

X 射线荧光光谱铸片法

程斌, 袁新丽, 陈铮

(北京化工大学分析测试中心, 北京 100029)

摘要: 本案例为一种新的 X 射线荧光光谱法的粉末样品试样制备方法, 命名为铸片法。铸片法使用有机液体充当(或替代)熔片法中的熔剂, 样品在有机液体中分散及固化得到均匀的试样。本案例采用 E51 环氧树脂/DMP-30 为有机液体体系, SiO₂ 为示例样品。SiO₂ 在 1% 至 5% 时 SiK α 强度与 SiO₂ 含量有线性响应。试样均匀性评价表明, SiO₂ 在试样中纵向及平面分散均匀。该方法回收率很高, 误差很低, 扩展不确定度 (k=2) <0.1%。与现有熔片法和压片法相比, 铸片法简单便捷, 无需昂贵的设备及复杂的工艺, 且基底效应很低。本案例仅是铸片法的范例, 很多有机体系可用于铸片法, 可进一步研究、开发、完善。

关键词: 铸片法; X 射线荧光光谱法; XRF; 试样制备方法

Casting method for X-ray fluorescence spectrometry

Cheng Bin, Yuan Xinli, Chen Zheng

(Analysis and Testing Centre, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new sample preparation method for XRF, referred to as the casting method, was proposed. It is established based on the organic liquid solidification in which the organic liquid works as a “flux” to disperse and fix the sample powder. As an example, E51 type epoxy and 2,4,6-tri(dimethylaminomethyl)phenol was chosen as an organic liquid system, and SiO₂ was dispersed in it to make a cast. The X-ray fluorescence intensity exhibited a linear response to the SiO₂ content in the range from 1% to 5%, with high recovery and low errors. The homogeneity evaluation of the specimens demonstrated uniform dispersion of SiO₂ in both the longitudinal and planar directions. A comprehensive evaluation of uncertainty in the complete measurement process was carried out, and the expanded uncertainty(k = 2) was <0.1%. Different from the commonly used fusion bead method and pressed pellet method, the casting method is simple and fast and does not require expensive equipment and complicated processes. Moreover, the matrix effect is greatly reduced. This case serves as a paradigm of the casting method, as there are many other organic systems that can be further researched, developed, and improved for this method.

Keywords: Casting method; X-ray fluorescence spectrometry; XRF; Sample preparation method

X 射线荧光光谱法 (XRF) 是学术界和工业界普遍认可的物质组成的定性和定量分析方法之一, 具有准确、快速、简便的特点, XRF 还不仅是新材料开发、环境监测、产品质量控制不可或缺的分析工具, 更重要的是 XRF 是地质、冶金、水泥、石油化工、环境科学与工程等大领域的常规分析方法。一个大型相关企业就有数百台 X 射线荧光光谱仪, 每天进行海量分析测试工作。

1 X 射线荧光光谱法的现状

XRF 是仪器分析方法。经过多年发展, X 射线荧光光谱仪已经达到成熟、可靠、完善的程度, 这也是 XRF 能够成为多个大领域的常规分析方法的基础。然而, 作为分析方法的重要内容, XRF 的试样制备方法仍有改进、发展、创新空间。况且, 在 XRF 中, 试样制备方法是 XRF 的核心内容, 极大影响定量分析结果^[1]。

XRF 大部分样品为粉末状, 即使自然状况下非粉末样品也需要预先研磨成粉末状进行定量分析。目前粉末样品的试样制备方法有两种: 熔片法与压片法。这两种方法成熟, 且规范, 中国国家相关标准, ISO 标准、各国相关标准中均规范了这两种方法。熔片法是将样品粉末与大量的熔剂 (通常是四硼酸钠或四硼酸锂) 在融化炉中 1000–1200 °C 高温熔融, 然后在试样模具中冷却成熔片。熔片试样具有良好的均匀性, 较低与均匀的基底效应, 可获得了可靠的 XRF 分析结果。但熔片法需要昂贵的设备 (熔炉等) 和复杂的过程, 且相当耗时。而压片法相对非常简单, 只需将样品粉末直接放在样品模具中, 有时选添少量有机类粘接剂, 直接挤压成试样。但压片法基底效应非常严重, 定量实验误差很大。目前这两种方法所使用的侧重点不同。熔片法用于精确定量分析; 压片法用于定性分析, 根据模型计算也能给出定量结果, 可做参考与对比。压片法在基底组成差别不大的情况下, 也可作为精确定量方法, 但可靠性相对熔片法低, 有的标准中甚至规定, 熔片法是裁定方法^[2]。

经过多年的研究与实际, XRF 中熔片法与压片法已经成为规范的试样制备方法。如上所述, 这两个方法仍有很多不足, 仍需研究、改进、创新, 不断提升其便利性、准确性和可靠性。基于此北京化工大学分析测试中心研究了一种全新的方法——铸片法。

2 铸片法的原理^[3,4]

为了区分现有的熔片法和压片法, 北京化工大学分析测试中心所研发的全新的 XRF 试样制备方法命名为铸片法。