

原子光谱分析

ATOMIC SPECTROSCOPY

5

1981

北京大学出版社

原子光谱分析 第五集

《原子光谱分析》编委会编
(钢铁研究总院内)

北京大学出版社出版
(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

787×1092 毫米 16 开本 9 印张 223 千字
1981年10月第一版 1981年10月第一次印刷

统一书号: 13209·36 定价: 1.00元

原子光谱分析

第五集 1981年10月

目 录

综 述

ICP-AES 的历史发展及基本性能顾国英 (1)

应用研究

X 射线荧光光谱直接测定岩石中低含量稀土

元素的条件选择王毅民 梁国立 (10)

ICP-AES 法用于低合金钢中多元素的同时测定慎伟嘉 钱国贤 (19)

用激光显微光谱仪分析矿物中的硫肖裕民 尹有祥 (25)

求诱导含量的一种实用的计算机算法吴 齐 (27)

应用ZKG-1型空心阴极光源测定半导体和超

纯材料中痕量杂质郑燕燕 东树臣 (32)

原子吸收光谱分析中的干扰IV莫胜钧 (36)

ICP-AES 法测定矿物及钛铁矿冶金产品中微

量稀土元素江瑞源 林美英 胡其锋 (39)

火焰原子吸收高含量分析中几种浓度计算方

法的误差分析刘瑤函 胡中田 (47)

谱线变宽在背景校正中的应用何长一 杨春楷 (53)

火焰原子吸收读数漂移的来源刘瑤函 胡中田 邵企容 (56)

工作简报

双光束发射光谱分析雷素范 黄 强 周开亿 (60)

原子吸收光谱分析中的背景吸收范 健 (62)

原子吸收法测定血清中钙、镁孟凡勤 孙国英 (64)

应用三一正一辛酸一醋酸丁酯萃取原子吸收

法测定矿石中微量金杨秀丽 (67)

经验介绍

一种新型乙炔净化剂赵守民 (69)

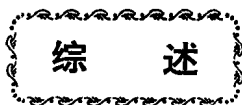
防止回火自动切换气路装置马世雄 王喜忠 (70)

摘要报导 (70)

学术活动消息 (86)

P-E 技术资料

73.8235
485



ICP-AES 的历史发展及基本性能

顾 国 英

(中国科学院原子能研究所)

一、引 言

电感耦合高频等离子体发射光谱分析技术 (ICP-AES) 的建立是发射光谱分析 (AES) 发展过程中的重大突破。ICP 激发光源使得用于联合测定的发射光谱法的分析性能有了很大的提高: 检测限可以低至 ppb 量级; 精度可达 1—10%; 浓度测定的线性范围宽达 5 个数量级; 样品成分间的相互干扰几乎可以忽略; 可以选定一组折衷的参数进行多元素的 同时测定。以上这些优越的分析性能, 使 ICP-AES 成为对各种浓度 (主、次成分, 痕量杂质) 进行多元素同时测定的比较理想的分析技术。ICP-AES 使一度趋于衰退的发射光谱分析法获得了新的活力。

在叙述 ICP-AES 的历史发展和基本特点之前, 首先对与它有关的 AES 的历史背景略加说明。

二、发射光谱分析方法的兴衰

30 年代中到 60 年代初是 AES 的兴旺时期。当时, 在冶金、地质等领域内, 它都是一种不可缺少的分析手段; 这是因为 AES 有很多优点, 尤其是它具有便于联合测定的特点。AES 是通过观察自由原子的发射信号来实现元素的定量分析的; 在实验技术上, 它只要求一个能产生自由原子, 又能激发这些原子的光源。样品中不同元素的原子从同一个激发光源中获取能量, 并发射出各自的特征谱线, 从而同时给出用来测定它们含量的信号。

1955 年 A. Walsh^[6] 发表了在原子吸收 (AAS) 方面的著名文章。他从理论上阐明了原子吸收与原子浓度的关系, 从实验上采用锐线光源解决了 AAS 信号测量的问题。尽管 AAS 是一个单元素的分析技术, 除需要一个原子化器外, 还要一个分析元素的锐线光源, 但 AAS 以其优异的分析性能为广大的分析工作者所喜爱。于是, AAS 在 60 年代初进入了蓬勃发展的时期。与此相比, AES 却呈现某种衰退的趋势。

由于 AAS 分析技术发展得比较迅速, 在当时的文献、书本和学术会议上曾经流传过一些说法: [6-7] 观察自由原子的 AAS 在检测限和元素间相互影响的问题上, 比观察激发态原子的 AES 要优越得多, AES 在微量杂质元素的分析方面根本不如 AAS 等等。这些观点在舆论上曾对 AES 的发展起着一定的阻碍作用。

DT65/32

1968年 Alkemade^[8] 从理论上阐述了这些观点是不能成立的。他把火焰发射和火焰吸收最本质的发射和吸收两过程抽出来进行分析,得出结论: AES 和 AAS 两种信号的强度比仅仅决定于火焰温度黑体的光谱辐射与光源在同一波长下的光谱辐射的强度比, AES 和 AAS 在检测限上的优劣与由 Boltzman 分布规律所决定的激发态原子数目少,基态原子数目多的现象根本不相干。

除了在理论上澄清一些问题外,客观上对多元素分析的需要是发展 AES 的一个重要因素^[1]。一些有见识的科研人员充分认识到 AES 所具有的多元素同时测定的优点,又看到电弧,火花等这些经典的 AES 光源在稳定性和检测限上存在的弱点,他们力图从 AES 的核心——激发光源着手,把 AES 这门多元素的分析技术向前推进。他们感到:发生在光源内的基本过程中,样品的挥发和原子化的问题比较多,不稳定因素往往由此而来;而在分析溶液样品的火焰光度法中,溶液的雾化和气溶胶的运送可精确地加以控制,从而原子化和激发就能稳定地进行,因此火焰光度法的精度较高,遗憾的是由于化学火焰的温度太低($\sim 3000^{\circ}\text{C}$),除碱金属外,它对其余元素的检测能力太差,化学干扰严重。他们很自然地想到:能否发展电“火焰”光源呢?以期既保持火焰光源对送样、蒸发、激发过程的可控的特点,又能利用放电所产生的较高温度来提高检测能力和消除干扰^[9]。

