

硫化物、铝矿和铁矿的标准 方法及 α 系数的计算

地球科学国际交流

(十二)

中国地质科学院

一九八八年

出 版 说 明

近年来,我国与国际地质学界的科技交往日趋频繁。不少国外地质学者和专家来我院讲学和进行学术交流,活跃了学术空气。科研人员从中受到了裨益。

为使国内更多的地质同行从多方面了解有关学科的国外学术水平和科技动向,借以开阔思路、充实科研内容,有助于国内地质科学事业的发展;同时也为了能和兄弟单位交流在国际交往方面的经验和收获,我们决定将选取部分国际学术交流中的成果和讲学效果较好的内容进行综合整理,不定期连续出版,供有关人员参阅。

恳请有关部门对其内容和形式提出意见和建议。

中国地质科学院外事处

Keith Norrish 博士是澳大利亚科学院院士，国际著名的 X 射线荧光光谱分析专家。1986 年 10 月应邀来北京参加第二届 BCEIA 学术报告会，并利用这一机会请 Keith Norrish 分别在北京与一海讲学，重点介绍 X 射线荧光光谱法测定硫化物中的主元素，解决了在溶鑫过程中硫的挥发问题的另一种 α 系数的计算问题。其讲学内容对当前我们岩石矿物 X 射线荧光光谱分析的开展有很大帮助。我们现把 Keith Norrish 博士的讲课内容及所赠资料编辑整理成专辑，供广大同行们参考。

本专辑内容分为五部分

一、X 射线荧光光谱法测定硫化物中的主元素

二、 α 系数的计算

三、澳大利亚标准-波长色散 X 射线荧光光谱法测定铝矿中的铝、硅、铁、钛和磷的含量。

四、波长色散 X 射线荧光光谱法测定铁矿中硅、钙、镁、钛、锰、磷、硫和钾

五、波长色散 X 射线荧光光谱仪-精密度测定的检验方法

本专辑由地质矿产部物探所李国会同志翻译，地质矿产部岩矿测试技术研究所马光祖同志审校。由于水平所限，错误之处敬请读者指正！

目 录

- 一、X 射线荧光光谱法测定硫化物中的主元素
- 二、 α 系数的计算
- 三、波长色散 X 射线荧光光谱法测定铝矿中的铝、硅、铁、钛、和磷的含量
- 四、波长色散 X 射线荧光光谱法测定铁矿中硅、钙、镁、铝、钛、磷、硫和钾
- 五、波长色散 X 射线荧光光谱仪—精密度测定的检验方法

一、硫化物中主元素的 X 射线光谱分析

K.NORRISH 和 G.M.TOMPSON

CSIRO Division of soils, Private Bag

NO. 2. GLen Osmond. S A. 5064

1. 引 言

多数 X 射线光谱定量分析方法, 要求试样均匀, 即试样对 X 射线的行为就像一个均匀的玻璃似的, 如果在细研磨样品中存在各种不同的相, 就能够产生所需要的结果, 但当 X 射线的波长大于 3 Å 时, 想用研磨使颗粒度足够细就困难了。要使样品达到对 $\text{Si}\alpha$ 或 $\text{Al}\alpha$ 均匀程度, 则需要亚微米的颗粒度。这样的粒度用研磨的方法是不行的。这就是进行硅酸盐准确分析使用熔融法的原因。把样品熔解成硼酸盐玻璃使其均匀。这些方法如今广泛地使用, 并且认为这是硅酸盐分析最令人满意的方法之一。

虽然在硼酸盐玻璃样品中仍然有元素间的效应, 但这些效应能够在理论上弄清楚并能进行准确的校正。这种分析方法是很成功的, 以致于我们可以说任何样品, 只要它能够熔解成硼酸盐玻璃, 就能准确地测量它。如今已广泛地使用这种方法并应用到了硅酸盐以外的其它样品中去。一些合金氧化以后, 把它们熔解成硼酸盐玻璃。我用了在熔解成硼酸盐以前先氧化的方法, 分析了植物样品 (胡萝卜, 苜蓿叶等)。我还在铝冶炼产品方面使用了此方法, 要是使用其它方法 (石墨和钠铝氯化物的混合物) 则是很困难的。

硫化物如用 X 射线光谱法分析, 因为涉及到把这些样品制成玻璃片的问题, 通常要使用粉末法。粉末样品容易制备, 但对轻元素则不能给出满意的结果, 因各种矿物相有大不相同的质量衰减系数, 于是就可把颗粒度效应增加到最大值。如果玻璃园片是由硫化物样品制成, 硫可能挥发, 此外, 像 Cu、Fe、Sn 等元素可能损失进入铂金钳锅中。这不但结果不正确, 而且也毁坏了铂坩埚。

