

## X 射线荧光光谱定量分析中超轻元素的处理方法

卓尚军\* 陶光仪 殷之文 吉 昂

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

**摘要** 探讨了 X 射线荧光光谱定量分析中超轻元素的处理方法. 在用 de Jongh - Norrish 方程进行定量分析时, 对通常不能用 X 射线荧光光谱直接测定的超轻元素作为消去组分处理以计算理论  $\alpha$  系数, 然后再以 100% 减去测量组分和已知组分浓度总和的方法来获得较为准确的分析结果. 用此法分析了铈酸钾锂晶体中的  $\text{Li}_2\text{O}$  和两种含硼玻璃中的  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 分别得到了与等离子体发射光谱法和化学滴定法相符的结果, 其中  $\text{B}_2\text{O}_3$  的结果优于文献报道的散射系数法和直接测定法的结果.

**关键词** X 射线荧光光谱, 定量分析, 超轻元素

能进行多元素同时分析是 X 射线荧光光谱(XRF)分析的一大特点. 为了用理论系数对基体效应进行校正, 往往需要进行全分析. 但是, 对于一些较常见的超轻元素, 如 B 和 Li 等, 由于其特征谱线的波长较长, 在光路中容易被吸收, 以及本身荧光产额极低等因素, 使得直接用 XRF 方法测定这些元素相当困难. van Sprang 和 Bekkers<sup>[1,2]</sup> 尝试用散射系数法和直接法测定玻璃中的 B, 在  $\text{B}_2\text{O}_3$  含量不低于 4% 时, 相对误差为 5% ~ 15%. 对于象 Li 这样的超轻元素的定量测定就更加困难. 通常是用其它方法定量测定之后, 用固定浓度输入以参加它对其他待测元素的基体校正. 本文采用 de Jongh - Norrish 校对方程(JN 方程)<sup>[3]</sup>, 将  $\text{Li}_2\text{O}$  或  $\text{B}_2\text{O}_3$  当作消去组分(elimination component), 计算该试样体系的理论  $\alpha$  系数, 然后分别将硼玻璃中的  $\text{B}_2\text{O}_3$ , Pb - B - Si 体系中的  $\text{B}_2\text{O}_3$  以及 Li - K - Nb 体系中的  $\text{Li}_2\text{O}$  作为平衡组分(balance component)以计算其浓度, 不仅速度快, 而且准确度满足要求.

## 1 de Jongh - Norrish (JN) 方程及其在本工作中的应用

由于共存元素的影响, 样品中被测元素的浓度与测量谱线的强度常常不成线性关系. 为了校正元素间的吸收 - 增强效应, 许多校对方程被提了出来, 其中 JN 方程<sup>[3,4]</sup> 应用较普遍.

JN 方程的一般表达式为:

$$c_i = (D_i + E_i I_i) \left( 1 + \sum_{j \neq e} \alpha_{ije} c_j \right) \quad (1)$$

上式中  $c_i$  为分析元素  $i$  的浓度,  $I_i$  是分析线的净强度,  $D_i$  和  $E_i$  分别为当基体校正项为 0 时线性关系的截距和斜率,  $c_j$  为共存元素  $j$  的浓度,  $\alpha_{ije}$  是  $e$  作为消去组分时, 共存元素  $j$  对分析元素  $i$  的影响系数.  $\alpha$  系数则是根据 X 射线荧光强度与浓度关系的理论公式、样品中各元素的浓度范围、测量谱线和所用仪器的几何因子、X 射线管原级谱强度分布以及各种基本参数,

\* 男, 34 岁, 助理研究员, 博士

收稿日期: 1998 - 12 - 28, 修回日期: 1999 - 04 - 09, 定稿日期: 1999 - 05 - 10

采用专门设计的计算机程序进行计算而得到,通常称为理论  $\alpha$  系数或理论影响系数.在计算理论  $\alpha$  系数时,JN 方程需将其中某一组分消去.通常作为消去组分的是那些不需测定的元素,如合金钢中的 Fe,熔融片中的烧失量(LOI)或烧增量(GOI).文献[3]报道了将烧失量和烧增量当作消去组分的分析方法.本工作则是将目前很难用常规 XRF 方法准确测定的超轻元素组分,如  $\text{Li}_2\text{O}$  或  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,处理为消去组分,以计算 JN 方程中相应的理论  $\alpha$  系数.消去组分的  $\alpha$  系数均为 0,因此在基体校正时就不再需要输入消去组分项的浓度.

另外,在应用 JN 方程时有一个边界条件,即

$$\sum_{i=1}^n c_i = 1 \quad (2)$$

对于消去组分  $e$ ,其浓度  $c_e$  为

$$c_e = 1 - \sum_{i \neq e}^n c_i \quad (3)$$

因此在计算理论  $\alpha$  系数时,若将超轻元素组分处理为消去组分,则消去组分的浓度就可以用 100% 减去其他各组分浓度总和的方法来获得,也就是通常所说的将其作为平衡项来处理.

