

全国第四届 XRF 学术报告会

论 文 摘 要

中国地质学会岩矿测试委员会
中国化学会分析化学委员会
中 国 光 谱 学 会
湖北省地质实验研究所

一九九〇年十月 武汉

多金属标准物质介绍

由湖北省地质实验研究所负责研制的多金属标准物质 GSOCu-1、GSO Cu-2、GSO Pb-1、GSO Pb-2、GSO Zn-1、GSO W-1、GSO W-2、GSO Mo-1、GSO Mo-2 共九个一级标准物质是为地质、选冶与实验分析广泛和长远的需要而制备的多金属矿石标物质系列的一部份。

该标准可供地质、冶金、矿山、环保等部门用于分析方法质量评估、分析质量监控,X 荧光分析的工作标准以及进行多金属矿石及类似物质的主成份和痕量,次量元素分析及研究使用。

样品采用等离子体发射光谱法、等离子体质谱分析法,原子吸收光谱法,分光光度法,极谱分析法,X-射线荧光光谱法、中子活化分析法及经典化学分析法等 16 种不同原理的分析技术进行测试。其有 16 个地矿部门、核工业部和中国科学院系统有经验的实验室和研究所参加了分析测试。提供了有色金属元素,稀有、稀散元素及主量成份共 37 种元素的定值,经国家标准局批准为国家一级标准物质。欢迎选购。

我们将竭诚为国内外分析家和广大 X 荧光工作者服务!

联系单位:湖北省地质实验研究所(武汉利济北路)

联系人:董高翔 钟长生

邮码:430022,电话:352847

全国第四届 XRF 学术报告会论文目录

1	地质样品 X 射线荧光光谱分析三十年	马光祖 (1)
2	空气悬浮微粒中痕量元素的 XRFS 分析	陈远盘 (1)
3	关于检出限问题	陈远盘 (2)
4	X 射线荧光光谱分析中的理论影响系数法及其应用	陶光仪等(4)
5	X 射线荧光光谱在化学态分析中的应用	吉 昂等(6)
6	硫化物矿中主元素的 X 射线荧光光谱测定	袁汉章等(8)
7	BKD—XRFA 程序与钢铁试样 XRF 分析的基体校正	谭秉和 (11)
8	ng 级全反射 x 射线荧光分析	刘亚雯等(13)
9	能量色散 X 荧光分析仪的漂移跟踪及其校正	刘召贵 (14)
10	X 射线荧光光谱测定贻贝(86—701)中某些元素	王庆广等(15)
11	全反射 X 荧光分析技术(TRXF)一种新的高灵敏度分析技术	田宇炫等(17)
12	X 射线荧光光谱法检验标准物质的均匀性	茅祖兴等(19)
13	冰洲石中多元素的 X 射线荧光光谱分析测定	喻德科 (21)
14	微 X 射线荧光扫描分析	安庆骧等(22)
15	XRF 分析技术在大洋地质科学调查中的应用	王毅民等(24)
16	三个数学模式及其转换公式计算的理论 α 系数在硅酸盐的 X 射线荧光分析中校正基体效应的研究	李国会 (25)
17	X 射线荧光光谱法直接测定动物肝中 13 种元素	李国会等(26)
18	大洋底多金属结核样品中主、次、微量元素的 XRF 分析	才书林等(27)
19	同步辐射 X 荧光光谱测定单根头发及生物标样的痕量元素	巢志瑜 等(29)
20	偏最小二乘算法在 XRF 多元校正中的应用	赵新那等(30)
21	偏最小二乘算法在同位素源 X 射线荧光分析仪多组分同时分析中的应用	满瑞林等(32)
22	X 荧光仪部分电路插板的工作原理剖析	梁月梅等(33)
23	实现公共背景法背景扣除和基体校正的通用方法	包生祥 (34)
24	氧化锆和氧化钇混合物的 X 射线荧光光谱分析	方明谓等(36)
25	水泥材料 X 射线荧光分析法探讨——颗粒效应	项国为 (37)
26	X 射线荧光光谱薄样法测定稀土中两个问题的讨论	李献忠 (38)
27	利用康普顿散射快速测定有机溶液中稀土总量	王 强等(40)
28	X 射线荧光光谱法直接测定镍选矿流程中的镍、铜、镁	谢琼心等(41)