事态的发展正如预期的那样,各种电“火焰”光源把化学火焰的稳定性和放电高温特点结合起来,具有比较优异的分析性能。电“火焰”光源中最成功的是 ICP。ICP-AES 的建立使曾处于衰退的 AES 又走向兴旺。今后这两种分析技术都需进一步发展,以供分析工作者根据任务,合理选用。

三、ICP-AES 的历史发展

早在1942年 Babat^[10] 就在大气压下实现了无极的电感耦合放电。但他使用的功率比较高,放电时并未采用流动的气流。

20年后,1961年 Reed^[11, 12] 成功地在大气压下获得通气的、稳定的 ICP 放电,并将此高温光源用于单晶生长。Reed 首先要解决的是 ICP 的点燃问题,因为只有导体(这里是指电离了的气体)才能以耦合方式获取高频电磁能量。起初他采用“引导电弧”,后又改为将钽或钨棒插入感应圈中央的更为简单的办法。其次,Reed 利用旋涡稳流技术由切线方向引入冷却气,在炬管轴向所形成的低压区使等离子体内电离了的气体作循环的流动,因而等离子体不被冷却气流所吹灭。这样,Reed 成功地解决了等离子体的稳定问题。

Reed^[11] 从气体能量与湿度的关系(见图1)讨论了不同性质的光源所能达到的温度。他指出,化学火焰的温度受到火焰中气体分子解离过程的限制,因为燃烧所生成的热量都消耗在分子的解离上而没去增加气体的动能,温度实际上被限制在分子解离曲线的底部(见图1)。燃烧产物的解离温度愈高,火焰的温度就愈高。等离子体的温度却不受气体分子解离的限制,它处于电离曲线的底部略高处(见图1),此时气体原子的电离度为10—50%。图1还表明:单原子分子的惰性气体(Ar, He等)比双原子气体分子(N_2 , O_2 等)比双原子气体分子(N_2 , O_2 等)消耗较小的功率;因为后者额外地消耗解离能。等离子体的核心温度约为火焰的四倍。Reed 指出,他所建立的 ICP 光源还可以推广到发射光谱分析和高温化学等领域内。

正当发射光谱方面的工作者寻求新的电“火焰”光源时，Reed 的工作揭示了一条发展新光源的途径。Fassel^[1] 非常敏锐地觉察到，Reed 所建立的高温，无极在惰性气氛中放电的 ICP 光源，将是光谱分析的一个十分有效的气化、原子化、激发、电离器 (VAEI)。但要

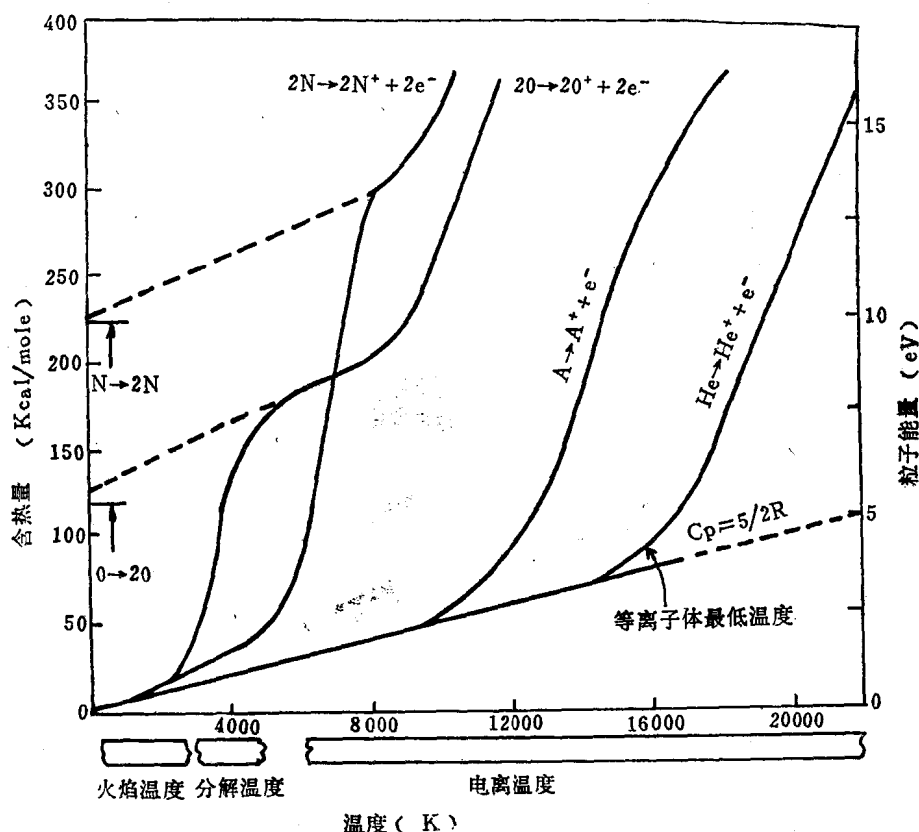


图1 气体能量与温度的关系 (图中A 应为Ar)

把 Reed 所建立的光源移植到光谱分析的领域中来，还需解决一系列有关的问题。英国的 Greenfield^[13-14] 和美国的 Fassel^[15-20] 所领导的研究工作在这方面奠定了基础，他们降低了高频对电子学记录系统的干扰；在高频发生器和等离子体间采用阻抗自动匹配装置以及利用自动控制线路精密地恒定等离子体的输入功率；改进了气溶胶形成的技术；为样品注入等离子体找到了合适的等离子体的形状。当然，ICP-AES 最初的检测限数据并不令人满意，随着上述问题的逐个解决，检测限才达到目前的水平。

四、ICP 的形成及其物理和光谱性质

1. ICP 的形成

等离子体炬管是形成 ICP 的场所。炬管是由三个同心的石英管组成，见图 2。Ar 等离子体气流由切线方向引入最外的入口，它使等离子体与石英管内壁隔开，并起到稳定等离子体的作用；Ar 辅助气引入中间入口；Ar 载气一方面把试液粉碎成气溶胶，另一方面又将气溶胶载入等离子体内。

