

理论 α 系数在钡玻璃 X 射线荧光 光谱中的应用^①

周继红⁺ 黄栋生⁺

(中南工业大学测试中心⁺, 粉末冶金研究所⁺, 长沙 410083)

摘 要 用 X 射线荧光光谱测试了特种钡玻璃中的 Si, Al, Sr, Zr, Ba, Na 和 K 七种元素。采用熔融法制样, 用人工标样作为校正标准, DRALPHA 软件计算理论 α 系数, C-Q 方程校正元素间的吸收-增强效应。结果表明, 与经验 α 系数校正法相比, 理论 α 系数法的测定结果与化学分析法的测定结果更为一致。

关键词 X 射线荧光光谱法 理论 α 系数 钡玻璃

玻璃是常见的工业产品, 对玻璃样品的分析, 国内普遍采用化学分析方法, 分析一个样品需要 2~ 3d 的时间。随着 X 射线荧光光谱仪的引进和 X 荧光光谱分析技术的发展, 国内也开始采用 X 荧光光谱法分析玻璃样品^[1-3], 并采用经验系数法来校正基体效应的影响, 该法需要较多数量的样品, 所以具有一定的局限性。

钡玻璃是一种特殊用途玻璃, 对其成分分析国内尚未见资料报道, 本文研究在以 X 射线荧光光谱法测定钡玻璃时应用理论 α 系数法, 试图采用该系数来校正钡玻璃分析中基体效应的影响, 克服经验系数法需要标准样品多的局限性, 以提高测量的精度和准确度, 并扩大标准曲线的适用范围。

1 实验部分

1.1 仪器及标样和试样准备

所用仪器为荷兰 PHILIPS PW1404 型 X 射线光谱仪, 侧窗铑靶 X 光管, X40 软件, IBM PS2/50 计算机。

因钡玻璃为特种用途玻璃, 国内无类似标准样品, 因此采用人工标样进行校准。

选用光谱纯或优级纯的 Na_2CO_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , K_2CO_3 , BaCO_3 , SrCO_3 和 ZrO_2 ; 并在 300 °C 灼烧 5h。然后, 按一定的配比仔细称量, 研磨混匀, 配成六个人工标准样品, 其中各元素的含量均经可靠的化学分析方法标定校准。

称取已在 110 °C 下烘干过的四硼酸锂熔剂 4.000g, 放入铂金坩埚内, 称 5mg LiBr 和 0.400g 样品, 混合均匀, 在马弗炉中 700 °C 预氧化 10 min, 在煤气喷灯下熔融 20~ 30min, 不断摇晃, 然后铸于已加热到 800 °C 的铂金皿中成型, 风冷却, 备用。

1.2 测量条件

测量电压 50kV, 电流 40mA, 真空光路, 其它测量条件见表 1

1.3 理论 α 系数的计算

理论 α 系数是采用 DRALPHA 软件^[4] 进行计算的, 即在 DRALPHA 计算程序中输入仪器参数、入射角 61°、出射角 35°、铍窗厚度 0.30mm、C-Q 方程、氧化物体系、熔剂 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、试样 0.400g、熔剂 4.000g, 在 IBM PS2/50 计算机上脱机运算理论 α 系数, 其值见表 2。

1.4 标准曲线和样品测定

① 收稿日期: 1995-04-14; 修回日期: 1995-07-26 周继红, 男, 32 岁, 工程师, 硕士

表 1 测量条件						
元素	2 θ /(°)	准直器	背景		晶体	探测器
			+	-		
Zr	22.580	细	2.0		LiF200	SC
Sr	25.175	细	1.0		LiF200	SC
Ba	87.120	细	1.0		LiF200	SC
K	136.555	细		1.0	LiF200	FS
Si	109.185	细	0.5		PE	FL
Al	145.135	粗		1.0	PE	FL
Na	26.485	粗		1.0	PX1	FL

采用 X40 软件中 C- Q 方程作为基体校正方程:

$$C_i = D_i + E_{(i)} \times \frac{R_{(i)}}{R_{(s)}} \times [\text{基体校正项}]$$

(1)

$$[\text{基体校正项}] = 1 + \sum_j \frac{\alpha_{(i,j)}}{100} \times C_i + \sum_{k,m} \frac{Y_{(i,k,m)} \times C_{(k)} \times C_{(m)}}{10,000}$$

(2)

测量标准样品, 输入各元素的含量, 根据 (1) 式, 输入已计算出的理论 α 系数, 分别对各元素进行回归, 即可得到各元素的校正曲线的斜率 $E_{(i)}$ 和截距 $D_{(i)}$ 。存入 CP 表中。对于未知样品, 按表 1 条件测量即可得到真实含量。

