

X 射线荧光光谱仪及其在地质学方面的应用研究

冯彩霞¹, 李国会², 樊守忠², 潘宴山², 范 辉²

1. 中国科学院 地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵阳 550002;

2. 中国地质科学院 地球物理地球化学勘查研究所, 廊坊 065000

关键词: X 射线荧光光谱仪; 地质学; 应用

X 射线荧光光谱分析方法作为一门较为成熟的成分分析技术, 因具有多元素同时测定、含量范围宽、精密度高、分析速度快等特点, 已广泛地应用于冶金、地质、化工、生物、环境和半导体电子工业等领域以及各类分析化学研究实验室^[1]。在地质领域中, 目前可采用 XRF 法进行分析的元素达 50 余种。对于常见的硅酸盐类岩石样品, 可用 XRF 同时分析的元素约为 40 种, 大多数元素的分析方法已相当成熟^[2]。但是, 与快速发展的地球科学相比, 在 X 射线荧光光谱分析仪器方面, 仍存在仪器设备相对落后及分析技术还不健全等缺点, 阻碍了该分析技术在地质及更广领域的应用和发展。因此, 加强 X 射线荧光光谱仪的技术发展对增加和扩大地质学方面的分析测试范围的起着很大的推动作用。

1 仪器的研究现状

X 荧光光谱仪的基本结构包括: 光源、X 射线管、滤光片、原级(入射)准直器、分光晶体、二级(出射)准直器、探测器和测角仪等主要部件^[1]。在谱仪部件方面, 探测器的进展最令人鼓舞。Si(PIN)探测器无需液氮冷却, 分辨率可达 200eV 左右(对 MnK α 而言), 已成功地用于 1997 年火星探测器中进行火星上岩石和土壤的现场分析。另一种称作微热量计(Micro-Calorimeter)的探测器, 它将吸收的 X 光子转化为热量, 用测定温度升高的办法来计量 X 光强度, 它的研制和商品化将使 XRF 谱仪出现革命性的进展^[3]。

在 X 射线荧光光谱仪器的发展方面, 为了提高超轻元素的检测灵敏度, 采取了一系列措施。如采用高管流和超薄铍窗的 X 射线管、X 射线管超尖

锐的尖端设计、研制对超轻元素反射效率更高的多层膜拟晶体等。最近帕纳科公司在其最新的 Axios-Advance 仪器上的 X 射线管(mAx)采用了“冷阴极”技术, 使轻元素谱线测量强度随 X 射线管使用时间的延长而降低的现象得到显著改善^[4]。我国在 X 射线荧光光谱仪的制造和设计方面, 整体上与国外厂商相比还有明显的差距。但是, 随着对大型分析仪器研制投入的加大, 我国在仪器的研制方面也取得了一些进步。体现在应用于地质学方面的研究主要有: 马英杰等^[5]为适应地质大调查的需要而研制的一种小型化管激发 X 射线荧光测量仪。根据工作环境的要求, 在驻地可直接使用笔记本电脑, 并能直接成图成像及解释。在野外使用掌上电脑, 可实现仪器的便携化及原位测量。分析元素范围可从 S(Z=16)至 U(Z=92), 检出限为 10^{-6} ~ 10^{-5} , 可用于地质矿产调查、大比例尺化探测量、环境调查、工业、考古等领域。赖万昌等^[6]和吴永鹏等^[7]研制的新型高灵敏便携式 X 射线荧光分析仪及一种采用 ²³⁸Pu 和 ²⁴¹Am 两种同位素源的 2048 道 X 射线荧光分析仪, 主要优点在于在野外或室内无液氮冷却的条件下都能够实现对矿物等待测样品的测定, 检出限能够达到 1×10^{-4} ~ 2×10^{-4} , 分析精度可达 2% ~ 8%。

2 在地质学方面的应用

X 射线荧光光谱仪是一种用来对样品中无机元素进行定性及定量分析的常规仪器, X 射线荧光分析技术(XRF)作为常规分析手段, 开始于 20 世纪 50 年代初, 经历了 50 多年的不断发展, 现在已成为物质组成分析的必备方法之一。它与原子吸收、ICP 等分析方法相比, 最大的不同是它能对样

基金项目: 国家自然科学基金项目(40673029)和领域前沿项目(CJ0406)