炬管插入 27MHz 高频电流的感应圈内,高频电流在石英管内产生一个变化的轴向磁场,见图 3。若用 Tesla 管给一些电子,它们就作闭合的涡流运动,电子每半周被加速,它们流动时所遇到的阻力导致焦耳发热,并进一步引起 Ar 原子的电离,一瞬间形成了等离子体。等离子体一旦形成后,高频电磁能可通过耦合方式直接传递给它,并维持它,犹如高频感应加热炉的原理一样。

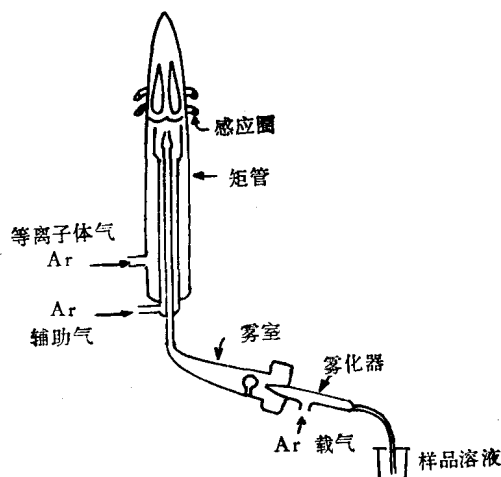


图2 等离子体炬管和雾化送样系统

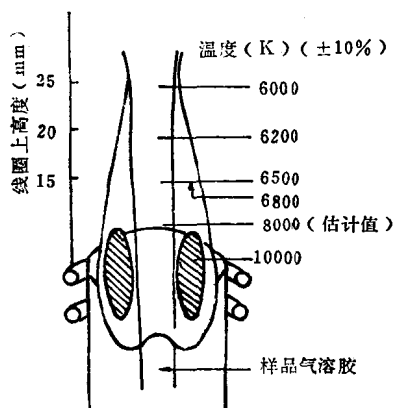


图3 ICP 的温度分布 [20]

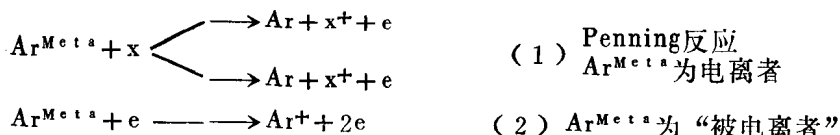
2. ICP 的物理和光谱性质

ICP 的物理和光谱性质是决定 ICP-AES 分析性能的基本因素,下面是 ICP 的一些主要性质:

(1) **ICP 的温度** 这里将常用的 Fassel 型 ICP 的温度分布示于图 3,它表明:ICP 核心的温度大大高于一般的化学火焰的温度;并且当样品粒子由中心通道进入等离子体到达线圈上高度 15—20mm 时,它们在 8000—5500°K 的温度范围内已停留了约 2ms 的时间(停留时间 $\tau=2\text{ms}$),这比样品粒子在 N_2O 火焰中的 τ 长了一倍。较高的温度和较长的 τ 结合起来,使 ICP 能充分地把样品原子化,甚至能破坏解离能 $D_{\text{M-O}} > 7\text{eV}$ 的分子键,如 U-O 、 Th-O 等。因此 ICP 是强有力的 VAEI 器,利用它基本上能分析周期表中绝大多数的元素。

(2) **ICP 的发光特性** 处于感应圈部位的等离子体核心(见图 3)是十分明亮的,它发射出中性的 Ar 线以及由离子复合和韧致辐射引起的连续背景,它对提供分析信号是无价值的。核心上方为电焰部分,它能发射出试样中绝大多数元素原子的特征线;它的背景辐射随观察高度的增加急剧地减小;它还发射 OH 带光谱以及微弱的 NO, NH, CN, C_2 的分子光谱;这是获取分析信号的重要部位。

值得指出,氩等离子体(ICAP)光源中大多数元素的离子线的强度比中性线强度高,即所谓的 ICAP 非局部热平衡系统的“离子线占优势”[8]。对于这个问题,探讨 ICAP 光源激发机理的文章[21-22]也曾作过讨论。Boumans[22]提出亚稳态氩原子($\text{Ar}^{\text{M}^{\text{I}}}$)双重作用的假设; $\text{Ar}^{\text{M}^{\text{I}}}$ 既通过 Penning 反应转移能量去电离和激发样品原子,作为“电离者”;它本身又被电离,作为“被电离者”。



那些讨论激发机理的作者认为：激发能为11.55eV和11.71eV的 Ar^{Meit} 通过第二类碰撞把能量传递给样品中各种原子，而 Ar^{Meit} 的能量相当于大多数元素的离子谱线的激发电位和电离电位的总和，因此ICAP中离子线强度相对地高些；(2)式中 Ar^{Meit} 需要的电离能仅为4.21eV(Ar的电离电位为15.75eV)，这是ICAP中超热电子密度的成因($n_e = 10^{15} \sim 10^{16}/\text{cm}^3$)。

值得指出，ICP光源的几何特点能使背景辐射的最强处与谱线辐射的最佳区域分开，见图4。这一点对提高谱线和背景强度比是十分有利的。

(3) 环状等离子体的样品注入和样品受热 具有高温特点的等离子体光源，虽然有利于样品的原子化和激发，但高温本身使样品的注入造成困难。这是所有的高温等离子体光源所面临的共同问题。由内部受热的高温气体向垂直于等离子体的外表面膨胀，因而对样品的注入产生斥力，使气体溶胶沿等离子体的外表面逸去^[16]，见图5(a)。此外，ICP还有径

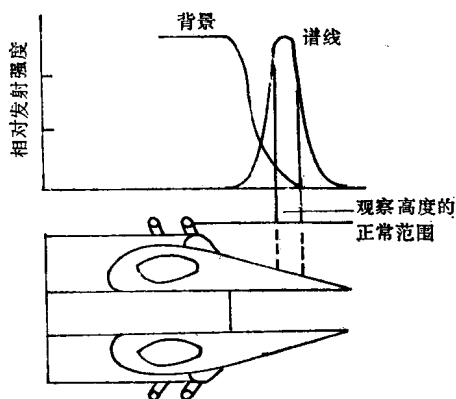


图4 ICP光源中谱线和背景强度空间分布的示意图 [2、3、7]