2. 必要的条件

被分析的样品变化多端, 范围从石英、碳酸盐到矿石, 各种的工厂产品包括铅精矿 (Pbs), 锌精矿 (Zns), 铜精矿 (CuFeS_2), 黄铁矿 (FeS_2) 还有炉渣, 冰铜, 烟尘和矿渣。一些产品含有游离的金属。要测定的元素以及它们的含量范围如下所示。

Zn 0.1-55%	Cu 0.01-52%	Pb 0.01-72%
Fe 0.1-55%	Co 0.003-0.5%	Sb 0.01-2%
As 0.01-1%	S 0.05-15%	CaO 0.02-52%
SiO_2 0.05-100%	Al_2O_3 0.02-12%	MgO 0.05-6%

这些样品代表着大约 30 种不同的产品, 目的在于应用。如果可能, 对全部样品用单一方法。

所增加的必要条件仅仅是测量谱线。可使用多道仪器进行分析，但这种仪器不能对每一条谱线测量背景

3. 预氧化

根据经验知道，大多数的元素能够令人满意地溶解成硼酸盐玻璃，但这样做，在熔融以前使硫化物完全氧化是最根本的。

样品和溶剂混合且在各种温度和不同的时间，用加热进行氧化。

在空气中

在氧气中

用 NaNO_3

用下面的方面监控氧化：

X 射线衍射。在许多情况下不是很成功的。一些样品是非晶质，另一些给出很复杂的衍射图形，很难准确地解释。

热分析。这些结果很有用。它们清楚地表示出 NaNO_3 的分析温度高于通常报告所写的温度。在 320°C 硝酸盐-溶解，一些硫化物立刻强烈地氧化。

X 射线光谱分析在每一次处理以后，就估算硫酸盐和硫化物的比例。这对寻找 ZnS 的氧化程度更为有用，因为它彻底地氧化是困难的。

4. 熔融试验

硫的损失以及铁和铜对坩埚的污染用下面的热源来研究。

电炉

Schoeps 熔样机，液化石油气+氧气

Meker 喷灯，液化石油气+空气

硫的损失。用 CaSO_4 制作圆片，然后测量 $\text{SK}\alpha$ ，可以得出硫保留量。用在 1000°C 的炉子中制备的圆片作标准，因为知道硫在这些条件下是没损失的。

无论采用什么加热方法，在 1200°C 硫就迅速损失，低于这个温度就不同了，而用炉子和 Schoeps 是令人满意的，但在较高的温度，特别是在坩埚加盖时，就造成损失。当使用燃料充足的火焰时，Meker 喷灯引起的损失很大。

坩埚的铁的污染。为了测量铁对坩埚的污染，我们使用小的 Pt-Au 园片，用 X 射线光谱法测量它们的铁的含量。当使用 Fe_2O_3 作为样品时，炉子，schoeps 熔样机和焊枪不引起污染。但使用焊枪加热时，在坩埚上加盖则引起污染 1%。当使用小的兰色火焰加热时，Meker 喷灯引起约 0.3% 的少量污染；当使用大的，燃料充足的火焰时，存在着 1.7% 相当大的污染。

当使用含有 10% 亚铁的玄武岩作为样品时，对所有加热方法观察污染，Schoeps 熔样机为 0.15%；炉子为 0.3%；焊枪为 0.6%。使用 Schoeps 熔样机，加入少量的 NaNO_3 或 LiNO_3 充分混合，就防止了污染。

坩埚的铜的污染。使用和铁相同的方法，测量铜的污染。所有的加热方法都有相当大

的铜的污染。对于 Schoeps 溶样机最低为 0.3%，氧气喷射器和它一起使用时，污染为 0.1%。炉子给出 0.5% 的污染，焊枪约为 ~1%。

5. 熔融配方

6.800 克 12-22 溶剂，1.00 克 NaNO_3 ，0.660 克样品，12-22 熔剂由 12 份的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 22 份的 LiBo_2 组成。它的熔点较低，其保存硫的效果较纯的四硼酸盐要好。

这里说的样品重量是一个标称重量，真实样量是不受限制的。

上述的组份在坩埚中混合，然后在 700℃ 的炉子中加热 10 分钟。随后使用 Schoeps 溶样机在 1000-1050℃ 进行熔融。在 6 分钟以后，把玻璃倒进预热的铸模中。在倒入以前，加入约 10 毫克的 NH_4I 于熔融液中作为脱模剂。对大多数类型的样品，并不需要这个脱模剂，但为了方法的统一起见，仍要使用它。对含 Cu 的样品，很需要脱模剂。但不使用溴化物作为脱模剂，因为 $\text{BrL}\alpha$ 干扰 $\text{AlK}\alpha$ 。