品中含量大于 5% 的主含量进行比较准确的定量分析^[1]。

在地球科学理论飞速发展过程中,能得到正确而精确的实验数据来解释复杂的地质现象

是非常重要的。过去在地质领域中常采用湿化学方法分析样品的主量元素组分。该方法分析速度慢,溶解及分离过程中较易带来人为误差,不易进行大批量的分析。X 射线荧光光谱分析法具有分析速度快、试样加工相对简单、偶然误差小及分析精度高的特点。近年来,由于高度稳定和高度自动化仪器的配备,使得 X 射线荧光分析成为地质样品中有效的分析测试手段之一,尤其在地球化学样品和硅酸盐的分析中,形成了以 X 射线荧光分析为主的快速、经济的分析系统。

2.1 波长色散 X 射线荧光光谱仪的应用

波长色散 X 射线荧光光谱仪是指使用晶体分光的一种谱仪,它不同于以带有半导体探测器和多道脉冲高度分析器为特征的能量色散谱仪。该仪器在我国的应用目前来说是最广泛的,主要体现在地质学方面有:李国会等^[8]针对地质样品中的硫以多价态存在,低价态的硫在高温熔融制样时易挥发损失特点,使用偏硼酸锂和四硼酸锂混合熔剂,1000℃熔融制样,防止了硫在高于此温度时的熔融损失。测定硅酸盐中 S 等元素,分析结果的准确度和精密度可与化学法相比。对于超基性岩橄榄石和碳酸盐岩石中的主次痕量元素测试,李国会等^[9-10]采用熔融玻璃片和粉末压片法制样,用理论 α 系数和康普顿散射线进行内标校正元素间的吸收—增强效应,测定样品中 Na、Mg、Al、Si 等 23 个元素,分析结果的准确度和精密度可与化学法相比。王毅民等^[11]用粉末压片法测磷矿石中 Na、F、Cl、I、Sr、Y 等元素,熔融法测 P、Ca、Mg、Al、Si 等元素,将探测器窗口由 6 μm 改为 1 μm 时,得到了近 100 $\mu\text{g/g}$ F 的检出限;Schroeder^[12]用熔融法分析地质样品中主量元素 (>0.1%),用粉末压片法分析 15 个痕量元素 (<1000 $\mu\text{g/g}$),痕量元素的准确度和精确度为 1%~5%;张勤等^[13]采用粉末样品压片法制样,用 PW2440X 射线荧光光谱仪对化探样品中氯、溴、硫等 34 个组分进行测定,讨论了微量元素的背景选择和谱线重叠校正及氯测定的问题。詹秀春等^[2]用粉末压片法测定了地质样品中的痕量 Cl、Br 和 S。除以上提到的具有代表性和广泛性的应用之外,对铁矿石、钒土、铝土矿、萤石、铬铁矿、磷矿石等矿石中多元素的测定

也有涉及应用,由于篇幅有限,不再赘述。

2.2 同步辐射 X 射线荧光光谱仪 (SRXRF) 的应用

流体包裹体保留了古地质时期流体的原始组成,为矿物形成提供有价值的物理化学信息,对单个流体包裹体的无损成分分析,成为国际地学领域的重大前沿课题^[14]。由于同步辐射提供的光源具有高亮度、极化性和准直性等特点,使 SRXRF 可以在微米尺度下进行定量分析,检出限可达 1×10^{-15} ^[1],使其在微量和微区分析上的优势为这方面的研究提供有力的工具。

1988 年,Frantz 等人在斯坦福同步辐射实验室 (SSRL) 和布鲁克海文实验室的国家同步辐射光 (NSLS) 装置上,用 SRXRF 微探针对单个流体包裹体的微量元素分析进行了先导性的研究工作^[15]。近年来,我国学者也进行了单个流体包裹体无损分析的实验研究,尤其对研究石油地质有重要意义的流体包裹体——有机包裹体作了测试分析,取得了较显著的成果。如邬春学等^[16]介绍了 SRXRF 微探针用于单个流体包裹体无损分析研究的实验装置和方法,通过测定 NIST612 标样,计算了目前实验条件下部分元素的检出限,对取自我国西部含油气盆地的典型有机包裹体作无损成分分析,给出了 K、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Rb、Sr、Y、Zr、Ba 和 Pb 等元素的半定量测试结果,并对分析结果在石油地质中的应用进行了初步研究。杨春等^[17]介绍了国内外近 10 a 来用同步辐射 X 射线荧光分析单个流体包裹体的发展过程和研究进展,以及定量分析单个流体包裹体中微量元素含量的估计和修正方法,并对流体包裹体在石油地质领域的一些应用作了简要阐述。李葵发等^[14]在北京同步辐射装置 (BSRF) 的 3WIA 新束线上,开展的单个流体包裹体无损分析的实验研究工作,并对一组典型有机包裹体样品分别单个作无损成分分析,说明这些结果可用来研究包裹体所在储层的沉积环境以及包裹体形成时捕获的油气的母源问题。

