

SEA no.33 X 射线荧光分析对于检量线法 (标准曲线法) 的补正

2007.9

1. 前言

在X射线荧光的测量中，FP法是一种基于理论进行计算的方法，能够在没有标准物质的情况下进行测量。因其简易的测量方法以及对于样品快速的测量，因此得到了广泛的应用。

另一方面，如果能够准备标准物质，则可以使用检量线法(标准曲线法)，来进行精密的测量。在针对样品中的金属分析中，因为标准物质入手比较方便，因此检量线法也会用的比较广泛。

在检量线法的使用中，为了能够得到比较准确的测量数值，必须注意的项目也会较多，因此针对各种样品的测量方法也需逐一确认。本文章所阐述的，是关于金属分析中所出现的注意要点与相对对策。

2. 检量线法的注意点

检量线法是使用表现X射线强度与浓度关系的检量线进行测量的方法。因为是将X射线强度换算成浓度，会根据强度的变化可能产生误差。可能产生误差的情况如下：

- (1) 样品比准直器小的情况下产生误差
- (2) 样品表面凸凹不平时产生误差
- (3) 样品位置改变时产生误差

在发生类似与上述情况时，X射线强度会减小，导致换算浓度偏低而产生负误差。

3. 针对检量线的修正

针对上述误差，有两种修正手法

- (1) 基于Rh散射线的修正
- (2) 主成份元素X射线强度修正

散射线指的是，在样品表面的一次X射线会有一个散射的特性，而这些散射的X射线的强度又与我们需要的荧光X射线强度相关联，在取得它们的比值后能够用来减轻其形状带来的影响。

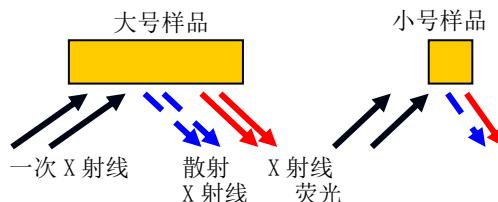


图 1 散射 X 射线修正概念

如下图所示，根据样品的形状等影响，荧光X射线强度会有所减少，但是与此相对应的Rh的散射线强度也会表现出相同的倾向，我们可以观察到其X射线的强度也会有所减少。由此可见，如果知道目的元素的荧光X射线强度与Rh散射线强度之间的关系，根据它们的比值进行计算，则有可能对样品的形状带来的影响进行抵消。

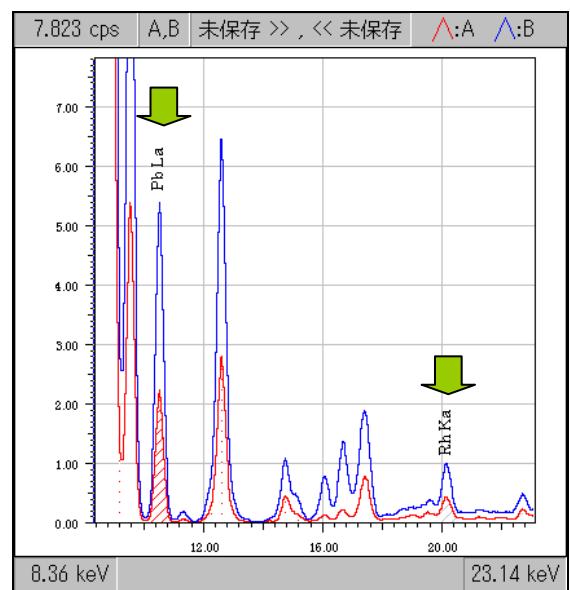


图2 X射线荧光和散射X射线

除了散射线的补正，随着样品尺寸等的变化，其主成份元素的荧光X射线的增减也能够进行利用，来得到与散射X射线同样的修正手法。

3. 测量

以下数据是使用检量线法来测量黄铜样品，利用散射的X射线进行修正的测量结果。

真鍮中のPb, Cdの測定 補正結果 (ppm)

| 样品放置方式 | 无修正 | 使用 Rh 散射 X 射线进 行修正 | 使用 Cu 的 X 射线荧光 进行修正 |
|--------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| ICP-OES 测量数值 | Pb 38000.0 Cd 74.0 | | |
| 常规位置 | Pb 36137.6 Cd 66.3 | 37027.8 69.1 | 37323.6 69.6 |
| 向上 2mm | Pb 15210.5 Cd 30.1 | 33701.1 62.4 | 39187.1 72.0 |
| 倾斜 | Pb 23764.4 Cd 50.7 | 33718.8 71.5 | 36638.4 77.2 |
| 面积 1/2 | Pb 15408.3 Cd 25.5 | 33039.8 50.0 | 37927.9 57.2 |

从上述结果能够看出，在不使用修正的情况下，样品的形状及大小的不同，会对浓度的计算产生较大的影响，在加入修正计算后，亦能够得到修正过后的浓度。但是这些修正计算既有其的优点，也有其缺点。

