

www.yskw.ac.cn

X荧光测定岩石中痕量元素的基体校正方法

中国地质科学院岩矿测试技术研究所 王毅民 梁国立

地质样品痕量元素分析中的基体校正，前人作过大量工作^[1-15]。但是对于主元素

(主要指铁)吸收限长波侧的基体校正还未很好解决。本文利用相对吸收的概念，计算了主

元素吸收限对样品总吸收的影响, 并与 Reynolds 法^[3]相结合, 导出了计算主元素吸收限长波侧吸收校正系数的方程。方程中各项均有明确的物理意义, 便于理解和计算。若用一组计算机联机程序, 只要在靶线康普顿峰处测量各样品对参比样的强度, 便可计算和打印出各样品在任何分析线处的吸收校正系数。

理 论

一、相对吸收及其与波长的关系

由布拉格-皮尔斯定律^[6]: 任意两元素 i 和 r 对波长为 λ 的光子的质量吸收系数 μ_i 和 μ_r 为:

$$\mu_i = K_i \cdot Z_i^4 \lambda^3 \quad (1)$$

$$\mu_r = K_r \cdot Z_r^4 \lambda^3 \quad (2)$$

式中 Z 为吸收体元素的原子序数, K 为仅在该元素吸收限处发生突变的常数。

$$(1)/(2) \text{ 得: } \mu_i/\mu_r = K_i Z_i^4 / K_r Z_r^4 = \text{常数} \quad (3)$$

若选 r 为参比元素, 定义是:

$$R_i = \mu_i/\mu_r \quad (4)$$

R_i 称为元素 i (对参比元素 r) 的相对吸收^[2]。在 $R-\lambda$ 关系图上 R_i 为近似平行于 λ 轴的直线。

对于地质样品分析, 以 μ_{SiO_2} 为参比。把元素的相对吸收换算成氧化物的相对吸收将大大有利于以后的计算。(见图 1)。

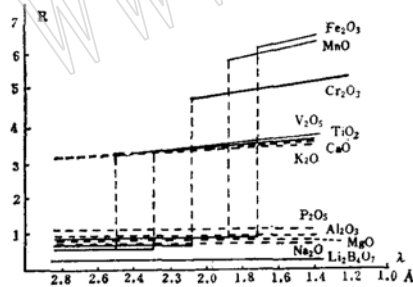


图 1 几种化合物的 $R-\lambda$ 关系图

这时, i 元素 (或化合物) 在任意分析线 λ_i 处的相对吸收由下式计算:

$$R_i(\lambda_a) = \frac{\mu_i(\lambda_c)/\sin\phi + \mu_i(\lambda_a)/\sin\psi}{\mu_r(\lambda_c)/\sin\phi + \mu_r(\lambda_a)/\sin\psi} \quad (5)$$

式中 ϕ, ψ 分别为入射和出射角; 下标“ r ”代表参比成分 (这里为 SiO_2)。显然,

$$R_i(\lambda_c) = \mu_i(\lambda_c)/\mu_r(\lambda_c) \quad (6)$$

$$\gamma_i(\lambda_a) = R_i(\lambda_a)/R_i(\lambda_c)$$

$$= \frac{\sin\psi + b_i(\lambda_a) \cdot \sin\phi}{\sin\psi + a(\lambda_a) \cdot \sin\phi} \quad (7)$$

式中, $a(\lambda_a) = \mu_r(\lambda_a)/\mu_r(\lambda_c)$ (8)

$b(\lambda_a) = \mu_i(\lambda_a)/\mu_i(\lambda_c)$ (9)

用 (5)、(6)、(7) 式计算了岩石中几种主要、次要组分在 $3\text{\AA} \sim 1.2\text{\AA}$ 间的 $R_i(\lambda_a)$ 和 $\gamma_i(\lambda_a)$ 值 ($\lambda_c = \text{AuL}\alpha_1$), 并作了 $R-\lambda$ 关系图 (见图 2)。

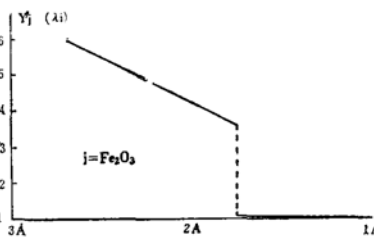
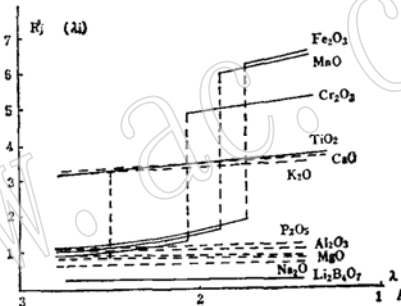