## 2 实验与结果

### 2.1 仪器与试剂

Philips PW2400 顺序式 X 射线荧光光谱仪,  $W$ (偏硼酸锂): $W$ (四硼酸锂) = 22:12 的混合熔剂, $\text{SiO}_2$ (光谱纯), $\text{Li}_2\text{CO}_3$ (光谱纯), $\text{K}_2\text{CO}_3$ (光谱纯), $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (光谱纯).

### 2.2 Li-K-Nb 体系

文献[5,6]报道了用 ICP-AES 方法测定铌酸锂及铌酸钾锂中的各元素,但将样品处理成合适的溶液是一个相当繁琐的过程.Li-K-Nb 体系的 XRF 分析方法是在对铌酸钾锂晶体及其生长原料进行分析的基础上建立起来的.用不同的原料配方,有可能得到不同原子比的晶相,所以有必要对原料和生长出的晶体进行准确的成分分析.在此体系中,K 和 Nb 用 XRF 方法都能非常方便地进行测量,但 Li 目前却是 XRF 方法不能直接测量的元素之一.

为了保证准确度,采用熔融的方法进行制样.熔剂采用  $W$ (偏硼酸锂): $W$ (四硼酸锂) = 22:12,并加入一定量的  $\text{SiO}_2$  作为玻璃成形剂.

由于没有现成的标样,我们用光谱纯的  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  配制了一套标样.标样的组成列于表 1.

表 1 Li-K-Nb 体系的标样组成

	LKN-1	LKN-2	LKN-3	LKN-4	LKN-5
$\text{Li}_2\text{O}(\%)$	0.52	0.93	1.48	3.00	4.97
$\text{K}_2\text{O}(\%)$	25.92	15.05	5.05	10.00	20.19
$\text{Nb}_2\text{O}_5(\%)$	73.55	84.02	93.50	87.00	74.83

在该试样体系中,将  $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  作为测量组分,在计算理论  $\alpha$  系数时将  $\text{Li}_2\text{O}$  作为消去组分,分析未知样时则将  $\text{Li}_2\text{O}$  处理为平衡项.表 2 列出了用此法得到的一些典型试样  $\text{Li}_2\text{O}$  的结果,并同时列出了用等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定的结果以作比较,结果是一致的.

### 2.3 Pb-B-Si 体系

实际上这是一种对熔点要求较高的玻璃.由于通过对组分的调整可以控制玻璃的熔化温

度,所以在质量控制过程中,快速准确的成分分析非常关键.传统的  $B_2O_3$  测定方法不仅速度慢,而且需要较高的操作技巧.

表 2 铈酸锂中  $Li_2O$  的分析结果(ICP-AES法和本文方法的比较)

样品编号	9706-1	9706-2	9801-1	9801-2
ICP-AES结果(%)	0.65	1.17	2.99	1.33
XRF结果(%)	0.63	1.20	2.89	1.29

我们的方法是用 XRF 法直接测定  $PbO$  和  $SiO_2$  的含量,并通过平衡项得到  $B_2O_3$  的含量.由于这种样品不需加入熔剂就能够熔融得到可用于 XRF 分析的玻璃片,所以,采用经过仔细定值的样品作标样.当标样与未知样之间的组成非常接近时,甚至不需要做任何基体校正.而且,只要考虑能够达到无限厚度,样品不必准确称量.但每次所用样品的量大致相同是必要的,以便熔融条件能保持一致.所用标样是从样品中挑选,并经 XRF 熔融片法予以仔细定值的.表 3 比较了本文方法和化学滴定法测定  $B_2O_3$  的结果,两种方法的结果符合得相当好.

表 3  $Pb-B-Si$  玻璃中  $B_2O_3$  含量的测定(化学滴定法和本文方法的比较)

	PBS-1	PBS-2	PBS-3	PBS-4
化学滴定法结果(%)	35.75	40.31	41.79	41.88
XRF法结果(%)	35.50	40.01	41.70	42.03

## 2.4 含 $B_2O_3$ 和 $Li_2O$ 的玻璃

对于普通玻璃,要求分析的成分通常包括  $Na_2O$ ,  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $P_2O_5$ ,  $K_2O$ ,  $CaO$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$  和  $B_2O_3$  等,有的玻璃中还含有  $Li_2O$ .除  $B_2O_3$  和  $Li_2O$  外,其他所有组分都可以用 XRF 方法直接测定. $B_2O_3$  可以用化学法滴定, $Li_2O$  可以用原子吸收光谱等方法测定.在采用本方法时,由于  $B_2O_3$  和  $Li_2O$  同时存在于样品中,计算理论  $\alpha$  系数,只能选择一个超轻元素组分消去组分,而在分析未知样时选择同一组分作为平衡项.因此,另一组分必须用其他方法测定后,输入校正程序中以参加基体校正的计算.

