

微分析标准物质最小取样量的 SRXRF 研究*

冯松林¹ 徐清 雷勇 程琳 冯向前 范东宇 沙因 黄宇营 何伟

(中国科学院高能物理研究所 北京 100039)

摘要 微分析技术在诸多科学领域发挥了重要作用,样品的分析区域越来越细化,分析的样品量越来越低,我国有证标准物质的最小取样量为 100mg,在微分析实验中难以实现定量分析和实施分析质量控制,已成为微分析中需要解决的问题.将经过高温处理的土壤进行反复研磨和处理,达到 99% 的粉末通过 500 目筛子,用同步辐射 X 荧光(SRXRF)进行了元素分布均匀性和最少取样量分析,SRXRF 分析结果表明 8 个元素(K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr)的最少取样量可以降到 1mg,在 5% 的相对标准偏差范围内能够获得稳定的数据.

关键词 微分析标准物质 最小取样量 SRXRF

1 引言

在材料、生命、地质、环境和考古等领域的研究工作中,分析各种样品的元素组成是常用的研究方法,随着研究工作的深入,对分析技术的要求逐渐提高,要求分析的样品区域越来越细化,分析的样品量越来越少.适合进行微分析和无损微分析的方法有能散 X 荧光(EDXRF)、质子激发 X 荧光(PIXE)和同步辐射 X 荧光(SRXRF)、电感耦合等离子光谱或质谱(ICP-AES/MS)等.在各种样品元素组成的微分析实验中,为了实现定量分析、提高实验分析数据的可靠性和可比性,需要使用有证参考物质或标准样品,但是,国内各种材质的粉末有证标准物质的最少取样量 $\geq 100\text{mg}$,适合应用于微分析质量控制的有证标准物质几乎是空白,这已成为诸多领域微分析研究中需要解决的问题.国内的同步辐射的光斑可以调到 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$,相应的分析样品量为 $\text{mg}-\mu\text{g}$ 量级,在 PIXE 技术基础上发展起来的扫描质子微探针(SPM)的最小光斑达到 $0.1\mu\text{m}$,分析样品量将更小,这些分析技术能够用于微分析标准物质的研制,研究微分析标准物质中的元素分布均匀性,通过试验数据的分析,确定最小分析样品量.

元素组成的微分析实验要求标准物质在对应的分析样品量范围内的各个元素的参考值是稳定的,

在一定的时间内是可重复的,满足了这两个主要条件,待测样品的分析数据才具有可比性.为了提高微分析标准物质的均匀性和稳定性以及降低取样量,同时满足我们无损定量分析工作的需要,选择土壤进行了微分析标准物质的研制.

2 样品制备和实验

2.1 样品制备

选用我们正在研制的土壤有证参考物质样品 1kg,在不受污染的环境中用球磨机进一步研磨,然后用 150 目筛子将全部粉末样品进行过筛,舍弃筛上不易磨细的颗粒,筛下的粉末经技术处理后再反复研磨,达到 99% 的粉末通过 500 目筛子,即 99% 的粉末粒径 $\leq 30\mu\text{m}$,烘干后在干燥的环境中密封保存.

2.2 实验

称取两份 500mg 的样品,加 5% 的硼酸作粘结剂,经反复研磨进行混匀后,将粉末压成直径 10mm,厚度约 1mm 的圆片样品(MRM1 和 MRM2)用于 SRXRF 分析.实验是在中国科学院高能所的同步辐射 X 荧光站的装置上完成的.储存环束流能

* 中国科学院知识创新工程(KJ951-A1-01),国家自然科学基金(10075060,10135050)和同步辐射装置经费资助

1) E-mail: fengsl@mail.ihep.ac.cn

量 2.2 GeV, 流强为 65—115 mA, 所用光孔分别为 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$, $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 和 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$. 样品固定在四维连续移动的样品台上, 样品测量面与入射同步光和探测器的夹角各为 45° , 每个谱的测量时间为 200 s, 用 Si(Li) 探测器探测 X 射线能谱, 用 AXIL 软件解谱. 在保持实验参数不变的条件下, 样品架在固定方向往返连续移动 200 s, 即分析了一个区域内的平均元素浓度. 本文目的是用 SRXRF 研究微分析标准物质的元素分布均匀性和最小取样量, 因此, 将样品中各元素的峰面积计数对电离记数和测量时间归一后, 进行直接地数据分析.

