

# 岩石中多元素的X射线荧光光谱测定——经验系数法

中国地质科学院岩矿测试技术研究所 陈永君

采用经验和数法校正基体效应, X荧光光谱测定样品中的主、次痕量元素是一种简便而快速的方法, 但由于经验系数的求取很大程度上取决于标准样品的类型、含量范围和计算方法, 往往使用范围有一定的局限性, 本文提出的标准分类法计算经验系数, 在一定程度上克服了上述的局限性, 具有较宽的分析范围。

## 实 验 部 分

### 一、样品制备

称取颗粒度小于200目的粉末样品2g与1g微晶纤维素, 置于塑料球内, 盖紧, 放入康氏振荡器内, 滚动20分钟, 使之混匀, 倒入制样的钢模内, 以20吨压力压制成直径为32mm的圆片, 放入干燥器内待用。

### 二、仪器及测量条件

1. 日本 RIGAKU. S. MAX(3080)E型 X射线荧光光谱仪; 端窗Rh靶(QEG-75H) X光管。

2. RIGAKU DF-350 B数据处理系统 (包括美国DEC公司PDP-11/03计算机, La 120控制打字机; VT 105显示终端)。

3. RIGAKU.ASC-24样品自动交换器

4. 康氏振荡器 (做为混样之用)

5. RIGAKU 30吨压样机

6. 各元素的测定条件见表1

### 三、校准曲线

众所周知, 标样的数量、含量范围的分布和标样数据的可靠性是制作校准曲线的首要条件。然而, 对于经验系数法来说, 并不能将收集到的各类岩石标样混杂在一起, 同时计算出校准曲线常数和元素间的影响系数 $\alpha$ 。一般来说: 应将常见的岩石标样和特殊的岩石标样分开, 以大多数岩石类型较为相近的标样来计算校准曲线常数。否则, 会由于基体效应的严重影响, 使计算出的校准曲线常数不准确。在上面的回归计算过程中, 如果遇有离散较大的标准, 不应轻易地怀疑标样数据的准确性, 因为标样数据是来自不同分析方法的统计结果。产生这种情况, 若不是人为的污染, 绝大多数是基体效应所致。这时此类标准样品可不参加校准曲线常数的回归计算, 但要作为求元素间的影响系数时使用。

本文采用了岩石、土壤和水系沉积物等岩类的标准样品按方程(1)计算了校准曲线常数, 对于个别含量范围比较窄的元素, 要加入一些人工合成标样以扩展含量范围。

$$X_i = AR_i^2 + BR_i + C + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} R_j \quad (1)$$

