

文章编号 : 0254 - 5357(2007) 05 - 0377 - 04

国土资源地质大调查分析测试技术专栏

Minipal 4 便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪 在勘查地球化学中的应用

张 勤¹, 樊守忠¹, 潘宴山¹, 李国会¹, 李小莉²

(1. 中国地质科学院物化探研究所, 河北 廊坊 065000 ; 2. 天津地质矿产研究所, 天津 300000)

摘要 : 使用粉末样品压片制样, 用 Minipal 4 便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪测定化探样品中的 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 CaO 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、As、Ba、Br、Ce、Co、Cr、Cu、Ga、La、Mn、Nb、Ni、P、Pb、Rb、Sr、Th、V、Y、Zn、Zr、Ti、Mo 等 30 种组分。方法简便、快速, 分析结果的精度和准确度能满足野外现场分析的要求。

关键词 : 便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪 ; 粉末样品压片 ; 多元素同时分析

中图分类号 : O657.34 文献标识码 : A

Application of Minipal 4 Portable Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer in Geochemical Exploration Analysis

ZHANG Qin¹, FAN Shou-zhong¹, PAN Yan-shan¹, LI Guo-hui¹, LI Xiao-li²

(1. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China ; 2. Tianjin Institute of Geology and Mineral, Tianjin 300000, China)

Abstract : A method for the determination of 30 components including Na_2O , MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , K_2O , As, Ba, Br, Ce, Co, Cr, Cu, Ga, La, Mn, Nb, Ni, P, Pb, Rb, Sr, Th, V, Y, Zn, Zr, Ti and Mo in geochemical exploration samples by Minipal 4 portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer has been developed. The method provides the advantages of simple operation and more efficiency. The accuracy and precision of the method can meet the need in field site analysis.

Key words : portable energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer ; pressed powder pellet ; simultaneous measurement of multi-elements

波长色散 X 射线荧光光谱仪(XRF)已成为各领域的有力分析手段。在 20 世纪 90 年代 1 : 20 万化探样品分析中,它独立承担了 24 个元素,形成了以 XRF 光谱为主体的化探样品分析系统,取得了显著的经济效益和社会效益。近十几年来,由于半导体探测器和计算机软件的快速发展,能量色散 XRF

光谱仪得到了迅速推广和应用,特别是它具备进行多元素同时分析、体积小、价格便宜(同波长 XRF 光谱仪比较)、功耗小的特点,在当前国土资源大调查现场分析中具有独特的优点。为此,本文用帕纳科 Minipal 4 便携式能量色散 XRF 光谱仪对化探样品中 30 个元素进行了测定,得到了较好的结果。

收稿日期 : 2006-12-23 ; 修订日期 : 2007-03-26

基金项目 : 国土资源地质大调查项目资助(DKD9904017)

作者简介 : 张勤(1962 -) 男, 四川汉源县人, 教授级高工, 从事 XRF、ICP - MS/OES、AAS、AFS 等分析方法研究。

E-mail : igglelab@heinfo.net.

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

Minipal 4 便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司), 体积为 49.5 cm × 53 cm × 21.5 cm, 质量 28 kg。该仪器示意图如图 1 所示。采用二级电制冷的 SDD 探测器, 分辨率为 145 eV。铈钨 X 光管最大功率为 9 W, 最高电压为 30 keV, 最大电流为 1 000 μA, 窗口为 75 μm。电源电压 100 ~ 240 V、工作频率 45 ~ 65 Hz, 工作温度 5 ~ 35 °C。过滤片有 5 种, 分别为 Kapton(厚 50 μm)、Al-thin(厚 50 μm)、Al(厚 200 μm)、Mg(厚 100 μm)、Ag(厚 100 μm)。12 个位置的样品交换器, 样品自旋, 可分析固态、粉末和液态样品, 分析的元素范围从 Na 到 U, 含量范围为 10⁻⁶ ~ 100%, 最大计数率为 90 000/s。各被分析元素测量条件见表 1。

