究中心, 中国理学 XRF 光谱仪用户协会. X 射线荧光光谱分析原理与应用[G]. 1997: 107.
- [11] 邓赛文, 梁国立. X 射线荧光分析用高频感应熔样机: 中国, ZL200420001099.9[P]. 2005 - 04.

国家地质实验测试中心屈文俊研究员论文

“高温密闭溶样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿铼-钨地质年龄” 入选 2007 年度“中国百篇最具影响优秀国内学术论文”

2008 年 12 月 9 日, 中国科学技术信息研究所在北京国际会议中心举行“2007 年度中国科技论文统计结果发布会”, 公布了“中国百篇最具影响优秀国际学术论文”和“中国百篇最具影响优秀国内学术论文”的评选结果。由科技部直属的中国科学技术信息研究所公布的这一结果, 代表了我国科技论文的最高水平。国家地质实验测试中心屈文俊研究员论文“高温密闭溶样电感耦合等离子体质谱准确测定辉钼矿铼-钨地质年龄”在此次评比中荣获“中国百篇最具影响国内学术论文”。这篇论文发表于《岩矿测试》2003 年第 23 卷第 4 期, 为国家自然科学基金(49973017)支持项目成果。

为促进我国高影响、高质量科技论文的发表, 引导我国的论文增长模式由重视数量向重视质量方向转变, 中国科学技术信息研究所自 2007 年开始进行“中国百篇最具影响优秀国际学术论文”和“中国百篇最具影响国内学术论文”的评选, 并将这些论文作为我国最具影响的学术论文代表。论文每年评选 1 次, 国际论文源为 2007 年被美国《科学引文索引》(SCI) 收录的中国论文, 国内论文源为 2007 年被中国科技论文与引文数据库(CSTPCD)收录的国内论文。

在论文的全面评定中, 采用定性和定量相结合, 即文献计量和专家评估相结合的方式进行, 文献计量指标包括: 论文的创新性、发表论文的期刊水平、是否处于研究前沿、是否属于研究热点、论文的合作强度、论文的文献类型、论文的完整性、论文的参考文献情况、论文他引量等。