对于高 Cu 样品，样品的重量要减少，因此在 Cu 大于 30% 时，只使用约 0.25 克的样品。而且对这种样品，还要增加 NH_4I 的用量。

对于 Zn 精矿，样品的重量减少到约 0.4 克，以便使用上面的方法，得到充分地氧化。

6. X 射线的测量

分析线。使用装有铑阳极的 Philips PW1400 X 射线光谱仪。大多数测量 $\text{K}\alpha$ 线但铋用 $\text{L}\alpha$ 线。虽然铅的 $\text{M}\alpha$ 线需要较长的计数时间，但选用它可得到较好的结果。也测量 $\text{AsL}\alpha$ 线和 $\text{K}\beta$ 线，但 $\text{L}\alpha$ 线需要太长的计数时间，是不可取的。

校准。以纯化学试剂校准各个元素。使用下面的圆片，对于 Zn，50% $\text{Zn}+50\% \text{SiO}_2$ ；对于 Pb，50% $\text{PbO}+50\% \text{SiO}_2$ ；对于 Cu，50% $\text{CuSO}_4+50\% \text{SiO}_2$ ；对于 Fe，50% $\text{Fe}_2\text{O}_3+50\% \text{SiO}_2$ ；对于 Ca 和 S，50% $\text{CaSO}_4+50\% \text{SiO}_2$ ，对于 Al，50% Al_2O_3 ；对于 Mg，50% MgO ；对于 Si，100% SiO_2 ；对于 As，20% $\text{As}_2\text{O}_3+80\% \text{SiO}_2$ ；对于 Sb，10% $\text{Sb}_2\text{O}_3+90\% \text{SiO}_2$ ；对于 Co，10% $\text{Co}_2\text{O}_3+90\% \text{SiO}_2$ 。

谱线重叠校正。在不测量背景而测量低含量元素时，各个样品的背景，必须准确的预知。在样品中的其它元素，由于谱线重叠，晶体荧光和其它过程都能引起背景变化。这些影响用谱线重叠类型的校正都能校准。使用很纯的化学试剂制做的园片可测量这些校正因子。以相同的许多校准园片用于测量谱线重叠因子。虽然原则上很容易测量谱线重叠因子。实际上有几个问题，用于制做园片的纯氧化物可能没达到技术规格，于是得到错误的因子。试样只要有交替污染，就将引起误差。

背景。由纯 SiO_2 和 Al_2O_3 的园片得来的数据，用于谱线重叠和给出背景的基体校正。把背景看作对各个元素不变的百分数。注意对数据校正的多数的数学模型并不假设一个不变的百分数，所以这种模型在低含量除非测量出背景并由谱线强度中减去，否则就不能给出合理的结果。

7. 结果和讨论

如上所述, 尽管 PbL_{β_1} 有较高的灵敏度, PbM_{α} 线还是较 PbL_{β_1} 线给出了较好的结果。在使用 PbL_{β_1} 线时, 增大误差的原因是由于 PbO 对 PbL_{β_1} 线高的 α 系数影响之故。其影响系数为 5。这就放大了误差的影响。如果数据有 0.2% 的相对差, 则在基体校正之后, 误差相对增加到 1%。

在质量上这些园片刚好能满足 AsK_{β} 线的有效无限厚度。所以园片的质量不能减少, 也不能使用较短的波长。

数据处理。测量的谱线强度首先校正谱线重叠效应。这种影响的存在是不希望有的。例如, 所有元素需要这种校正, 一些元素需要对 8 个其它的元素作校正, 10 个, 可能 11 个元素需要校正铅。

校正了的谱线强度转换为含量并校正基体, 然后减去背景。在使用不受限制的重量时, 这个含量要乘上一个因子 (标准重量) / (使用的重量), 便得到最后的含量。

计算基体系数, 给出了某些小的经验校正。

精密度和准确度。在较高含量的 ($>10\%$) Zn、Cu、Pb、Fe 和 S 中, 双份测量有一个 $<0.5\%$ 变化的平均系数。这种符合是硫没有挥发或金属没有进入坩埚损失的证据。在高含量的锌、铜和铅中, X 射线光谱法和化学值之间的相对偏差通常低于 1%, 铁和硫的差别稍大一点。