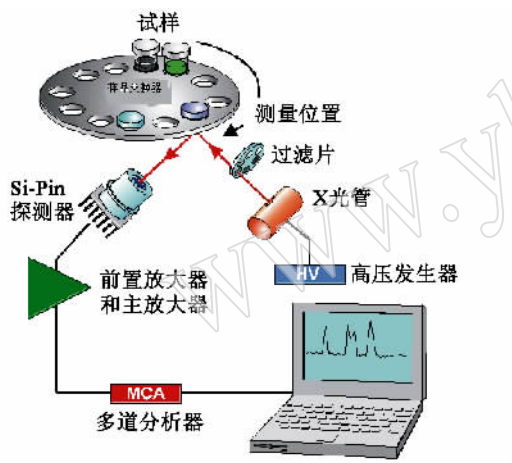


图 1 便携式能量色散 XRF 光谱仪示意图

Fig. 1 Schematic diagram of portable energy dispersive XRF spectrometer

表 1 分析元素测量条件

Table 1 Measurement conditions of analyzing elements

管压 U/kV	管流 i/μA	测量时间 t/s	过滤片	分析元素谱线
8	750	500	无	Na Kα, Mg Kα, Al Kα, Si Kα, P Kα, S Kα
13	650	400	Al-thin	K Kα, Ca Kα, Ba Lα, Ce Lα, Co Kα, Cr Kα, Fe Kα, La Lα, Mn Kα, Ti Kα, V Kα
30	200	400	Al	As Kα, Br Kα, Ga Kα, Nb Kα, Pb Lβ, Rb Kα, Sr Kα, Th Lα, Y Kα, Zn Kα, Zr Kα, Cu Kα, Zn Kα

1.2 样品制备

野外现场分析要求制样工序简单快速, 因此只能使用粉末样品压片制样或将粉碎的地质样品粉末直接放在样品盒中测量。粗略取样品 6 g(无需准确称量) 粉碎至粒径约 75 μm, 放入模具内, 用低压聚乙烯镶边垫底, 在 10 t 压力下压制成形, 或将粉末样品直接放入测量杯中进行测量。

1.3 校准样品的选择与制备

对于采用粉末样品压片制样, 粒度、矿物和基体效应是产生分析误差的主要来源。为了使这些效应的影响最小, 选择的校准样品与待分析样品要具有相似的类型, 而且校准样品中各元素应有足够宽的含量范围和适当的含量梯度。本法选用国家标准物质土壤 GBW 07401 ~ GBW 07415、水系沉积物 GBW 07312 ~ GBW 07317 和岩石 GBW 07103 ~ GBW 07109 作为校准样品, 各组分的含量范围见表 2。

表 2 校准样品中各组分的含量范围^①

Table 2 The concentration range of each component in calibration samples

组分	含量 w _B	组分	含量 w _B	组分	含量 w _B
Al ₂ O ₃	0.68 ~ 29.26	Cr	3.6 ~ 410	Br	0.8 ~ 8
SiO ₂	6.65 ~ 90.36	Cu	3.1 ~ 390	Ga	5.3 ~ 39
K ₂ O	0.13 ~ 7.48	La	5 ~ 164	Nb	1 ~ 95
CaO	0.1 ~ 51.1	Mn	28 ~ 2490	Pb	5 ~ 636
Fe ₂ O ₃	0.24 ~ 24.75	Mo	0.4 ~ 92	Rb	4 ~ 1470
Na ₂ O	0.4 ~ 3.86	P	140 ~ 4130	Sr	24 ~ 1160
MgO	0.08 ~ 7.77	Ni	2.3 ~ 276	Th	0.5 ~ 79.3
Ce	4.2 ~ 412.0	Ti	78	Y	2 ~ 67
Ba	10 ~ 1210	V	3.8 ~ 768	Zn	7 ~ 680
Co	1 ~ 98	As	2 ~ 412	Zr	11 ~ 1540