29	锰结核中 Si、Al、Fe、Mg、P、K、Mn、Ti 的 XRF 分析	孙平蕙等(44)
30	电子浆料无机主成份的 XRF 分析	李贵全等(45)
31	稀土元素谱线间干扰规律图示	贺春福等(47)
32	高铝矿物材料中主次要成分的 XRF 分析	杨玉华等(48)
33	用 XRF—互标法测定 Ba—Ti—Sr—Y—Si—Mn 体系中各成份含量	孟胤宗等(51)
34	半导体晶片测量专用 X 荧光光谱仪综述	袁月琴 (54)
35	关于薄样 X 射线荧光光谱强度理论公式的推导	王质彬 (55)
36	3530 机 181B 系统 X 荧光光谱分析的标准化及其应用	李 立 (56)
37	自制 XRFA 样品盒面罩及其应用	刘松林等(58)
38	X 荧光光谱法测定选矿厂精矿中镍、铜、钴、铁、硫、硅、钙和镁	王云明等(60)
39	X 射线荧光光谱同时测定润滑油中多种元素含量	陈锁志等(63)
40	XRF 分析中经验系数法基体校正元素的选择	孙建一 (65)
41	XRF 直接粉末法监控兰晶石生产	丁雪心 (67)
42	K802T 型高压发生器电路系统故障分析和排除	茆令文 (69)
43	全反射 X 荧光技术分析地质及水样品	田宇炫 (71)
44	同位素源全反射 X 荧光分析技术的研究	田宇炫等(72)
45	X 射线荧光光谱法测定 P5 压电陶瓷中的主次量成份	朱锡中 (73)
46	扫描质子探针及其应用简介	王毅民 (75)
47	X 射线荧光分析中数据处理与计算机软件研究的近期发展	罗立强 (76)
48	超基性盐中主次成份的 XRF 分析——理论 α 系数校正法	刘以群等(77)
49	长城计算机与异种计算机之间通信系统设计	邓赛文等(78)
50	X 射线荧光分析中“非荧光分析的物质”NFAM 项的应用	华佑南 (80)
51	理论 α 系数应用中经验修正方法研究	华佑南 (81)
52	L、T 方程理论 α 系数在古青铜钱币 XRFA 的应用	毛振伟 (82)
53	X 射线荧光光谱直接测定浮法玻璃片中的主次成份	李 苏等(86)
54	X 射线荧光光谱在土壤矿质全量分析中的应用	陈潭明等(87)
55	植物样品的 X 射线荧光光谱分析	何万海等(88)
56	X 射线荧光分析仪的计算机辅助联机系统	朱永奉 (90)
57	ARL8680 光谱仪的维修	张博议等(92)

58	高含量稀土分量和钡、锆、铈、铅、…等 XRF 测定——滤纸片吸附法的应用研究	梁定安 (94)
59	单标样滤纸片进行混合稀土的 X 荧光光谱测定	周求悼等(95)
60	XRFA 法测定地球化学样品中偏提取的痕量元素	周素莲等(96)
61	几类岩石样品中多元素的 X 射线荧光光谱测定	宋云阔等(98)
62	分析线和重叠校正谱线背景及基体校正的合并	包生祥 (99)
63	背景和基体校正方式与 XRFA 检出限	包生祥 (101)
64	X 和 γ 射线散射与吸收规律研究及其在 X 荧光分析中的应用	包生祥 (105)
65	X 射线荧光光谱分析在焊条焊渣样品中的应用	尚勤繁 (106)
66	3080E ₃ X 荧光光谱仪故障检修	高小林 (107)
67	土壤环境背景值调查样品中主次量元素的快速 XRF 测定	张仕定等(108)
68	XRF 法测定甲基丙烯酸三丁基锡酯和甲基丙烯酸甲酯共聚物参数	刘文长等(109)
69	大洋锰结核中主、次及痕量元素的 X 射线荧光光谱分析	裴立文等(110)
70	X 射线荧光光谱测定玻璃熔片中的硅……和磷	邓志平 (111)
71	X 射线荧光光谱分析测定 VGO 物料中 Fe、Ni、Cu、V、Pb	陈法荣等(114)
72	X 射线荧光光谱测定氧化钪中锆、钽、铈、钒、钇稀土杂质	胡立设等(115)
73	X 射线荧光光谱经验系数法分析土壤中痕量元素	李 华等(116)
74	XRF 分析数据的整理与直方图的绘制	董高翔等(117)
75	X 荧光光谱仪与 IBM 计算机的数据通讯	王鹤龄 (118)
76	3080E 型热交换器压缩机的改型与安装	汪康康等(120)
77	透射强度比 X 射线荧光光谱法测定金属镀层组成	梁 钰等(121)
78	稀土元素的 X 射线荧光光谱分析	张启超等(122)

地质样品 X 射线荧光光谱分析三十年

马光祖

(地矿部测试技术研究所)

略。

空气悬浮微粒中痕量元素的 XRFS 分析

陈远盘

(中国有色金属工业总公司矿产地质研究院)

为了保护和改善人类生活环境和生态环境,防治污染和其他公害、保障人体健康;促进国家建设。空气污染的监控,日益引起了人们的重视。

目前空气污染的监控方法简介。

本文根据广西环境保护科学研究所的要求,对某矿区空气悬浮微粒中的 As、Cd、Pb、Sb、Sn、Fe、Mn、Cu、Co、Ni 等元素,用 X 射线荧光光谱法(XRFS)进行测定。样品收集到国产 49 型超细玻璃纤维滤膜($\varnothing 87\text{MM}$,上海雄伟仪表厂出产)上,人工配制模拟标准,用空白滤膜以抽滤法制样,用绝对量薄样法进行测定。