3 结果和讨论

在两个圆片样品 (MRM1 和 MRM2) 的不同位置, 用 $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 的同步光斑分别测量 9 个试验点, $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ 光斑测量点对应的分析样品量为 0.65 mg, 分析数据显示 18 个测量点的数据之间存在很大的差别, 各元素的相对标准偏差都大于 10%, 其中 Ni 和 Pb 的相对标准偏差达到 59% 和 37%, 表明在 0.65 μg 样品中几乎所有元素的分布是不均匀的, 除非测量足够数量的试验点, 否则难以获得稳定的平均值, 这样的数据是不能用于定量微分析和分析质量控制的. 用 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 的光斑在两个样品的不同位置分别测量 5 个点和 2 个 $20\mu\text{m} \times 5\text{mm}$ 区域, 试验数据如表 1 所示, $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 的光斑对应的分析样品量为 2.6 μg , $20\mu\text{m} \times 5\text{mm}$ 对应的分析样品量为 650 μg . 随着光斑加大和分析样品量的增加, 不同测量点的数据之间的重复性得到明显改善, 分析数据的标准偏差显著减少, 有 6 个元素 (K, Ca, V, Fe, Rb 和 Sr) 的相对标准偏差降到 10% 左右, 提高了元素分布的均匀性. 在同一样品上 2 个 $20\mu\text{m} \times 5\text{mm}$ 测量区域的分析数据中, 除了 7 个 (V, Cr, Ni, Ga, Rb, Zr, Nb, Pb) 元素外, 多数元素

的数据彼此接近, 两个样品 4 个测量区域中 K, Ca, Mn, Fe, Zn 和 Sr 的数据彼此相符, 并与 10 个点的平均值比较接近, 它表明分析样品量增加到 650 μg 时, 可以获得少数元素在一定误差范围内的重复数据.

进一步增加同步光斑到 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$, 特征 X 射线的计数率上升, 需要调整探头到样品的距离, 因此归一后的峰面积记数不是按比例增加的. 在两个样品上分别测量了 5 个点和 2 个 $30\mu\text{m} \times 5\text{mm}$ 区域, 分析数据如表 2 所示, $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 光斑对应的分析样品量为 5.8 μg , $30\mu\text{m} \times 5\text{mm}$ 对应的分析样品量为 980 μg . 10 个测量点数据的标准偏差得到了进一步改善, 少数元素的相对标准偏差仍然是 10% 左右, 在同一样品 2 个 $30\mu\text{m} \times 5\text{mm}$ 区域的分析数据中, 除了 5 个 (Cr, Ni, Ga, Y, Nb) 元素外, 其它元素的数据彼此接近, 4 个测量区域中 K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Rb 和 Sr 的数据彼此相符, 并与 10 个点的平均值比较接近, 与 650 μg 分析样品量相比, 分析数据的重复性得到了进一步提高, 它表明分析样品量增加到 980 μg 时, 可以获得重复数据的元素增加了, 元素分布的均匀性得到了改善.

为了深入分析研制的微分析标准物质样品的最小取样量, 将不同光斑的点和区域的测量数据平均值进行比较, 如表 3 所示. 对于同样的光斑, 除了 Cr 外, 4 个区域的元素均匀性和重复性与 10 个点的的数据在 10% 的误差范围内是重复的. 分析不同光斑的测量区域内的元素分布均匀性和重复性, 获得 8 个元素 (K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr) 的相对标准偏差在 5% 左右, 表明这个微分析标准物质的取样量降到 1 mg 时, 能够获得这 8 个元素的重复分析数据, 最小分析样品量甚至可以降到 650 μg . 在能谱测量过程中, 除了不同元素的峰面积计数存在不同的误差外, 还存在测量系统的误差, 经综合误差估算, 这 8 个元素的最小分析样品量上限仍然可以定为 1 mg.