① Al₂O₃ ~ MgO 的质量分数为%, 其余组分的质量分数为 10⁻⁶。

1.4 基体效应与谱线重叠校正

对于粉末压片制样, 基体、粒度和矿物效应是分析误差的主要来源。本法使用经验系数和散射射线法校正基体效应, 同时对粒度和矿物效应也作了部分校正, 所用的数学公式为:

$$c_i = D_i - \sum(L_{im} Z_m) + E_i R_i \left[1 + \sum_{j=1}^n (\alpha_j Z_j) \right] \quad (1)$$

式(1)中 c_i 为未知样品中分析元素 i 的含量; D_i 为分析元素 i 的校准曲线截距; L_{im} 为干扰元素 m 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数; Z_m 为干扰元素 m 的含量或计数率; E_i 为分析元素 i 校准曲线的斜率; R_i 为分析元素 i 的计数率(或与内标线的强度比值); Z_j 为共存元素 j 的含量或计数率; α 为基

体效应校正因子 n 为共存元素的数目 i, j 和 m 分别为分析元素、共存元素和干扰元素。

由于能量色散 XRF 光谱仪的分辨率较波长色散 XRF 光谱仪差,谱线干扰较严重,特别是相邻元素间前边元素的 $K\beta$ 线对后边元素的 $K\alpha$ 线有干扰,而且重元素的 L 或 M 线对轻元素的 $K\alpha$ 线有干扰。本法使用多个校准样品,通过方程(1)和回归同时求出基体效应和谱线重叠干扰因子。

2 结果与讨论

2.1 方法的检出限

检出限与样品的基体有关,不同的样品因其组分和含量不同,散射的背景强度也不同,因而样品中各组分的检出限也有差别。根据 8 个标准样品计算各元素检出限的平均值(表 3)。所用的检出限(L_D)计算公式为:

$$L_D = \frac{3}{S} \sqrt{\frac{R_b}{t_b}} \quad (2)$$

式(2)中, S 为灵敏度 [$\text{cps}/(\mu\text{g} \cdot \text{g})$]; R_b 为背景计数率; t_b 为活时间(s)。

表 3 方法的检出限

Table 3 Detection limits of the method

组分	$L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	组分	$L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	组分	$L_D/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
Na ₂ O	1000	Cr	1.5	Ga	1.5
MgO	500	Cu	0.7	Nb	1.7
Al ₂ O ₃	130	La	5	Pb	2.0
SiO ₂	100	Mn	4	Rb	1.2
K ₂ O	20	Ni	0.5	Sr	1.4
CaO	10	Mo	0.6	Th	1.4
Fe ₂ O ₃	6	Ti	5	Y	0.8
Ba	5	V	2	Zn	1.0
Ce	5.0	As	0.6	Zr	1.7
Co	1	Br	0.4	P	30

2.2 方法的精密度

用未参加回归的湖底沉积物标样 GSS 31 压制的样片连续测量 12 次。表 4 结果表明,方法的精密度(RSD)为 0.056% ~ 12.11%。

2.3 方法的准确度

本法经未参加回归的标样验证,表 5 结果表明,测定值与推荐值或标准值相符。

表 4 方法的精密度^①

Table 4 Precision test of the method

组分	测定平均值	RSD/%	组分	测定平均值	RSD/%
Na ₂ O	1.58	0.64	Mo	1.3	20.2
MgO	2.48	0.41	Ti	5601.5	0.27
Al ₂ O ₃	9.80	0.48	V	106.7	2.44
SiO ₂	64.90	1.05	As	8.4	4.76
K ₂ O	1.93	2.07	Br	1.9	2.63
CaO	6.31	0.063	Ga	13.2	0.38
Fe ₂ O ₃	5.33	0.056	Nb	16.5	4.24
Ba	426.0	0.94	Pb	22.0	2.27
Ce	65.0	0.77	Rb	70.9	0.99
Co	11.3	3.54	Sr	178.5	0.23
Cr	81.4	3.19	Th	10.6	5.66
Cu	37.4	2.14	Y	21.9	1.83
La	29.0	12.11	Zn	75.7	0.79
Mn	638.4	0.40	Zr	216.2	0.37
Ni	29.0	2.70	P	581.9	4.62