表 1. 各元素的测定条件

Table 1. Operational conditions for the determination of elements

| 分析元素                           | 线系           | 晶体     | 分线角    | 背景角    | 狭缝 | 衰减 | 光路 | 分析元素 | 线系           | 晶体     | 分线角    | 背景角    | 狭缝 | 衰减 | 光路 |
|--------------------------------|--------------|--------|--------|--------|----|----|----|------|--------------|--------|--------|--------|----|----|----|
| Na <sub>2</sub> O              | K $\alpha$ I | TAP    | 55.22  | 58.00  | C  | 1  | 真空 | Rb   | K $\alpha$ I | LiF200 | 26.60  | 29.00  | C  | 1  | 真空 |
| MgO                            | K $\alpha$ I | TAP    | 45.27  | 48.00  | C  | 1  | 真空 | Sr   | K $\alpha$ I | LiF200 | 25.14  | 29.00  | C  | 1  | 真空 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K $\alpha$ I | PET    | 144.69 | 140.00 | C  | 1  | 真空 | Y    | K $\alpha$ I | LiF200 | 23.80  | 24.40  | C  | 1  | 真空 |
| SiO <sub>2</sub>               | K $\alpha$ I | RX-4   | 144.60 | 140.00 | F  | 2  | 真空 | Zr   | K $\alpha$ I | LiF200 | 22.55  | 24.40  | C  | 1  | 真空 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>  | K $\alpha$ I | Ge     | 140.99 | 144.00 | C  | 1  | 真空 | Nb   | K $\alpha$ I | LiF200 | 21.40  | 24.40  | C  | 1  | 真空 |
| K <sub>2</sub> O               | K $\alpha$ I | Ge     | 69.95  | 67.50  | C  | 1  | 真空 | Mo   | K $\alpha$ I | LiF200 | 20.32  | 24.40  | C  | 1  | 真空 |
| CaO                            | K $\alpha$ I | LiF200 | 113.13 | 110.00 | C  | 1  | 真空 | Sn   | K $\alpha$ I | LiF220 | 19.90  | 21.00  | C  | 1  | 真空 |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | K $\alpha$ I | LiF200 | 57.53  | 55.45  | F  | 2  | 真空 | Ba   | L $\alpha$ I | LiF200 | 87.17  | 88.00  | C  | 1  | 真空 |
| Ti                             | K $\alpha$ I | LiF200 | 86.13  | 84.50  | C  | 1  | 真空 | La   | L $\alpha$ I | LiF220 | 138.92 | 136.20 | C  | 1  | 真空 |
| V                              | K $\alpha$ I | LiF200 | 76.93  | 78.00  | C  | 1  | 真空 | W    | L $\alpha$ I | LiF200 | 43.02  | 46.50  | C  | 1  | 真空 |
| Cr                             | K $\alpha$ I | LiF200 | 69.35  | 71.00  | C  | 1  | 真空 | Pb   | L $\beta$ I  | LiF200 | 28.25  | 29.00  | C  | 1  | 真空 |
| Mn                             | K $\alpha$ I | LiF200 | 62.98  | 64.50  | C  | 1  | 真空 | As   | K $\beta$ I  | LiF200 | 30.44  | 31.00  | C  | 1  | 真空 |
| Ni                             | K $\alpha$ I | LiF200 | 48.66  | 50.00  | C  | 1  | 真空 | Th   | L $\alpha$ I | LiF200 | 27.47  | 29.00  | C  | 1  | 真空 |
| Cu                             | K $\alpha$ I | LiF200 | 45.03  | 46.50  | C  | 1  | 真空 | U    | L $\alpha$ I | LiF200 | 26.14  | 29.00  | C  | 1  | 真空 |
| Zn                             | K $\alpha$ I | LiF200 | 41.80  | 46.50  | C  | 1  | 真空 | Co   | K $\alpha$ I | LiF200 | 52.80  | 55.40  | C  | 1  | 真空 |

式中  $R_i$  为分析元素  $i$  的谱线标准化相对强度;  $\beta_{ij}$  为谱线重叠系数;  $R_j$  为干扰元素  $j$  的谱线标准化相对强度;  $X_i$  为元素  $i$  的表现浓度。

#### 四、影响系数

经验系数法的适用范围和准确度的关键是影响系数  $\alpha$  的计算, 计算影响系数的关键则是对标准样品的选择。如果不将计算校准曲线常数和元素间影响系数的标样严格分开, 校正前后的分析结果, 无论是精密度和准确度改进都不显著, 以上这种计算方法, 只等于在众多的标准样品中找出一条偏差平均的曲线, 实质上是标样近似法, 然而, 由于采用的标样比较广, 范围比较宽, 基体影响不一致, 那么它的结果一定不会比标准近

似法好, 以轻元素 Mg 为例, 将校正前后的计算结果列入表 2。

本文采用了标样分类的方法计算影响系数, 在以类型相近的标样计算出校准曲线常数后, 再增选其它岩类的标样 (如: 碳酸盐、超基性岩、黄铁矿、玻璃、粘土等) 去计算元素间的影响系数, 这样计算的结果才能反映特殊岩石与常见岩石之间的影响关系, 校正后的结果也比前者具有明显的改进, 仍然以 Mg 为例, 将采用不同计算方法的结果列入表 3, 不难看出使用标样分类计算影响系数的分析结果, 无论从准确度和精度都比不分类法的结果好得多。