2 结果与讨论

用同一样品制备六个样片进行测试, 统计结果见表 3。

从表 2 中可看到, 由 DRALPHA 软件计算的理论 α 系数有二个校正系数 A1 和 A2, 本实验在运用中发现, 由于样品的含量范围变化不大, A2 在校正过程中所起的作用并不明显, 因此, 只采用 A1 用于校正。

表 4 中列出了理论 α 系数校正法, 经验系数校正法和化学法的分析结果。

从表 4 可以看到理论 α 系数法与经验系数法两者的分析结果相比较, 前者与化学法结果更为一致。通过理论 α 系数的校正, Si, Al, Na 等元素的分析结果得到了很好的改善, 这表明用少量标准样品分析钡玻璃中的主要元素时,

表 2 理论 α 系数表								
浓度范围/ %		Zr K α	Sr K α	Al K α	Ba L α_1	K K α	Si K α	Na K α
		1.00~ 15.0	1.00~ 10.0	1.00~ 10.0	5.00~ 25.0	1.00~ 12.0	45.00~ 75.0	1.00~ 10.0
基体								
ZrO ₂	A1	3.449	2.888	0.182	1.064	0.952	0.217	0.138
	A2	0.181	- 0.594	0.003	- 0.019	0.006	0.005	0.003
SrO	A1	3.364	2.963	0.160	1.008	0.909	0.202	0.117
	A2	0.178	0.246	0.004	- 0.029	0.004	0.008	0.004
Al ₂ O ₃	A1	0.420	0.406	0.106	0.379	0.359	0.308	0.089
	A2	0.005	0.017	0.000	0.003	0.002	0.000	- 0.001
BaO	A1	4.898	4.621	0.388	0.928	0.619	0.428	0.235
	A2	0.131	0.245	0.001	0.021	- 0.032	0.001	0.002
SiO ₂	A1	0.482	0.465	0.113	0.425	0.399	0.130	0.100
	A2	0.007	0.020	- 0.001	0.003	0.002	0.000	- 0.001
NaO ₂	A1	0.325	0.314	0.257	0.306	0.296	0.266	0.058
	A2	0.004	0.014	0.000	0.002	0.002	0.000	0.000

采用理论 α 系数校正, 可以提高测试分析精度, 加宽分析适应范围。

表 3 方法精密度

成 份	测定结果/ %	标准偏差/ %	相对标准偏差 / %
SiO ₂	60. 45	0. 065	0. 108
BaO	18. 52	0. 145	0. 783
ZrO ₂	1. 08	0. 010	0. 925
SrO	0. 467	0. 006	1. 28
K ₂ O	7. 89	0. 055	0. 697
Al ₂ O ₃	6. 73	0. 060	0. 891
Na ₂ O	4. 85	0. 070	1. 44

表 4 分析结果比较

成 份	SiO ₂	BaO	ZrO ₂	SrO	K ₂ O	Al ₂ O ₃	Na ₂ O
化学法结果 / %	60. 52	20. 32	1. 09	1. 12	6. 54	6. 83	3. 29
经验系数法 结果/ %	59. 32	20. 11	1. 00	1. 17	6. 38	6. 13	2. 88
理论系数法 结果/ %	60. 48	20. 25	1. 03	1. 15	6. 49	6. 75	3. 22

参考文献

1 孙世清等. 分析试验室. 1994, 13(1): 78.
2 朱金发. 见: 第三届全国 X 射线荧光光谱分析学术报告会论文集, 黄山. 北京: 北京大学出版社, 1990: 40.
3 吉 昂等. 理化检验(化学分册), 1981, 17(3): 25.
4 陶光仪等. 光谱学与光谱分析, 1989, 9(5): 47.
5 Lachance G R. X-Ray Spectra, 1990, 8: 190.

THEORETICAL ALPHA COEFFICIENT METHOD FOR
DETERMINING BARIUM GLASS SAMPLES BY
X-RAY FLUORESCENCE

Zhou Jihong, Huang Dongsheng

Test and Analysis Center, Central South University of Technology, Changsha 410083

ABSTRACT In order to correct matrix effect for determining Si, Al, Sr, Zr, Ba, Na and K in barium glass by X-ray fluorescence (XRF), the theoretical alpha coefficient method was used. In experiment glass samples were prepared by melting, artificial standard samples were used as standard for calibration, DRALPHA program was applied to calculate theoretical alpha coefficients, and C-Q equation was applied to correct the effect between elements. Compared with the empirical coefficient method, the results obtained from theoretical alpha coefficient method are more agreeable to those of chemical analyses.

Key words X-ray fluorescence theoretical alpha coefficient barium glass

(编辑 吴家泉)