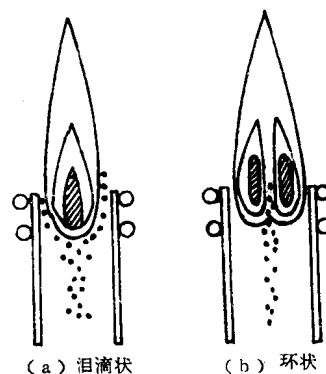


图5 不同形状的等离子体对进样的影响

向磁压，通过磁泵效应在轴向引起动压力，这对样品的注入又附加了另一种斥力^[1, 20]，Greenfield^[13]采用环状等离子体解决了这问题；Fassel^[1, 16, 17, 19, 20]对环状等离子体提高进样效率的问题作了清楚的说明。环状等离子体是利用高频感应的肤效应来获得的，此效应使等离子体具有一个温度较低的中心通道(见图4)，因此样品注入中心通道的斥力减小，能顺利地进入等离子体的内部。高温的ICP光源既能有效地原子化和激发，又能从环状形式提高进样效率，从而把矛盾着的双方协调起来——这是其它类型的等离子体光源很难做到的。这对提高检测能力是非常重要的。

由于涡电流主要集中在等离子体的表层内，注入中心通道的样品粒子和涡流间相互作用很小。样品借助于对流、传导、辐射三种方式间接地受热，因此样品成分的变化对等离子体的影响可以忽略^[1, 14, 17, 19, 20]。而电弧、火花等光源与ICP不同，样品弥散在整个发光体中，本身直接参与放电。样品粒子的间接受热将给分析方法带来免受干扰的优点。

(4) 薄层发射源的性质 环状等离子体能把样品的自由原子和离子紧缩在中心通道

内。因此那里不仅原子和离子密度较高,且温度比较均匀^[24]。同时,在通常的观察高度下,围绕着中心通道的外层是由核心延伸的高温区。这种温度分布大大降低了自吸现象,使线性范围可扩展为5个量级。因此,中心通道好似薄层发射源。正是这个性质使样品中主、次成分和微量杂质可同时测定。

(5) 以耦合方式获取能量 ICP 光源无需电极而同感应圈以耦合方式获取能量。因此,它可以避免那些因用电极获取能量所存在的缺点——电极沾污、电极损耗所导致的光辐射观察区的变动。这是 ICP 光源稳定性较好的原因之一,也是直流等离子体所存在的问题之一。

五、ICP-AES 的分析性能

在讨论 ICP 的性能时,已涉及 ICP-AES 的分析性能,现将分析性能归纳补充如下:

1. 线性范围宽

浓度测量的线性范围宽达5个量级,例稀土混合物 Yb 和 Tm 的分析。

2. 稳定性能

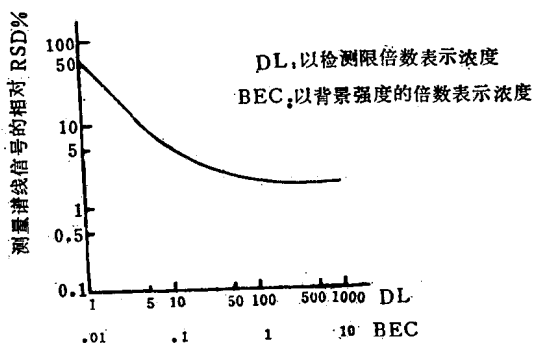


图6 相对标准偏差与浓度的关系^[20]

当谱线强度大于或等于背景强度时 $I_L \geq I_B$, 精密度约2%, 见图6。这一点与 AAS 不同, AAS 信号只有在一定的浓度范围内才能测准, 因此, 高浓度的样品往往需要稀释; 而对 ICP-AES 则可免去这些稀释步骤, 操作简化。

3. 检测能力高

针对分析多元素的特点, ICP-AES 工作参数的选择需要考虑兼顾不同元素的问题。同一操作条件下各元素的检出限 (DL)

和针对单个元素选择条件的火焰 AAS 的 DL 数据列于表1

由表1可见: 对于那些氧化物解离能 $D_{Mo} > 7\text{eV}$ 的元素, 如 Nb、Ti、Zr、Hf、U、W 等 ICP 的检测能力超过火焰 AAS。

ICP-AES 之所以具有良好的检测能力, 原因如下:

- (1) 样品经受的温度较高, 且在高温下的停留时间长。
- (2) 由于自由原子处于 Ar 惰性气体的环境中, 它们的寿命长, 激发效率高。
- (3) 从空间位置上, 可以把背景辐射的最强处与谱线发射的最佳区域分开, 以获得较高的 I_L/I_B 。

(4) 样品粒子比较集中在较狭的中心通道内, 光谱仪的孔径或视场恰好为此发光通道所充满, 因此, 自由原子的辐射可以充分利用。

4. 方法的干扰小

在 ICP-AES 的分析技术中, 样品通过雾化、送样、挥发、原子化、激发、电离等几个

表1 ICP-AES 和火焰 AAS 检出限的比较表 (ng/ml)

元素	ICP-AES [25]	AAS [26]	元素	ICP-AES [25]	AAS [26]
As	50	30	P	80	(~50000)
B	5	2500	Pb	40	10
Ba	1	20	Pd	50	10
Be	0.3	2	Sb	30	30
Bi	30	50	Sc	2	100
Cd	3	1	Se	75	100
Co	6	2	Si	12	100
Cr	6	2	Sh	43	50
Cu	5	4	Sr	0.4	5
Fe	5	4	Te	40	50
Ga	50	50	Ti	4	100
Ge	40	100	Tl	40	20
Hf	15	(~2000)	U	250	20000
Mg	0.2	3	V	5	20
Mn	2	0.8	W	30	3000
Mo	10	30	Y	4	300
Nb	50	3000	Zn	2	1
Ni	10	5	Zr	7	4000