在低含量中, 准确度是令人满意的, 例如对 $Co \leq 0.1\%$, 双份间的平均标准偏差为 0.0004%, 对相同的样品, X 射线光谱法和化学值之间的标准偏差为 0.003%。

从有效的数据不可能得到更可靠的准确度的计算, 化学值是常规测量, 证明化学值有不可预料的大的误差。

8. 结 论

使用熔融法准确地分析硫化物中的重和轻元素是可能的。方法包括使用 $NaNO_3$ 的短时间的予氧化, 然后用一个合适的热源熔融。硫的挥发和金属进入铂坩埚的可能很小, 使这些结果没有差错。用这种方法我们没有足够的估算坩埚的寿命, 但至少应熔融几百次。

二、 α 系数的计算

1. 符号和规定

C = 计数率或强度 (每秒计数)

P = 除另有标明外, 含量都以重量分数表示

μ/ρ = 质量衰减系数

B = 以含量 (重量分数) 表示的背景

d = 稀释因子 = 样品重量 / (样品重量 + 溶剂重量)

K = 以 $K.C$ 表示的估算含量校准常数

α_{ij} = 组份 j 对波长 i 的 α 基体系数

δ_{ij} = 校正烧失的基体系数

PL = 样品的每平方厘米的质量

k = 在不同的方程中有不同的常数

$\lambda = \gamma$ 射线波长

λ_A = 吸收边的波长

C_C = 康普顿线的含量

$C_{0.5}$ = 在 $0.5 \text{ \AA}$ 背景的含量

C_R = 瑞利线的含量

$C_{1.5}$ = 在 $1.5 \text{ \AA}$ 背景的含量

$(\mu/\rho)_f$ = 荧光辐射的质量衰减系数

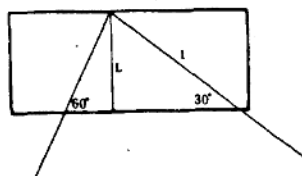
$(\mu/\rho)_p$ = 引起荧光的初级辐射的质量衰减系数

A = 样品相对于石英的质量衰减系数

F = 在基体校正公式中溶剂的系数

2. 无限厚样品

当 $PL = 2.3 / (\mu/\rho)$, 其中 PL 是样品每平方厘米的质量时, 样品等于 99% 的无限厚度。上述公式的推导如下:



$$-\mu l = -\mu \frac{L}{\sin 30^\circ} = -2\mu L$$

$$= e^{-\mu/\rho \cdot 2PL} = 0.01$$

$$\mu/\rho \cdot 2PL = 4.6 \quad PL$$

$$= 2.3 / (\mu/\rho)$$

如果在 Al 中测量 Al 和 Fe, 需要多少厚度的样品?

对于 $AlK\alpha$ Al 的质量衰减系数 $\mu/\rho =$; $PL =$

对于 $FeK\alpha$ Al 的质量衰减系数 $\mu/\rho =$; $PL =$

如果分析岩石, 对于 40mm 直径的样品, 当分析线如下时, 需要多少质量的样品?

$SnK\alpha$ $PL = 1.85$

$mass = 23.23449$

$\text{ZnK}\alpha$ $\text{PL} = 0.07914$ $\text{mass} = 0.9940$
 $\text{SrK}\alpha$ $\text{PL} = 0.34042$ $\text{mass} = 4.27568$
 $\text{SnL}\alpha$ $\text{PL} = 0.00571$ $\text{mass} = 0.07172$

表 2-1 质量衰减系数的计算 (μ/ρ)

氧化物 P	SnK α		ZnK α		SrK α		SnL α	
	μ/ρ	$P\cdot\mu/\rho$	μ/ρ	$P\cdot\mu/\rho$	μ/ρ	$P\cdot\mu/\rho$	μ/ρ	$P\cdot\mu/\rho$
$\text{Si} = 0.4675$ SiO_2 $\text{O}_2 = 0.5325$	2.09	0.97708	51.86	24.74455	12.14	5.67545	698.3	326.4553
	0.5	0.26625	9.03	4.80848	2.03	1.08098	143.3	76.3073
	<u>1.2433</u>		<u>29.0530</u>		<u>6.7564</u>		<u>402.7625</u>	
$\text{Fe}_2 = 0.6994$ Fe_2O_3 $\text{O}_3 = 0.3006$	12.68	8.99428	254.3	177.85742	66.78	46.70593	395.1	276.3329
	0.5	0.1503	9.03	2.71442	2.03	0.61022	143.3	43.0760
	<u>9.1446</u>		<u>180.5718</u>		<u>47316</u>		<u>319.4089</u>	

