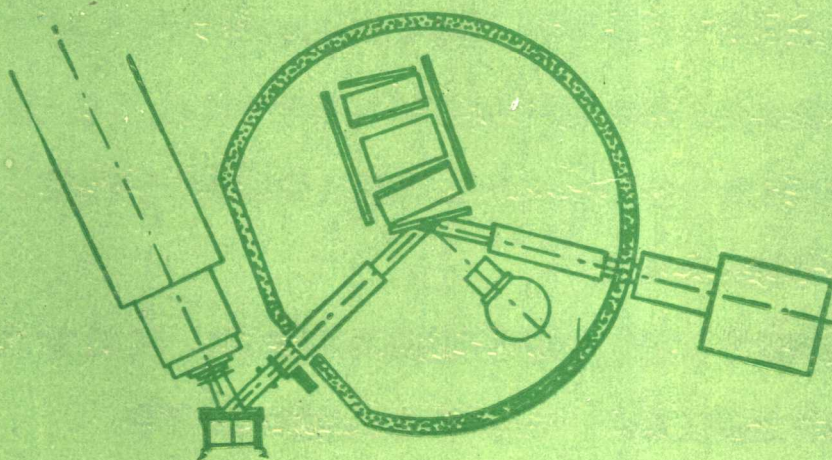


中国理学XRF光谱仪用户论文集

Journal of Chinese User of the Rigaku
XRF Spectrometer



No.1

1990

T/H74/46

贺中国理学X射线荧光光谱仪用户论文集创刊

衷心祝贺中国理学X射线荧光光谱仪用户协会论文集创刊。

借此机会，谨向马光祖先生及各位有关人士所给予的大力协助表示由衷的敬意和感谢！



我认为这本刊物作为广泛应用在中国各个生产领域的X荧光光谱的专业杂志，包括在日本的应用实例，将有利于用户之间的经验交流，同时也有利于介绍新产品和新技术。

我希望在理学和各用户之间的联系日益加深的过程中，通过应用理学的仪器，使中国的生产技术和产品质量得到提高和稳定。

我相信这本刊物将随贵协会的发展而不断成长。它的内容被全世界同行所瞩目的那一天终将到来。

谨此作为发刊的祝词。

理学电机工业株式会社

社长：志村晶

一九九〇年九月于大阪

目 录

基本参数XRF法分析多层薄膜	Y. Kataoka, T. Arai and T. Utaoka (1)
辉钼矿中主、次量元素的X射线荧光分析	马光祖, 罗立强 (8)
XRF法测定大洋沉积物中主次痕量元素	才书林, 郭玉林, 李洁 (11)
铈钼稀土矿物的半微量XRF分析法	陈永君, 刘以建 (15)
多类地质样品中主、次量元素的X射线荧光光谱测定	苏幼奎, 王毅民 (21)
汞型活性碳纸富集-XRF法测定地质试样中痕量碘	刘德慧 (25)
XRF测定锰结核中多元素	孙平蕙, 陈远盘, 杨仲平, 郭腊梅 (28)
离子交换纸富集-XRF测定褐帘石中的稀土元素	安庆骧 (32)
锆石单矿物XRF法分析	陈永君, 赵宗铃, 万俊生 (34)
痕量铼的X射线荧光光谱分析	马光祖, 罗立强 (38)
XRF经验系数法分析混合氧化物中十五个稀土元素	陆少兰, 郝贡章, 卜赛斌, 程建邦, 李世珍, 李建华 (42)
X射线荧光光谱法测定硫化物矿中的主元素	袁汉章, 刘洋, 秦颖 (46)
X射线荧光光谱法测定磷矿中的主次量成份	戴珏如, 黄兴汉, 曹雪玲, 钱淑静, 马琦娅 (49)
谱峰分析的数值方法及重叠系数的计算	谭秉和 (53)
微小变动量法计算XRFA中基体效应的理论修正	谭秉和, 崔新发 (58)
用XRF分析钢铁时三个修正模式的关系	谭秉和, 崔新发 (63)
估算二元曲线法-XRF测定高合金钢中多组份	梁钰, 何芸华 (68)
3080X荧光光谱仪分析结果处理和通讯软件	应志春, 邓赛文 (72)
3371 F型X荧光光谱仪F.P.法定量分析程序及其应用	孙建一 (75)
X射线荧光分析技术研究玻璃中钛和铝的配位数	姚宁, 李小定, 李耀会, 吕小琬 (78)
X射线荧光光谱测定燃料油中的硫	茅祖兴, 鲁豪东 (81)
X射线荧光光谱测定贻贝中多项元素	王庆广, 谢光国, 黄衍初 (84)
X射线荧光光谱法直接测定植物样品中21种元素	李国会, 樊守忠 (87)
X射线荧光光谱法直接测定动物肝中多种元素	李国会, 卜维, 樊守忠 (92)
XRFA直接测定钨选矿流程中钨和钼	丁雪心 (94)
XRF法在钛铁矿选矿分析中的应用	王重华, 张海燕, 邱林友 (99)
XRFA直接测定镍选矿流程中的镍、铜和氧化镁	谢琼心, 李中山 (101)
XRF法测定磁钢中镍钴铝钛铜	韩炳衡 (104)
3530 X射线荧光光谱仪在特殊钢分析中的应用	李立 (108)
钢样和炉渣的X射线荧光光谱分析	孙世清, 朱见英, 任志华, 沈炜 (111)
X射线荧光分析中熔融制样技术的研究	茅祖兴, 鲁豪东 (114)
XRF分析中理论基体校正系数的变换计算-I 变换计算部分	华佑南, 葛正杰, 邓世谔, 杨晓慧 (117)
XRF分析中理论基体校正系数的变换计算-II 硅酸盐类分析中的应用	葛正杰, 邓世谔, 杨晓慧, 华佑南 (120)
日本Rigaku XRF仪在地层研究中的应用	喻德科 (123)
理学3014 XRD-XRF仪水冷冷却系统的改造	刘松林, 孙树立, 汤福山, 程玉勇 (126)