① 组分 Na₂O ~ Fe₂O₃ 的质量分数为% Ba ~ P 的质量分数为 10⁻⁶。

表 5 方法的准确度^①

Table 5 Accuracy test of the method

组分	GSS 31		GBW 07309		GSS 34	
	推荐值	本法	标准值	本法	推荐值	本法
Na ₂ O	1.37 ± 0.03	1.28	1.44 ± 0.04	1.52	0.11 ± 0.02	0.40
MgO	2.60 ± 0.03	2.66	2.39 ± 0.06	1.70	0.78 ± 0.01	0.93
Al ₂ O ₃	9.45 ± 0.07	9.34	10.58 ± 0.10	8.80	16.20 ± 0.11	14.80
SiO ₂	64.64 ± 0.13	66.17	64.89 ± 0.11	62.74	65.87 ± 0.14	67.5
K ₂ O	1.86 ± 0.03	1.89	1.99 ± 0.06	1.75	1.62 ± 0.02	1.39
CaO	6.12 ± 0.07	6.18	5.35 ± 0.09	5.10	0.13 ± 0.04	0.11
Fe ₂ O ₃	5.03 ± 0.04	5.17	4.86 ± 0.07	4.31	6.35 ± 0.05	6.59
As	5.97 ± 0.35	8.9	8.4 ± 0.9	8.7	15.9 ± 1.0	13.5
Ba	408 ± 6	430	430 ± 18	462.7	406 ± 11	360
Ce	59.3 ± 2.0	75	78 ± 6	73.1	116 ± 3	136.0
Co	14.2 ± 0.3	11.0	14.4 ± 1.2	12.8	20.6 ± 0.9	18.7
Cr	71.7 ± 4.7	80.4	85 ± 7	70.2	94.0 ± 3.0	98.2
Cu	38.7 ± 1.4	36.6	32 ± 2	33.3	28.8 ± 2.0	25.8
La	32.0 ± 1.1	31	40 ± 3	32	43.1 ± 1.2	41.3
Mn	596 ± 7.7	622.5	620 ± 20	557	898 ± 23	922.1
Ni	31.6 ± 1.2	33.3	32 ± 2	34.3	41.3 ± 1.9	42.7
Ti	5275 ± 60	5454.7	5500 ± 160	4650	6773 ± 60	6930
V	96.3 ± 2.5	107.7	97 ± 6	89.0	127 ± 2	127.8
Br	1.2 ± 0.28	2.0	1.2 ± 0.3	2.0	2.31 ± 0.21	2.30
Ga	13.0 ± 0.6	13.3	14.0 ± 0.6	13.4	21.7 ± 1.0	22.7
Nb	15 ± 0.5	15.4	18 ± 2	15.7	23.5 ± 1.5	23.4
Pb	22.6 ± 1.4	22.1	23 ± 3	18.0	30.8 ± 1.4	31.0
Rb	71.8 ± 2.4	71.3	80 ± 3	80.3	122 ± 2	111.5
Sr	180 ± 4	177.5	166 ± 9	163.5	39.3 ± 1.0	39.8
Th	8.9 ± 0.2	10.5	12.4 ± 0.7	12.5	18.7 ± 0.5	20.7
Y	20.7 ± 0.7	21.3	27 ± 2	25.8	31.8 ± 1.0	31.4
Zn	77.2 ± 1.3	75	78 ± 4	75.3	77.2 ± 3.2	72.8
Zr	211 ± 5	213.9	370 ± 20	360.3	342 ± 17	334.8
P	576	549.4	670 ± 23	695	314.2	340
Mo	0.91	0.60	0.64 ± 0.11	0.30	1.08	1.70

