

X射线荧光痕量分析中的背景问题

地质矿产部岩矿部测试技术研究所 梁国立 王毅民

X射线荧光分析中最基本的测量是X荧光辐射的强度。在元素分析线角度处测得的强度并不都是样品中该元素的贡献,除元素分析线的强度(净强度)之外的计数统称为背景。

在痕量分析中,背景在分析线强度中占有很大比例。尤其是在检出限附近,背景强度接近于分析线强度。这时背景的测量、校正和扣除等,就成为影响分析结果的重要因

素。另外,在仪器及测量条件不变的情况下,灵敏度是一定的,这时背景强度就成了决定检出限水平的主要因素^[10],而且也是进行精度估量的主要依据^[3,10]。因此在痕量分析中,背景问题是一个不可忽视的重要方面。

一、测量和扣除背景的常规法

每个样品分析线处的背景是无法直接测量的。大都要通过测量别处(一般在分析线

附近选取没有元素特征线处,即所谓无干扰背景点)的强度来换算。常用的换算方法有:

1. 背景系数法。这是最常用的换算方法。该法用下式^[3,9]计算分析线处的背景 B_p 。

$$B_p = K \cdot B_{adj} \quad (1)$$

式中 B_{adj} 为分析线附近某无干扰背景点的强度; K 为该背景点对分析线背景的换算系数,简称为背景系数。它是通过空白样在分析线和背景点的强度比来求得的,是个常数。

这种由谱峰的一侧找背景点换算的方法,也称为“一点法”。此外,还有分析线的两侧的背景点换算的“两点法”^[8,9]。

2. 临近背景法——一点法^[8]。该法简单,它把临近分析线的背景点的强度当作分析线处的背景扣除。

以上处理方法,虽已为很多单位所采用并已被不少仪器制造厂编到计算机软件中去,但对于复杂的地质样品痕量分析来说,则常常会遇到困难^[1,2,4,5]。因为:

①在短波长区,由于分光晶体分辨率的限制,常常难以找到无干扰背景点^[4,5];

②由于仪器光路中某些部件和X射线管靶杂质元素荧光的影响,使一些常见金属元素分析线处的背景远高于临近的背景点。这时 B_{adj} 与 B_p 不能看作相等;对于基体变化很大的样品, B_{adj}/B_p 也难以保持为一个常数。

二、地质样品痕量元素分析的背景测量和扣除

1. 不直接求净强度,而是在作吸收校正之前先扣除背景中不随样品质量吸收系数变化的背景成分,其余部分在作了吸收校正之后扣除。按照岩石痕量分析的实际情况又分成两种做法。

(1) 只扣除固有背景。文[1]不仅为解决基体校正提出了重要论点,也为处理背景问题提供了一条重要途径。因此引起人们

的广泛注意^[7]。他把复杂的背景分成不随基体变化的部分和随样品基体吸收变化的部分。前者称为“残留”背景,后者称为“真”背景。这种区分无论对于吸收校正,还是处理背景都是重要的。A. 前一部分背景在总背景中所占的份额是很可观的(见文[11]表1),这与“残留”二字的文中意义不符;B. 与校正方程 $C_i = D_i + E_i I_i$ 中的 D_i 重名(I_i 为净强度)。因此,为了表明其意义和避免混淆,文[12]已将这部分不随样品吸收变化的背景称为固有背景。它主要由仪器和测量条件来决定。

固有背景的测量用一套专用的,其相对吸收为已知的(范围应大体包括全部待测样品)空白样片,分别在各分析线处测量其强度,并与各样片(空白)相对吸收^[12]的倒数 $1/R$ 进行线性回归(或作图),其强度轴上的截距,即为固有背景^[1]。这与Feather法原则相同,但也有差别,说明如下:

(A) Feather曾指出,在样品厚度未达到饱和厚度时,会出现图1那样的情况,另外,还发现当空白样中存在其特征线靠近分析线的元素(尤其是含量较高)时,则出现图2的情况。这是由于空白样品的荧光在