3. 粉末样品的基体校正

表 5 给出了下列样品的测量强度:

- * 1 纯 SiO_2
- * 2 SiO_2) 除去 * 1 以外, 均含
- * 3 87.5% SiO_2 / 12.5% Fe_2O_3) 有 0.2% 的 Zr, Sr.
- * 4 75% SiO_2 / 25% Fe_2O_3) 和 Sn
- * 5 50% SiO_2 / 50% Fe_2O_3)
- * 6 5% SiO_2 / 95% Fe_2O_3)

由空白样品 (* 1) 得到谱线 / 背景比值:

$$k = C_1 / ((B_1 + B_2) / 2)$$

其中 C_1 是未校正的谱线强度, B_1 和 B_2 是在谱线任意一边的背景强度

$$k = 374 / ((341 + 374) / 2) = 1.08721$$

然后按下式计算净谱线强度

$$C = C_1 - k (B_1 + B_2) / 2$$

$$\text{对 } * 2 \quad C = 16365 - 1.08721 \times (379 + 618) / 2 = 15823$$

(1) 散射方法

当使用粉末样品时, 使用各种散射方法校正了基体效应, 用谱线净强度对散射强度比进行校正, 方法的基本原理是散射强度反比于 μ/ρ , 即散射强度 $\chi\mu/\rho = \text{常数}$

通过在表 6 中填充数据检查这个假设的有效性。使用 Compton 散射 (C_c) 校正基体:

$$\text{含量 (ppm)} = p = K \cdot C / C_c (C_R)$$

使用 * 2 的数据得到 K: 对 $\text{SnK}\alpha$ 使用 * 3 的数据得到 K

如上所述计算含量, 但使用 (a) 瑞利散射 C_R , (b) 在 $0.5\text{\AA}$ ($C_{0.5}$) 和 (c) 在 $1.5\text{\AA}$ ($C_{1.5}$) 的散射。

表 2-2 质量衰减系数 (μ/ρ) 的计算

氧化物 P	SiK α		RhL α		KK α	
	μ/ρ	$P \cdot \mu/\rho$	μ/ρ	$\rho \cdot \mu/\rho$	μ/ρ	$P \cdot \mu/\rho$
Li ₂ 0.4645	39.8	18.48710	9.40	4.36630	4.74	2.20173
Li ₂ O 0 0.5355	10.33	553.54635	295.7	158.3435	60.5	85.94775
	572.03345		162.71005		88.14978	
B ₂ 0.3107	246.7	76.64969	62.9	19.54303	32.8	10.19096
B ₂ O ₃ O ₃ 0.68930	1033.7	712.52941	2.95.7	203.72601	160.5	110.63265
	789.17910		223.36904		120.82361	
Li ₂ O 0.256	146.44056		41.6538		22.5663	
熔剂 B ₂ O ₃ 0.744	587.14918		166.1866		89.89277	
12-22	733.58974		207.8403		112.45904	
Si 0.4675	347.8	162.5965	1331	622.2425	773.4	361.5645
SiO ₂ O ₂ 0.5325	1033.7	550.4453	295.7	157.46	160.5	85.4663
	713.0418		779.70		447.031	
K ₂ 0.8301	965.8	801.71	291.2	241.725	164.1	136.2194
K ₂ O O 0.1699	1033.7	175.626	295.7	50.23	160.5	27.269
	977.3356		291.9644		163.4884	
Ca 0.7147	1172.4	837.9143	355.1	253.79	200.3	143.1544
CaO O 0.2853	1033.7	294.9146	295.7	84.3632	160.5	45.79
	1132.8289		338.1532		188.945	
Ti 0.5995	1460	875.27	447.5	268.28	252.9	151.61
TiO ₂ O ₂ 0.4005	1033.7	413.997	295.7	118.43	160.5	64.28
	1289.27		386.71		215.89	

表 2-3

质量衰减系数的计算 (μ/ρ)