标准物质全部用光谱纯或高纯化学试剂,仪器是日本理学 3080E3 型全自动 XRFS。

送样时间不同,要求分析元素不一样。本文是根据 1989 年某矿区空气中收集样品的定性,半定量分析结果,配制如下人工标样,简称 EP—3。

取 EP—3 标样,磨细至 400 目以下,准确称取 0、2、4、6、8、10mg,分别置于 50ml 烧杯中,加 3—5 滴蒸馏水,用带橡皮头的玻璃棒小心搅碎,然后加蒸馏水约 40ml 搅拌均匀后,用空白滤膜(直径 4Cm)和专制漏斗,以抽滤法制成直径 3Cm 的

样品凉干。加 0.5% 的赛路珞历酮溶液 10 滴,干后按选定工作条件进行测量。

用线性回归法绘制工作曲线,相关系数优于 0.99。方法重现性优于 10%。

主要问题是空白波动较大,1989 年送来的样品,同批空白膜尚好,不同批空白膜中个别元素误差高达 30%。

方法检出限($\mu\text{g}/\text{cm}^2$)如下:

Fe: 0.15、Zn: 0.02、Pb: 0.06、Cd: 0.1

Mn: 0.05、Cu: 0.04、Co: 0.02、Ni: 0.03。

用同批空白,以不同方法检查对照,结果满意。

关于检出限问题

陈远盘

(中国有色金属工业总公司矿产地质研究院)

在痕量元素分析中,检出限和灵敏度是一个很重要的因素。

检出限是用一定分析方法对样品中痕量元素可检测的最低含量。这个定义似乎很简单,但由于计算方法不同,一个元素的检出限有时相差一个数量级,尽管 IUPAC 于 1975 年推荐了一个计算检出限的公式,后来美国化学协会环境分析化学委员会,又肯定了这个标准,我国也推荐了这公式,但检出限的计算仍然很混乱。当用检出限来比较不同仪器和分析方法时,就会遇到很多问题。

近几年来又提出了一些新的计算检出限的数学式,本文想对一些数学式加以综述,对其统计意义加以阐述:

1.
$$C_{D,L} = KS_B/m$$

其中 S_B 是背景的标准偏差。

$$m = dI/dc$$

I 是分析谱线的强度。

C 是分析元素的含量。

m 是分析元素的灵敏度,即工作曲线的斜率。

K 是在一定置信水准下所采用的常数。

IUPAC 建议 $K=3$ Boumans 建议 $K=2$

$$S_B = \sqrt{\frac{\sum (I_B - \bar{I}_B)^2}{(n_B - 1)}}, \quad \bar{I}_B = \frac{\sum I_B}{n_B}$$

在 XRF 中, $S'_B = \sqrt{I_B}$

在比较 $C_{D,L}$ 值时遇到的问题是,有人是用随机值的标准偏差 $\sqrt{I_B}$,有人是用统计值的标准偏差 S_B ,有人是用平均值的标准偏差 S_B ,有人是用加和(C谱线加背景)的标准偏差,甚至也有人用相对标准偏差 RSD。

阐述这些标准偏差与检出限的相互关系。

严格地说, $C_{D,L} = \frac{KS}{m \pm t_\alpha S_n}$

t_α 是一定置信度下的 t 分布数值。

$$2. \quad C_{D,L} = \frac{K[S_B^2 + Si^2 + (\frac{1}{m})^2 Sm^2]^{1/2}}{m}$$

(美国 Florida 大学 G. I. long 等人提出的数学式)

其中 Si 和 Sm 分别是工作曲线截距和斜率的标准偏差。 i 是工作曲线截距,由 $C = (I - i)/m$ 可知, C 的误差是 I, i, m 三项误差的总和,取 C 对 I, i 和 m 三函数的偏微分,后代入前述检出限的公式,即可得到此式。

$$Si = \sqrt{\frac{So^2 \sum C^2}{n \sum C^2 - (\sum C)^2}}$$

$$S_B = \sqrt{\frac{n So^2}{n \sum C^2 - (\sum C)^2}}$$

$$So = \sqrt{\frac{1}{n-2} \left[\sum I^2 - \frac{(\sum I)^2}{n} - \frac{(\sum CI - \frac{\sum C \sum I}{n})^2}{\sum C^2 - \frac{(\sum C)^2}{n}} \right]}$$

阐述 S_B 与 Si 概念上的区别。

理论上当减去空白时,应该 $I = mc$,但实际工作中 i 总是存在的, i 值对分析结果有何影响? 怎样处理 i 值?