图 2 几种组分的 $R-\lambda$ 关系图

由图 1, 2 可看出: ①在各元素 K 吸收限短波长侧, 考虑到入射吸收后的相对吸收与不考虑时没有多大差别; ②但在其长波长侧, 包括入射吸收后的相对吸收却有明显增大, 从而使吸收限两侧的相对吸收的变化比 γ_i

(λ_a)减小。③尽管在吸收限长波侧相对吸收随波长减小而逐渐增大(至吸收限),但当该元素在样品中的含量不太高时,在一定范围内仍可看作一条直线。

二、基体的吸收校正系数及其测量和计算

待测样中a元素的荧光净强度 I_a 与含量 C_a 间的基本关系可简单表示为:

$$C_a = K_a \cdot \frac{I_a}{I_a^s} \cdot \frac{\mu}{\mu^s} \cdot C_a^s \quad (10)$$

式中 K_a 为与元素和仪器有关的常数; I_a^s 为标准样品中a元素的净强度; μ 和 μ^s 分别为样品和标准样品的质量吸收系数,由下式求得^[16]:

$$\mu = \sum \mu_i W_i \quad (11)$$

同样,样品的相对吸收R也可由类似的办法求得:

$$R = \sum R_i W_i \quad (12)$$

于是
$$C_a = K_a \cdot \frac{I_a}{I_a^s} \cdot \frac{R}{R^s} \cdot C_a^s \quad (13)$$

实际分析中,常用多标样校准。而各标准样品的R(或 μ)值一般也不相同(尤其是天然岩矿标样),因此确定一个参比样品是必要的。若这个参比样的相对吸收为 R^* ,则(13)式又可写成:

$$\begin{aligned} C_a &= K_a \cdot \frac{I_a}{I_a^s} \cdot \frac{R/R^*}{R^s/R^*} \cdot C_a^s \\ &= K_a \cdot \frac{I_a}{I_a^s} \cdot \frac{A}{A^s} \cdot C_a^s \end{aligned} \quad (14)$$

我们认为:任何待测样片(包括标准)的相对吸收R与参比样片相对吸收 R^* 的比值A为该样片的吸收校正系数或基体吸收归一化系数。

即:
$$A = R/R^* \quad (15)$$

如样片的主要和次要组分已知,A可由(12)、(15)式直接计算,而在多数情况下要通过测量来获得。当然,最常用的办法还是Reyn-

olds^[3]法。但由该法得到的校正系数只能用于最重的主元素吸收限短波长侧。为了获得主元素吸收限长波长侧的吸收校正系数,我们将利用前面理论计算中得出的结论和公式,导出一个计算任何波长处(主要是指主元素K吸收限长波长侧)的吸收校正系数A的通式。

设样品中的j元素为在岩石痕量分析所涉及到的波长范围(一般指从 $ScK\alpha \sim BaK\alpha$ 之间)有吸收限的主元素。对j元素K吸收限短波长侧的各元素均可用同一个校正系数A(λ_c)来校正。

$$A(\lambda_c) = I^*(\lambda_c)/I(\lambda_c) \quad (16)$$

$I^*(\lambda_c)$ 、 $I(\lambda_c)$ 分别为参比样和各样品在 λ_c 处的强度。由于j元素吸收限的影响,在其长波长侧某分析线 λ_a 处,样品相对吸收发生的变化值 $D_j(\lambda_a)$ 由下式求出:

$$D_j(\lambda_c) = R_j(\lambda_c) \cdot [1 - 1/\gamma_j(\lambda_a)] \cdot W_j \quad (17)$$

式中,

$R_j(\lambda_c)$ 为 λ_c 处j元素的相对吸收;

$\gamma_j(\lambda_a)$ 为j元素在 λ_a 与 λ_c 的相对吸收比,可由(7)式求得。

W_j 为j元素在样片中的重量分数。

∴任意波长 λ_a 处的吸收校正系数 $A(\lambda_a)$ 则为:

$$A(\lambda_a) = A(\lambda_c) - D_j(\lambda_a)/R^*(\lambda_c) \quad (18)$$

或直接写成:

$$A(\lambda_a) = I^*(\lambda_c)/I(\lambda_c) - R_j(\lambda_c) \cdot [1 - 1/\gamma_j(\lambda_a)] \cdot W_j/R^*(\lambda_c) \quad (19)$$