氧化物	P	CaK α		TiK α		TiK β	
		μ/ρ	P $\cdot\mu/\rho$	μ/ρ	$\rho\cdot\mu/\rho$	μ/ρ	P $\cdot\mu/\rho$
Li ₂	0.4645	3.31	1.5375	1.707	0.7929	1.271	0.5904
LiO ₂	O 0.5355	116.4	62.3322	63.9	34.2185	48.88	26.1752
		63.8697		35.0114		26.7656	
B ₂	0.3107	23.3	7.23931	12.37	3.8434	9.33	2.8988
B ₂ O ₃	O ₃ 0.68930	116.4	80.23452	63.9	44.0463	48.88	33.693
		87.4738		47.8897		36.5918	
Li ₂ O	0.256	63.8697	16.350	35.0114	8.9629	26.7656	6.8520
熔剂 B ₂ O ₃	0.744	87.4738	65.0805	47.8897	35.6299	36.5918	27.2243
12-22		81.4312		44.5928		34.076	
Si	0.4675	578.7	270.5423	333.9	156.0983	260.2	121.6435
SiO ₂	O ₂ 0.5325	116.4	61.038	63.9	34.0268	48.88	26.0286
		332.5253		190.1251		147.6721	
K ₂	0.942	1152	956.2752	693.1	575.3423	559.8	456.389
K ₂ O	O 0.1699	116.4	19.7764	63.9	10.8566	48.84	8.3047
		976.0516		586.1989		464.6937	
Ca	0.7147	148.5	106.1330	798.8	570.9024	635.6	454.2633
CaO	O 0.2853	116.4		63.9		38.88	13.9455
		33.2089		18.2307		468.2088	
Ti	0.5995	187.7	112.5262	107.7	64.5662	94.1	50.418
TiO ₂	O ₂ 0.4005	116.4	46.6182	63.9	25.592	48.88	19.5764
		159.1444		90.1582		69.9944	
Fe ₂	0.6994	326.3	228.2142	187.8	131.3473	146.7	102.6020
Fe ₂ O ₃	O ₃ 0.3006	116.4	34.9898	63.9	19.2083	48.88	14.6933
		263.2040		150.5556		117.2953	

表 2-4. 质量衰减系数的计算 (μ/ρ)

氧化物 P	MnK α		FeK α		ZnK α	
	μ/ρ	P. μ/ρ	μ/ρ	P. μ/ρ	$\mu/\rho \cdot P$	P. μ/ρ
Li ₂ O 0.4645	0.703	0.3265	0.535	0.2485	0.199	0.0924
Li ₂ O O 0.5355	28.52	15.2725	22.27	119256	9.03	4.8356
	15.5990		12.1741		4.9280	
B ₂ 0.3107	5.30	1.6467	4.09	1.2708	1.99	0.6183
B ₂ O ₃ O ₃ 0.6993	28.52	19.6588	15.3507		6.2244	6.8427
	21.3055		16.6215			
Li ₂ O 0.56	3.9933		3.1166		1.2616	
熔剂 B ₂ O ₃ 0.744	15.8513		12.3664		5.0910	
12-22	19.8446		15.483		6.3526	
Si 0.4675	156.6	73.2105	123.7	57.8298	51.86	24.2446
SiO ₂ O ₂ 0.5325	15.1869		11.8588		4.8085	
	88.3974		69.6886		29.0531	
K ₂ 0.8301	342.2	284.0602	274.1	227.5304	119.9	99.5290
K ₂ O O 0.1699	4.8456		3.7837		1.5342	
	288.9258		231.3141		101.0632	
Ca 0.7147	308.0	284.4506	319.7	228.4896	141.1	100.8442
CaO O 0.2853	28.52	8.1368	22.27	6.3536	9.03	2.5763
	292.5874		234.8432		103.4205	
Ti 0.5995	458.3	274.7509	370.0	220.1500	166.0	99.5170
TiO ₂ O ₂ 0.4005	11.4223		8.9191		3.6165	
	286.1732		229.0691		103.1335	
Fe ₂ 0.6994	89.40	62.5264	71.20	49.7973	254.3	152.4274
Fe ₂ O ₃ O ₃ 0.3006	8.5731		6.6944		2.7144	
	71.0995		56.4917		155.1418	

表 2-5

粉末样品中痕量元素的强度

	* 1	* 2	* 3	* 4	* 5	* 6
ZnK α	374	16365	10044	7016	4531	2992
Zn ⁻	341	379	277	236	211	231
Zn ⁺	374	618	408	330	277	270
净谱线强度	k = 1.08721	<u>15823</u>	<u>9671</u>	<u>6708</u>	<u>4266</u>	<u>2719</u>
	* 1	* 2	* 3	* 4	* 5	* 6
SrK α	1186	50889	306411	21264	13351	8375
Sr ⁻	1236	1314	839	651	458	326
Sr ⁺	1114	1366	843	629	439	313
净谱线强度	k = 1.00936	<u>49536.46</u>	<u>29791.13</u>	<u>20618.01</u>	<u>12898.3</u>	<u>8052.51</u>
	* 1	* 2	* 3	* 4	* 5	* 6
SnK α	1893	13626	8571	6095	3975	2459
Sn ⁻	1982	1861	1183	891	615	409
Sn ⁺	1726	1744	1068	786	544	362
净谱线强度	k = 1.02	<u>11787</u>	<u>7423</u>	<u>5240</u>	<u>3384</u>	<u>2066</u>
	* 1	* 2	* 3	* 4	* 5	* 6
SnLa 净谱线		<u>2087</u>	<u>2223</u>	<u>2401</u>	<u>2610</u>	<u>3146</u>
散射测量						
	* 1	* 2	* 3	* 4	* 5	* 6
Cc	10604	9673	5766	4111	2561	1455
C _R	16465	15768	12355	10925	9390	8537
C _{0.5}	3778	3536	2222	1641	1088	694
C _{1.5}	466	480	353	303	282	304