Contents

XRFA of Multi-Layer Thin Films Using Fundamental Parameter Method,	<i>Y. Kataoka, T. Arai and T. Utaku</i> (1)
Analysis of Molybdenite by XRF	<i>Ma Guangzu and Luo Liqiang</i> (8)
Determination of Major, Minor and Trace Elements in the Sediment of Oceanic Floor by XRFA	<i>Cai Shulin, Guo Yulin and Li Jie</i> (11)
The Analysis of Niobium-Tantalum and Rare Earth Minerals by XRF	<i>Chen Yongjun and Liu Yijian</i> (15)
Determination of Major and Minor Elements in Geological Samples by XRF	<i>Su Youlun and Wang Yimin</i> (21)
Preconcentration of Trace Iodine with A Disk of (Hg ²⁺ . ACP) and Determination by XRFA	<i>Liu Dehui</i> (25)
Determination of Multi-Elements in Manganese Nodule by XRFA	<i>Sun Pinghui, Chen Yuanpan, Yang Zhongping and Guo Lamei</i> (28)
Determination of REE in Allanite by XRF after Pretreatment	<i>An Qingxiang</i> (32)
Zircon Analysis by XRF	<i>Chen Yongjun, Zhao Zongling and Wan Junsheng</i> (34)
Determination of Re in Molybdenite by XRF Spectrometry	<i>Ma Guangzu and Luo Liqiang</i> (38)
Determination of Fifteen Rare Earth Elements in Rare Earth Oxide by XRFA with Empirical Coefficient Method	<i>Lu Shaolan, Hao Gongzhang, Pu Saibin, Cheng Jianbang, Li Shizhen and Li Jianhua</i> (42)
Major Element Analysis of Sulphides by XRF	<i>Yuan Hanzhang, Liu Yang and Qin Ying</i> (46)
Determination of Major and Minor Components in Phosphate Rock by XRFA	<i>Dai Jueru, Huang Xinghan, Cao Xuelling, Qian Shujing and Ma Qiya</i> (49)
Digital Method of Peak Analysis and the Calculation of the Overlapping Coefficient	<i>Tan Binghe</i> (53)
Calibration for Theoretical Matrix Corrections in XRFA by Minute Varying Method	<i>Tan Binghe and Cui Xinfu</i> (58)
On the Relation of Three Correction Models by XRF in Analysis of Steel	<i>Tan Binghe and Cui Xinfu</i> (63)
Application of Estimated Binary Calibration Curve Method in XRFA of High Alloys	<i>Liang Yu and He Yunhua</i> (68)
Software of 3080 XRF Spectrometer Data Processing and Communication	<i>Ying Zhichun and Deng Saiwen</i> (72)
F. P. Method Quantitative Analysis Program for Rigaku 3371E XRF Spectrometer and its Application	<i>Sun Jianyi</i> (75)
Study of the Coordination Number of Ti and Al in Glasses by XRFA	<i>Yao Ning, Li Xiaoding, Li Yaohui and Lu Xiaowan</i> (78)
Determination of Sulfur in Fuel Oil by XRF	<i>Mao Zuxing and Lu Haodong</i> (81)

The Determination of Some Elements in Mussel by XRF	Wang Qingguang, Xie Guangguo and Huang Yanchu (84)
Direct Determination of Multielements in Plant Sample by XRFA	Li Guohui and Fan Shouzhong (87)
Direct Determination of Multielements in Animal Liver by XRFA	Li Guohui, Bu Wei and Fan Shouzhong (92)
The Direct Determination of W and Mo in Tungsten Ore Beneficiation Flowsheet by XRF	Ding Xuexin (94)
An Effective XRFA Method for Ilmenite Analysis	Wang Zhonghua, Zhang Haiyan and Qiu Linyou (99)
Direct Determination of Ni, Cu and MgO in Processing Nickel Mineral by XRF	Xie Qiongxin and Li Zhongshan (101)
Determination of Ni Co Al Ti and Cu in Steel Magnet by XRF	Han Bingheng (104)
3530 XRF Spectrometer and Its Application in Special Steel Analysis	Li Li (108)
XRF Analysis of Carbon Steel and Alloy Steel	Sun Shiqing, Zhu Jianying, Ren Zhihua and Shen Wei (111)
A Study on Fusion Preparation Technique in XRFA	Mao Zuxing and Lu Haodong (114)
Conversion of Theoretical Matrix Correct Coefficients in XRFA I. Coefficients Conversion	Hua Younan, Ge Zhengjie, Deng Shiyao and Yang Xiaohui (117)
Conversion of Theoretical Matrix Correct Coefficients in XRFA II. Application to the Silicate Analysis	Ge Zhengjie, Deng Shiyao, Yang Xiaohui and Hua Younan (120)
The Application of Rigaku XRF Spectrometer in Stratum Study	Yu Deke (123)
Reformation of the Water Cooling System of Rigaku 3014 XRD-XRF	Liu Songlin, Sun Shuli, Tang Fushan and Cheng Yuyong (126)

基本参数XRF法分析多层薄膜

Y. Kataoka, T. Arai and T. Utsuka

理学工业公司, 大阪, 日本

摘要 本文叙述了理学Dataflex 270 软件中的多层薄膜基本参数法程序, 以应用实例证实了程序的性能。

在计算薄膜的厚度和成份的迭代运算过程中, 我们引入了差分方程, 使得复杂的多层薄膜分析成为可能。分析方案的选择可以满足从过程控制到研究和开发的各种要求。

在DEC公司的计算机系统中Dataflex 370 软件也包括了本文所述的基本参数软件。

薄膜特性的研究在生产过程、科研及开发等方面是极为重要的。XRF法是最适合于分析样品厚度和化学组成的方法之一。它对金属和氧化物样品的分析具有无破坏性、快速、精密度高准确性好等优点。

基本参数法的X射线光谱学只需用少量的几个标准样品(1—5)即可同时测定厚度和组成。随着近期高技术工业的发展, 分析包括多层膜在内的薄膜材料的兴趣不断增长。

本文概述用建立在个人计算机上的理学 Dataflex 270 软件实现多层薄膜的基本参数法分析以及一些应用结果。软件包括初级和次级激发的理论强度计算和一种用于同时测定多层薄膜厚度和组成的独特的计算方法。

一、实验

所用光谱仪系统为波长色散型理学顺序式光谱仪系统3270。采用Rh靶端窗X射线管和新型分析元件, 比如人造多层晶体和全反射元件。该谱仪可分析原子序数低至B的元素。分析薄膜中从B到O的超轻元素在电子学和其他高技术工业中具有广泛的应用^[6,7]。一台配有Dataflex 270软件的个人计算机与谱仪相联。