主要过程转为光信号。对这些过程中的干扰分别归纳如下:

(1) 雾化干扰——原则上是一种非特征的物理干扰。基体的变动影响溶液的粘度、表面张力等物理性质,引起提取量和雾滴粒度的变化,最终体现为分析信号的改变。但这类干扰可通过合理选择标样溶剂的途径来消除^[27]。

(2) 化学干扰——即溶质挥发干扰,在火焰发射中比较典型,如 $\text{PO}_4\text{-Ca}$ 、 Al-Ca 等。这些干扰在具有高温特点的 ICP 光源中是可以忽略的,见图 7。

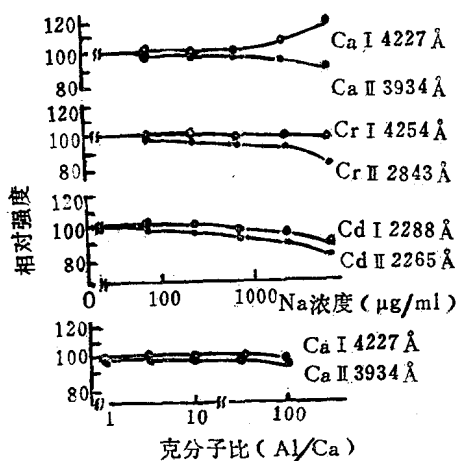


图7 Na对Ca、Cr、Cd中性线和离子线强度的影响,Al对Ca中性线和离子线强度的影响

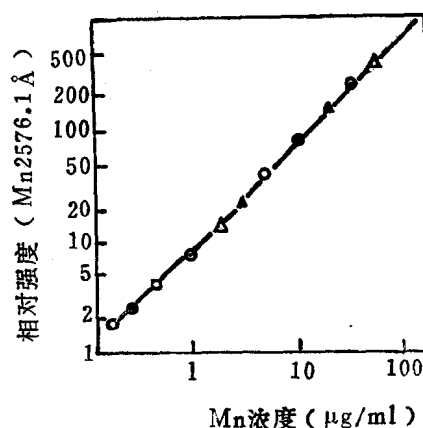


图8 不同基体的食物中Mn的校准曲线^[20]

(3) 电离干扰——由于电子密度较大的 ICP ($n_e = 10^{15} - 10^{16}/\text{cm}^3$) 本身对电子数的增减具有缓冲作用, 所以电离干扰是可以忽略的, 见图 7。

因此, 对不同基体的样品, 可以用一套校准曲线进行分析, 例如, 各种食物的基体成分相差较大 (见表 2), 但可采用溶解食物的过氯酸作为标准基体, 并以此标样去分析不同食物中的 Mn, 见图 8。另一个例子是纯水、硬水、海水中微量杂质的校准曲线完全一致。

表 2 一般食物中典型的矿物灰成分

食 物	重 量 比 %				
	Na	K	Mg	Ca	P
总 食 物	19	41	2	15	23
肉 片	6	58	3	2	31
莴 苣	3	72		11	7
胡 罗 卜	10	70		10	9
白 面 包	63	13	3	10	11

(4) 背景和曲线干扰。在 ICP-AES 的方法中这种性质的干扰是需要认真对待的。谱线变宽、离子复合等现象都可引起背景变化^[27、28、30]。这就要求仪器能够方便地扣除背景和校正谱线干扰。采用多色仪时, 利用对多道出口狭缝同时扫描的装置和使用微型计算机, 可以很方便地解决这个问题^[27、28]。采用高质量的光栅以及合理设计光学系统可以减少杂散光^[29、30], 在光电倍增管前, 安置狭通滤光片, 可以克服远散射光引起的背景变化问题。

六、结 语

综上所述可以看出: ICP-AES 几乎可以测定周期表中绝大多数的元素; 它可以采用同一组工作参数, 迅速地进行样品中、次成分和痕量元素的联合测定; 它可以采用同一套标样分析某一类基体成分有所变化的样品; 它的检出限和稳定性是令人满意的; 方法快速简便, 不使用爆炸性气体, 操作比较安全; 是一个比较理想的多元素分析技术。

ICP-AES 也还存在一些问题有待解决和改进^[1、31]。如直接分析粉末样品的问题未解决^[2]; 因为去水的气溶胶粒度为 $0.01 \sim 0.1\mu$ 。而粉末粒度至少为几个 μ , 所以粉末加热不易完全, 第三元素影响较为严重^[19]; 粉末样品的处理工作也很难保持恒定。其次, 溶液样品的雾化问题——效率和稳定性——尚待改进。

使用 ICP-AES 的另一个问题是设备较贵^[31]。它对光学系统的要求很高, 对应于不同的分析对象色散率为 $8-4 \text{ \AA/mm}$; 为避免杂散光需采用高质量的光栅和光学元件。由于 ICP 光源的线性范围广, 因此, 它要求光信号测量系统与之相适应, 照相记录是有限制的, 即使是光电记录, 也要对量程加以扩大。仪器应配有某种扫描装置和数据处理系统以扣除背景。这些要求是造成仪器昂贵的主要原因。