当工作曲线的斜率 m 没有显著误差时,

$(\frac{1}{m})^2 S_m^2$ 可以忽略,因而

$$C_{D,L} = \frac{K[S_B^2 + Si^2]^{1/2}}{m}$$

当工作曲线的截距误差很小时, $C_{D,L} = KS_{B/m}$,这就与 IUPAC 的定义一致了。

3. $C_{D,L} = 3C_B \cdot S_{r,B}$ (西德 R. KLOCKenkamper 等所提出的数学式)

其中 $C_B = \bar{I}_B/m$

$$S_{r.B} = S_B/\bar{I}_B$$

$$\text{实际上 } C_{D,L} = 3 \cdot \frac{\bar{I}_B}{m} \cdot \frac{S_B}{\bar{I}_B} = \frac{3S_B}{m}$$

他们把 $C_B = \bar{I}_B/m$ 称做等效空白。

把检出限分成两个正规化因数是很有用的, 因为可以寻找不同检出限值的理由。

如果 I、C 必须换值, 例如 $X = \log C$, 即在 $Y(I)$ 和 $X(c)$ 之间进行线性回归, 则等效空白 $C_B = \frac{dC}{dX} \cdot \frac{dX}{dY} \cdot \frac{dY}{dI} \cdot \bar{I}_B$

令 $dY/dX = B$ 则

$$C_B = \frac{dC}{dX} \cdot \frac{dY}{dI} \cdot \frac{\bar{I}_B}{B}$$

当对一个未知样品测定 m' 次时, 决定性的标准偏差为 $S_{r.B} = \frac{S_B}{\bar{I}} \cdot \frac{1}{\sqrt{m'}}$

这说明 IUPAC 的 $C_{D,L}$ 定义只有测量值 I 与平均空白值 $\bar{I}_B$ 差不多时才是正确的。

4. 其他

X 射线荧光光谱分析中的理论影响系数法及其应用

陶光仪、吉昂、张中义、裴立文

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

摘 要

在用于元素间吸收——增强效应数学校正的众多方法中, 由于理论影响系数法兼有直接基本参数法和经验影响系数法的优点, 正被越来越多的 XRF 实验室应用于常规分析及各种疑难样品的分析。理论影响系数从 X 光荧光强度与浓度的基本公式、各种基本物理参数以及 X 光管的原级谱强度分布等计算得到, 因而具有一定的物理意义。在利用少量标样进行校正以确定谱仪因子之后, 又能迅速迭代求解未知样的浓度, 以实现快速的联机分析。

理论影响系数法又可分为基本影响系数法和推导影响系数法。基本影响系数法是由已知或假设组分浓度的试样用基本公式计算出来的‘精确的’理论影响系数,而推导影响系数则根据 X 光荧光的理论相对强度和所选用的校正方程计算出来。基本影响系数常用的公式有:

1983 年 Broll 和 Tertian 提出的: $a'_{ij} = a_{ij} - l_{ij} \frac{c_i}{R_i}$

1984 年 Rousseau 提出的: $a'_{ij} = \frac{a_{ij} - p_{ij}}{1 + \sum p_{ij} C_j}$

和 1987 年 Lachance 提出的: $a'_{ij} = a_{ij} - e_{ij}$ 而推导影响系数法常用的公式为:

L—T 方程: $a'_{ij} = a_{ij}$

C—Q 方程: $a'_{ij} = a_{ij} + a_{ij} C_j$

和 COLA 方程: $a'_{ij} = a_i + \frac{a_2 C_m}{1 + a_3 (1 - C_m)}$

目前可用于计算理论影响系数的计算机软件有:

NRLXRF; XRFII; ALPHA; NBSGSC; CILT; CIROU; FLY; DRALPHA 等。

用基本影响系数法分析未知样时,涉及 1—2 次基本理论公式的计算。推导影响系数法用于未知样分析时,其一般步骤为:(1)在确定的测定条件,谱仪条件和试样体系下,用专用软件计算相应的理论影响系数;(2)根据计算所得的理论影响系数和所用的标样进行校正,以确定谱仪因子;(3)根据理论影响系数、谱仪因子和未知样测得的强度迭代求解未知样的浓度。

本文将简述用推导影响系数法分析各种类型试样的实例。其中包括熔融法制样分析硅酸盐样品,大洋锰结核,难熔耐火材料;粉末法制成压片分析化探试样和稀土氧化物;高合金钢的分析;非破坏分析古陶瓷样品,以及应用非相似标样的分析等。结果表明,理论影响系数法在 XRF 定量分析中,由于其独特优点,具有实际应用价值和广泛的应用前景。

X 射线荧光光谱在化学态分析中的应用

吉 昂 吴梅梅 石 琼 陶光仪

(中国科学院上海硅酸盐研究所)