二、多层薄膜的基本参数法

1. 理论荧光X射线强度

如果已知样品组成和仪器参数(如: X射线管和X射线光学几何条件)就有可能利用基本参数计算荧光X射线强度。基本参数法利用计算出的理论强度和测量强度确定样品的厚度和组成。

荧光X射线强度的理论公式早在几年前就已导出^[1,3]。下式是一单层膜的一次或二次荧光X射线强度的理论表达式。

$$\text{初级X射线的吸收衰减: } I_0(\lambda) \exp\left\{-\mu(\lambda) \cdot \frac{X}{\sin\varphi_1}\right\}$$

$$\text{荧光X射线的吸收衰减: } I(ip) \exp\left\{-\mu(ip) \cdot \frac{X}{\sin\varphi_2}\right\}$$

$$\text{激发效率: } \tau_i(\lambda) W_i \cdot \left(1 - \frac{1}{\gamma_i}\right) \cdot w_i \cdot p_i = Q(ip)$$

一次荧光X射线强度:

$$I_1^p(i\phi) = \int_{x=0}^t \int_{\lambda_m}^{\lambda_e} \rho Q_{ip}(\lambda) I_0(\lambda) \exp \left\{ - \left(\frac{\mu(\lambda) \rho x}{\sin \varphi_1} + \frac{\mu(i\phi) \rho x}{\sin \varphi_2} \right) \right\} dx \cdot d\lambda$$

$$= \int_{\lambda_m}^{\lambda_e} \frac{Q_{ip}(\lambda) I_0(\lambda)}{\frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi_1} + \frac{\mu(i\phi)}{\sin \varphi_2}} \cdot \left[1 - \exp \left\{ - \left(\frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi_1} + \frac{\mu(i\phi)}{\sin \varphi_2} \right) \rho t \right\} \right] \cdot d\lambda$$

厚度项

二次荧光X射线强度:

$$I_1^p(i\phi) = \frac{1}{2} \sum_{iq} \int_{\lambda_m}^{\lambda_e} Q_{iq}(\lambda) \cdot Q_{ip}(jq) \cdot I_0(\lambda) \cdot \int_0^{90^\circ} \tan \theta$$

$$\times \left\{ \frac{1 - \exp(-X_2 \rho t)}{X_1 X_2} - \frac{1 - \exp(-X_3 \rho t)}{X_3 X_4} + \frac{1 - \exp(-X_3 \rho t)}{X_3 X_4} \right.$$

$$\left. - \frac{\exp(-X_4 \rho t) - \exp(-X_3 \rho t)}{X_4 X_5} \right\} d\theta \cdot d\lambda$$

$$X_1 = \frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi_1} - \frac{\mu(iq)}{\cos \theta}, X_2 = \frac{\mu(i\phi)}{\sin \varphi_2} + \frac{\mu(jq)}{\cos \theta}, X_3 = \frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi_1} + \frac{\mu(i\phi)}{\sin \varphi_2}$$

$$X_4 = \frac{\mu(\lambda)}{\sin \varphi_1} + \frac{\mu(jq)}{\cos \theta}, X_5 = \frac{\mu(i\phi)}{\sin \varphi_2} - \frac{\mu(jq)}{\cos \theta}$$

多层膜的理论公式包括层间吸收和次级激发, 因而表达式更为复杂。

表1是理论公式中各符号的含意。对每个样品, 化学组成都具有独特的参数。在分析中, 这些参数是未知的。物理常数是共用参数, 这些参数都与吸收和激发有关。所有物理常数都作为库存文件存于软件中。仪器参数为每台仪器所特有, 初级辐射束分布、入射和出射角对于同类型仪器可以通用。仪器灵敏度应根据特定元素和条件来确定。

表1 理论强度公式中符号含义

项 目	符 号	含 义	项 目	符 号	含 义
化学组成	W _i	测量元素的化学组成	物理常数	$\mu(\lambda)$	总质量吸收系数
	W _j	共存元素的化学组成		$\tau_1(\lambda)$	光吸收系数
	ρ, t	密度和厚度		ω_1	荧光产额
仪器因子	$I_0(\lambda)$	初级束分布		γ_1	跃变比
	φ_1, φ_2	入射和出射角		P_1	跃迁几率
	K	仪器灵敏度		$\lambda_1, \lambda_{edge 1}$	荧光X射线和吸收边波长

当膜层较厚或层内元素受来自包括基底在内的其他厚层激发时, 次级激发的计算就变得十分关键。图1表示来自Ni和Fe双层膜的初级和次级激发的Fe K α 线强度。箭号上的值是每一激发过程计算出的相对强度。第一层是Ni和Fe的二元物, 第二层是Fe或Ni的单元素层。这里存在着Ni K系谱线对Fe K α 线的强烈次级激发。在第一例中, 两层的厚度均为2000 Å。对于第一层, 初级和次级激发的相对强度分别为44.7和1.0。第二层也存在次级激发。这两层中, 次级激发大约都为初级激发的2%。在第二例中, NiFe层的厚度是10 μm, 次级激发大约为初级激发的40%。在第三例中, 第二层以10 μm的Ni取代了Fe。