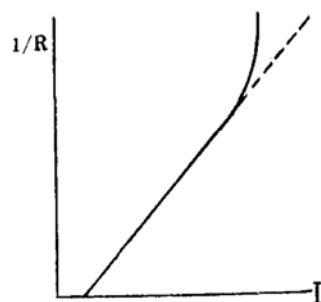


图 1

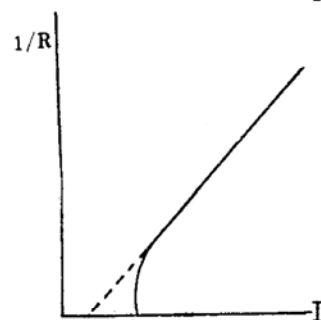


图 2

分光晶体上漫散射造成的^[13]。因此,应使空白样品尽量不含有其特征线靠近(示探测器的能量分辨本领而异)分析线的那些元素。例如测定LaL α 至SmL α 之间各元素分析线的固有背景时,所有的空白样品中都不应含有较高的Ca, Ti和Fe等元素。

(B) 在Feather法中,是采用 $1/\mu$ 对强度 I 来作图的。由元素的 μ_i 计算整个样品的 μ 是很烦琐的,而对每个分析线波长的 μ_i 值又各不相同,因此,计算各样片对各分析线的总质量吸收系数 μ 是很繁杂的。本法采用 $1/R$ 对强度 I 回归(或作图)。文[12]已经指出,相对吸收 R 是一个不随波长变化的常数,只要空白样片中不含有在分析线与靶线之间具有吸收限的元素,就可以用一个 $1/R$ 值与任何波长处的强度值回归(或作图)而求得任何波长处的固有背景值。这就大大地方便了计算。我们编制了一个CBM-3032计算机与PW1212型X射线荧光谱仪的联机程序,可连续自动地完成测量和计算多个分析线处的固有背景,并可重复多次,最后打印出平均值。

固有背景的扣除 区分固有背景的目的,在于作准确的吸收校正。只要从总计数中扣除了不随基体变化的固有背景,剩余的背景成分就完全可以和峰强度一起进行吸收校正。将校正后的强度与含量进行线性回归,常数项 D_i 就是校正了的随基体变化的那部分背景,其方程为:

$$C_i = D_i + E_i (I_i - B_{iB}) \cdot A(\lambda_i) \cdots \cdots (2)$$

当仪器和测量条件一定时,固有背景 B_{iB} 是一个不随样品基体变化的常数。因此,只要仪器和测量条件不变,便可长期使用。当分析线附近无法找到无干扰背景点时,用此法就显得特别方便有效。应该指出,用作吸收校正的内标线(靶的康普顿峰,连续谱驼峰和其他无干扰背景点)除AgK α , RhK α 和MoK α 的康普顿峰外,一般均应扣除固有

背景,再求校正系数或峰/背比值。否则会在校正带来较大的误差。

(2) 在应用上述方法时,还应注意另一现象—分光晶体漫散射样品荧光对背景强度的贡献。样品荧光同经第一光栏投射到分光晶体上的任何X射线一样,不仅按布拉格条件发生衍射,而且也产生漫散射。它和衍射线一起进入探测器而成为背景的一部分。在通常的背景扣除中,这部分背景随同总背景一起扣除。当只扣固有背景时,这部分背景就应加以考虑。从基体校正的角度来看,这部分背景与其他背景成分具有不同的特性:(A) 它不随样品对分析线的吸收系数变,在这一点上与固有背景相似,而不同于基体变化的那种背景;(B) 它又随样品对该荧光的质量吸收系数而变,这一点又与随基体变化的背景相似,而不同于固有背景。因此,在作吸收校正之前,不仅要扣除固有背景,也要将这种背景扣除。岩石样品中除铁以外的主要组分的荧光与要测定的痕量元素分析线的能量相差较大,利用能量分辨足以将其剔除,而且其荧光产额也很低。因此,主要是样品中铁的荧光影响。这时方程(2)变成下式

$$C_i = D_i + E_i (I_i - B_{iB} - M_{Fe_2O_3} \cdot W_{Fe_2O_3}) A(\lambda_i) \cdots \cdots (3)$$