式中 $R^*(\lambda_c)$ 为参比样在 λ_c 处的相对吸收。这里重要的是求 W_j 。当然求 W_j 可用Reynolds提出的办法^[4],但在引入相对吸收后,以下式(推导从略)可求得更为精确的结果。

$$W_j = \frac{I}{I^s} \cdot \frac{I^s(\lambda_c)}{I(\lambda_c)}$$

$$W_i = \frac{D_i(\lambda_i)}{R(\lambda_c)} \cdot \left(\frac{I}{I^s} - 1 \right) \quad (20)$$

只要在j元素分析线(λ_i)和(λ_c)处测得各样品和标准样(均应扣除固有背景^[18]),就可精确计算出 W_i 。本工作用一计算机联机程序可直接给出分析结果。在求得 W_i 之后,只要在 λ_c 处测量参比样和各样品的强度,就可用(19)式计算任何分析线处的吸收校正系数 $A(\lambda_a)$ 。

很明显,当 W_i 很小或 $\gamma_i(\lambda_a) \approx 1$ 时, $D_i(\lambda_a) = 0$, $A(\lambda_a) \approx A(\lambda_c)$ 。因此,著名的 Reynolds法^[3]可视为(19)式的特定情况。

吸收校正系数 $A(\lambda_a)$ 一旦确定,就可对强度或含量进行吸收校正。一般是先用标准系列建立线性方程:

$$C_a = D_a + E_a \cdot I_a \cdot A(\lambda_a) \quad (21)$$

然后再以此方程计算未知样的含量。式中 I_a 为分析线净强度; D_a 为残余背景; E_a 为灵敏度倒数。

实验部分

为了检验上述方法的有效性,做了如下的一些实验和计算。

1. 通过一组已知成分的含铁样品,由已知 $A(\lambda_c)$,用(17)、(18)式推算铁K吸收限长波长侧的吸收校正系数,并与直接计算值(用(12)、(15)式计算)相对比,样品组成

测定结果

样品	λ_a $A(\lambda_a)$	测定结果							
		$A(\lambda_c)$	ErLa	DyLa	GdLa	SmLa	NdLa	CeLa	LaLa
2*		1.255	1.035	1.027	1.022	1.015	1.010	1.006	1.004
3*		1.507	1.069	1.053	1.041	1.028	1.018	1.009	1.005
4*		2.053	1.176	1.144	1.121	1.099	1.075	1.056	1.047

3. 用粉末样品压饼直接测定岩石中的 Fe_2O_3 能有力地表明这一校正方法的有效性。

如下:

	1(参比样)	2	3	4
SiO ₂ (g)	2	1.9	1.8	1.6
Fe ₂ O ₃ (g)	0	0.1	0.2	0.4
淀粉 (g)	1	1	1	1

$R_i, \gamma_i(\lambda_a)$ 可由已备好的数据表查得(见讨论2),也可由(5)、(6)、(7)式计算。结果见表1。

结果比较 表 1

λ_a	2*		3*		4*	
	直接计算	本法	直接计算	本法	直接计算	本法
LaLa ₁	1.006	1.006	1.012	1.012	1.024	1.024
CeLa ₁	1.008	1.008	1.017	1.017	1.033	1.033
PrLa ₁	1.011	1.011	1.022	1.023	1.045	1.045
NdLa ₁	1.013	1.013	1.026	1.026	1.051	1.052
SmLa ₁	1.017	1.018	1.035	1.035	1.070	1.070
EuLa ₁	1.021	1.021	1.042	1.042	1.082	1.083
GdLa ₁	1.024	1.024	1.049	1.049	1.097	1.097
TbLa ₁	1.027	1.027	1.053	1.054	1.107	1.107
DyLa ₁	1.030	1.030	1.060	1.060	1.120	1.120
HoLa ₁	1.034	1.034	1.068	1.068	1.135	1.135
ErLa ₁	1.038	1.038	1.076	1.076	1.152	1.153
AuLa ₁ (λ_c)	1.257	1.257	1.514	1.514	2.029	2.029

由此可见,用(17)、(18)式由 $A(\lambda_c)$ 推算吸收限长波长侧的 $A(\lambda_a)$ 是准确无误的。

2. 完全按照本法步骤测量和计算上述样品的 $A(\lambda_c)$ 和 $A(\lambda_a)$,结果见表2。

我们用不同校正方法测定了化探标样中的 Fe_2O_3 ,所得结果列于表3。

Fe₂O₃ (%) 表 3

样品	可用值	本法值	康普顿校正值	未经校正值
GSD-1	7.34	7.23	5.81	6.30
GSD-2	1.90	1.78	1.49	1.98
GSD-3	6.53	6.48	5.73	5.67
GSD-4	5.90	5.91	4.99	5.57