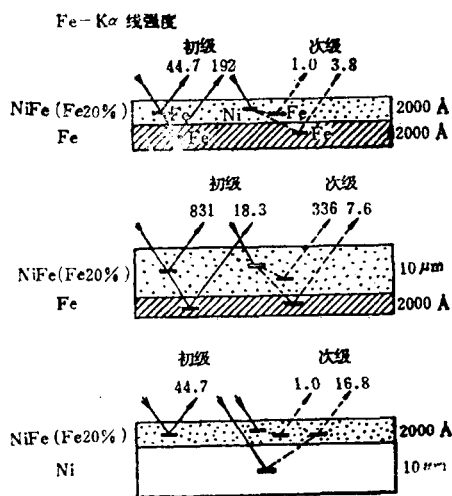


图 1 双层膜的荧光X射线强度

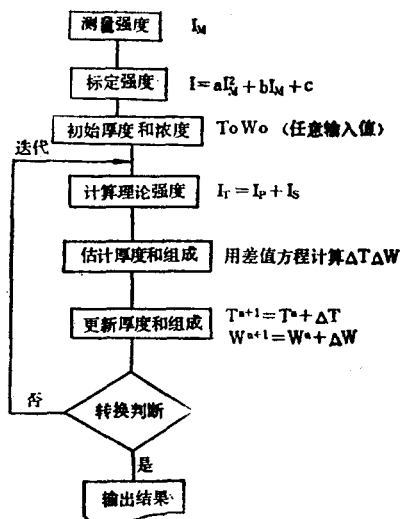


图 2 多层膜厚度和组成测定的计算过程

次级激发大约为初级激发的40%。

2. 厚度和组成测定的计算过程

在多层薄膜中，元素的强度和其浓度或厚度不是简单关系。因为元素的强度受较上层吸收的影响。当其他层中含有同种元素时，关系变得更为复杂。因此，多层薄膜的厚度和组成测定的计算过程应与厚试样不同。图2表示软件的计算过程。首先，用灵敏度因子校正测量强度进行标定使其与理论强度一致，并为后续的迭代计算设置厚度和组成的初值。在迭代运算中，对上一次迭代出的厚度和组成的理论强度进行计算。然后，通过比较计算出的理论强度与测量强度，计算厚度和组成的偏差。在这一运算中，引入了一个差值方程。接着，重新计算厚度和浓度。不断进行迭代直至结果收敛。这一迭代过程同时确定多层薄膜中所有层的厚度和组成，并给出结果，甚至可以给出不同层中含有同种组分的复杂多层膜的结果。

三、Dataflex 270 中的基本参数软件

1. 基本参数软件框图

Dataflex 270 中的基本参数软件具有多种功能，操作者可根据应用选用最佳的分析方法。图3表示这一软件的框图。在联机功能上有两个程序。定量分析程序包括多层薄膜和厚试样。

半定量分析是将定性和定量分析合为一个程序的方法。数据收集、元素鉴别和所发现的元素的定量都是自动完成的。这一程序使用灵敏度库进行定量。这样，完全未知的样品的定量分析可在无标准的情况下完成。

在脱机功能中，仪器灵敏度校准的作用是计算灵敏度因子。脱机定量分析与联机定量分析是等同的，区别仅在于由操作者输入强度。该程序还能计算多层膜和厚试样的理论强度并产生由操作者定义组成的厚试样分析的理论 α 系数。

2. 多层薄膜分析软件

在薄膜样品的实际分析中，存在许多复杂的情形，例如样品含有未测定元素等。该软

表 2 薄膜分析中的数据处理方案

• 定义的元素或化合物 一化合物的化学计量计算 • 厚度单位 一质量厚度或厚度	• 与经验校准法结合测定厚度或浓度 • 确定的厚度或浓度 • 人工输入厚度或浓度 • 用差值计算浓度
---	--

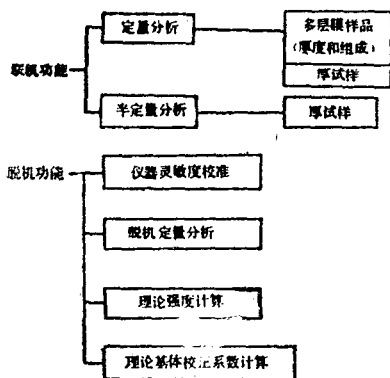


图 3 基本参数程序框图
(Dataflex 270)

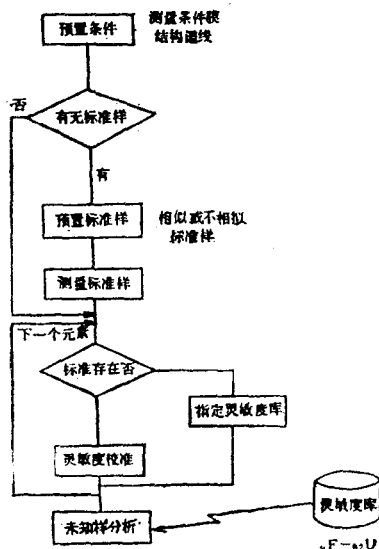


图 4 多层薄膜定量分析操作过程

件可使操作者从表 2 所示的方案中选择每一组分的数据处理方案。操作者可定义任意化合物, 比如氧化物。计算根据化学计量关系进行。由于所定义的化合物被存贮于化合物主文件库中, 操作者仅需输入所定义的化合物的名字。厚度或质量厚度都可用作厚度的单位。例如 Å 用于厚度, mg/cm^2 用于质量厚度。经验校正法可与基本参数法相结合, 这一方法的典型应用实例是 C 和 B 的分析, 它们的物理常数的可靠性较差。如果厚度或浓度值已知, 操作者便可进行说明。在联机分析中, 分析时可输入此值, 未测组分的浓度可根据差值算出。这一技术对于有机基体膜的分析很有用处。

如果能够得到很好的相似标准,利用灵敏度校准可得到准确度最好的分析结果。图4是薄膜分析的分析操作流程图。首先,操作者预置测量条件、膜结构和待测谱线。如果有标准,他(她)就预置标准的厚度和浓度并对其进行测量。这样,应用灵敏度校准程序便可获得仪器灵敏度因子。如果没有标准,他(她)仅需指定使用灵敏度库便可分析未知样品。灵敏度库提供了一个独特的性能—即“无标样分析”。应该说,这是一项很有效的技术,特别是对于研究和开发领域。

四、应用

1. 应用领域

随着高技术的迅速发展,近年来,对分析包括多层膜在内的薄膜材料的需求不断增加。

下面是在电子学材料方面的典型应用:

a. 半导体器件

- 氧化物和氮化物膜 BPSG, BSG, PSG, SiO_2 , SiN_x , TiN_x 。
- 金属和合金膜 Al, Al-Si-Cu, WSi_x , MoSi_x , TiSi_x , TiW, Au/Ni/V。
- 离子注入 As, P。

b. 记忆盘和磁头

- 磁盘 $\text{r-Fe}_2\text{O}_3$, C/Co-Ni/Cr/Ni-P。
- 磁光盘 Al/ Si_3N_4 /Tb-Fe-Co/ Si_3N_4 。
- 光学盘 Te-Se。
- 磁头 Ni-Fe。