近来出现了由计算机控制的单道非线性扫描的 ICP 商品仪器, 它们比较灵活, 适用于研究工作, 也能完成一定的日常分析工作, 与多色仪相比, 价格比较容易接受。

参 考 文 献

- [1] V.A.Fassel, *Anal.Chem.*, 51, 1290A (1979)
- [2] S.Greenfield, H.M.McGeachin, P.B.Smith, *Talanta*, 23, 1 (1976)
- [3] P.W.J.M.Boumans, *ICP Inf.Newsl.*, 5, 181 (1979)
- [4] R.M.Barnes, *CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 7, 203 (1978)
- [5] A.Walsh, *Spectrochim.Acta*, 7, 108 (1955)
- [6] R.Mavrodineanu, H.Boiteux, *Flame Spectroscopy*, P.193, Wiley, New York, 1965
- [7] J.W.Robinson, *Atomic Absorption Spectroscopy*, PP.1—6, M.Dekker, Inc.New York, 1966
- [8] C.Th.J.Alkemade, *Appl.Optics*, 7, 1261 (1968)
- [9] V.A.Fassel, XVI Colloguium Spectroscopium Internationale, Heidelberg, 1971, Plenary Lectures and Reports, P.63, A.Hilger, London, 1972.
- [10] G.I.Babat, J, *Inst.Elect.Eng.*, 94, Part III, 27 (1947)
- [11] T.B.Reed, *Intern.Sci.Technol.*, 6, 42 (1962)
- [12] T.B.Reed, *Appl.Phys.* 32, 821, 2534 (1961), 34, 2266 (1963)
- [13] S.Greenfield, I.L.Jones, C.T.Berry, *Analyst*, 89, 713 (1964)
- [14] S.Greenfield, I.L.Jones, H.M.McGeachin, P.B.Smith, *Anal.Chim.Acta*, 74, 225 (1975)
- [15] R.H.Wendt, V.A.Fassel, *Anal.Chem.*, 37, 920 (1965)
- [16] G.W.Dickinson, V.A.Fassel, *Anal.Chem.*, 41, 1021 (1969)
- [17] V.A.Fassel, R.N.Kniseley, *Anal.Chem.*, 46, 1110A, 1155A (1974)
- [18] R.H.Scott, V.A.Fassel, R.N.Kniseley, D.E.Nixon, *Anal.Chem.*, 46, 75 (1974)
- [19] V.A.Fassel, *Pure and Appl. Chem.*, 49, 1533 (1977)
- [20] V.A.Fassel, *Science*, 202, 183 (1978)
- [21] J.M.Mermet, *Spectrochim.Acta*, 30B, 383 (1975)
- [22] P.W.J.M.Boumans, F.J.DeBoer, *Spectrochim.Acta*, 32B, 365 (1977)
- [23] R.L.Dahlquist, Report at the technical seminar in Beijing, November, 1980.
- [24] D.J.Kalnicky, R.N.Kniseley, V.A.Fassel, *Spectrochim.Acta*, 30B, 511 (1975)
- [25] R.K.Winge, V.T.Peterson, V.A.Fassel, *Appl.Spectrosc.*, 33, 206 (1979)
- [26] G.D.Christian, F.J.Feldman, *Appl. Spectrosc.*, 25, 660 (1971)
- [27] R.L.Dahlquist, J.W.Knoll, *Appl.Spectrosc.*, 32, 1 (1978)
- [28] R.K.Skogerboe, P.J.Lamothe, G.J.Bastiaans, S.J.Freeland, G.N.Coleman, *Appl.Spectrosc.*, 30, 495 (1976)
- [29] G.F.Larson, V.A.Fassel, R.K.Winge, R.N.Kniseley, *Appl.Spectrosc.*, 30, 384 (1976)
- [30] G.F.Larson, V.A.Fassel, *Appl.Spectrosc.*, 33, 592 (1979)
- [31] L.de Galan, *Proc.Soc.Anal.Chem.*, 16, 179 (1979)

X 射线荧光光谱直接测定岩石中 低含量稀土元素的条件选择

王毅民 梁国立

(地质部岩矿测试技术研究所)

近年来地质学家和地球化学家们认为稀土元素的丰度和分布,以及 Eu/Sm, LREE/HREE (即 $\Sigma\text{La—Eu}/\Sigma\text{Gd—Lu}$) 的值,不仅与成岩成矿有关,而且对于地球的形成和演化等地球化学与宇宙化学问题的研究都有着重要的意义。然而,岩石中稀土的含量一般都很低,其总量大都在 1% 以下,甚至是几个 ppm。这就增加了测定的困难。

X 射线荧光光谱测定稀土元素,国外早有报导,国内也作了大量的工作^[1-8]。在 X 射线荧光光谱测定稀土元素的文献中,直接测定岩石中低含量稀土元素者尚少^[15]。对于低含量稀土元素的测定,大都认为先经化学富集为好。但当考虑到一次制样测定多种痕量元素,甚至连同主要元素和次要元素,则利用直接压饼或低倍数稀释熔融法制样能测到 x—xxppm,也是很有意义的。

鉴于稀土中钇的测定条件与镧系元素不同,本文仅就稀土中镧系元素的测定条件进行讨论。

一、镧系元素的谱线特点和分析中的问题

镧系元素的 K, L, M 系特征线虽均处在 X 荧光光谱分析可利用的光谱区域内,但由于激发、色散、探测等方面的原因,在波长色散型 X 荧光光谱分析中很少用 K 系线,更不用 M 系线作分析线。唯有 L 系线这一光谱区,无论从激发、色散、还是从探测来说,都是一段很有利的光谱区。首先, X 光管 W、Pt、Au 靶的 L 系特征线对于绝大多数镧系元素的 L_{α_1} 线都能有效地激发,光电吸收截面比较大,荧光产额也不低;其次,在这一波段有很好的分光晶体(分辨率高,反射强度大,而且没有晶体荧光干扰),象 LiF(200), LiF(220)等;再者,由于其能量在 4.5—7.6 keV 的范围内,采用流光正比计数器的探测效率比较高,从而可以获得较低的检出限。然而,采用 L 系线作分析线也有不少问题:

(1) 由于它们的化学性质极为相似,在地壳的形成和演变过程中常常共存,造成元素间的相互干扰。

(2) L 系谱线比较复杂, 相对强度在 2% 以上者, 每个元素都有八、九条之多, 这就使得元素相互之间的谱线重叠难以避免。而且 Cs, Ba 的 L_{β} 和 L_{γ} 线, Hf 和 Ta 的 L_{α_1} 线也都延伸到这一光谱区, 对镧系元素的分析线造成不同程度的干扰。

(3) 在这一光谱区内, 还有 Ti~Ni 的 K 系线, 在岩石样品中这些元素都有一定的含量, 而且它们的 K 系线强度比相近波长的镧系 L 系谱线的强度高。因此, 它们所造成的干扰是相当严重的, 尤其是铁, 它在硅酸盐岩石中一般总有 5% 左右的 Fe_2O_3 , 有时甚至高达 10~20%, 其含量比某些镧系元素高几百、几千以至上万倍, 这将对许多镧系元素的测定造成很大的影响。