表 2-6

散射和衰减系数的乘积

		* 2	* 3	* 4	* 5	* 6
ZnK α	μ / ρ	29.0530	47.9929	66.9327	104.8124	172.9959
	$\mu / \rho.C_c$	281029.7	276727.1	275160.3	268424.6	251709.0
	$\mu / \rho.C_R$	458107.7	592951.7	731239.7	984188.4	1476865.7
	$\mu / \rho.C_{0.5}$	102731.4	106640.1	109836.6	114035.9	120059.1
	$\mu / \rho.C_{1.5}$	13945.4	16941.5	20280.6	29557.1	52590.7
		* 2	* 3	* 4	* 5	* 6
SrK α	μ / ρ	6.7564	11.8264	16.8964	27.0363	45.2882
	$\mu / \rho.C_c$	6534.7	68191.0	69461.1	69239.9	65894.3
	$\mu / \rho.C_R$	106534.9	146115.2	184593.2	253870.9	386625.4
	$\mu / \rho.C_{0.5}$	23890.6	26278.3	27727.0	29415.5	31430.0
	$\mu / \rho.C_{1.5}$	3243.1	4174.1	5119.6	7624.2	13767.6
	μ / ρ	1.2433	2.2310	3.2186	5.1940	8.7495
	$\mu / \rho.C_c$	12026.4	12863.9	13231.7	13301.8	12730.5
	$\mu / \rho.C_R$	19604.4	27564.0	35163.2	48771.7	74694.5
	$\mu / \rho.0.5$	4396.3	4957.3	5281.7	5651.1	6072.2
	$\mu / \rho.C_{1.5}$	596.8	787.5	975.2	1464.7	2659.8
		* 2	* 3	* 4	* 5	* 6
SnL α	μ / ρ	402.7625	392.3	381.9	361.0857	323.5766
	$\mu / \rho.C_c$	3895921.7	2262001.8	1569990.9	924740.5	470803.9
	$\mu / \rho.C_R$	6350759.1	4846886.5	4172257.5	3390594.7	2762373.4
	$\mu / \rho.C_{0.5}$	1424168.2	871690.6	626697.9	392861.2	224562.2
	$\mu / \rho.C_{1.5}$	193326.0	138481.9	115715.7	101826.2	98367.3

表 2-7.

使用散射校正的含量

使用 C_c (康普顿散射) 得到的含量 (ppm)

	K	* 2	* 3	* 4	* 5	* 6
Zn	1222.65	(2000)	2050.7	1995.0	2036.6	2284.8
Sr	390.54	(2000)	2017.8	1958.7	1966.9	2161.4
Sn (K α)	1553.55	1893.1	(2000)	1980.2	2052.8	2205.9
Sn (L α)	9269.76	(2000)	3573.4	5413.9	12248.7	20043.0

使用 C_R (瑞利散射) 得到的 ppm

	K	* 2	* 3	* 4	* 5	* 6
Zn	<u>1993.05</u>	(2000)	<u>1560.1</u>	<u>1223.7</u>	<u>905.5</u>	<u>634.8</u>
Sr	<u>636.622</u>	(2000)	<u>1535.1</u>	<u>1201.5</u>	<u>874.5</u>	<u>600.5</u>
Sn ($K\alpha$)	<u>3328.84</u>	<u>2488.4</u>	(2000)	<u>1596.6</u>	<u>1199.7</u>	<u>805.6</u>
Sn ($L\alpha$)	<u>15110.69</u>	(2000)	<u>2718.8</u>	<u>3320.9</u>	<u>4299.1</u>	<u>3656.9</u>

