

X 射线荧光光谱

在岩矿测试分析中的作用和地位

X射线荧光光谱是近代科学技术发展中建立起来的一门新的测试技术。从六十年代起，X射线荧光光谱得到了迅速发展，加上电算技术的应用，更加显示出了X射线荧光光谱的优越性，已经部分代替了一般的化学分析，解决了若干常量和微量元素的分析问题。现在，这种测试方法已被广泛运用到地质、冶金、煤炭、国防等科研和生产的许多部门。

下面就X射线荧光光谱在岩矿测试分析中的几个问题简述于后，供同志们参考。

一、X射线荧光光谱的特点

X射线荧光光谱分析是一种快速、简便、精密度和准确度高的无损分析技术。因此，在合金和岩石矿物分析中，运用的范围日益广泛。在岩石矿物分析中，地质矿产部系统的一些实验室，除了X射线荧光光谱本身应作的Nb、Ta、Zr、Hf、稀土分量分析外，又开展了轻元素、有色金属和贵金属的研究工作，并制定了一些在生产、科研中所需分析数据行之有效的方法，特别在单矿物分析和配合选冶流程中显示了较好的作用。

在我国，自六十年代末以来X射线荧光光谱分析也得到了迅速发展。为什么X射线荧光

热尔植物群与我国西南地区的工蕨植物群是可以比较的。西南的早泥盆世工蕨植物群，李星学等（1979）进一步划分为早期、中期和晚期三个植物组合。其晚期组合称 *Zosterophyllum yunnanicum*-*Drepanophycus spinaeformis* 组合，时代大致相当于西欧的埃姆斯期（Emsian）。热尔植物群正是比较接近这一组合的面貌，其地质时代亦大致相同。

热尔群中、下部目前虽还没有可供鉴定的完好植物化石，但是化石碎片却不少见。经详细工作是否有可能发现新的植物化石，乃至新的植物群？值得很好研究。

（四）

西秦岭的中泥盆世植物群，迄今知道的还很少，是根本就不发育还是未被发现，目前尚难肯定。据西北地区区域地层表甘肃省分册（地质出版社，1980，296页）记载，甘肃省文县中泥盆统下吾那组下部的滨海—陆相碎屑岩中，见有几个植物化石：*Lepidodendropsis* cf. *arborescens* (Sze), *Hostimella* sp.。在含上述植物化石层位的上、下岩层中，都含有丰富的中泥盆世的腕足类和珊瑚类化石，故将其划归为中泥盆世当无问题。此外，再未发现中泥盆世植物化石，即使是有名的西汉水群，迄今也未发现可供鉴定的植物化石。在化石极为贫乏的情况下，要想了解中泥盆世植物群的真实面貌，必须进行深入细致地研究工作。（参考资料略）

（地质矿产部西安地质矿产研究所 刘子进）

光谱会如此得到人们的重视和发展呢？这固然有仪器改进的结果，而更重要的是其本身有着极其突出的优点：

第一，与原级X射线法相比，不存在连续光谱，以散射构成的本底强度小，峰背比（谱线强度与背景强度之比）和分析灵敏显著提高；

第二，由于仪器不断地改进，操作愈来愈方便，适合于多种类型的固态和液态物质的分析，更容易实现分析过程自动化；

第三，样品在激发过程中不受破坏，用量又少，同时强度测量再现性好；

第四，X射线荧光光谱优越于发射光谱。因为，发射光谱是原子外层电子的跃迁，谱线复杂，测定受外来因素的干扰较大；相反，X射线荧光光谱来自原子内层电子的跃迁，因此，除轻元素外，X射线荧光光谱基本上不受化学键的影响，定量分析中的基体吸收和元素间的激发（增强效应）较容易校正和克服；同时，元素谱线的波长不随原子序数呈周期性变化，而是服从莫塞莱定律，谱线简单，极易测定。

由于X射线荧光光谱具有以上优点，大大有利于定量分析和提高分析结果的准确度。因而随着激发源色散方法和探测技术的改进，以及电算技术的联用，X射线荧光光谱日益成为生产和科研部门广泛采用的一种重要分析手段。

二、X射线荧光光谱分析与岩矿测试分析的关系

地质工作是工业部门的先行。地质工作本身，无论是生产或科研都是为了找出国民经济各部门所需的矿产资源。这些矿产资源的发现，一方面是靠地质人员在野外进行地质观测和研究，另一方面就得采取岩石和矿石样品，送岩矿测试部门进行分析。随后进行综合研究，确定矿石的品位、规模，最后得出结论，提供可靠的地质资料。