C. 超导体

Y-Ba-Cu-O。

应用不仅限于电子学材料, 而且也包括镀层厚度测定, 纸和聚合物涂层以及其他表面处理等各种膜分析。

2. 分析结果

a. PSG和BPSG

PSG (磷硅玻璃) 和BPSG (硼化磷硅玻璃) 膜用于MOS LSI中作为钝化膜。膜的厚度和组成的分析在过程控制中很重要。PSG是 P_2O_5 和 SiO_2 的二元物, BPSG是 B_2O_3 、 SiO_2 和 P_2O_5 的三元物。图5是PSG膜的分析结果, 厚度和组成是同时测定的。

软件允许分析中将基本参数法和经验校准法结合使用。如图6所示, B_2O_3 的浓度是校准法得到的, P_2O_5 的浓度和厚度是由基本参数法得到的。

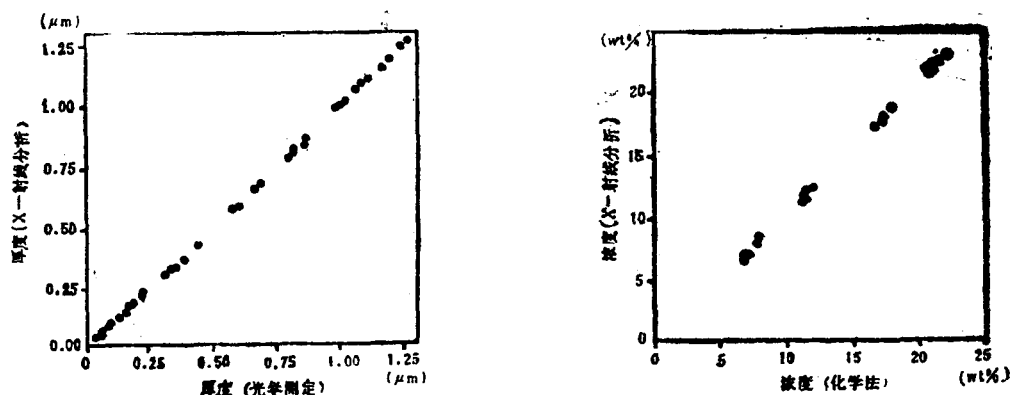


图5 PSG膜的分析结果

b. 磁盘

四层磁盘分析是多层薄膜分析的应用之一。下面是用相似标准得到的磁盘分析结果。该样品在Al底衬上有四层, 这四层分别是C、CoNi、Cr、和NiP。分析所得厚度范围见图7。各样品中各层的组成应是恒定的。碳层的测定采用经验校准法, 测量中采用全反射单色仪。如图7所示, 所得的校准曲线拟合很好。对于其它三层, 厚度分析采用基本参数法。图8是磁盘标准的测量强度和理论强度间的关系曲线。表3是由12个磁盘标准样获得

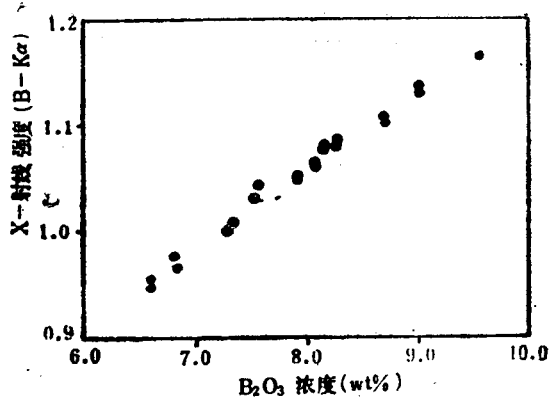


图 6 BPSG膜中 B_2O_3 的校正曲线

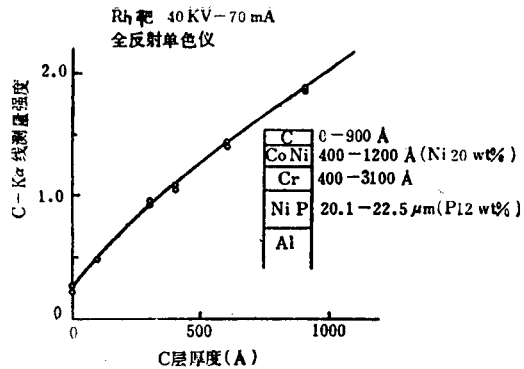


图 7 磁盘上碳的分析

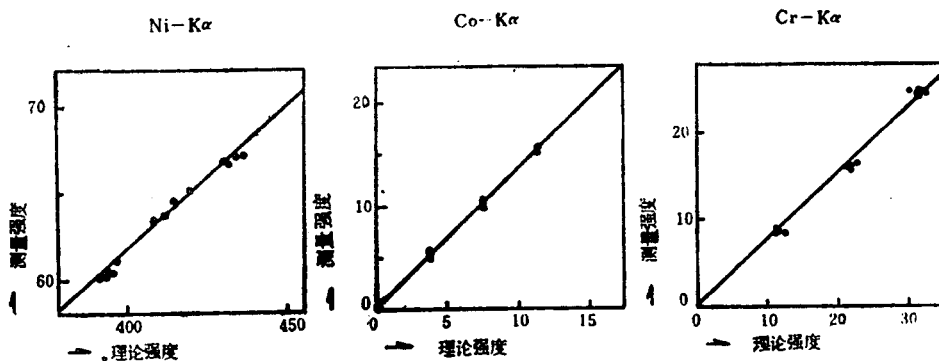


图 8 磁盘测量强度和理论强度关系

表 3 磁盘分析的准确度

层	C(Å)	CoNi(Å)	Cr(Å)	NiP(μm)
厚度范围	0~900	400~1200	400~1300	20.1~22.5
准确度	22	10	80	0.28