本法使用的校正方程为:

$$W_j = X_i [1 + \sum \alpha_{ij} W_j] + r \quad (2)$$

表 2. 标样不分类校正前后的比较

Table 2. Comparison of the results prior and after the Correction

| 校正前的计算结果(%) |    | 校正后的计算结果(%) |    | 校正前的计算结果(%) |      | 校正后的计算结果(%) |      |
|-------------|----|-------------|----|-------------|------|-------------|------|
| 分析元素        | Mg | 分析元素        | Mg | 标准偏差        | 0.54 | 标准偏差        | 0.50 |
| 标准样品数       | 41 | 标准样品数       | 41 | 平均偏差        | 0.36 | 平均偏差        | 0.34 |

表 3. 两种计算方法的比较

Table 3. Comparison of the result of two different methods

| 标准不分类计算影响系数 (%) |    | 标样分类法计算影响系数 (%) |    | 标准不分类计算影响系数 (%) |      | 标准分类法计算影响系数 (%) |      |
|-----------------|----|-----------------|----|-----------------|------|-----------------|------|
| 分析元素            | Mg | 分析元素            | Mg | 标准偏差            | 0.50 | 标准偏差            | 0.26 |
| 标准样品数           | 41 | 标准样品数           | 42 | 平均偏差            | 0.34 | 平均偏差            | 0.17 |

式中 $\alpha_{ij}$ 为元素 $j$ 对元素 $i$ 的影响系数; $X_i$ 为元素 $i$ 的表观浓度; $r$ 为曲线偏离常数。

### 五、影响元素的选择

选择多少个元素作为影响元素参加基体校正?是否所有分析元素都应参加校正?参加校正的元素是否愈多愈好呢?一般来说:作为理论 $\alpha$ 系数,参加校正的元素愈多,分析结果可能愈好,但作为经验系数而言,过多的元素参加基体校正,并不能获得理想的结果,特别在痕量元素之间求影响系数是没有必要的。本文根据元素间的质量吸收系数和元素在岩石中通常的含量范围为依据,每个分析元素只选择了五个元素作为其影响元素。其校正后的结果也是令人满意的。

### 六、谱线重叠系数

对于 RIGAKU·3080 荧光光谱仪的分析软件来说,谱线重叠系数可以和校准曲线常数一起计算出来,这点对实际工作带来了很大的方便,但在实践中也会发现,对有的分析元素计算出来的谱线重叠系数常常是正值,谱线重叠是一种增强的影响,出现正值理所当然是不正确的。产生这种情况的原因,主要是由于标样中该元素的含量范围过小,以地质样品来说多出现在 Y、U、Nb 等元素,为了获得较准确的谱线重叠系数,可加一定的人工合成标样,就会得到很好的克服。

### 七、联机分析

将预先制备好的样品装在样品盒内,放入自动样品交换器的载样台上,然后,分别

表 4. 本法与化探对检出限的要求

Table 4. Detection limits and geochemical requirement

| 元 素                     | 本 法 检 出 限 | 区域化探要求 | 元 素 | 本法检出限 (ppm) | 区域化探要求 |
|-------------------------|-----------|--------|-----|-------------|--------|
| $\text{Na}_2\text{O}$   | ppm       | ppm    | Co  | 1.3 ppm     | 1 ppm  |
| $\text{MgO}$            |           |        | Rb  | 0.6         | 50—5   |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ |           |        | Sr  | 0.6         | 5—50   |
| $\text{SiO}_2$          |           |        | Y   | 0.6         | 5—10   |
| $\text{P}_2\text{O}_5$  |           |        | Zr  | 0.5         | 10     |
| $\text{K}_2\text{O}$    |           |        | Nb  | 0.4         | 5      |
| $\text{CaO}$            |           |        | Mo  | 0.6         | 0.5    |
| $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |           |        | Sn  | 4.4         | 1—3    |
| Ti                      |           |        | As  | 3.6         | 1      |
| V                       |           |        | Ba  | 14.8        | 50     |
| Cr                      | 1.9       | 15     | La  | 14.6        | 30     |
| Mn                      | 1.8       | 30     | W   | 3.4         | 0.5    |
| Zn                      | 0.9       | 10     | Pb  | 6.4         | 1—10   |
| Cu                      | 1.0       | 1      | Th  | 1.7         | 4      |
| Ni                      | 1.3       | 1—10   | U   | 1.6         | 0.2—1  |