随着科学技术的不断发展，岩矿测试分析中，仪器分析占的比重愈来愈大，例如，加拿大GSC中心实验室化学分析室生产完成的情况（下表），就可说明这一点。

由下表可见，GSC分析化学室主要测试手段是仪器分析，而化学分析仅承担仪器分析无法承担的 $H_2O \pm$ 、 FeO 、 F 、 S 、 Cl 、烧失量(CO_2)等项目。即使有些多项分析与单项分析的样品，当样品量较少，且又是较复杂的矿物，也是用原子吸收与化学法共同完成的。但在仪器分析中，除了发射光谱分析应作的定量任务外，X射线荧光光谱分析，以1980—1981年年度完成的测定数看，占化学分析实验室全室测定数38%。所以，X射线荧光光谱分析是岩矿测试分析中的重要手段之一。

上述GSC化学室的各种分析手段，常规的分析任务，主要用发射光谱分析、X射线荧光光谱分析、原子吸收光谱分析和化学分析共同来完成。大量的硅酸盐、碳酸盐、铁矿、硫化矿等的全分析主要成分基本上由X射线荧光光谱分析完成。

近年来，地质矿产部地球化学标准参考样研究组承担了以痕量元素为主要对象的地球化学探矿标准样的研制，从已研制出8个GSD水沉积物标准参考样所用的分析手段看出，X射线荧光光谱分析的数据占了显著的地位。已决定公开颁发的其中30个元素的可用值，X射线荧光分析承担的项目有： Ba 、 Co 、 Ti 、 Y 、 Cu 、 La 、 Mn 、 Nb 、 P 、 Pb 、 Rb 、 Sr 、 Th 、 Zn 和7个主要成分（ SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 Na_2O 、 K_2O ）等23个元素和成分的

数据。在参加该项目的39个单位的实验室中，有7个实验室使用了X射线荧光光谱分析，其中湖南省地质局实验室提供了Ba、Ca、Cu、Mn、Nb、Ni、P、Pb、Sr、Ti、Y、Zn、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、MgO、CaO、Na₂O、K₂O等20个元素和成分的测试数据；地质矿产部岩矿测试技术研究所提供了Ba、Li、Mn、Nb、Rb、Sr、Th、Y、Zr等9个元素的测试数据。它们所提供的数据均为ppm级。

样品数 时间 专业	收到样品数		完成样品数		完成测定数	
	1979—1980	1980—1981	1979—1980	1980—1981	1979—1980	1980—1981
化学分析	5580	5880	4242	6768	25258	37754
X荧光光谱分析					40722	74452
发射光谱分析	4164	2392	2633	3031	4382①	14815
					67186②	68727
合 计	9752	8272	6875	9799	114818	195748

说明：①表示发射光谱半定量测定数； ②表示发射光谱定量测定数。

显而易见，加拿大地质调查局GSC中心实验室化学室及国内地质系统地球化学参考样颁布的数据，可以看出X射线荧光光谱在岩矿测试分析中占了极重要的地位。但是，我国只有一些重点生产、科研单位才配有这种设备，而大部分的实验室还未具备。从实现四个现代化长远利益来讲，X射线荧光光谱分析应该广泛应用，促使其逐渐代替周期长、又繁重的化学全分析。

另外，X射线荧光光谱分析由于仪器本身的不断更新，在测试过程中，从仪器操作带来的误差已被仪器本身消除，其样品测试中的误差主要来源于样品的制备。同时，X射线荧光光谱分析含量范围由1ppm—100%，成本又低，所以很受地质科研人员的欢迎。

三、X射线荧光光谱分析发展现状

X射线荧光光谱分析，由于它的突出优点，现已被世界各国广泛采用。为了进一步开展X射线荧光光谱分析，现将其发展状况简介如下。

1.X射线光谱分析的进展

自1885年伦琴发现X射线以来已近百年了，1885—1948年X射线光谱发展阶段，这个期间奠定了X射线光谱定性、定量分析的理论基础，初步制定了一些分析方法。鉴于一次X射线光谱固有的一些缺点，灵敏度低，操作又麻烦，因此发展比较缓慢。1948年第一台X射线

荧光光谱仪出现直到1958年,全世界大约也只有50台,而到1971年竟接近10000台。到了八十年代,X射线荧光光谱已广泛用于冶金、地质、建材、一般工业、化学工业、油脂工业、原子能等部门,但主要还是冶金和地质样品的分析。目前,一个现代化的中等实验室,必须拥有X射线荧光光谱仪。因为,X射线荧光光谱仪加上原子吸收光谱仪,不但可以取代化学法(当然气态元素是例外),而且还可与发射光谱法并列相互验证。

现在,X射线荧光光谱分析直接法,可以分析周期表中原子序数11~92的全部元素,用无窗X射线管还可测定硼,间接法还可分析钠、氟、硼、铍和锂。高质量的X射线荧光光谱仪分析的含量范围可以从1ppm—100%,综合稳定度可达0.1%,方法准确度可达0.5%。而能量色散谱仪,还可同时显示试样中的全部元素。由于电子计算技术的联用,多道波长色散谱仪,在一分钟内可同时打出28个元素的分析结果。