注：碳用经验校准法分析

的分析准确度。如上所述，碳层用经验校准法分析，而其他三层用基本参数法分析。所有四层的厚度同时测定，每一厚度的相对准确性为 2—3%。

C. 磁光盘

磁光盘材料含有过渡金属和稀土金属合金，样品测定要求良好的光谱分辨率。图 9 表示用波长色散光谱仪(WDXRF)和能量色

散光谱仪(EDXRF)测量的 FeTbCo 合金的典型光谱。所测样品为一磁光盘的靶材料。WDXRF 的光谱是用理学 3270 顺序式光谱仪系统获得的。LiF(220)晶体、闪烁计数器和细光栏的组合使用能得到最好的光谱分辨。如谱图所示，所有分析线都被明显分开。在用 Si 探测器的能量色散光谱仪的谱图中，谱线重叠是分析中的明显问题。图 10 表示用相似标准测得的磁光盘的分析结果。我们同时分析了两层氮化硅的厚度和 FeTbCo 层的厚度和组成。测量谱线为 Si、N、Fe 和 Co 的 K_α 线，Tb 的 L_α 线。图中所示的谱来自一实际样品。Co K_α 线与 Tb L_α 线明显分开。通过测量化合物中 Si 和 N 两个元素，确定了两个氮化硅层的厚度。对于 FeTbCo 层的厚度和组成，可以获得非常准确的结果。氮化硅厚度的相对误差

为 2—3%。我们还通过测量Fe L_{α} 线而不是N K_{α} 线确定了两个氮化硅层的厚度，得到了相似的结果。

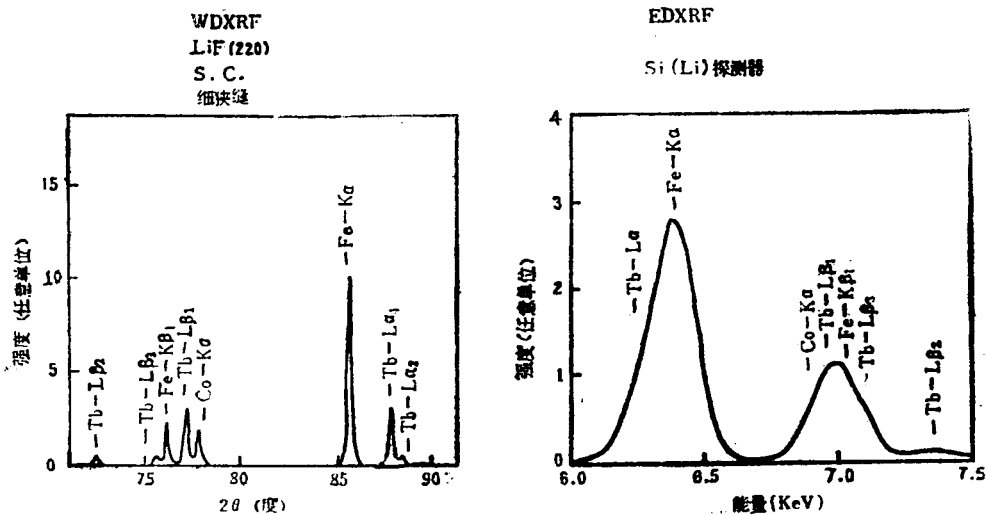


图9 WDXRF与EDXRF光谱分辨率的比较
〔样品：FeTbCo金属（厚样）〕

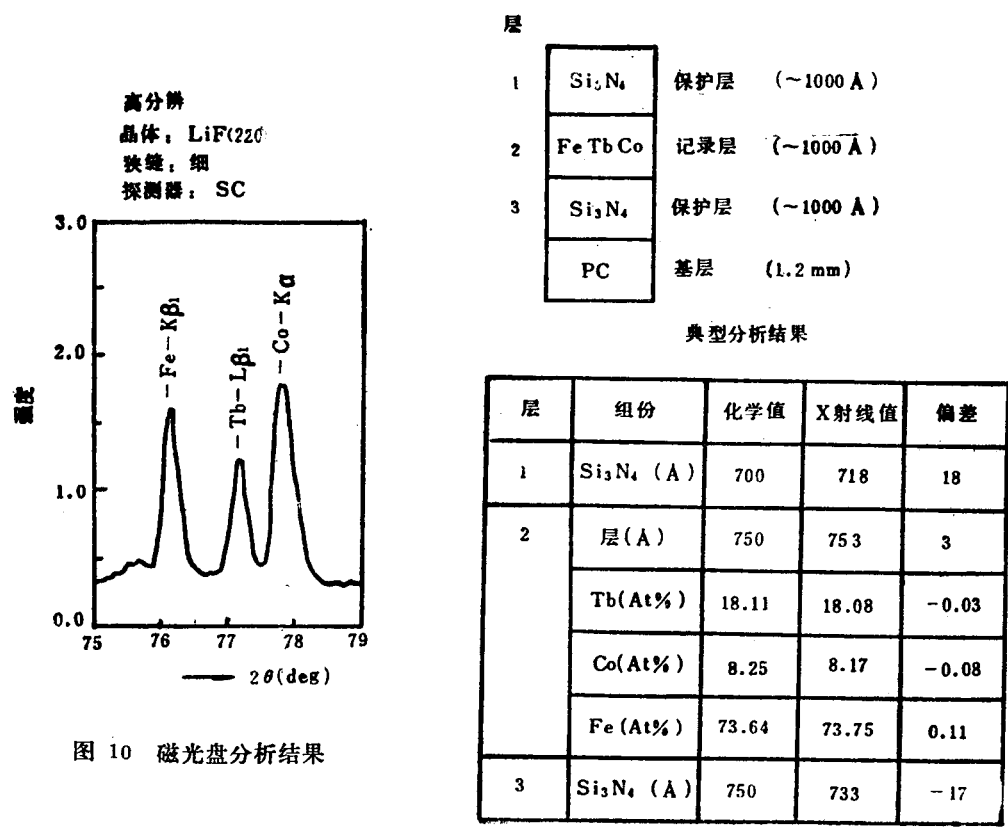


图 10 磁光盘分析结果

参考文献

1. T. Shiraiwa and N. Fujino, *Adv. X-ray Anal.* 12:446, 1968.
2. T. C. Huang and W. Parrish, *Anal. Chem.* 49:1152, 1977.
3. D. Laguitton and M. Mantler, *Adv. X-ray Anal.* 20:515, 1977.
4. T. Arai, *Adv. X-ray Anal.* 30:315, 1987.
5. J. Willis, *Adv. X-ray Anal.* 31:175, 1988.
6. T. Arai, *Adv. X-ray Anal.* 30:213, 1987.
7. R. L. White and T. C. Huang, in *Proceedings of the 37th Denver Conference*, 36, 1988.