随着材料科学和生命科学的发展,元素的价态和状态分析已成为分析化学发展重要课题之一,X 射线荧光光谱进行化学态分析早在六十年代已经提出,由于高分辨率 X 射线荧光光谱仪研制成功并商品化,到了八十年代 X 射线荧光光谱成为化学态分析的常规方法之一,自八十年代中期始国内不少学者也开始从事这方面研究工作,本文目的系统的介绍我们这几年的研究成果,本课题系国家自然科学基金资助。

一、谱仪分辨率的测定

通常进行元素组成和浓度分析的 X 射线荧光光谱仪,其分辨率($\Delta E/E$)达到 $10^{-1} \sim 10^{-2}$ 即可,而要进行化学态分析,为测定与化学态变化有关的信息如峰位、半宽度等,通常要求谱仪分辨率,以 LiF_{200} 晶体为例,借助于谱拟合程序,当 2θ 值在 $30^\circ \sim 124^\circ$ 范围内,其分辨率从 0.008 提高为 0.002,结果表明,随着 2θ 角度增加,谱仪分辨率也随之改善,但半宽度也随之增大,且长波段拖尾增宽,这与准直器的垂直发散有关。

若选用不同晶体或高次线进行测量,谱仪分辨率也随之而变,以铜为例,用 LiF_{200} 、 LiF_{220} 及用 LiF_{200} 的二次衍射线测量,经谱处理后,其分辨率分别为 0.0055、0.0039 和 0.0019,其 LiF_{200} 的二次衍射线的分辨率几乎可与高分辨率 X 射线荧光光谱相比美($\text{CuK}\alpha_1$ 为 0.0012)。

基于此,用于成份测定的 X 射线荧光光谱仪进行化学态分析,在某种情况下也可获得较好的结果,如 Al 配位测定是可以和双晶高分辨率相比较的。

二、谱拟合处理

无论是普通的还是高分辨率的 X 射线荧光光谱仪步进扫描最小间距目前均为 0.005° ,实际上 2θ 角测量精度为 0.001° 或更低,即使是高分辨率 X 射线荧光光谱仪对混合配位体或价态的测量对象也不可能直接给出峰值位置,通常需要对测量谱进行处理,方可获得与化学态有关的信息,因此,在化学态分析中谱处理技术已是必不可少的,目前这方面应用较为成功的方法有反卷积方法,非线性最小二乘法、和统计试最优化方法,多年来我们一直使用统计试验最优化方法,该法特点是

在无标准谱或仪器系参数情况下,可对测量谱进行分解,获得峰值,峰位及半宽度和非对称因子诸信息,为化学态分析提供必要的信息,同时可避免极值的出现。

三、X 射线荧光光谱在化学态分析中应用实例

1. 铝配位数丰度的测定:作者近年来应用 AlK_{β} 非对称因子法、五点三次平滑后对峰位两侧用二次曲线拟合再插值求极值的方法,统计试验最优化方法分别测定了磷酸盐玻璃、氧化物和氮化物玻璃及含 F、Mg、Ca、P、Ti 和 Si 等复杂体系中 Al 配位的定量测定,对标准样品的测定,说明结果可靠,相对误差小于 8%。

2. 玻璃中 Si—O 键的研究,作者用 SiK_{α_1} 、 SiK_{α_2} 及 SiK_{β} 的化学位移,研究了 $Li_2O-Al_2O_3-SiO_2$ 及 $Li_2O-AlN-Al_2O_3-SiO_2$ 等体系中 Si—O 键,结果表明氧化物和氧氮化物玻璃中 SiK_{α_1} 、 SiK_{α_2} 谱与人工合成水晶的 SiK_{α_1} 、 SiK_{α_2} 相比较,其峰值均向低能区移动,而 SiK_{β} 谱则向高能区移动,随 N、Al 的引入, Si 的桥氧键受到破坏,特别是氮的引入,氮与硅形成新的键($\equiv Si-N-Si \equiv$)—Si $\equiv$ 。



3. 氧化数的测定:用 PW140 测定了不同价态的 Cu 的 L_{α} 、 L_{β} 和 K_{α} 、 K_{β} 谱,结果表明是可以区分不同价态的铜,还测定了大洋锰结核价态主要以四价形式存在,而不同价态的锰经用 $Li_2B_4O_7$ 和 $LiBO_2$ 熔融后均转换为 2 价铜,为定量测定锰提供了可靠依据。

4. 化学位移与电负性之间关系的研究

作者及前人均研究过化学位移与电负性之间的关系,对于二元化合物如 SiC、 SiN_4 和 SiO_2 ,其电负性的比值与 K_{α} 、 K_{β} 及卫星线 K_{α_3} 的化学位移均存在一定的函数关系,与 Si 相比,其比值小于 1 时,与价电子壳层跃迁有关的化学位移值(ΔevK_{β})为负,比值愈小,负值愈大,而其 K_{α} 线的化学位移值则向高能区移动,这种研究有助于对中心原子和相邻原子的结合状态的考察。