国际上,1978年X射线荧光光谱分析的文献比1977年增加了50%(1977年为423篇,1978年为636篇)。其中,分析元素中以Fe、Ca、Si、Al、Mg、Sr、Cu、Mn、K、Zn、Rb的文献较多。此期间世界上也出现了三种专门性刊物,如:“X射线荧光光谱文摘”等。

七十年代以后,截止1978年,出版的专著和教科书有十多种。

我国开始X射线荧光分析20多年来,也取得了很大成绩,做了大量的仪器试制和分析方法的研究,现已在许多生产和科研部门广泛使用。这段时间里,国内先后有四次大型的专业活动。1964年全国测试基地年会上组织过X光谱专业论文报告会。1972年由中国地质科学院主持在四川峨眉召开了X射线光谱经验交流会。1973年全国岩矿分析经验交流会上也组织了X光谱专业报告会。1977年由中国地质科学院主持在贵阳召开了X光谱专业经验交流会。另外,1980年由冶金系统主持召开了X光谱分析专业全国性会议。在仪器试制上,北京原理工厂(1961)、冶金部钢铁研究院(1972)、地质矿产部上海仪器厂(1974)、上海新跃仪器厂(1975)、丹东仪器研究所(1979)等单位先后主持过X光谱仪的鉴定会。现在,国内不但制定了许多稀土元素、微重元素、常量元素的分析方法,而且还形成了一支仪器制造和维修队伍。

2. 仪器设备现状

波长色散谱仪、能量色散谱仪、放射源谱仪和带电离子源谱仪等X射线荧光光谱仪,近几年,其中波长色散谱仪虽进展不大,但它已完全成熟,现已高度自动化并和计算机联用。如PW1400 X射线光谱仪系统带一台微处理机和小型计算机,可自动分析72个样品中的全部元素。PW1600多道X射线荧光光谱仪,一分钟内可以打印出试样中28个元素的全部分析结果。目前遇到的困难问题,是制样太慢,它与测量尚未形成自动操作线。

能量色散谱仪,采用低功率X射线管和多道波高分析器,它省去了分光和水冷系统,体积小,制造简便,又在荧光屏上能同时显示试样中的全部元素。因此,七十年代初问世后,得到了迅速发展和应用。但是,由于分辨率低,精度差,探测器需用液氮冷却等问题,应用受到一定限制。

带电离子源谱仪的检出限比波长色散谱仪高2—3个数量级,可测到ppb级,因此近年来研究的人日益增加,其中质子激发X射线分析方法研究得最多,用途也比较广。这种仪器可以分析原子序数大于12的元素,只要毫克量的样品,一次分析75个元素,方法也是全自动的,全分析只要30分钟就可打出分析结果。李民乾等用质子激发X射线光谱分析了吉林陨石

雨中的S、Cl、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、P等元素。近年来还有人用 μ 介子激发X射线用来分析 $6 < Z < 20$ 的元素。

3. 分析方法

X射线荧光光谱分析方法，目前研究的重点是基体效应问题。所谓基体效应，就是试样成分对分析谱线强度的影响。这个问题比较复杂，至今争论不休，并未彻底解决。为了克服基体效应，大体采用了三种分析方法：

(1) 工作曲线法：这是分析工作中用的最普遍最成熟的方法。全部工作曲线法是根据公式：

$$I_a = K a C_a \quad \text{来进行。}$$

为了使分析元素含量(C_a)与其谱线强度(I_a)之间成线性关系，用标准样做出工作曲线，再求样品中未知元素的含量。国内外多用薄样法、稀释法、外标法、内标法、增量法。

(2) 基本参数法：这个方法的基本原理是基于每个元素的百分含量应等于其分析线的相对强度，所有相对强度总和应等于百分含量的总和。根据这个原理，由测得的分析线强度 R_i 和一些计算荧光强度 R_i 的基本参数(吸收系数、荧光产额、原级辐射强度的分散等)，用迭代法算出试样中分析元素的含量 C_i ，数学公式如下：

$$C_i' = \frac{R_i'}{R_i} C_i$$

(3) 经验系数法：该方法是利用分析经验来确定系数，以表示基体成分对分析强度的影响。这个方法用于主要成分分析和全分析。

以上所述，由于笔者收集资料还不十分全面。加上水平所限，可能有不少错误，望批评指正。另外，本文草稿曾请地质矿产部西安地质矿产研究所陈济梓副研究员和陕西省地质局实验室陶友增工程师的审阅，并提出了宝贵意见，在此表示衷心感谢。

(参考资料略)

(地质矿产部西安地质矿产研究所 孙连化)