

## 岩石中低量稀土和其他痕量元素的 X-荧光光谱测定

中国地质科学院岩矿测试技术研究所 王毅民 梁国立

用 X-荧光光谱测定岩石中低量稀土元素的仪器参数和测定条件, 文〔1〕已作过讨论。本文介绍样品分析所采用的基本校正, 谱线重叠校正和背景处理方法, 并将这些方法应用于其他少量和痕量元素的测定。

### 基体的吸收校正

岩石样品中最重的主元素是铁, 镧系元素 La~Er 的 La 线和 Ti, Sc, Cr, Mn, Fe, Co 等元素的分析线均处于铁 K 系吸收限长波侧。当用 W, Au, Rh 等靶来分析这些元素时, 用上述方法进行吸收校正要遇到困难。本工作采用文①所提出的实验测定和理论计算相结合的方法解决这一问题, 获得了较为满意的结果。计算分析线  $\lambda_a$  处吸收校正系数  $A(\lambda_a)$

的通式为:

$$A(\lambda_a) = A(\lambda_c) - R_j(\lambda_c) \cdot \left[ 1 - \frac{1}{r_j(\lambda_a)} \right] \cdot W_j / R^*(\lambda_c) \quad (1)$$

式中:  $A(\lambda_c)$ : 靶线康普顿峰的吸收校正系数;

$R_j(\lambda_c)$ :  $j$  元素 (在分析线与靶线之间有吸收限的主元素, 如  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 在其吸收限短波长侧的相对吸收①;

$r_j(\lambda_a)$ :  $R_j(\lambda_a)$  与  $R_j(\lambda_c)$  之比;

$W_j$ :  $j$  元素在样片中的重量分析, 可由文①的方法精确测量;

$R^*(\lambda_c)$ : 参比样对  $\lambda_c$  的相对吸收, 它

可由各组分的相对吸收与重量分数乘积的加和来计算。即

$$R^*(\lambda_c) = \sum R_n \cdot W_n \quad (2)$$

各组分  $R$  和  $r$  值的计算详见文<sup>①</sup>。为了方便,我们编制了一组计算机程序来计算使用六种不同靶的情况下,45种化合物对于56条分析线的  $R$ ,  $r$  和  $(1 - \frac{1}{r})$  值,并打印成基本数据表备查。

$A(\lambda_c)$  原则上可通过任何无干扰背景点上的强度来计算。但是除靶线康普顿峰(或其他内标线)外,选取真正的无干扰背景点往往是困难的,而且强度低,精度差。因此本法采用靶线康普顿峰的强度来计算  $A(\lambda_c)$ , 即

$$A(\lambda_c) = I^*(\lambda_c) / I(\lambda_c) \quad (3)$$

式中  $I^*(\lambda_c)$  和  $I(\lambda_c)$  分别为参比样(\*)和待测样在  $\lambda_c$  处的强度。应该指出,靶线康普顿峰有时也会遇到干扰,当干扰强度超过康普顿峰总计数数的5%时,就应扣除干扰。另外,不随样品的质量吸收系数变化的固有背景<sup>②</sup>也应扣除,以减少误差。

本工作是用一计算机联机程序来计算  $A(\lambda_a)$ 。先将铁含量送入计算机,只要在  $\lambda_c$  处测量参比样和各样品(包括标准)的强度,就可直接打印出各分析线  $\lambda_a$  处的各样品的吸收校正系数。

$A(\lambda_a)$  一旦求得就可计算对强度  $I$  进行吸收校正。先将校正后的标准样品强度与含量进行线性回归,求得方程

$$C_i = D_i + E_i \cdot I_i \cdot A(\lambda_a) \quad (4)$$

的系数  $D_i$  (残留背景) 和  $E_i$  (灵敏度的倒数)。然后将待测样品的净强度  $I_i$  和校正系数  $A(\lambda_a)$  代入(4)式即可计算出各样品中  $i$  元素的含量  $C_i$ 。

背景的确定、校正和扣除

地质样品的组成很复杂,用X-荧光法直接测定岩石样品中的痕量元素所涉及到的

元素多(一般在30个以上),波长范围宽(一般指  $ScK_{\alpha} \sim BaK_{\alpha}$ )。在处理背景问题所采用的办法有两种:

