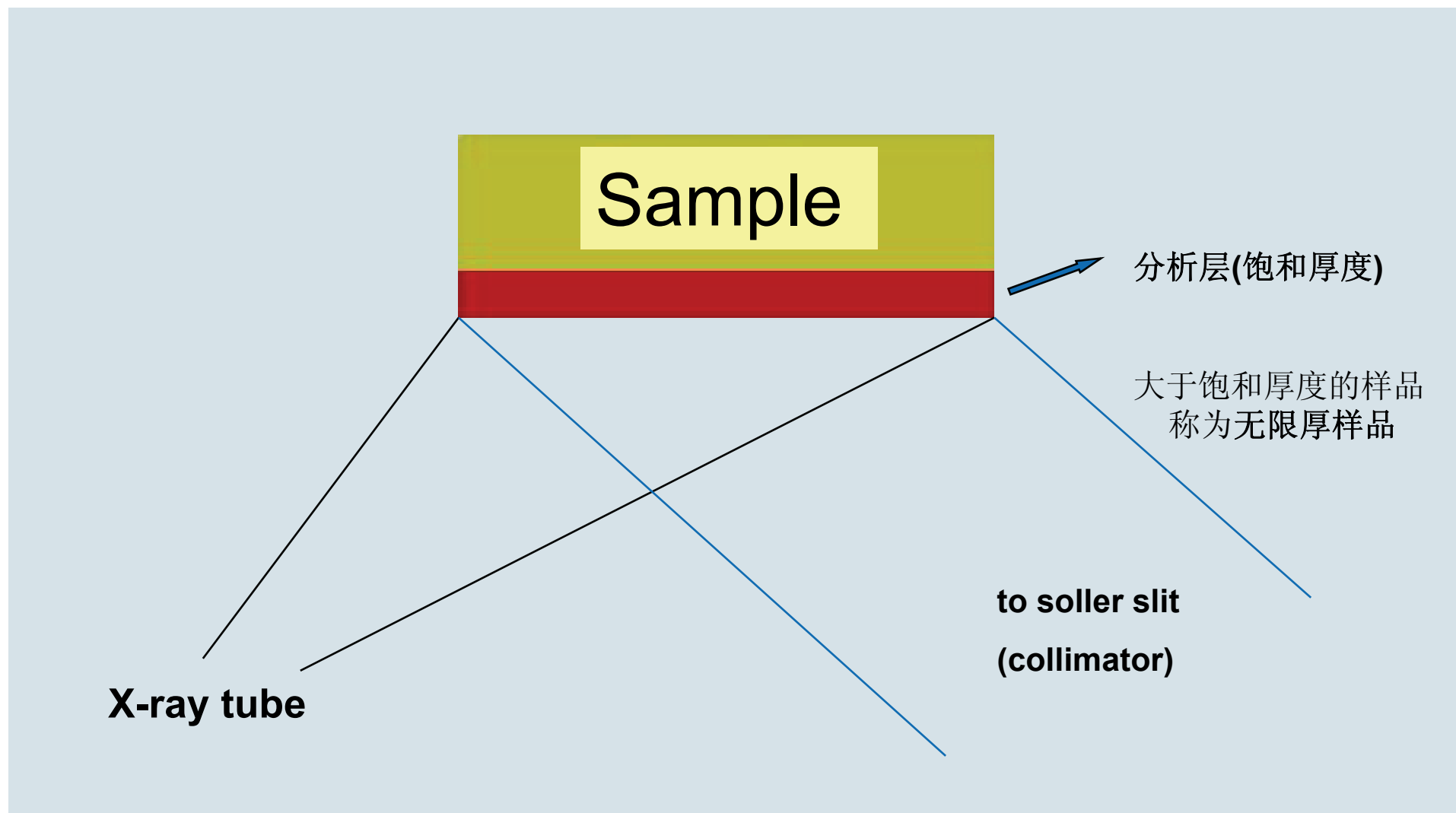




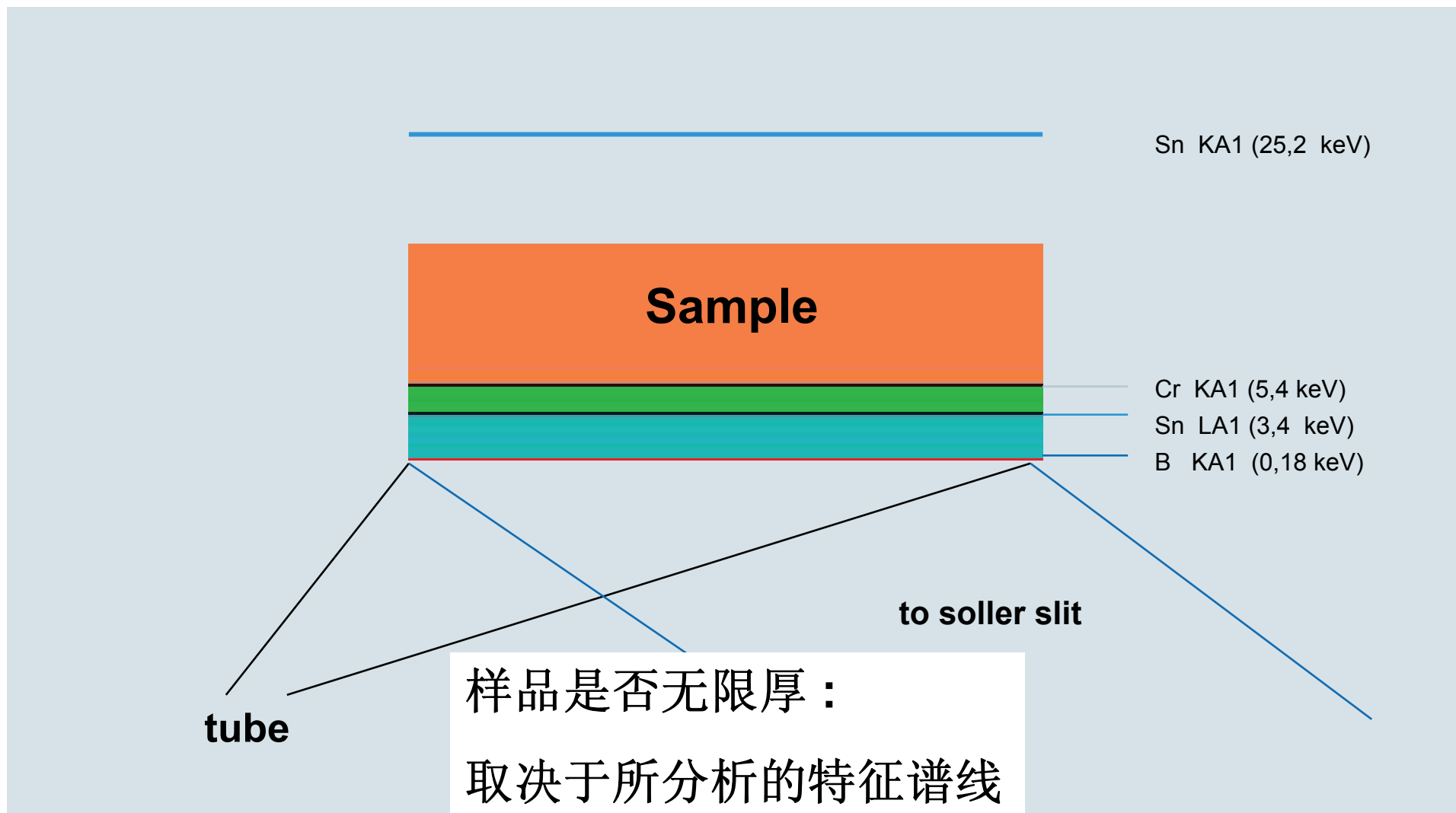
# X射线荧光光谱分析技术之二： 制样方法

- 制样要求：
  - 1、均匀
  - 2、重复性好
  - 3、颗粒效应小
  - 4、矿物效应小
  - 5、无限厚（薄膜法除外）

## 分析层的厚度：无限厚



## 分析层的厚度：无限厚



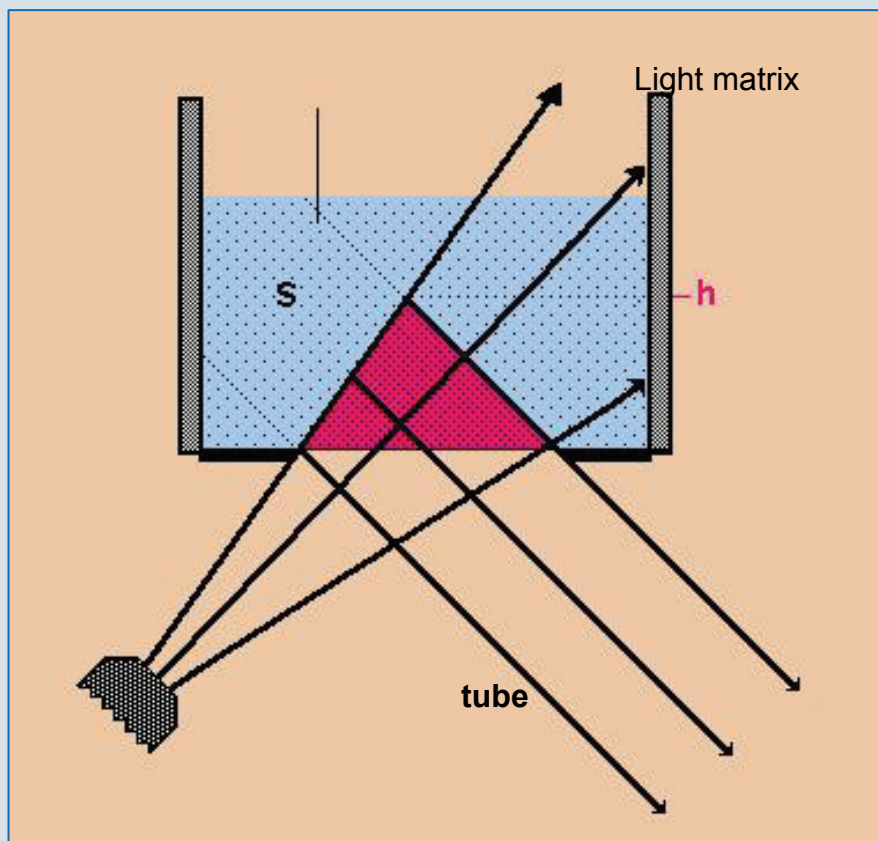
## 分析层的厚度：无限厚

Line	Energy	Graphite	Glas	Iron	Lead
Cd KA1	23,17 keV	14,46 cm	8,20 mm	0,70 mm	77,30 $\mu\text{m}$
Mo KA1	17,48	6,06	3,60	0,31	36,70
Cu KA1	8,05	5,51 mm	0,38	36,40 $\mu\text{m}$	20,00
Ni KA1	7,48	4,39	0,31	29,80	16,60
Fe KA1	6,40	2,72	0,20	* 164,00	11,10
Cr KA1	5,41	1,62	0,12	104,00	7,23
S KA1	2,31	116,00 $\mu\text{m}$	14,80 $\mu\text{m}$	10,10	4,83
Mg KA1	1,25	20,00	7,08	1,92	1,13
F KA1	0,68	3,70	1,71	0,36	0,26
N KA1	0,39	0,83	1,11	0,08	0,07
C KA1	0,28	* 13,60	0,42	0,03	0,03
B KA1	0,18	4,19	0,13	0,01	0,01