使用 $C_{0.5}$ (在 0.5 Å 的散射) 得到的 ppm

	K	* 2	* 3	* 4	* 5	* 6
Zn	<u>446.944</u>	(2000)	<u>1945.3</u>	<u>1827.0</u>	<u>1752.4</u>	<u>1751.1</u>
Sr	<u>142.764</u>	(2000)	<u>1914.1</u>	<u>1793.7</u>	<u>1692.5</u>	<u>1656.1</u>
Sn ($K\alpha$)	<u>598.68</u>	<u>1995.7</u>	(2000)	<u>1911.7</u>	<u>1862.1</u>	<u>1782.2</u>
Sn ($L\alpha$)	<u>3388.6</u>	(2000)	<u>3390.1</u>	<u>4958.0</u>	<u>8128.9</u>	<u>10087.7</u>

使用 $C_{1.5}$ (在 1.5 Å 的散射) 得到的 ppm

	K	* 2	* 3	* 4	* 5	* 6
Zn	<u>60.67</u>	(2000)	<u>1662.2</u>	<u>1343.1</u>	<u>917.8</u>	<u>542.6</u>
Sr	<u>19.38</u>	(2000)	<u>1635.6</u>	<u>1318.7</u>	<u>886.4</u>	<u>513.3</u>
Sn ($K\alpha$)	<u>95.11</u>	<u>2315.5</u>	(2000)	<u>1644.8</u>	<u>1141.3</u>	<u>646.4</u>
Sn ($L\alpha$)	<u>460.0</u>	(2000)	<u>2896.8</u>	<u>3645.1</u>	<u>4257.4</u>	<u>4760.4</u>

(2) 基体校正方法

如果 SiO_2 认为是标准基体, 那么 Fe_2O_3 仅是引起基体变化的氧化物, 因而对于一个元素:

$$\text{含量: } P = K \cdot C (1 + P_{Fe} \cdot \alpha_{Fe})$$

其中 α_{Fe} 是 Fe_2O_3 对元素的基体系数

使用 * 2 和 * 5 解 K 和 α_{Fe}

Co = 不含 Fe_2O_3 * 2 的 C

C_{50} = 含有 50% Fe_2O_3 * 5 的 C

$$\text{对 * 2 } 2000 = K \cdot Co (1 + 0\alpha_{Fe}) \quad K = 2000 / Co$$

$$\text{对 * 5 } 2000 = K \cdot C_{50} (1 + 0.5\alpha_{Fe}) \quad \alpha_{Fe} = 2 (Co / C_{50} - 1)$$

对于 $ZnK\alpha$, $SrK\alpha$ 和 $SnL\alpha$ 计算 α_{Fe} 和 K

表 2-8 α 的经验推导

根据上述公式和表 5 的数据计算 K 和 α_{Fe}

对于 ZnK α

$$2000 = 15823 \cdot K (1 + P_{Fe} \alpha_{Fe}) \quad K = 2000 / 15823 = 0.12640$$

$$2000 = 4266 \times 0.1264 (1 + 0.5 \alpha_{Fe})$$

$$\alpha_{Fe} = (2000 - 539.2224) / 269.6 = 5.41831 \approx 5.42$$

同理对 SrK α , SnK α 可计算出 K 和 α_{Fe}

	ZnK α	SrK α	SnK α	SnL α
α_{Fe} (测量)	5.42	5.68	4.97	-0.401
K	0.1264	0.040373	0.1697	0.958
使用 K 和 α 计算 * 3, * 4 和 * 6 中各元素的含量				
	* 3	* 4	* 6	
ZnK α 净强度	9671	6708	2719	
含量 P	2050.6	1996.8	2113.3	
SrK α 净强度	29791.13	20618.01	8052.51	
含量 P	2056.71	2014.43	2079.36	
SnK α 净强度	7423	5240	2066	
含量 P	2040.68	1994.09	2005.96	
SnL α 净强度	2223	2401	3146	
含量 P	2022.89	2069.57	1865.73	

表 2-9 使用理论 α 系数的含量

	ZnK α	SrK α	SnK α	SnL α
* 3	2019.4	2104.83	2263.65	2074.53
* 4	1953.54	2081.03	2306.66	2181.12
* 6	2046.7	2178.20	2474.26	3455.85

由质量吸收数据计算不同波长的 α_{Fe} 。对于各个波长:

$$\alpha_{Fe} = ((\mu/\rho)_{Fe} - (\mu/\rho)_{Si}) / ((\mu/\rho)_{Si})$$

其中 $(\mu/\rho)_{Fe} = Fe_2O_3$ 的 μ/ρ 和 $(\mu/\rho)_{Si} = SiO_2$ 的 μ/ρ

表 2-10. 理论 α 系数

	ZnK α	SrK α	SnK α	SnL α
α_{Fe}	5.216	6.0	6.376	-0.207