表 1 同步光斑为 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 的 SRXRF 分析数据 (峰面积记数/电荷 · s)

| | K | Ca | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | Ga | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Pb |
|--------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-----------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|--------------------|
| MRM-1 | 20.4 ± 2.02 | 10.7 ± 0.90 | 52.0 ± 7.78 | 3.54 ± 0.33 | 2.02 ± 0.31 | 7.90 ± 2.13 | 957 ± 91 | 0.91 ± 0.45 | 3.16 ± 0.81 | 6.66 ± 0.82 | 3.90 ± 0.49 | 13.8 ± 1.03 | 11.1 ± 0.98 | 4.12 ± 0.60 | 29.7 ± 8.57 | 2.02 ± 0.35 | 2.34 ± 0.45 |
| MRM1-A | 19.5 | 9.8 | 47.9 | 3.46 | 1.66 | 6.91 | 868 | 0.67 | 3.12 | 6.37 | 2.98 | 14.2 | 11.1 | 4.04 | 28.8 | 2.41 | 2.48 |
| MRM1-B | 19.7 | 9.6 | 47.3 | 3.66 | 2.07 | 6.98 | 912 | 0.67 | 2.67 | 6.57 | 3.50 | 11.9 | 10.2 | 3.70 | 24.3 | 1.45 | 2.10 |
| MRM2-C | 21.5 | 10.6 | 51.3 | 3.45 | 2.08 | 7.36 | 962 | 1.34 | 3.34 | 6.83 | 4.32 | 13.6 | 11.1 | 4.06 | 28.7 | 2.49 | 1.80 |
| MRM2-D | 20.9 | 11.2 | 53.4 | 4.30 | 1.64 | 7.45 | 975 | 1.25 | 3.73 | 6.50 | 4.26 | 14.5 | 10.7 | 3.83 | 32.2 | 2.38 | 2.06 |

MRM-1: 在两个样品的不同位置分别测量 5 个 $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ 点的平均值和标准偏差.

A, B, C 和 D 表示在样品 MRM1 和 MRM2 不同位置的 $20\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 测量区域.

表 2 同步光斑为 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 的 SRXRF 分析数据 (峰面积记数/电荷·s)

| | K | Ca | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | Ga | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Pb |
|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| MRM-2 | 6.0 | 3.5 | 20.0 | 1.45 | 0.91 | 3.28 | 444 | 0.45 | 1.68 | 3.46 | 1.62 | 6.3 | 4.6 | 1.70 | 11.7 | 0.78 | 1.04 |
| | ± 0.75 | ± 0.76 | ± 3.69 | ± 0.28 | ± 0.16 | ± 0.46 | ± 61 | ± 0.24 | ± 0.30 | ± 0.63 | ± 0.22 | ± 0.98 | ± 0.91 | ± 0.55 | ± 2.56 | ± 0.17 | ± 0.18 |
| MRM1-A | 5.8 | 3.7 | 19.4 | 1.39 | 0.82 | 3.12 | 429 | 0.43 | 1.48 | 3.62 | 2.22 | 6.3 | 4.7 | 1.61 | 10.9 | 0.52 | 1.08 |
| MRM1-B | 5.3 | 3.2 | 18.4 | 1.40 | 0.75 | 3.13 | 380 | 0.35 | 1.42 | 3.11 | 1.49 | 5.9 | 4.4 | 1.52 | 12.3 | 0.72 | 0.72 |
| MRM2-C | 6.0 | 3.6 | 20.2 | 1.52 | 0.70 | 3.09 | 403 | 0.42 | 1.45 | 3.17 | 1.59 | 6.4 | 5.0 | 1.89 | 13.5 | 0.85 | 1.03 |
| MRM2-D | 5.9 | 3.6 | 19.1 | 1.49 | 0.68 | 2.87 | 401 | 0.38 | 1.69 | 3.45 | 1.79 | 6.3 | 5.2 | 2.23 | 13.8 | 0.97 | 0.92 |

MRM-2: 在两个样品的不同位置分别测量 5 个 $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ 点的平均值和标准偏差.

A, B, C 和 D 表示在样品 MRM1 和 MRM2 不同位置的 $30\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ 测量区域.

表 3 大小不同测量区域的平均值和标准偏差 (峰面积记数/电荷·s)