① “±”后的数据为不确定度。组分 Na₂O ~ Fe₂O₃ 的质量分数为%, As ~ Mo 的质量分数为 10⁻⁶。

3 结语

采用粉末样品压片制样或粉末样品直接放入样品杯中,用 Minipal 4 便携式能量色散 X 射线荧光光谱仪测定化探样品中多种元素,制样快速、方法简便、灵敏,分析结果能满足野外现场分析的质量要求。

Minipal 4 便携能量色散 XRF 光谱仪体积小、重量轻、能进行多元素同时分析,并能自动定时进行能量刻度和仪器漂移校正,仪器稳定、操作简便,适于作驻地或野外现场多元素的快速分析。

4 参考文献

- [1] 张勤,樊守忠,潘宴山,等. X 射线荧光光谱法测定化探样品中主、次和痕量组分[J]. 理化检验:化学分析, 2005, 41(8): 547-552.
- [2] 詹秀春,罗立强. 偏振激发-能量色散 X 射线荧光光谱法快速分析地质样品中 34 种元素[J]. 光谱学与光谱分析, 2003, 23(4): 804-807.
- [3] 李国会,卜维,樊守忠. X 射线荧光光谱法测定硅酸盐中硫等 20 个主、次、痕量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(1): 105-110.
- [4] 李国会,樊守忠,曹群仙,等. X 射线荧光光谱法直接测定碳酸盐岩石中主、次、痕量元素[J]. 岩矿测试, 1997, 16(1): 45-50.
- [5] 梁述廷,刘玉纯,胡浩. X 射线荧光光谱法同时测定土壤样品中碳氮等多元素[J]. 岩矿测试, 2004, 23(2): 102-108.
- [6] Kikkert J. Practical Geochemical Analysis of Sample of Variable Component Using X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. *Spectrochimica Acta*, 1998, 33B(56): 809-820.

欢迎订阅 欢迎投稿 欢迎刊登广告 《分析试验室》技术期刊

国内统一刊号: CN11-2017/TF

国际 CODEN 码: FENSE4

国外代号: M848

国际标准刊号: ISSN 1000-0720

邮发代号: 82-431

广告经营许可证: 京西工商广字第 0441 号

《分析试验室》是中文核心期刊,月刊,大 16 开,128 页,国内外公开发行,每月 1 日出版。

《分析试验室》1982 年创刊,目前已成为我国著名的分析化学专业刊物。影响遍及冶金、地质、石油化工、环保、药物、食品、农业、商品检验和海关等社会各行业及各学科领域。《分析试验室》以突出创新性和实用性为办刊宗旨,作者来自全国各行业的生产、科研第一线,在国际上常年被“CA”等国内外多家检索数据库、文摘收录,影响因子连续多年列化学类前列。本刊常设“研究报告”、“研究简报”、“仪器装置与设备”等栏目。“定期评述”栏目系统发布特邀知名专家学者撰写的国内外分析化学各领域的综合评述,连续跟踪学术发展前沿。“国际会议”栏目每期介绍影响广泛的分析化学领域国际学术交流会议。

本刊于 2007 年 1 月 1 日起对所有投稿全部采用网络在线形式处理。

欢迎登陆《分析试验室》编辑部网站 <http://www.analab.cn>。

2008 年《分析试验室》每期定价 15 元,全年 12 期,共 180 元。

全国各地邮局征订,邮发代号 82-431。漏订的读者可直接与编辑部联系。

编辑部地址:北京新街口外大街 2 号(邮编:100088)

电话:010-82013328 E-mail: analysislab@263.net; ana-info@263.net