表 5. 分析结果  
Table 5. Analytical results

| 样品<br>元素                         | 1788  |       | 55    |       | 1623  |       | 1853  |       | 1557  |       | 1482  |       |
|----------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                  | 化 学   | 本 法   | 化 学   | 本 法   | 化 学   | 本 法   | 化 学   | 本 法   | 化 学   | 本 法   | 化 学   | 本 法   |
| Na <sub>2</sub> O%               | 0.074 | 0.083 | 0.74  | 0.72  | 0.99  | 0.99  | 0.71  | 0.67  | 0.97  | 0.96  | 0.14  | 0.018 |
| MgO%                             | 0.39  | 0.26  | 1.46  | 1.24  | 1.43  | 1.17  | 2.83  | 2.86  | 2.02  | 1.47  | 1.10  | 0.82  |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | 6.34  | 4.47  | 35.63 | 36.24 | 13.19 | 9.06  | 14.90 | 13.21 | 43.00 | 40.04 | 37.40 | 34.18 |
| SiO <sub>2</sub> %               | 48.62 | 48.44 | 46.34 | 48.16 | 13.42 | 11.30 | 64.50 | 62.14 | 38.80 | 40.35 | 43.38 | 41.48 |
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> %  | 0.20  | 0.19  | 0.15  | 0.15  | 0.23  | 0.24  | 0.32  | 0.28  | 0.070 | 0.070 | 0.090 | 0.084 |
| K <sub>2</sub> O%                | 0.058 | 0.036 | 1.64  | 1.59  | 0.83  | 0.74  | 4.74  | 4.56  | 0.99  | 0.91  | 2.03  | 1.99  |
| CaO%                             | 1.22  | 1.34  | 1.15  | 1.56  | 18.65 | 18.83 | 1.46  | 0.89  | 1.05  | 1.54  | 0.16  | 0.31  |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % | 7.35  | 7.61  | 2.72  | 2.99  | 36.35 | 35.74 | 26.59 | 25.82 | 4.42  | 3.58  | 4.70  | 5.29  |
| Ti ppm                           | 350   | 356   | 3140  | 3120  | 980   | 1000  | 2600  | 2892  | 2100  | 2182  | 5000  | 4958  |
| V ppm                            | 88    | 94    | 57    | 62    | 39    | 41    | 92    | 75    | 60    | 63    | 180   | 179   |
| Cr ppm                           | 15    | 23    | 37    | 42    | 14    | 16    | 64    | 62    | 100   | 99    | 96    | 88    |
| Mn ppm                           | 862   | 875   | 960   | 1026  | 22300 | 22497 | 140   | 155   | 280   | 271   | 1000  | 970   |
| Co ppm                           | 9.3   | 12    | 9     | 10    | 48    | 34    | 16    | 15    | 30    | 24    | 14    | 12    |
| Ni ppm                           | 42    | 37    | 18    | 17    | 55    | 60    | 38    | 38    | 63    | 63    | 22    | 13    |
| Cu ppm                           | 1140  | 1123  | 78    | 70    | 6     | 6     | 6500  | 6325  | 360   | 335   | 73    | 56    |
| Zn ppm                           | 740   | 757   | 519   | 536   | 212   | 209   | 75    | 78    | 50    | 50    | 120   | 129   |
| Rb ppm                           | 4     | 4     | 67    | 68    | 116   | 114   | 159   | 145   | 40    | 36    | 78    | 81    |
| Sr ppm                           | 280   | 271   | 152   | 151   | 937   | 948   | 220   | 219   | 120   | 106   | 42    | 48    |
| Y ppm                            | 24    | 27    | 20    | 21    | 13    | 15    | 17    | 16    | 17    | 13    | 17    | 15    |
| Zr ppm                           | 48    | 35    | 235   | 250   | 50    | 59    | 200   | 192   | 140   | 150   | 116   | 118   |
| Nb ppm                           | 0.5   | <2    | 15    | 17    | 0.3   | <2    | 13    | 14    | 12    | 7     | 11    | 6     |
| Mo ppm                           | 16    | 10    | 1.5   | <2    | 8.9   | 7     | 310   | 323   | 30    | 30    | 1.7   | <2    |
| W ppm                            | 182   | 184   | 1.8   | <10   | 10800 | 10090 | 28    | 42    | 1.6   | <10   | 1.8   | <10   |
| Sn ppm                           | 55    | 37    | 3     | <20   | 1.3   | <20   | 13    | <20   |       | <20   |       | <20   |
| As ppm                           | 460   | 413   | 23    | 16    | 4000  | 3989  | 98    | 116   | 12    | 8     | 340   | 348   |
| Ba ppm                           | 560   | 561   | 2000  | 1881  | 4700  | 4884  | 1350  | 1569  | 1800  | 1851  | 1100  | 1269  |
| La ppm                           | 6.1   | <15   | 25    | 21    | 8.5   | 14    | 64    | 69    | 18    | 24    | 14    | 13    |
| Pb ppm                           | 670   | 696   | 615   | 606   | 15    | <10   | 40    | 44    | 22    | 23    | 110   | 97    |
| Th ppm                           | 2.3   | <10   | 8.3   | <10   | 2.9   | <10   | 22    | 27    | 5.3   | <10   | 5.2   | <10   |
| U ppm                            | 34.8  | 30    | 2.95  | <10   | 3.1   | <10   | 6.4   | <10   | 2.1   | <10   | 1.6   | <10   |