| | K | Ca | Ti | V | Cr | Mn | Fe | Ni | Cu | Zn | Ga | Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Pb |
|--------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|----------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| MRM-1 | 20.4 | 10.7 | 52.0 | 3.54 | 2.02 | 7.90 | 957 | 0.91 | 3.16 | 6.66 | 3.90 | 13.8 | 11.1 | 4.12 | 29.7 | 2.02 | 2.34 |
| | ± 2.02 | ± 0.90 | ± 7.78 | ± 0.33 | ± 0.31 | ± 2.13 | ± 91 | ± 0.45 | ± 0.81 | ± 0.82 | ± 0.49 | ± 1.03 | ± 0.98 | ± 0.60 | ± 8.57 | ± 0.35 | ± 0.45 |
| MRM-1A | 20.4 | 10.3 | 50.0 | 3.72 | 1.86 | 7.17 | 929 | 0.98 | 3.22 | 6.57 | 3.76 | 13.5 | 10.8 | 3.91 | 28.5 | 2.18 | 2.11 |
| | ± 0.95 | ± 0.75 | ± 2.08 | ± 0.40 | ± 0.24 | ± 0.27 | ± 49 | ± 0.36 | ± 0.44 | ± 0.19 | ± 0.64 | ± 1.17 | ± 0.44 | ± 0.18 | ± 3.24 | ± 0.49 | ± 0.28 |
| MRM-2 | 6.0 | 3.5 | 20.0 | 1.45 | 0.91 | 3.28 | 444 | 0.45 | 1.68 | 3.46 | 1.62 | 6.3 | 4.6 | 1.70 | 11.7 | 0.78 | 1.04 |
| | ± 0.75 | ± 0.76 | ± 3.69 | ± 0.28 | ± 0.16 | ± 0.46 | ± 61 | ± 0.24 | ± 0.30 | ± 0.63 | ± 0.22 | ± 0.98 | ± 0.91 | ± 0.55 | ± 2.56 | ± 0.17 | ± 0.18 |
| MRM-2A | 5.76 | 3.51 | 19.3 | 1.45 | 0.74 | 3.05 | 403 | 0.40 | 1.51 | 3.34 | 1.77 | 6.22 | 4.84 | 1.81 | 12.6 | 0.77 | 0.94 |
| | ± 0.31 | ± 0.22 | ± 0.76 | ± 0.07 | ± 0.06 | ± 0.13 | ± 20 | ± 0.04 | ± 0.12 | ± 0.24 | ± 0.32 | ± 0.20 | ± 0.34 | ± 0.32 | ± 1.31 | ± 0.19 | ± 0.16 |

MRM-1 和 MRM-2A 表示在两个圆片样品上分别测量的 4 个 $20\mu\text{m} \times 5\text{mm}$ 和 $30\mu\text{m} \times 5\text{mm}$ 的区域.

尽管加入硼酸后的样品进行了反复研磨,不可避免地存在少量较大的硼酸颗粒,硼酸主要由轻元素组成,对 SRXRF 分析的元素几乎无影响,但是影响了多点测量数据的重复性,这是今后定值分析中需要避免的影响因素. 舍弃 150 目筛上不易磨细的颗粒后,用仪器中子活化(INAA)分析了微分析标准

物质样品中各元素的含量,结果表明主量元素(Na, K, Ca, Fe)的含量未出现显著变化,少数几个微量元素(As, Se, Zr)的含量发生了变化,我们将用多种方法重新复核定值微分析标准物质样品的元素含量后,它将可以用于最小取样量为 1mg 的定量分析和质量控制.

参考文献 (References)

- 1 Kane J S, Potts P J. The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1999, **23**:209
- 2 Kane J S. Journal of Geochemical Exploration. 1992, **44**:37
- 3 Kane J S. Homogeneity of Reference Materials Analyst. 1997, **122**:1289
- 4 Kane J S. The Journal of Geostandards and Geoanalysis. 1998, **22**:1998

Study of Minimum Analytic Mass of Microanalysis Reference Material with SRXRF*

FENG Song-Lin¹⁾ XU Qing LEI Yong CHEN Lin FENG Xiang-Qian
FAN Dong-Yu SHA Yin HUANG Yu-Ying HE Wei
(Institute of High Energy Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract The microanalysis is very useful in various scientific regions. Microanalysis reference material (MRM) is important for quantitative analysis and quality control. The minimum analytic mass of the presented testified standard material is 100 mg. It is indispensable to study a microanalysis reference material. A solid powder 99% in size of 500 mesh for microanalysis reference material (MRM) has being prepared. The minimum analytic masses of 1 mg were determined by SRXRF for elements (K, Ca, Ti, Mn, Fe, Zn, Rb, Sr).

Key words microanalysis reference material, minimum analytic mass, SRXRF

* Supported by Knowledge Innovation Project of CAS (KJ CX-N04), NSFC and BSRF

1) E-mail: fengsl@mail.ihep.ac.cn