0,01  $\mu\text{m}$  = 10 nm = 100 Å

atom radius: 0,5 - 3 Å

## 分析层的厚度：对于轻基体（如液体）



什么时候要考虑样品的无限厚问题：

- 轻基体中测量重元素
- 样品量很少

解决方法：

**制样时需称样**

将样品的重量输入到软件中，软件会自动校正样品厚度不同带来的影响

# X射线荧光光谱可以分析的样品种类

- 固体，块状样品
  - 金属块
  - 矿石块
- 粉末状样品
  - 矿石粉，如铁矿、煤炭
- 液体样品
  - 油品
  - 水样

## 块状样品的制样方法

- 对于金属样品
  - 研磨
  - 研磨+抛光（分析轻元素时需要）

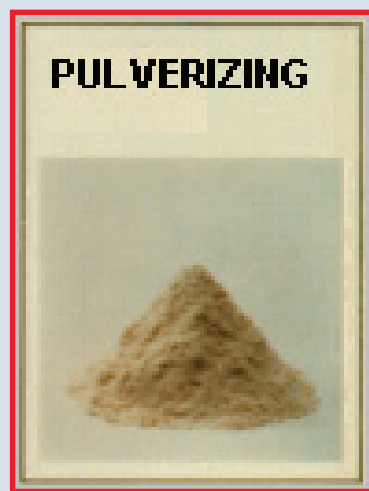
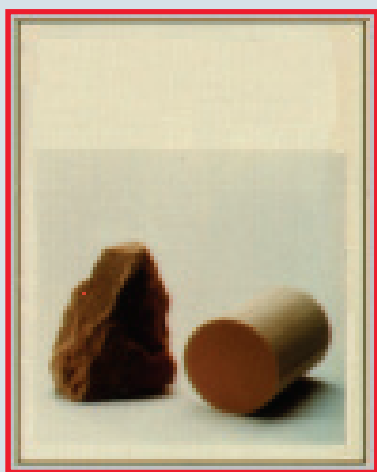
需要考虑样品加工时带来的污染，如**SiO<sub>2</sub>**、**Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

基体效应教严重，不过采用新的软件，可以对基体效应进行校正



## 块状样品的制样方法

- 对于矿样
  - 考虑到样品的不均匀性，一般先制成粉末
  - 也可以直接进行定性或半定量分析





# 粉末样品的制样方法

- 直接装入液体杯中测量，称为松散样品
  
- 压片制样
  - 特点：简单、快速、节省
  - 存在颗粒效应、矿物效应
  
- 熔融制样
  - 制样精密度好
  - 均匀性好
  - 可以人工配制标样
  - 消除了颗粒效应、矿物效应
  - 缺点：制样麻烦、成本高、影响检出限

## 松散样品



- Na to U
  - absorption in foil
  - He flushing required ?
- for qualitative and semiquantitative analysis
- for quantitative analysis in special cases only (一般是压不成片的时候)

# 压片制样



## ■ 不加粘结剂

- 直接压片
- 以硼酸、低压聚乙烯、纤维素等镶边垫底
- 以硼酸垫底
- 压至钢环中
- 压至铝杯中

## ■ 加粘结剂

- 黄蜡粉 ( C and H )
- 硼酸 ( B, H and O )
- 纤维素
- 硬脂酸, 如分析炭素

# 熔融制样



- 熔融设备（最高温度 $>1100^{\circ}\text{C}$ ）
  - 马弗炉
  - 燃气炉
  - 高频炉
- 熔剂
  - 四硼酸锂  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
  - 偏硼酸锂  $\text{LiBO}_2$
  - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  和  $\text{LiBO}_2$  的混合物  
如 12: 22
- 铂黄坩埚（95%Pt + 5%Au）  
（坩埚和模子）

## 熔融制样方法:

- 常用熔剂
  - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (熔点:  $920^\circ\text{C}$ )
  - $\text{LiBO}_2$  (熔点:  $850^\circ\text{C}$ )
  - $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{LiBO}_2$ : 混合熔剂
    - 如12: 22
  - 常用的熔融比: 1: 5, 1: 10, 1: 20
- 脱模剂 (改变熔液的浸润特性, 以方便脱模)
  - $\text{LiBr}$
  - $\text{KI}$
  - $\text{NH}_4\text{I}$
  - $\text{KBr}$
- 氧化剂
  - $\text{NaNO}_3$
  - $\text{NH}_4\text{NO}_3$
  - $\text{LiNO}_3$

## 熔融制样方法：典型的熔融方法

- 铁矿制样熔融制样方法
  - 5g  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +0.5样品+1mL LiBr(30mg/mL)+ 1mL  $\text{LiNO}_3$ (220mg/mL)
  - 电炉上烘干10min
  - 1100°C熔融10min
  - 冷却成型

# 压片制样与熔融制样的比较

## 例子：水泥生料

- 样品
  - **6**个标准样品
- 制样方法
  - 熔融制样
    - **0.9 g** 样品
    - **8.1 g** 熔剂
  - 压片制样
    - 加 **20%** 的黄蜡粉作为粘结剂