1. 通过分析线峰侧的无干扰背景点的强度来换算分析线的背景——背景方程法。即用一直线方程来表示峰侧背景与分析线处背景的关系。具体做法是用一组具有不同质量吸收系数的空白样品分别在背景点和分析线处测量其强度 ( $B_{adj}$  和  $B_p$ ), 然后用这两组强度值进行线性回归,建立一个背景换算方程:

$$B_p = D_b + E_b \cdot B_{adj} \quad (5)$$

求得方程的系数  $D_b$  和  $E_b$ , 将分析样品的  $B_{adj}$  值代入(5)式,即可求得分析线处的背景值  $B_p$ 。

此时方程(4)就可写成:

$$C_i = D_i + E_i (I'_i - B_p) \cdot A(\lambda_a) \quad (6)$$

式中  $I'_i$  为在分析线处测得的强度(未扣背景)。

当基体变化大,背景点与分析线处的固有背景相差较大的情况下,该法比背景系数法和一点法具有较强的适用性<sup>②</sup>。

2. 不测峰侧背景,而把分析线处的背景分成两部分分别扣除。

上述用峰侧背景换算的方法虽有广泛的应用,但在不少情况下(尤其是重稀土L线范围),很难找到无干扰背景点。这时可用直接求分析线处背景的方法,该法是把背景分成不随样品质量吸收系数变化的部分——固有背景<sup>②</sup>和随样品质量吸收系数变化的部分——样品背景。固有背景可由一组质量吸收系数不同的空白样品来求得<sup>②</sup>,并先从分析线总计数中扣除。其余背景成分则和分析线的计数一起参加吸收校正。最后从回归方程的常数项中扣除。此时方程(4)可看作:

$$C_i = D_i + E_i \cdot (I'_i - I_{ib}) \cdot A(\lambda_a) \quad (7)$$

式中  $I_{ib}$  为固有背景;这时  $D_i$  则为校正后的样品背景。

当铁在样品中的含量很高时, Fe K<sub>a</sub> 线  
在分光晶体上的漫射会造成对周围背景的增  
强<sup>②</sup>, 因为这也是一个不随分析线处的质量  
吸收系数变化的背景成分, 因此也应和固有  
背景一样在作吸收校正之前扣除。这时(7)  
式可写作:

$$C_i = D_i + E_i \cdot (I'_i - I_i \cdot b - M_{Fe_2O_3} \cdot W_{Fe_2O_3}) \cdot A(\lambda_a) \quad (8)$$

式中  $M_{Fe_2O_3}$  为  $Fe_2O_3$  对分析线  $\lambda_a$  的背景增强  
系数 (以 CPS/1% $Fe_2O_3$  表示);  $W_{Fe_2O_3}$  为  
 $Fe_2O_3$  的含量 (%)。

### 谱线重叠校正

镧系元素谱线重叠的严重性已如文[1]  
所述, 除个别元素外几乎每个元素都要扣除  
其他元素的干扰。在波长色散分析中, 谱线  
重叠校正目前用解重叠峰的数学法者尚少。  
本工作中也采用通常使用的实验校正法, 不  
过谱线重叠干扰系数  $\gamma_{ij}$  是由下式求得的:

$$\gamma_{ij} = m_j / m_i \quad (9)$$

式中  $m_j$ : 干扰元素标准系列在分析线上的灵  
敏度, 以 CPS/ppm 表示;

$m_i$ : 分析元素标准系列在分析线上的灵  
敏度。

$\gamma_{ij}$  的意义是每单位含量的干扰元素  $j$  所  
造成的分析元素  $i$  的增量, 单位为: ppm( $i$ )  
/ppm( $j$ ) 这时(4)式可写作:

$$C_i = D_i + E_i \cdot I_i \cdot A(\lambda_a) - \sum \gamma_{ij} \cdot W_j \quad (10)$$

这样确定谱线重叠校正系数和扣除谱线  
干扰是很方便的。尤其是在计算机联机分析  
多个元素时, 更显出其优点。因为前面的测  
定元素往往就是后面要扣除的干扰元素。数  
据可自动传送到所需要的内存, 而可避免重  
复测量, 节省分析时间, 提高效率。按此法  
测定和校正了一个人工合成混合稀土氧化物  
样品作为回收试验, 结果见表 1

回 收 试 验 表 1

待 测 组 分	加 入 量 %	测 得 量 %	待 测 组 分	加 入 量 %	测 得 量 %
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.10	0.098	Tb <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0.01	0.01
CeO <sub>2</sub>	0.32	0.317	Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.042
Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0.04	0.041	Mo <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01
Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.16	Er <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.039
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06	0.059	Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01
Fu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01	Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.04
Cd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.04	0.04	Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.01	0.01

### 样品分析步骤

1. 制样: 粉末压并法, 2克样加1克淀  
粉(微晶纤维素更好)混匀后在 400kg/cm<sup>2</sup>  
压力下制成圆并,  $\phi$ 31mm, 厚2mm。