X 射线荧光光谱仪的应用需要与其相配套测试技术同步发展。因此,优化已有的分析技术,探知应用上还存在的难点和空白,是 X 射线荧光光谱仪得以在更广泛领域应用的必不可少条件。另外,还应加快研制性能好且价格合理的仪器,以满足基础研究和实际应用的要求。总的说来,X 射线荧光光谱仪技术在地质学应用方面有广阔的发展前景。

参考文献:

- [1] 吉昂,陶光仪,卓尚军,等. X 射线荧光光谱分析(中国科学院研究生教学丛书)[M]. 北京:科学出版社,2003.
- [2] 詹秀春,陈永君,郑妙子,等. 地质样品中痕量氯溴和硫的 X 射线荧光光谱法测定[J]. 岩矿测试, 2002,21(1):12-18.
- [3] 陶光仪,吉昂. 第 21 届 DurhamX 射线分析会议简介[J]. 分析实验室,2000,19(4):97-99.
- [4] 卓尚军,吉昂. X 射线荧光光谱分析[J]. 分析实验室, 2006, 25(5):113-122.
- [5] 马英杰,周蓉生,方方. 小型化管激发 x 射线荧光仪的研制[J]. 成都理工大学学报:自然科学版, 2004,31(1):103-107.
- [6] 赖万昌,葛良全,吴永鹏,等. 新型高灵敏度 XRF 分析仪的研制与应用[J]. 核技术, 2003,26(11):891-895.
- [7] 吴永鹏,赖万昌,葛良全. 新一代多道 X 射线荧光分析仪的研制[J]. 分析测试技术与仪器,2003,9(1):5-9.
- [8] 李国会,卜维,樊守忠. X 射线荧光光谱法测定硅酸盐中硫等 20 个主、次、痕量元素[J]. 光谱学与光谱分析, 1994,14(1):105-110.
- [9] 李国会. X 射线荧光光谱法测定橄榄岩主次痕量元素[J]. 光谱实验室, 1997,14(6):32-36.
- [10] 李国会,樊守忠,曹群仙,等. X 射线荧光光谱法直接测定碳酸盐岩石中主次痕量元素[J]. 岩矿测试, 1997,16(1):45-50.
- [11] 王毅民,贺中央. 磷矿石中主要和次要组分的 X 射线荧光光谱分析[J]. 分析化学, 1989,17(1):87-90.
- [12] Schroeder B, Thompson G, Sulanowsk M, et al. Analysis of Geologic Materials Using an Automated X-Ray Fluorescence System[J]. X-Ray Spectrum, 1980,9(4):198.
- [13] 张勤,樊守忠,潘宴山,等. X 射线荧光光谱法测定化探样品中主、次和痕量组分[J]. CA 理化检验——化学分册, 2005, 41(8):547-552.
- [14] 李葵发,黄宇营,李劲,等. 单个流体包裹体同步辐射 x 射线荧光微束无损分析[J]. 北京同步辐射装置年报, 2001:107-113.
- [15] Frantz John D, Mao H K, Zhang Y G, et al. Analysis of fluid inclusions by X-ray fluorescence using synchrotron radiation[J]. Chemical Geology, 1988,69(3-4):235-244.
- [16] 邬春学,黄宇营,杨春,等. 基于 SRXRF 的单个流体包裹体无损分析及其在石油地质中的应用[J]. 核技术, 2002,25(10):793-798.
- [17] 杨春,黄宇营,何伟,等. 同步辐射 X 射线荧光研究单个流体包裹体的进展[J]. 核技术, 2002,25(10):864-868.