XRFA of Multi-Layer Thin Films Using Fundamental Parameter Method

Y. Kataoka, T. Arai and T. Utaka

(Rigaku Industrial Corporation Osaka, Japan)

The multi-layer thin films fundamental parameter program in the Rigaku Dataflex 270 software was described and the performance has been proved with the practical applications.

we introduced the difference equation in the iteration process of thickness and composition calculation and the analysis of complicated multi-layer thin film became possible. The analytical options enable to meet with various kinds of requirements from process control to research and development. The fundamental parameter software reported in this paper is also included in the Dataflex 370 which is in DEC computer system.

辉钼矿中主次量元素的X射线荧光分析

马光祖 罗立强

地矿部岩矿测试研究所

摘要 本文研究了XRFA测定辉钼矿中钼、硫、铁、铜、钛、硅等元素的分析方法。通过用粉末压片法、薄样法与基本参数法相结合,克服了粒度效应和基体效应,有效地控制了硫化物变异性的影响。与已研究的XRFA测定铼的方法相衔接完成了辉钼矿中主、次与痕量元素的测定。该方法的分析结果与化学分析,火花源质谱分析的结果相符,为单矿物的XRFA提供了一条新途径。

辉钼矿是自然界分布较广的一种钼矿物,主要组份为钼和硫,重要痕量元素有铼等。钼的测定多采用容量法、重量法或比色法等。硫的XRFA一般在低含量范围进行^[1,2]。铼的XRFA^[3]已作报导。目前用XRFA粉末制样法直接测定辉钼矿中高含量硫及其它主、次、痕量元素还未见报导。

本文研究了制样和分析过程中,样品粒度、基体和硫化物变异性对分析结果的影响和解决办法,比较了几种制样技术和定量分析途径,主、次量元素可以同时测定,分析结果满意。此外也对 XRF-11软件进行了应用性研究。

实 验

一、仪器及实验条件

仪器 日本Rigaku 3080 E型X-射线荧光光谱仪。实验条件如表 1 所示。

表 1 实验条件 (Rh靶, 50kV, 50mA)

元素(谱线) 实验条件	Mo(K α)	S(K β)	Fe(K α)	Cu(K α)	Ti(K α)
分析晶体	LiF 200	Ge	LiF 200	LiF 200	LiF 200
探测器	闪烁	流气式正比	闪烁	闪烁	闪烁
2 θ 角	谱峰	20.330	100.760	45.055	86.185
	背景	21.330	99.500	46.060	87.185
计数时间	谱峰	10	40	40	40
	背景	10	10	10	10

二、样品制备

厚试样: 将试样、二氧化硅(分析纯)和微晶纤维素(三者比例1:49:50)研磨混匀,以低压聚乙烯作衬底压饼。薄样: 取20mg已磨匀的试样和纤维素混合物,加乙醇抽滤制成薄样。

三、数据处理

基本参数法(FP)计算采用Siemens SRS 300 XRF光谱仪配备的PDP 11/23 PLUS 计算机所带XRF-11软件进行。

结果与讨论

一、影响硫化物XRFA结果准确度的因素

1. 基体的影响 在一般情况下,当基体的联合质量吸收系数 μ_m 变化范围降至5%左右时,可得到线性校正曲线。但对辉钼矿中硫来说,达到这一点需使 μ_m 变化范围降到1.56%。

2. 粒度及硫化物变异性的影响 以压片法制样时,粒度效应和硫化物的变异性是影响结果准确度的主要因素之一。粒度不同,可使数据产生显著差异。样品研磨前后,其精度(RSD)可从2.02%提高到1.09%。研磨时间若超过一定限度,由于硫被氧化,硫化物的测定结果就会偏低。在20分钟的间隔内,可观察到硫的谱峰计数降低4%。另一方面,随着粒度的减小,谱峰强度增加。这两种相反作用的结果使得谱峰强度在一定条件下呈平衡趋势。因此控制研磨过程和条件十分必要,一般研磨10分钟为宜。

将样品用X射线连续照射 9 次，硫的谱峰强度基本不变，但放置 5 天后重新测量，谱峰强度降低0.74%，精密度略有提高。Mo无此影响。

二、干扰谱线

在Mo、S等元素的测定中，Mo $L_{\alpha 1,2}^I$ 与S K_{α}^I 谱线有重叠。选择S K_{β}^I 谱线作为分析线可消除这种干扰，这时Mo $L_{\alpha 1,2}^I$ 不影响硫的测定。

三、基本参数法的应用

在单矿物XRFA中，标样的缺乏限制了经验系数法的应用。而且硫化单矿物易风化，要建立一套长期稳定的标准体系几乎不可能。因此寻找一种只需较少标样而又行之有效的分析方法十分必要。

基本参数(FP)法是值得尝试的途径。由于它可有效地适用于基体效应变化比较大的情况，且使用时仅需一至二个标样，这就给单矿物分析提供了便利的条件。根据辉钼矿中Mo、S等元素的分析特点和需要，我们选用了XRF-11软件。其结果表明，单标样准确度较差，采用双标样时准确度有明显提高。如分析物浓度处于两标样浓度之间，准确度就高，反之较差，计算中所选标样的质量直接影响到分析结果的好坏，是决定分析数据准确度的关键因素；分析物和基体的化学计量式必须予以确切定义，用DEFNS子程序作出的定义是否正确，将使计算值之间产生较大差异。此外，对FP法来说，有效地降低基体效应也是十分有益的，它将使分析结果的准确度有较大的提高。由FP法得到的计算值及根据稀释标样制成校正曲线所得分析结果与化学分析结果的比较如表 2 所示。

表 2 钼、硫分析结果对照 (%)

元素 方法 样 品	Mo				S			
	CA	DS	FP ^a	FP ^b	CA	DS	FP ^a	FP ^b
钼精矿	51.20	50.57	50.79	51.00	35.64	35.45	35.59	35.77
金堆城	44.30	45.60	44.32	45.97	32.23	33.30	33.07	32.21
三道庄	44.50	44.75	44.64	46.45	30.73	30.05	30.09	29.19
232117	59.97	58.35	59.49	58.39	39.69	38.95	37.91	38.49
232107	58.85	58.52			39.84	40.78		
232103	58.85	59.10			39.77	38.95		
232100	58.17	58.35			39.89	38.85		

注：CA：化学分析结果，DS：将标样稀释作为标样的XRFA结果，FP^a：基本参数法（双标样）算得的结果，FP^b：基本参数法，单标样结果。

表 3 铁、铜、钛的分析结果比较 (%)