(4) Ga~Y 的 K 系线和 W~U 的 L 系线的波长约为镧系元素 L_{α_1} 线波长的一半, 因此, 这些线的二级线与某样镧系元素分析线会造成不同程度的重叠。按闪烁, 正比计数器对 FeK_{α} 线的能量分辨率分别为 50% 和 20% 计算, 在这一光谱区, 即使采用 PHA 的微分方式, 闪烁计数器也不足以甄别掉进入探测器的二级线; 用正比计数器虽可将二级线甄别掉, 但当分析线的能量小于 6 keV 时, 进入探测器的二级线逃逸峰仍会对相应的分析线造成不同程度的干扰。

所以, 镧系元素 L 系线, 虽是激发、色散和探测的有利波段, 但同时也是地质样品的 X 荧光分析中谱线极为复杂的波段。在制定分析方案时, 必须注意样品的组成, 细心选取各种仪器的测试条件。

二、测量条件的选择

检出限是痕量分析的重要指标, 也是选择最佳测量条件的主要依据。由检出限定义 $L.L.D. = 3\sqrt{R_b}/m\sqrt{T_b}$ 可知, 要使 $L.L.D.$ 最小, 则要使 $m/\sqrt{R_b}$ 最大, 这也就是 Spielberg 等人提出的优值或品质因数。检出限定义清楚地表明了要降低检出限, 减少背景 (R_b) 固然重要, 而提高灵敏度 (m) 则更为重要。然而, R_b 和 m 的值是由许多复杂的因素决定的, 而且常常是相互制约的, 不仅与激发、色散和探测等仪器条件有关, 也同样品的组成和制样有关。这里仅讨论与仪器条件有关的因素。

1. 激发条件

为了获得最大的分析线强度和低的背景强度, 应对激发条件进行最优化选择。

(1) 不同靶材 X 光管的选择 选择 X 光管靶材要考虑到: (A) 分析线的吸收限波长; (B) X 光管靶线与连续谱的分布。利用靶材的特征线激发, 可以提高优值 $m/\sqrt{R_b}$ 。由镧系元素的 λL_{III} , λL_{II} 吸收限波长和常用的 X 光管靶材特征线波长可知: Pt 和 Au 靶的 L_{α_1} 线可有效地激发出镧系各元素的 L_{α_1} 线; W 靶的 L_{α_1} 可有效地激发出 $Z < 69$ 的镧系元素的 L_{α_1} 线。表 1 列出了 Au 和 W 靶 X 光管测定镧系各元素所得的背景 (R_b)、灵敏度 (m) 和检出限 ($L.L.D.$) 的数据。

由表 1 可见, 对于 $Z=57\sim 67$ 的元素 (除 Ce 和 Dy 外) 用 W 靶所得的检出限稍好于 Au 靶 X 光管, 而对于 $Z=68\sim 71$ 的元素 (加上 Ce 和 Dy) 却不如 Au 靶, 从使用方便考虑, 采用 Au 靶 X 光管更为适宜。

(2) kV、mA 和功率的选择 理论和实验都表明^[9], X 光管电压和电流的选择中,

表1 Au 和 W 靶 X 光管测定镧系各元素的比较

元素和 分析线	R _b (CPS)		m(CPS/1%)		L.L.D.(ppm)		备 注
	Au靶	W靶	Au靶	W靶	Au靶	W靶	
LaL _{α1}	46	45	4320	5050	4.7	4.0	
Ce "	54	103 ^Δ	4360	4920	5.1	6.2	WL _{β1} (II)的逃逸峰使R _b 变高。
Pr "	62	67	4580	5400	5.2	4.5	
Nd "	90	88	4840	5460	5.9	5.2	
Sm "	142	142 ^Δ	5400	5900	6.6	6.1	WL _{γ1} (II)的逃逸峰使R _b 变高。
Eu "	180	158	6000	6520	6.7	5.8	
Gd "	222	214	6480	6720	6.9	6.5	
Tb "	286	256	7140	7280	7.1	6.6	
Dy "	326	313	7980	7570	6.8	7.0	
Ho "	368	333	8960	8950	6.4	6.1	
Er "	416	415	9840	9200	6.2	6.6	
Tm "	452	486	10560	6670	6.0	9.9	
Yb "	550	895	11750	7770	6.0	11.6	
Lu "	580	577	12750	8350	5.7	8.6	

注1 $L.L.D. = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{R_b}{T_b}}$

其中: R_b 为背景计数率 (CPS); m 为灵敏度 (CPS/1%); T_b 为背景测量时间, 均以100秒计算 (以下相同)

注2 仪器: Philips PW1212; 管电压 60kV; 管电流 30 mA; 探测器 F.C; 分光晶体 LiF (220); PHA 微分方式; 粗光栏; 真空光路。样品: 1克样 + 4克Li₂B₄O₇, 1100°C熔融制成玻璃园片。

表2 2kW 功率下不同 kV, mA 对 L.L.D.的影响

2kW		R _b (CPS)		m(CPS/1%)		L.L.D.(ppm)	
kV	mA	LaL _{α1}	LuL _{α1}	LaL _{α1}	LuL _{α1}	La	Lu
50	40	73	650	5170	14580	5.0	5.2
55	36.4	70	650	5010	15220	5.0	5.0
60	33.3	70	640	5220	15308	4.8	5.0
65	30.8	66	620	5120	15058	4.8	5.0
70	28.6	67	600	4880	14815	5.0	5.0

表3 不同功率 (X 光管) 对检出限的影响

kW	kV	mA	R _b (CPS)		m(CPS/1%)		L.L.D.(ppm)	
			LaL _{α1}	LuL _{α1}	LaL _{α1}	LuL _{α1}	La	Lu
1.0	50	20	32	325	2620	7432	6.5	7.3
1.5	50	30	54	480	3920	11200	5.6	5.9
1.8	60	30	64	540	4740	14114	5.1	5.0
2.0	60	33.3	72	640	5130	15325	5.0	5.0