将联机软盘和数据软盘插入 0 号和 1 号驱动器, 调出分析元素的组号, 即可实现自动控制分析。30 个主、次、痕量元素的分析结果由 LA 120 打字机输出。24 小时可分析 60 个样品, 计 1800 项。

#### 八、检出限与准确度

表 4 给出了本法中各元素的检出限和化探对各元素检出限的大致要求, 检出限按下式计算, 计数时间均按 100 秒计。

$$L \cdot L \cdot D = \frac{3 \sqrt{n_B}}{m \sqrt{t}}$$

$n_B$ ——背景强度

$m$ ——灵敏度

$t$ ——测量时间

为了考察方法的准确度, 在 100 天内对一级标样进行了多次测定 (多次制样) 统计误差, 其中痕量元素满足常规分析要求, 主元素满足化探的要求。

### 九、分析结果

表5列举了采用本法测定美国地质样品的分析结果与多种方法平均值的对照数据。

为了进一步验证方法的准确度,将83年1月以散射内标法为河北省第四地质队做的分析样品(样品原已制好的)又以本法进行了测定,本法的分析结果与散射内标法的分析结果相吻合。

### 参 考 文 献

- [1] Plesch R., X-Ray Spectrom, 5, 142, 1976.
- [2] 谢忠信等 X射线荧光光谱分析(科学出版社) 1982.
- [3] 赵宗铃等 X射线荧光光谱分析译文集 地质出版社1981.
- [4] Vielesage R. and Tertian R., X-Ray Spectrom., 5, 149, 1976.
- [5] Lachance G. R., Can, Spectrosc., 15, 64, 1970.

### Experience-coefficient Method for Determination of Major and Trace Elements by X-Ray Fluorescence Spectrometry

Chen Yong-jun

A method for determining major and trace elements (Na, Mg, Al, Si, P, K, Ca, Fe, Ti, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Rb, Sr, Zr, Nb, Mo, Sn, Ba, La, Y, W, Pb, As, Th, U) was described. Pellets are prepared by pressing the sample powder and matrix effects are corrected by experiencecoefficient method. The accuracy and precision of results were satisfactory. The method has been applied to the analysis of different kinds of samples.