综上所述,X 射线荧光光谱仪在化学态分析中的应用,已取得很大的成绩,但也应该指出,尚有许多工作要做,如对复杂体系的化学态分析中次相邻元素的影响、谱拟合程序功能的提高,用量子化学理论解释实验数据等方面均有待深入,另一方面不同方法的相互验证,发挥各自特点也是必不可少的。

硫化物矿中主元素的 X 射线荧光光谱测定

袁汉章 刘 洋 秦 颖

(北京有色金属研究总院)

硫化物矿中主元素分析是个量大面广的分析课题。目前国内外大型有色金属矿山普遍采用 XRF 测定硫化物矿中主元素,但基本上都是以样品经粉碎、加压成型后测量^[1,2]。该法主要优点是快速、简便、分析成本低。尤其适合于流程控制分析。其缺点是不能完全消除由颗粒度和矿物学效应所引起的试样不均匀性。

本法在前人的基础上,采用低温预氧化,高温熔融的制样方法。着重研究了把硫化物矿熔融法对铂黄坩埚的腐蚀降低到最低程度,并实际应用于铅锌矿选矿流程分析中。

实 验 部 分

一、测量条件与试剂

仪器为日本理学 3070EX 射线光谱仪,Rh 靶,激发电压为 50 千伏,电流为 50 毫安。

四硼酸锂、偏硼酸锂、硝酸钠、溴化铵等均为分析纯或化学纯试剂。

二、熔融条件的选择

1. 坩埚的选择

石墨坩埚:采用高纯石墨棒,用车床加工成石墨坩埚。我们用铜矿硫化物做试验,实验结果表明由于石墨坩埚壁很厚不易摇动,更重要的是熔融体四周被一薄层石墨裹上,熔融体本身被石墨污染成黑色体。

热解石墨坩埚:熔融体完全可以成型,脱模也很方便。问题在于熔融时把部分碳带下来,以及流动性差,赶走气泡较为困难,所以在熔融体内存着较多的气泡。而且随着使用次数增多,坩埚在高温下氧化、挥发,本身重量不断减少,最后导致于坩埚完全烧穿而不能使用。

铂黄金坩埚:由于采用了预氧化阶段,使具有还原性的硫化物转变成氧化物,这样就可利用普通铂黄坩埚而不必担心腐蚀。本法在坩埚内熔融、成型一次完成。熔融体成型性能好,同时用 50%热 HCl 清洗坩埚也非常方便。尽管一次性投资成本很贵,但基本上可以长期使用,实际上成本费比用热解石墨坩埚还便宜。

2. 熔剂与试样的混合

选择了各种不同的混合方式,实验结果表明由于熔剂与样品混合方式不同,铂黄坩埚受到的腐蚀程度各不相同。最后找到了一种较为理想的混合方式,使硫化物预氧化完全,对铂黄坩埚的腐蚀降低到最低程度。

3. 试样量的选择:

熔样比选用 $\text{LiBO}_2 : \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{NaNO}_3 : \text{试样} = 4.4 \text{ 克} : 2.4 \text{ 克} : 1.0 \text{ 克} : 0.66 \text{ 克}$ 。对一套不同含量的人工合成标样进行试验,相同的熔样比,由于铜、镍、铁含量不同,熔融的情况截然不同。 Cu 、 Ni 、 Fe 含量越高,熔融体不是龟裂,就是易碎。而低含量时全熔透明。

熔剂比选用 $\text{LiBO}_2 : \text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{NaNO}_3 = 4.4 \text{ 克} : 2.4 \text{ 克} : 1.0 \text{ 克}$,对含量不同的铅锌矿称取不同的试样量,进行熔融试验。铜的含量对熔融体是否成型关系密切。当铜为低含量时,0.66 克试样也能够全部熔融,随铜含量增加,称取 0.3 克试样制成的熔融体还易碎,只有称取 0.25 克试样时才能全熔。

4. 脱模剂用量试验

对选用的 NH_4Br 脱模剂作了加入量试验,以 Cu 为 30% 的试样为例,分别加入 30、60、90mg,结果表明铜含量高达 30% 时,必须加入 90mg 的溴化铵脱模剂,才能使熔融体与坩埚无粘连,容易脱落。

综上所述,为了实际使用时方便,必须以最小试样量 0.25 克作为取样量,最大的溴化铵量 90mg 作为脱模剂量。

三、标样与试样制备

本法分析对象是多金属铅锌矿,采用实际试样经化学法标定后的参考标样,组成一套标样系列。

准确称取 4.4 克 LiBO_2 , 2.4 克 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 1.0 克 NaNO_3 , 0.25 克标样或试样,倒入铂黄坩埚中,在 700°C 预氧化 10 分钟,经过预氧化前处理后,原来是黑色硫化矿变成各种不同颜色的氧化物,其颜色要视何种氧化物为主。然后加入浓度为 120mg/ml 的溴化铵溶液 15 滴,在 1050°C 马弗炉中熔融 10 分钟,中间取出两次摇动,在同一坩埚中成型,最后自行脱落,测量时用下表面。