#### 2. 测量步骤:

①固有背景的测量。用一组含量已知的、  
具有不同相对吸收  $R$  值的空白样片, 分别在  
靶线康普顿峰和要扣固有背景的分析线处测

量其强度, 并与  $1/R$  进行线性回归, 其强度  
轴上的截距即为固有背景<sup>②</sup>;

②测定  $Fe_2O_3$  对各有关分析线处背景强  
度的增强系数  $M_{Fe_2O_3}$ 。可用  $Fe_2O_3$  的标准系  
列(以  $SiO_2$  为基体,  $Fe_2O_3$  含量为 0, 2, 5, 10,  
20%) 在各有关分析线处测量其强度, 回归,  
其斜率即为  $M_{Fe_2O_3}$ ;

③测定谱线干扰系数  $\gamma_{ij}$ ;

④测定和计算背景换算方程的系数  $D_b$ 。

$E_b$ ;

⑦测定待分析元素。镧系元素的测量条件同文〔1〕, 其他痕量元素的仪器条件见表2。

⑤测定 $Fe_2O_3$ 的含量;

⑧测量和计算吸收校正因数 $A(\lambda_a)$ ;

⑥测量和计算吸收校正因数 $A(\lambda_a)$ ;

表2。

测定某些少量和痕量元素的仪器条件

表 2

分析线	靶材	管压 (KV)	管流 (mA)	光栏	分析晶体	探测器	光路
Ti $K\alpha$	Au	60	30	细	LiF (200)	F,C	真空
V $K\alpha$	Au	60	30	//	LiF (220)	F,C	//
Cr $K\alpha$	Au	60	30	//	LiF (220)	F,C	//
Mu $K\alpha$	Au	60	30	//	LiF (220)	F,C	//
Fe $K\alpha$	Au	40	5	//	LiF (220)	F,C	//
Co $K\alpha$	Au	60	30	//	LiF (220)	F,C	//
Ni $K\alpha$	Au	60	30	//	LiF (220)	F,C	//
Cu $K\alpha$	Au	60	30	//	LiF (220)	F,C	//
Zn $K\alpha$	Au	60	30	//	LiF (220)	F,C	//
Hf $La_1$	Au	60	30	粗	LiF (220)	F,C	//
Ta $La_1$	Au	60	30	//	LiF (220)	F,C	//
W $La_1$	Au	60	30	//	LiF (220)	F,C	//
U $La_1$	Mo	60	30	//	LiF (220)	F+S	//
Th $La_1$	Mo	60	30	//	LiF (220)	F+S	//
Pb $L\beta_1$	Mo	60	30	//	LiF (220)	F+S	//
Rb $K\alpha$	Mo	60	3	细	LiF (220)	S,C	空气
Sr $K\alpha$	Mo	60	30	//	LiF (220)	S,C	//
Y $K\alpha$	Mo	60	30	//	LiF (220)	S,C	//
Zr $K\alpha$	Ag	60	30	//	LiF (220)	S,C	//
Nb $K\alpha$	Ag	60	30	//	LiF (220)	S,C	//
Mo $K\alpha$	Ag	60	30	//	LiF (220)	S,C	//
Ba $K\alpha$	Au	60	30	//	LiF (220)	S,C	//

结 果 对 照

(一) 稀 土 元 素

单位: ppm

元素	方法	GSD-1	GSD-2	GSD-3	GSD-4	GSD-5	GSD-6	GSD-7	GSD-8
La	可用值	41.3	90.3	38.58	40.64	44.94	37.6	44.29	29.15
	X.R.S	41	75	38	48	41	34	41	30
Ce	可用值	80.81	191.8	64	78.16	88.7	67.84	78.08	53.68
	X.R.S	80	175	66	78	93	69	75	54
Pr	可用值	10.13	18.65	8.31	9.31	9.64	8.22	9.6	5.73
	X.R.S	9	17	8	10	10	8	11	7
Nd	可用值	39.24	62.21	30.10	31.6	35.75	32.4	36.65	21.07
	X.R.S	36	53	34	34	36	30	34	22
Sm	可用值	7.26	10.83	5.30	6.2	6.66	5.57	6.13	3.79
	X.R.S	7	11	8	5	6	6	8	3
Gd	可用值	5.97	9.10	4.57	4.94	5.99	5.02	5.28	3.15
	X.R.S	6	12	<5	<5	<5	<5	>5	<5
Dy	可用值	4.34	11.12	3.99	4.53	4.95	3.76	4.27	2.51
	X.R.S	5	12	<5	<5	6.0	<5	<5	<5
Er	可用值	2.34	7.97	2.41	2.43	3.19	2.14	2.29	1.85
	X.R.S	<5	10	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Yb	可用值	2.36	11.02	2.61	2.88	2.87	2.05	2.69	2.11
	X.R.S	<5	12	<5	<5	<5	<5	<5	<5
Y	可用值	22.4	66.9	21.6	27.1	25.9	27.2	23.3	17.2
	X.R.S	31	79	25	26	26	22	30	22