# 压片制样与熔融制样的比较

## 例子：水泥生料

成分	含量范围 %	制样方法	校准曲线的 标准偏差 %	灵敏度 Kcps / %	LLD (100s, 3 $\sigma$ ) ppm
<b>Na<sub>2</sub>O</b>	0.04 – 0.6	熔融制样	<b>0.03</b>	<b>0.9</b>	<b>70</b>
		压片制样	<b>0.03</b>	<b>6</b>	<b>14</b>
<b>MgO</b>	0.5 – 2.1	熔融制样	<b>0.02</b>	<b>1.7</b>	<b>30</b>
		压片制样	<b>0.15</b>	<b>7.2</b>	<b>12</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	2.0 – 3.7	熔融制样	<b>0.04</b>	<b>1.6</b>	<b>17</b>
		压片制样	<b>0.1</b>	<b>8.7</b>	<b>5</b>
<b>SiO<sub>2</sub></b>	12 – 17	熔融制样	<b>0.2</b>	<b>2.3</b>	-
		压片制样	<b>2</b>	<b>9.2</b>	-
<b>P<sub>2</sub>O<sub>5</sub></b>	0.03 – 0.2	熔融制样	<b>0.002</b>	<b>1.7</b>	<b>15</b>
		压片制样	<b>0.006</b>	<b>6.1</b>	<b>5</b>





## 压片制样和熔融制样的分析结果的比较

成分	含量范围 %	制样方法	校准曲线的 标准偏差 %	灵敏度 Kcps / %	LLD (100s, 3 $\sigma$ ) ppm
<b>K<sub>2</sub>O</b>	0.02 – 1	熔融制样	<b>0.04</b>	<b>6.3</b>	<b>9</b>
		压片制样	<b>0.05</b>	<b>28</b>	<b>3</b>
<b>CaO</b>	41 – 47	熔融制样	<b>0.3</b>	<b>7.3</b>	-
		压片制样	<b>1.2</b>	<b>22</b>	
<b>TiO<sub>2</sub></b>	0.10 – 0.21	熔融制样	<b>0.005</b>	<b>7.1</b>	<b>7</b>
		压片制样	<b>0.007</b>	<b>11</b>	<b>5</b>
<b>Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.02 – 0.10	熔融制样	<b>0.001</b>	<b>13</b>	<b>8</b>
		压片制样	<b>0.001</b>	<b>20</b>	<b>4</b>
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0.43 – 2.8	熔融制样	<b>0.02</b>	<b>26</b>	<b>7</b>
		压片制样	<b>0.03</b>	<b>45</b>	<b>2</b>

## 液体样品



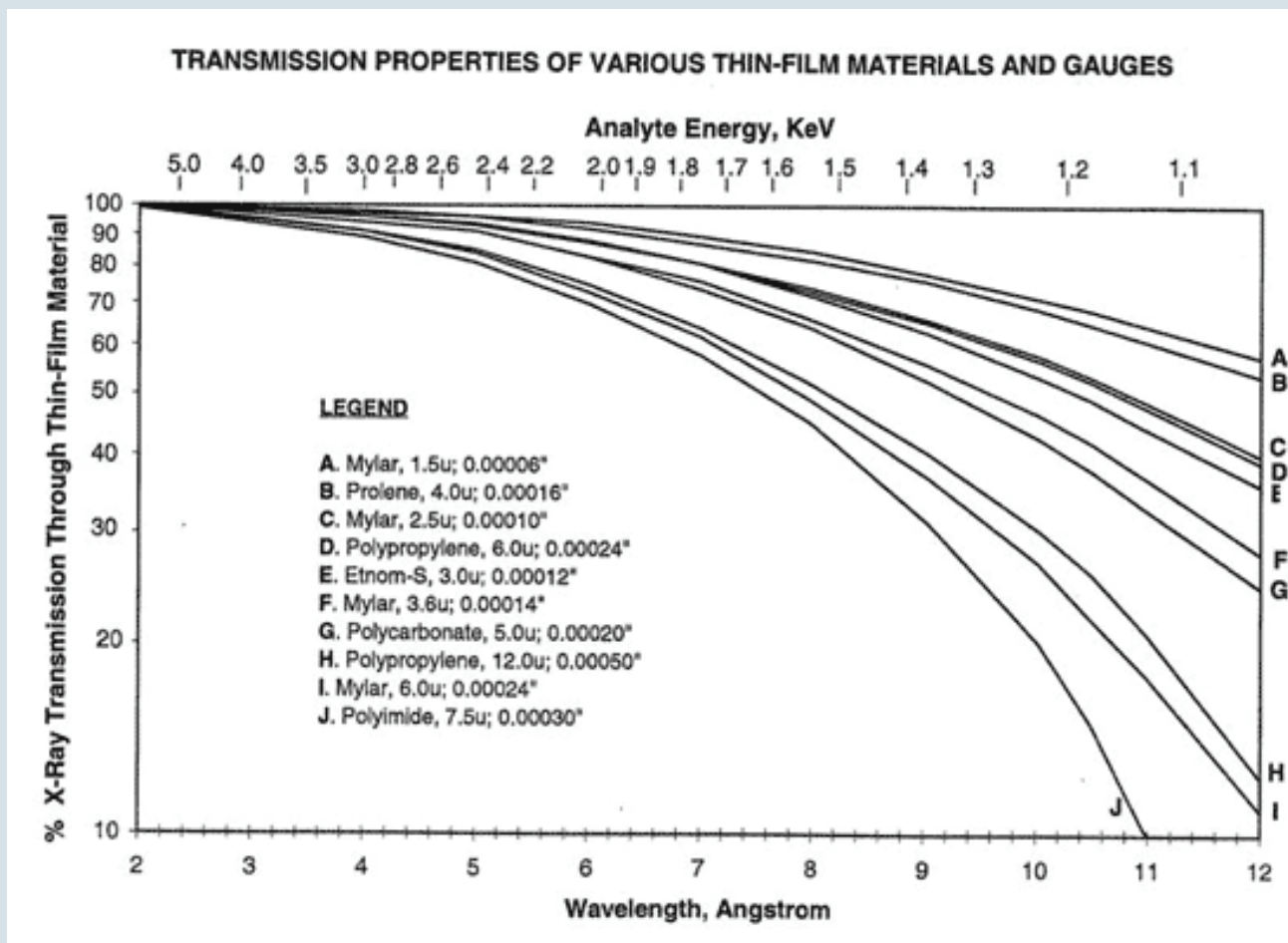
- 水,油, 溶液,泥浆, ...
- 尽量不要分析对仪器有腐蚀或污染的样品, 如酸溶液