四、工作曲线绘制

将制备好的标样,按选择的条件测量,所测得的 X 射线强度对元素百分含量作图,以尾原矿为一组,中精矿为另一组,绘制成 8 幅工作曲线。对尾原矿来说,基体成分变化不大, Pb 、 Zn 、 Cu 和 S 的工作曲线呈良好的线性关系,可不作基体校正。对中精矿而言,即使采用了熔融法,消除了颗粒度和矿物学效应的影响,也降低了元素间的相互影响,仍不能完全消除基体效应的影响, Pb 、 Zn 、 Cu 和 S 的工作曲线有一定的离散度,须作基体校正。但是中精矿的分组可以简化,不象粉末法的工作曲线分得那末细。

五、基体效应校正

本法采用 Lucas-Tooth-PYne 强度数模进行校正, $C_i = (bI_i + C)(1 + \sum \alpha_j I_j) + C$, 这里铁和硅只参加基体校正, 本身不计算含量, 这样省去了标样中铁和硅的化学标定的工作。经校正后的校正值与化学分析值成良好的线性关系。

结果与讨论

经熔融法制样和基体校正后, 结果较为满意, X 光值与化学分析值对照结果见表 1。结果表明除中矿、个别非铅精矿中 Pb 的结果偏差较大外, 一般均能满足选矿流程分析的要求。

由于熔剂有限, 我们没有作十个熔融体的制样误差, 而采用双份间的平均标准偏差, 其数值大多数 $< 1\%$ 。这说明了硫没有挥发, 或金属没有进入坩埚的依据。

最后归纳如下几点: (1) 本法首先解决了在铂黄坩埚中进行硫化矿熔融, 然后进行 X 射线荧光光谱分析, 为硫化矿主元素分析开辟了一条新途径。(2) 用本法进行硫化矿中主元素分析是可行的。更重要的一点是与粉末法相比, 在测量时可减少工作曲线分得过细的麻烦。(3) 本法具有一个独特的优点是称量少, 尤其是适合于试样少于 0.5 克以下的选矿样品, 而不必再依赖于化学分析。(4) 本法可作为一个通常的分析方法, 适用于厂矿企业的原料的质量检验。

本法也存在某些不足之处, 如成本较高, 分析周期较长, 个别样品易裂。对此今后尚须进一步完善, 从理论上及实验上作进一步探讨。

参考文献: 略。

表 1 结 果 对 照

试 样 编 号	元 素 含 量 (%)	Pb		Zn		Cu			
		化学值	X 光值	化学值	X 光值	化学值	X 光值	化学值	X 光值
57" 原矿		1.55	1.54	2.13	2.14	0.10	0.10	3.78	3.57
立 9 原矿		1.06	1.07	1.44	1.42	0.20	0.19	5.69	5.83
53" 铅精矿		68.74	68.47	5.89	6.14	0.31	0.14	16.61	16.60
42" 铅精矿		68.40	68.76	3.70	3.77	0.47	0.41	16.58	16.58
8" 锌精矿		1.19	0.97	54.10	53.44	0.89	0.83	27.90	27.66
20" 锌精矿		1.18	1.88	50.40	51.17	1.15	1.15	26.86	27.11
16" 铜精矿		5.63	5.28	1.18	1.0	30.1	30.1	32.45	32.47
43" 铜精矿		9.30	9.54	1.10	0.91	28.28	28.32	32.3	32.27
38" 硫精矿		0.12	0.0	0.13	0.06	0.01	0.001	54.62	52.31
56" 硫精矿		0.42	0.0	0.20	0.36	0.08	0.08	47.64	49.86
1-66 中矿		0.74	0.15	4.10	4.19	0.24	0.27	17.03	15.83
1-64 中矿		4.40	5.46	5.20	5.17	0.90	1.16	15.06	14.27
2" 尾矿		0.16	0.18	0.15	0.15	0.03	0.02	1.20	1.20
32" 尾矿		0.10	0.12	0.08	0.08	0.03	0.03	0.41	0.50

BKD—XRFA 程序与钢铁试样 X 射线荧光分析的基体校正

谭 秉 和

(北京大学)

用 X 射线荧光光谱法分析钢铁或合金时,特别是高合金钢,基体效应严重,通常通过数学校正法进行修正。但是钢铁和合金试样的组成差异较大,特别是当合金的基元素不同时,基体效应差别相当大。无论采用经验系数还是理论修正系数,都难以找到一套普遍适用的修正系数。BKD—XRFA 程序提供两个途径解决修正系数的适应性问题。一是建立 ALPHA 系数库,收集适用于各种组成和各种不同状态的修正系数,二是用 BKD—XRFA 程序的 FP 法计算理论修正系数或用回归法计算经验系数。该程序用 BASIC 言语编写,可在 IBM—PC 及其兼容机运行。