注: Eu, Tb, Ho, Tm均小于 5 ppm

## (二) 其他元素

单位: ppm

元素	方法	GSD—1	GSD—2	GSD—3	GSD—4	GSD—5	GSD—6	GSD—7	GSD—8
Ti	可用值	5830	1370	6370	5320	5320	4600	4420	3620
	X.R.S	5510	1330	6320	5310	5350	4510	4397	3495
V	可用值	122	15.9	120	119	109	141	96	26
	X.R.S	125	16	122	120	113	146	102	27
Cr	可用值	195	12.5	87.3	81	69.6	192	122	7.3
	X.R.S	189	12	92	72	71	186	119	6
Mn	可用值	903	240	395	824	1170	976	689	335
	X.R.S	910	248	414	831	1176	982	728	322
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	可用值	7.34	1.90	6.53	5.90	5.83	5.85	6.50	2.20
	X.R.S	7.23	1.78	6.48	5.91	5.88	5.72	6.52	2.00
Co	可用值	20.6	2.8	12	18.2	19.3	24.7	21.0	3.7
	X.R.S	16	3	15	15	19	13	22	4
Ni	可用值	76.4	5.5	26.1	40	34.5	78.8	53.7	3.0
	X.R.S	71	7	25	39	35	77	52	4
Cu	可用值	21.7	4.9	177	37.2	137	383	37.3	4.0
	X.R.S	21	4	173	35	135	381	34	3
Zn	可用值	79.2	43.9	52.1	102	241	143	238	43.6
	X.R.S	75	39	50	101	233	143	233	38
Ba	可用值	946	188	617	454	436	327	728	489
	X.R.S	1035	201	646	510	478	393	771	445
Rb	可用值	115	475	78.2	131	118	106	146	130
	X.R.S	115	518	77	128	110	101	155	143
Sr	可用值	522	27.1	91.1	141	202	263	220	51.6
	X.R.S	547	15	84	143	209	276	234	44
Zr	可用值	314	462	221	190	218	171	163	494
	X.R.S	305	445	220	180	207	161	149	481
Hf	可用值	10	22	6	6	7	4.5	5.5	15
	X.R.S	18	23	13	12	12	7	10	17
Nb	可用值	35.5	95.6	16.3	18.5	19.7	12	16.6	35.1
	X.R.S	33	111	17	16	16	8	16	39
Mo	可用值	0.74	2.0	92.6	0.82	1.1	7.8	1.4	0.52
	X.R.S	< 5	< 5	98	< 5	< 5	12	< 5	< 5
W	可用值	1.0	24.3	5.0	2.4	3.2	25.1	5.6	1.0
	X.R.S	< 5	22	< 5	< 5	< 5	31	6	< 5
Pb	可用值	24.5	30.8	40.6	30.9	113	28.5	350	21.3
	X.R.S	24	55	39	24	120	35	403	24
Th	可用值	26	66.6	8.9	14.4	15.4	9.3	12	13.3
	X.R.S	26	87	11	14	17	13	24	18
U	可用值	4.3	15.5	1.8	2.3	2.4	2.2	3.2	3.1
	X.R.S	< 5	13	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5	< 5

## 主要参考文献

1. 王毅民, 梁国立, 《原子光谱分析》10, 5, (1981)
- ① 王毅民, 梁国立, 《x 荧光测定岩石中痕量元素的

基体校正方法》(未发表)

- ② 王毅民, 梁国立, 《x 荧光痕量分析中的背景问题》(未发表)

## Determination of Trace Rare Earth Elements and Other Trace Elements in Rocks by X-Ray Fluorescence Analyses

Wang Yi-min    Liang Guo-li

This paper deals with correcting matrix effects and interferences between spectral lines and background in X-ray fluorescence analyses of trace elements (especially trace REE) in rocks. It can also be used for Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Nb, Zr, Hf, Rb, Sr, U, Th, Pb, W and Ba. The detection limits are  $5 \times 10$  ppm.

www.yskw.ac.cn