## 液体样品：用液体杯直接分析



- 不同的样品要选择合适的膜
- 光路为氦气光路，千万不要抽真空

# 支撑膜对X射线荧光的吸收



## 支持膜对各种样品的承受情况

化学物质	Mylar	Polycarbonate	Polypropylene	Polyimide (Kapton)	Prolene
稀酸	G	G	E	N	G
浓酸	G	G	E	N	E
脂肪醇	N	G	E	G	E
醛类	U	F	E	E	E
浓碱	N	N	E	E	E
酯类	N	N	G	G	G
醚类	F	N	N	U	N
脂肪烃	G	N	G	G	G
芳香烃	F	N	F	F	F
有机卤化物	F	N	N	F	N
酮类	N	N	G	G	G
氧化剂	F	N	F	N	F

E: 优, G: 好, F: 一般, N: 不推荐, U: 未知

■ 关键点:

- 1、在将样品放入仪器前，先做一个膜的耐侵蚀实验，即将样品放入液体杯后静置1小时，观察膜的变化
- 2、经X射线照射后，有些支撑膜的机械性能会发生变化。如经20分钟的X射线照射后，Prolene膜会变脆，膜是一次性使用

# 液体样品可以分析的元素范围： Na - U

H																He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac															
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No		

## 油品样品中各元素的检出限

Element	Concentration Range ppm	Calibration Std Dev ppm	LLD 100 s $3\sigma$ ppm
Na	0 - 500	10	9
Mg	0 - 500	3	3.5
Al	0 - 500	2	2
Si	0 - 500	2	2
P	0 - 2500	10	1
S	0 - 6000	10	1
Cl	0 - 500	4	2
Ca	0 - 500	15	1
Ti	0 - 900	2	1
V	0 - 500	3	0.8
Cr	0 - 500	2	0.8
Mn	0 - 500	2	0.7
Fe	0 - 500	2	0.8
Ni	0 - 900	2	0.6
Cu	0 - 1200	1	0.5
Sn	0 - 500	5	3
Pb	0 - 500	2	1

## 液体样品：滤纸片法



- small quantities of sample (several 100 $\mu$ l)
- dropped on a filter paper with an hydrophobic ring to guarantee a constant area over which the sample is spread
- unloaded filters necessary for blank measurement