我们曾经对几批同时含有  $B_2O_3$  和  $Li_2O$  的玻璃样品进行分析.其中  $Li_2O$  用火焰原子吸收光谱法测定,而  $B_2O_3$  作为平衡项求出.用这种方法所得到的  $B_2O_3$  结果与化学滴定法测定的结果也吻合得较好(见表 4),并且用本文的方法得到的玻璃中的  $B_2O_3$  结果优于文献[2]所给出的结果.

表 4 玻璃中  $B_2O_3$  的测定(化学滴定法和本文方法的比较)

批号	要求(%)	样品数量 (只)	化学法 平均值(%)	XRF法 平均值(%)	与化学法比较 平均相对偏差(%)	最大相对 偏差(%)
1	$17.6 \pm 0.6$	89	17.34	17.27	-0.4	3.3
2	$16.0 \pm 0.7$	23	16.12	16.38	+1.6	3.7
3	$19.0 \pm 0.6$	20	19.35	19.06	-1.5	2.8

## 3 讨论

(1)应用 JN 方程的优点是对于消去组分可以不必测定其含量,因为在计算理论  $\alpha$  系数时它对待测元素的影响已被消去.因此,对主要基体元素可以不需分析的试样体系尤为合适.例

如在高合金钢分析中,一般 Fe 是不需测量的元素,但 Fe 含量的变化又对其他元素的分析有影响.将 Fe 当作消去组分后,这种影响即可不用再考虑.另外象植物样品中的基体成分纤维素和溶液样品中的基体成分溶剂,它们通常不需测定,也是用 XRF 方法无法直接准确测定的组分,因此也可将其当作消去组分.

(2)若采用 JN 方程,在计算理论  $\alpha$  系数时只能选择一个消去组分,而且,如果要将消去组分的浓度以平衡项求出,则样品中其他组分的浓度必需用 XRF 方法测定或用其他手段测定后,作为固定浓度输入,以参加基体校正.例如 2.4 节中的  $\text{Li}_2\text{O}$ .

(3)本工作中超轻元素组分的浓度是以平衡项求出,即用 100% 减去试样中其他各组分浓度之和而得到.因此,误差来源主要来自于:第一,样品中其他组分的测量误差会叠加到平衡项上去.第二,如果有组分漏测,其浓度显然也要加到平衡组分项上.

以上是使用本法需要注意的地方.注意到本文方法的限制,本工作通过小心制样和仔细测量,成功地分析了铈酸钾锂晶体中的  $\text{Li}_2\text{O}$  和两种含硼玻璃中的  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,表明对于这些类型试样体系中的超轻元素组分,处理为 JN 方程中的消去组分,然后再以平衡项计算其浓度,是一种切实可行的超轻元素分析方法.

## References

- 1 H. A. van Sprang, M. H. J. Bekkers, *X - Ray Spectrom.*, **1998**, 27(1), 31.
- 2 H. A. van Sprang, M. H. J. Bekkers, *X - Ray Spectrom.*, **1998**, 27(1), 37.
- 3 W. K. de Jongh, *X - Ray Spectrom.*, **1979**, 8(2), 52.
- 4 W. K. de Jongh, *X - Ray Spectrom.*, **1973**, 2(3), 151.
- 5 T. Ashino, K. Takada, *Anal. Sci.*, **1993**, 9(5), 737.
- 6 T. Ashino, K. Makabe, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1994**, 349(10,11), 772.

## Treatment of Ultra - Light Elements in Quantitative X - Ray Fluorescence Spectrum Analysis

ZHUO Shang - Jun \*      TAO Guang - Yi      YIN Zhi - Wen      JI Ang

(Shanghai Institute of Ceramics, The Chinese Academy of Sciences, Shanghai, 200050)

**Abstract** A method for the treatment of ultra - light elements which cannot be accurately measured directly by X - ray fluorescence analysis has been established. Treating an ultra - light element as the elimination component in the de Jongh - Norrish equation during the calculation of theoretical  $\alpha$  coefficients and then as balance component when analyzing the unknown element, it is possible to obtain reasonable results for ultra - light element components.  $\text{Li}_2\text{O}$  in lithium potassium niobate crystals and  $\text{B}_2\text{O}_3$  in two types of glass were determined by this method. The results agree with those by ICP - AES and chemical titration respectively.

**Keywords** X - ray fluorescence spectrometry, quantitative analysis, ultra - light elements

(Ed. XIE Hui - Qin)