① 基于Rh散射的修正

- 是最常用的一种修正手法
- 测量金属时，因散射线自身强度并不高，修正会产生一定的误差
- 在这种情况下，会损失一定的重复性
- 测量树脂和金属混合材料时，因为其中树脂部分的散射线会被检测出，会产生过度的补正。

② 于主成份元素的修正

- 当主成份元素组成发生变化时，修正会产生误差。因此他不适用与一般的补正手法。
- 即使是含有树脂的样品，也有修正的可能性。

下表是在实际测量时，无修正以及Rh修正的情况下重复测量的数据。

测量条件 (SEA1000A)

| | 测量条件 1 | | 测量条件 2 | |
|------|---------|---------|--------|--|
| 测量时间 | 300 | 300 | | |
| 准直器 | Φ 5.0mm | Φ 5.0mm | | |
| 管电压 | 50 | 50 | | |
| 管电流 | 30 | 850 | | |
| 滤波器 | Pb 用 | Cd 用 | | |

GBR5重复

| | 无修正 | | Rh 修正 | |
|-----|------|------|-------|------|
| | Pb | Cd | Pb | Cd |
| 1 | 1145 | 170 | 1081 | 160 |
| 2 | 1265 | 189 | 1171 | 174 |
| 3 | 1281 | 173 | 1177 | 158 |
| 4 | 1297 | 197 | 1270 | 192 |
| 5 | 1289 | 191 | 1265 | 187 |
| 6 | 1273 | 166 | 1199 | 156 |
| 7 | 1273 | 166 | 1160 | 162 |
| 8 | 1248 | 173 | 1226 | 169 |
| 9 | 1180 | 163 | 1107 | 152 |
| 10 | 1154 | 170 | 1116 | 164 |
| 平均 | 1241 | 176 | 1177 | 167 |
| STD | 58 | 12 | 65 | 13 |
| CV | 4.7% | 6.8% | 5.5% | 7.9% |

相同检量线的修正对于其他金属的测量也是能够适用的。下表显示的是铝合金测量的案例。

铝合金中Pb Cd测量 修正结果

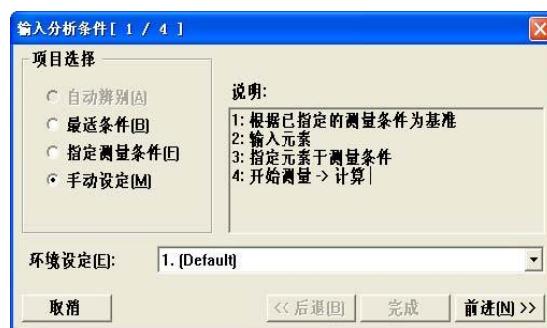
| 样品放置方式 | 无补正 | 使用 Rh 散射 X 射线 进行修正 |
|---------|----------|-----------------------|
| 常规位置 | Pb 401.0 | 376.0 |
| | Cd 8.0 | 7.0 |
| 面积 1/2① | Pb 174.0 | 454.0 |
| | Cd 2.0 | 5.0 |
| 面积 1/2② | Pb 158.0 | 401.0 |
| | Cd 2.0 | 5.0 |
| 倾斜 | Pb 357.0 | 341.0 |
| | Cd 5.0 | 5.0 |

5. 条件设定

分析条件的设定方法如下图所示。

- ① 块体检量线
- ② 分析条件

分析条件的输入【1/4】中，首先选择“指定测量条件”或者是“最适条件”。如果测量目的是为了测量条件的简单化，并且削减滤波器条件的话，请选择前者。样品结构选择前者



样品结构选择【2/4】

- 输入测量元素
- 选择“根据外标准以修正浓度”
- 选择“直线检量线”
- 输入外标准元素 (Rh)



③ 测量条件

- 作为必要条件，需要50kV Pb用，Cd用以及15kV Cr用一次滤波器设定，添加到条件设定中。（指定测量条件）
- 在选择【最适条件】的情况下，虽然无法增减其他条件，但是软件会自动使用最适合的条件进行测量。



④ 析条件的再次编辑（Rh设定） 将条件改为手动设定。

在分析条件【4/4】画面中，选择E. std (Rh)后进行分析线设定。



为捕捉到Rh的散射线，在条件设定中需要设定50kV Pb用滤波器等。



⑤ 设定管电流

选择【测量】菜单中【开始电流调整测量】。选择登录的标准物质后进行测量，使用其中最小的电流值。

6. 总结

测量金属时使用检量线法，其正确性以及精度都相对有利。

但是，因为金属成分的不同，其适应性也不相同，因此需要考虑样品形状带来的影响。本次介绍的是依靠Rh散射X射线进行补正的手法，但是本手法不能对应混有树脂的样品，因此根据样品的形态来选择测量手法是很重要的。