

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

01

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应对策。

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。

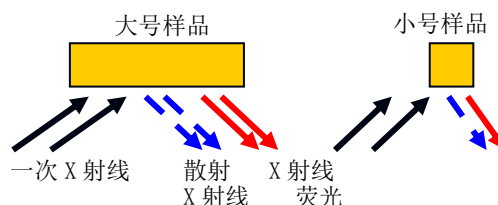


图 1 散射 X 射线修正概念

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。

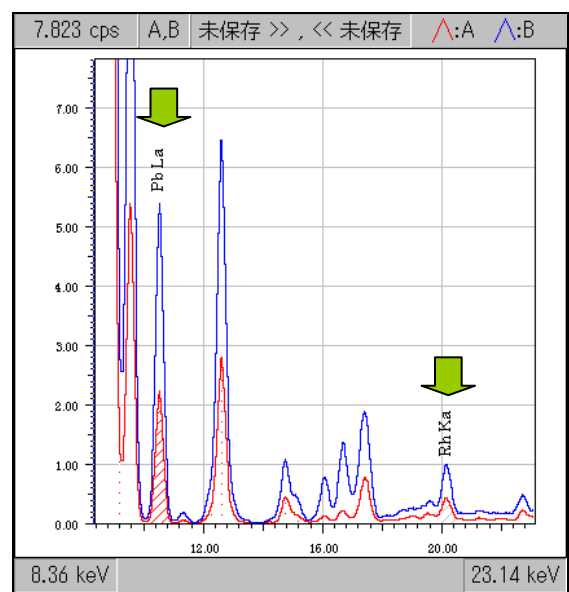


图2 X射线荧光和散射X射线

除了散射线的修正，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	37027.8	37323.6
	Cd 66.3	69.1	69.6
向上 2mm	Pb 15210.5	33701.1	39187.1
	Cd 30.1	62.4	72.0
倾斜	Pb 23764.4	33718.8	36638.4
	Cd 50.7	71.5	77.2
面积 1/2	Pb 15408.3	33039.8	37927.9
	Cd 25.5	50.0	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散射的修正于

- 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，会产生过度的修正。

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修正手法。
- 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

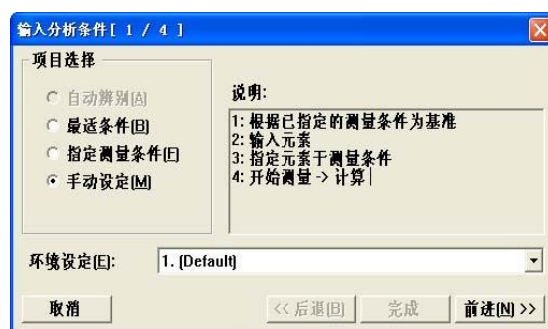
样品放置方式	无修正	使用 Rh 散射 X 射线进行修正
常规位置	Pb	401.0
	Cd	8.0
面积 1/2①	Pb	174.0
	Cd	2.0
面积 1/2②	Pb	158.0
	Cd	2.0
倾斜	Pb	357.0
	Cd	5.0

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



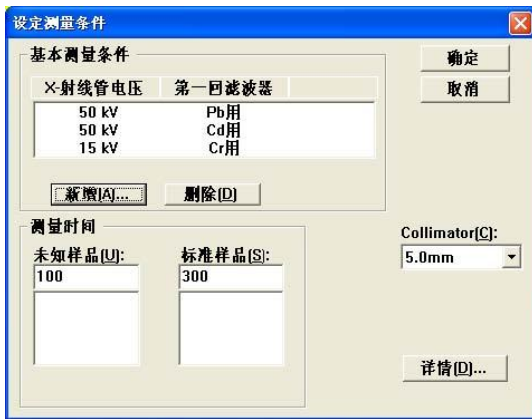
样品结构选择【2/4】

- 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用一次过滤器设定，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用过滤器等。



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。