分析结果对照(ppm) 表 4

样品	方法	Mn	Cr	V	Ti	La
GSD-1	可用值	903	195	122	5830	41.3
	本法值	910	189	125	5510	11
GSD-2	可用值	240	12.5	15.9	1370	90.3
	本法值	248	12	16	1330	75
GSD-3	可用值	395	87.3	120	6370	38.85
	本法值	414	92	122	6320	38
GSD-4	可用值	824	81	119	5320	40.64
	本法值	831	72	120	5310	44

4. 用本校正方法测定了化探标样中的稀土和其他十几个少量、痕量组分。这里仅列出能表明这一校正方法特点的几个元素(铁吸收限长波侧)的结果如表4, 其他元素的结果见文[17]。

讨论

1. $A(\lambda_i)$ 的精度。由(15)、(16)式可知, 除 W_i 、 $A(\lambda_c)$ 外, 其余各项均由基本参数计算获得。不同数据表给出的 μ 值虽有差别, 但其相对值变化很小, 这是采用相对吸收的一个优点。在测量值中, W_i 的测量误差一般在 $0.x \sim x\%$, 这对 $A(\lambda_i)$ 精度的影响也不大。由实验1,2可看出, 影响 $A(\lambda_i)$ 精度的关键是 $A(\lambda_c)$ 的测量。Reynolds法测量 μ 值的可靠性已为许多文献^[13,14]所证明(精度为2~5%)。因此 $A(\lambda_i)$ 的精度接近于 $A(\lambda_c)$ 的精度。当以 $AuL\alpha$ 或 WLa 的康普顿散射来测 $A(\lambda_c)$ 时, 由于强度弱, 易受其他线干扰, 而

且与其瑞利散射重叠, 也会使 $A(\lambda_c)$ 的精度下降。

2. 利用此法需制备一些基本数据表(如针对不同靶材和谱仪几何条件下的 R 、 γ 和 $1-1/\gamma$ 值)备查。我们用BASIC语言编制了一个计算机程序, 用于计算使用六种不同靶材情况下, 45种化合物对于56条分析线的 μ (包括入射吸收), R 、 γ 和 $(1-1/\gamma)$ 值, 并自动打印成表备用(共165页)。

3. 本法可用于测定岩石中原子序数大于20的次要和痕量组分的基体校正方法。利用本法不仅在岩石样品低量稀土和其他十几种痕量元素的测定^[17]中成功地校正了铁K吸收限的影响, 还曾完成了含钨量高的地质样品中低量Nb、Ta、Rb、Sr、U、Th、和Zr的测定(需要校正钨K吸收限的影响)。

文献

- [1] G. Andemann et al, Anal. Chem, 30, 8, 1306(1958)
- [2] J. Hower, Am. mineral 44, 19-32(1959)
- [3] R. C. Reynolds, Am. mineral 48, 1133(1963)
- [4] R. C. Reynolds, Am. mineral 52, 1493(1967)
- [5] 杨乐山, 吴传智 《全国岩矿分析经验交流会文集》 P533(1974)
- [6] 翟秋福, 张元福 同上 P549(1974)
- [7] M. Franzini, x. R. S, 5, 2, 84 (1976)
- [8] C. E. Feather, x. R. S, 5, 1, 41(1976)
- [9] A. C. Moore, Am. mineral, 54, 1180(1969)
- [10] Stephen, E. De Long, et al, Am. mineral 58, 1073 (1973)
- [11] J. Sumartojo, et al, Chem. Geol 28, 341-347(1980)
- [12] H. Mastins, et al, J. Geol. Soc. Aust, 19(2), 217 (1972)
- [13] R. W. Nesbitt, et al, Chem. Geol, 18, 203~213(1976)
- [14] D. Walker, Am. mineral, 58, 1069(1973)
- [15] Leonardo Leoni et al, x. R. S, 6, 1, 12-17

(1977)

[16] E. P. Bertion, «principles and practice of x-Ray Spectrometric Analysis» 2nd p59(1975)

[17] 王毅民, 梁国立: «岩石矿物及测试», 第

3卷第一期 1984

[18] 王毅民, 梁国立: «岩石矿物及测试», 第3卷第三期 1984

A Method of Matrix Correction in The Determination of Trace Elements for Rocks by X-Ray Spectrometry

Wang Yi-min

In order to resolve the problem of matrix correction in the determination of the trace elements (including rare earth elements) for rocks, this paper has made a study on the relative absorption including incident and fluorescence absorptions and its relation with the wavelength. A general equation of calculation the coefficient of absorption correction is described, in the case that there is an absorption edge of the major elements between the analytical line and the compton peak of the characteristic target line. The problem of matrix correction in the determination of most elements of which the effectivity resolved by this method.

www.yskw.ac.cn