管压是主要的。但在有效的激发电压 ($V_{eff} \geq 3kV$) 下, 管压和管流对特征靶线的强度具有大体相同的影响。而 X 光管的总功率对检出限的影响比较明显, 见表 2、3。因此, 对于痕量镧系元素的测定, 最好选用仪器的满功率状态下进行。

2. 色散与光栏

(1) 色散——分光晶体的选择。分光晶体的选择主要考虑: (A) 反射强度; (B) 晶体分辨率; (C) 晶体荧光。在此波段内有三块较为合适的晶体供选择。见表 4。

表 4 LiF (200), LiF (220), 黄玉晶体的主要参数

晶 体	衍射 平面	2d (Å)	衍射强 度比* 〔以LiF (200)为1〕	分 辨 率**			对 镧 系 元 素 的 适 用 范 围
				摆动角(W $\frac{h}{2}$)		角色散 (Δ2θ)	
				细光栏	粗光栏		
LiF	200	4.027	1.0	0.54	0.74	1.64	LaL _{α1} ~LuL _{α1}
LiF	220	2.848	0.4	0.50	0.70	2.58	
黄玉	303	2.712	0.16	/	/	2.79	CeL _{α1} ~LuL _{α1}

* 衍射强度比为实测值

** $W_{\frac{h}{2}}$ 的理论值大多为 0.2~0.4 (2θ), 表中所列为实测值 (仪器测量同上, 样品中元素含量为 0.2%)。角色散是以对 YbL_{a1} 和 LuL_{a1} 线 2θ 角之差表示。

将这些晶体分别用于测定镧系元素, 其检出限与干扰系数分别列于表 5。

由表 4, 表 5 可见, 对于痕量镧系元素的测定, 不宜用黄玉晶体; 对于未经化学处理的地质样品, 最好采用 LiF(220) 晶体; 如经化学分离或 Mn、Fe、Co、Ni 含量极微时, 对于 $Z > 60$ 的镧系元素选用 LiF(200) 晶体, 可获得更低的检出限。

(2) 光栏的选择。选用细光栏和分光晶体配合使用, 可以提高谱仪的分辨率, 减少谱线干扰, 但这是以损失灵敏度为代价的。表 6 列出了用两种准直光栏的实测数据 (粗、细光栏间隙分别为 480 和 160 μm , 长度均为 100mm)。

从表 6 可以看出, 对于痕量镧系元素的测定, 采用细光栏在多数情况下得不偿失。当试样中锰、铁含量较高时, 测定 Eu、Tb、Dy、Er、Tm 等也可考虑用细光栏。

3. 探测器与 PHA 的基线和道宽

(1) 探测器的选择 对于探测器的选择, 主要考虑量子探测效率和能量分辨率。由文献^[11]可知, 对于波长在 0.8 Å ~ 2 Å 的谱线用 “F+S” 方式可得较高的相对探测效率。但从能量分辨率考虑, 闪烁计数器 (S) 远不及流气正比计数器 (F), 在此波段内, 闪烁计数器不足以排除同时进入探测器的二级线干扰, 因此不宜用 “S” 或 “S+F” 的探测方式。尤其是对 YbL_{a1}, HfL_{a1} 和 TaL_{a1} 的测量, 因为它们分别受到 YK_{a(II)}, ZrK_{a(II)} 和 NbK_{a(II)} 的干扰, 而且这些干扰元素的含量又常常远高于分析元素。所以, 采用 “F+S” 方式不仅对降低检出限无好处, 反会造成本来可以避免的干扰。采用流气正比计数器 (F) 以及流气正比加闪烁计数器 (F+S) 测定所得结果见表 7。

表5 不同分光晶体测得镧系元素的检出限和主要干扰线的干扰情况

分析线	晶体	2θ	R_b (CPS)	m (CPS 1%)	L.L.D. (ppm)	主要 干扰线	距 分析线 (2θ 度)	干扰 系数
La $L_{\alpha 1}$	LiF (220)	138.78	45	4570	4.4	CsL β_4	+0.10	0.057
	LiF (200)	82.91	85	3250	8.5	"	+0.04	0.172
Ce $L_{\alpha 1}$	LiF (220)	128.16	65	4072	5.9	BaL β_1	+0.62	0.113
	LiF (200)	79.01	144	4180	8.6	"	+0.25	0.451
	黄 玉	141.60	26	2190	7.6	"	+0.81	0.106
Pr $L_{\alpha 1}$	LiF (220)	119.72	72	4700	5.4	LaL β_1	-0.32	0.345
	LiF (200)	75.42	134	4830	7.2	"	-0.14	0.471
	黄 玉	130.48	27	2090	7.5	"	-0.45	0.315
Nd $L_{\alpha 1}$	LiF (220)	112.67	80	4560	5.9	CeL β_1	-1.03	0.014
	LiF (200)	72.13	220	7500	5.9	"	-0.51	0.137
	黄 玉	121.84	40	2100	9.0	"	-1.24	0.018
Sm $L_{\alpha 1}$	LiF (220)	101.14	142	5400	6.6	CeL β_2	+0.57	0.033
	LiF (200)	66.23	375	10850	5.4	"	+0.30	
	黄 玉	108.39	57	2140	9.6	"	+0.66	0.031
Eu $L_{\alpha 1}$	LiF (220)	96.27	180	6000	6.7	PrL β_2 MnK α	-0.09 -1.07	0.129 0.114
	LiF (200)	63.57	480	14600	4.5	PrL β_2 MnK α	-0.05 -0.60	0.129 0.31
	黄 玉	102.87	74	2410	10.7	PrL β_2 MnK α	-0.10 -1.18	0.134 0.195
Gd $L_{\alpha 1}$	LiF (220)	93.89	222	6480	6.9	CeL γ_1	+0.11	0.066
	LiF (200)	61.10	540	14950	4.7	"	+0.07	
	黄 玉	97.95	86	2800	9.9	"	+0.16	0.064
Tb $L_{\alpha 1}$	LiF (220)	87.89	286	7140	7.1	SmL β_1	+1.22	0.015
	LiF (200)	58.79	810	17450	4.9	"	+0.71	
	黄 玉	93.51	110	2710	11.7	"	+1.37	0.020