BKD—XRFA 程序的 ALPHA 系数库,现已收集了多套修正系数,其中有(1)BKD 铬镍钢理论修正系数;(2)BKD 铬镍钢经验系数;(3)理学不锈钢理论修正系数;(4)JISG1256(铁基);(5)JISG1256(镍基);(6)熔融玻璃的理论修正系数。该数据库可以通过键盘输入,建立或修改数据文件,也可以用程序中的 FP 法计算理论修正系数或回归法计算经验系数,自动建立新的数据文件存入 ALPHA 库中。上述修正系数相应的修正式如(1)、(2)式:

$$W_i = X_i(1 + \sum a_{ij}W_j) \quad (1)$$

$$W_i = X_i(1 + \sum a_{ij}W_j + \sum d_{ii}W_i^2) + K_i \quad (2)$$

式中 X_i 是 X 射线表观含量,或称未修正分析值。BKD 经验系数与(2)式相应,考虑了二次项, d_{ii} 是二次项修正系数。其它几套系数采用(1)式。

在用(1)式或(2)式及 ALPHA 系数库进行基体修正时,应予以先在程序中建立标准试样文件,即把标准试样的化学分析值 C_i ,测定强度 I_i 存在文件中,然后分别用(3)式,或(4)式计算标准样的化学表观含量 U_i 并存入标准试样文件中。

$$U_i = \frac{C_i}{1 + \sum a_{ij}C_j} \quad (3)$$

$$U_i = \frac{C_i - K_i}{1 + \sum \alpha_j C_j + d_{ii} C_i^2} \quad (4)$$

作 U_i — I_i 校准曲线(5)式或(6)式,并把校正曲线的系数存入文件中。测定试样获得强度后,把净强度输入并自动代入(5)式或(6)式中得到 X 射线表观含量 X_i ,再由(1)式或(2)式进行迭代运算,获得最终结果。

$$U_i = B_i I_i + C_i \quad (5)$$

$$U_i = A_i I_i^2 + B_i I_i + C_i \quad (6)$$

本文用 BKD—XRFA 程序,运用 ALPHA 系数库分析 10 个不锈钢标样 JSS661—655, NBSD845—849。比较研究了两套理论修正系数和两套经验系数及两个修正式对不锈钢分析的适应性。其中 NBSD846 的结果列于表(1),10 个试样 4 个元素的分析准确度列于表 2,结果表明,经用这 4 套系数修正后,除 JI81256 对 Ni 的修正不够理想,达不到要求外,其它元素的分析准确度均优于不修正时的情况,而且均优于冶金部钢铁化学分析标准 YB35—78 所规定的允许误差。本文所用的强度系在理学 3070 测定,扣除背底,对重叠线进行重叠修正。

表 1 不 锈 钢 分 析 结 果

元素	化学值	未校正		1 法		2 法		3 法		4 法		YB-78
		XRFA	误差	XRFA	误差	XRFA	误差	XRFA	误差	XRFA	误差	
Al	0.090	0.085	-0.011	0.086	-0.010	0.081	-0.015	0.085	-0.011	0.086	-0.010	0.010
Si	1.190	1.111	-0.079	1.180	-0.010	1.184	-0.006	1.171	-0.019	1.380	-0.052	0.050
Ti	0.340	0.317	-0.023	0.346	0.006	0.340	0.000	0.346	0.006	0.300	-0.040	0.020
V	0.030	0.029	-0.001	0.027	-0.003	0.028	-0.002	0.027	-0.003	0.024	-0.006	0.005
Cr	18.350	19.911	1.561	18.428	0.078	18.457	0.107	18.465	0.115	18.262	-0.088	0.170
Mn	0.530	0.540	0.010	0.524	0.004	0.529	-0.001	0.515	-0.015	0.522	-0.008	0.025
Co	0.094	0.088	-0.006	0.091	-0.003	0.097	-0.007	0.088	-0.006	0.088	-0.006	0.010
Ni	9.110	8.569	-0.541	9.081	-0.029	9.108	-0.002	9.064	-0.046	9.082	-0.028	0.100
Cu	0.190	0.175	-0.015	0.195	0.005	0.190	0.000	0.193	0.003	0.195	0.005	0.015
Nb	0.600	0.578	-0.022	0.597	-0.003	0.596	-0.004	0.594	-0.006	0.597	-0.003	0.045
Mo	0.430	0.395	-0.035	0.419	-0.011	0.431	0.001	0.419	-0.010	0.421	-0.009	0.020
W	0.040	0.057	0.017	0.059	0.019	0.047	0.007	0.054	0.014	0.056	0.016	0.020