式中 $W_{Fe_2O_3}$ 为 Fe_2O_3 的百分含量, $M_{Fe_2O_3}$ 为铁的漫散射荧光对 i 元素分析线的背景增强系数。它可以用一组铁的标准系列(2, 5, 10, 20%),按测定 i 元素的条件下测量铁的标准系列强度,并乘以 $A(\lambda_{FeK\alpha})$ 然后对 $M_{Fe_2O_3}$ 进行回归,其一次项的系数(直线的斜率)即为 $M_{Fe_2O_3}$ 。同 B_{iB} 一样,一经测得,可长期使用。

近年来的新型X荧光谱仪,由于第二索拉狭缝加长,这种影响则大为减小。

2. 通过干扰背景点换算——背景方程法。

它是采用直线方程来表示背景点与分析线背景的关系。其具体做法是用一组具有不同质量吸收系数的空白样品(可用测定固有背景的那组样品)分别在背景点和分析线处测量其强度 B_{adj} 和 B_p ,并以这两组强度值进行一次线性回归,其方程如下:

$$B_{adj} = D_b + E_b B_p \dots\dots\dots (4)$$

求得方程的系数 D_b 和 E_b 后,分析线的背景可由下式计算:

$$B_p = (B_{adj} - D_b) / E_b \dots\dots\dots (5)$$

由背景方程(4)可以看出:当 $D_b=0$ 时, $B_p = B_{adj} / E_b$,即前面的背景系数法($1/E_b = K$);当 $E_b=1, D=0$ 时, $B_{adj} = B_p$,这就是前面的峰侧背景法^[8]。因此,背景方程法具有更强的通用性。用一个背景点对多个分析线建立多个背景方程,就可以采用一个背景点求出多个元素分析线的背景值。

使用本法应注意:(A)背景点尽量靠近分析线;(B)背景点与分析线不能分别处于主元素吸收限的两侧;(C)对空白样品的要求与作固有背景的空白样相同。

在所用的PW1212-CBM3032的联机操

作程序中包括了上述的处理背景的各种方法,供操作者任意选用,用这个程序测定了一批地球化学标样中的稀土和其他十几个低量或痕量元素,获得较满意的结果^[11]

文 献

1. Feather C. E., X. R. S., 5(1)41, 1976.
2. Giaugue R. D., et al., Anal. Chem., 49 (1) 62 1977.
3. Bertin E. P., Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis 2nd 1975.
4. 丰梁垣等:《地质科技》增刊, P19, 1973
5. 王锡奎:《地质科技》增刊P 59, 1973
6. 杨乐山等:《分析化学》, 4, 265, 1973
7. 陈远盘:《X射线荧光光谱法测定铁矿石和岩石中的低微量元素时基体成分对分析线背景及检出限的影响》1982
8. RIGAKU RIGAKU3800E型X荧光谱仪说明书
9. PHILIPS PW1400型X荧光谱仪操作手册
10. 王毅民等:《原子光谱分析》5.P 10, 1981
11. 王毅民等:《岩石中低量稀土和其他痕量元素的X荧光谱测定》测试所82年科技成果汇编
12. 王毅民等:《X荧光测定岩石中痕量元素的基体校正方法》测试所82年科技成果汇编

The Background Problem in Trace Element Analysis by X-Ray Fluorescence Spectrometry

Wang Yi-min Liang Kuo-li

This paper discusses the problems of background correction in the determination of trace elements for geological rock samples by X-Ray fluorescence spectrometry. An approach of background correction——inherent background and background equation——was suggested and satisfactory result was obtained.