试 样	Fe		Cu		Ti		试 样	Fe		Cu	
	XRF	CA	XRF	CA	XRF	CA		XRF	CA	XRF	CA
232105	0.093	0.09	0.0019	0.002	0.0059	0.005	232112	0.15	0.12	0.005	0.002
232106①	0.070	0.10	(st)		/	/	232110①	(st)		0.0037	0.004

① 该样品中Cu和Fe做为校准标样。

辉钼矿中微量元素 Fe、Cu、Ti、Si 等的校准曲线线性关系较好, 据此可进行这些元素的定量分析。Fe、Cu、Ti 等元素的 XRFA 结果如表 3 所示。

参考文献

1. N. W. Bower, E. S. Gladney and R. W. Ferenbaugh, *Analyst*, 111, 105, 1986.
2. A. Pasitschniak, *X-Ray Spectrom*, 15, 197-199, 1986.
3. 马光祖, 罗立强, 《分析化学》, 17(4), 428, 1989.

Analysis of Molybdenite by XRF

Ma Guangzu and Luo Liqiang

(Institute of Rock and Mineral Analysis, Ministry of Geology
and Mineral Resources, Beijing, 100037)

Pressed-powder pellet and thin sample are used to make measurements and the values of Mo, S and minor elements are calculated from calibration curves or by fundamental parameters methods. The results obtained are comparable to those given by chemical analysis and spark source mass spectrometric analysis.

XRF法测定大洋沉积物中主次痕量元素

才书林 郭玉林 李洁

地矿部沈阳综合岩矿测试中心

摘要 本文制定了一个用X射线荧光光谱法测定大洋底沉积物样品中主、次、痕量元素的分析方法。样品用混合熔剂低倍稀释在铂-金坩埚中熔融, 用国家标准物质做校准标准。计算了COLA方程的理论影响系数。28个分析元素全都用理论影响系数法校正吸收-增强效应。主量元素和微量元素的精密度一般小于1%, 除含量接近检出限的以外, 痕量元素的精密度一般小于5%。本法测定结果与化学法结果相吻合。

大洋底沉积物的主成分与已有的国家标准物质大致相同, 可用其做为校准标准。为了满足主元素分析的准确度要求, 并兼顾痕量元素的测定, 采用低倍稀释熔融法制样。为解决某些痕量元素用散射线内标法校正吸收效应效果较差的问题, 28个元素均用理论影响系数法校正吸收-增强效应。

本文制定了一套切实可行的分析方法, 较好地解决了大洋底沉积物样品中主、次、痕量元素的X射线荧光光谱连续测定问题。

实验部分

一、仪器设备

日本理学电机工业(株)全自动3080 E-1型X射线荧光光谱仪, 华南计算机公司的

PDP-11/73计算机, 联邦德国AAG-50型熔样机。

二、样品制备

把大洋底沉积物样品放在工作环境中风干三昼夜, 以使其与工作环境达到湿度平衡。称取1.0000g风干样品, 放入已恒重的称量瓶中, 在110℃的温度下烘干5h以上, 然后称量, 并继续烘至恒重, 测定吸附水。称取在110℃烘干的四硼酸锂、氟化锂混合熔剂4.0000g, 称取适量的风干样品, 使校正吸附水以后的干样品量达到1.4000克, 放入铂-金坩埚, 用玻棒仔细混匀, 用AAG-50型熔样机熔成样片。用作校准标准的国家标准物质, 同样也制备成样片。

三、测量

按选好的分析条件, 在Rigaku 3080 E-1型X射线荧光光谱仪上联机测量。

四、谱线重迭的校正

在计算分析校准曲线系数或计算吸收-增强效应校正系数的同时, 用回归法计算谱线重迭校正系数的方法, 必须有较多的天然标样, 这些标样要有准确的化学值, 各元素的含量范围要与测试中遇到的含量变化范围相适应(包括分析元素和谱线重迭干扰元素), 能代表所遇到的未知样品, 而且标样中各元素含量的分布应该是彼此独立的、随机的。否则分析结果很容易出错。为此, 我们采用了从谱线总强度中扣除重迭谱线强度的方法校正谱线重迭问题。配制若干只含干扰元素不含分析元素的样品, 按上述条件制备成样片, 并进行测量, 计算出干扰曲线系数, 输入计算机。分析时, 从谱线总强度中先扣除背景强度, 再根据干扰曲线扣除重迭谱线强度, 求得谱线净强度。图1就是这种干扰曲线的一个典型例子。

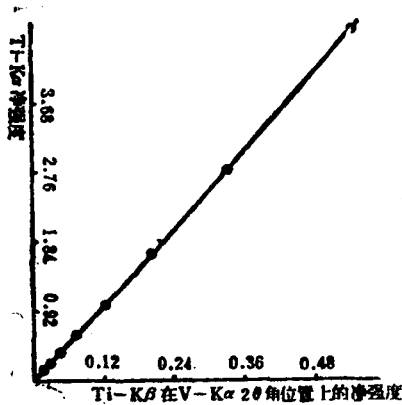


图1 Ti-K β 对V-K α 的干扰曲线
B = 0.1223975
C = -0.00054966

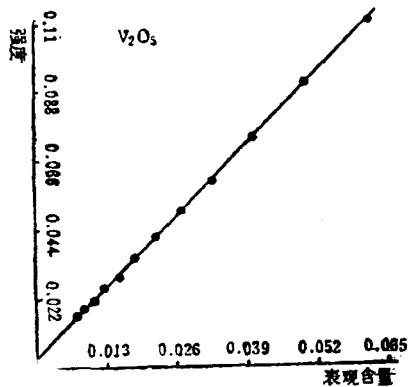


图2 V的分析校准曲线
B = 0.5832484
C = -0.001880426

五、吸收-增强效应的校正

1. 理论影响系数的计算 选取分析样品各元素含量范围的中间值, 根据X射线荧光强度与其组分含量之间关系的基本方程——Sherman方程、COLA方程和X射线荧光的各项基本参数, 计算有28个共存元素的熔融样品系统的理论影响系数, 并自动存入计算机。

2. 吸收-增强效应的校正 本法中28个元素均用理论影响系数校正吸收-增强效应。COLA方程为: