

EDXRF 和 AAS 分析 PM 铁含量分析方法误差探究

魏钠

(万华化学(宁波)有限公司, 浙江省 宁波市 315812)

摘要: 原子吸收光谱法分析 PM 及 CM 中铁含量, 分析过程复杂, 耗时长、接触有毒有害化学品种类多、费用较高、且用到的乙炔气危险系数较高等问题、不能满足工艺调整的及时性。

基于 X 射线荧光光谱仪 (EDXRF) 根据辐射能量强弱来定量, 建立标准曲线, 采用 X 射线荧光法测定 PM 及 CM 中铁, 具有分析速度快、无需前处理、不使用化学试剂的优点。在铁份含量分析过程中存在可能的误差, 本文将从仪器问题、人员操作、试剂、方法参数等角度做阐述。

关键词: EDXRF; 原子吸收; 铁份; 误差

0 背景

我们分析的 PM 中铁份含量对客户的应用有一定的影响, 因此铁份是 PM 产品的重要指标。原来 PM 铁份使用原子吸收进行分析, 为适应生产效率的提升, 2020 年开发 X 射线荧光法 (EDXRF) 测定 PM 及 CM 中铁。X 射线荧光法 (EDXRF) 分析速度快, 准确度高, 样品基本不需要前处理。在方便工作提高效率的同时, 我们也需要进行对 X 射线荧光法 (EDXRF) 可能引入的误差进行分析, 以及对 X 射线荧光法 (EDXRF) 误差较大或不适用时启用原子吸收进行分析。在使用原子吸收时, 原子吸收经常因为一些原因造成数据的大幅度波动。为了 PM 铁份分析能够快速高效准确, 现对 X 射线荧光法和原子吸收法对铁份分析可能带入的误差进行相关的研究。

1 X 射线荧光法 (EDXRF) 和原子吸收法 (AAS) 原理介绍

1.1 X 射线荧光法 (EDXRF) 原理介绍

X 射线荧光光谱是一种既快速, 又简便(不需作样品前处理)的测试手段, 这种方法的特点是对样品作一步式组份分析而不需破坏样品。X 射线是一种高能量的电磁波, 波长范围 0.01nm-10nm。通过 X 射线光源辐射样品, 样品中存在的元素受激发后, 内层电子发生逃逸, 来自光管或同位素元素入射光子填补内层电子时, 多余的能量发射出特征辐射 (荧光)

如图 1。这些元素的荧光 X 射线辐射称为特征辐射和特征辐射波长。不同元素都有自己的特征辐射波长和能量，可以用特定波长或特征辐射能量来定性，同时可以用特征辐射能量的强弱来进行定量分析。

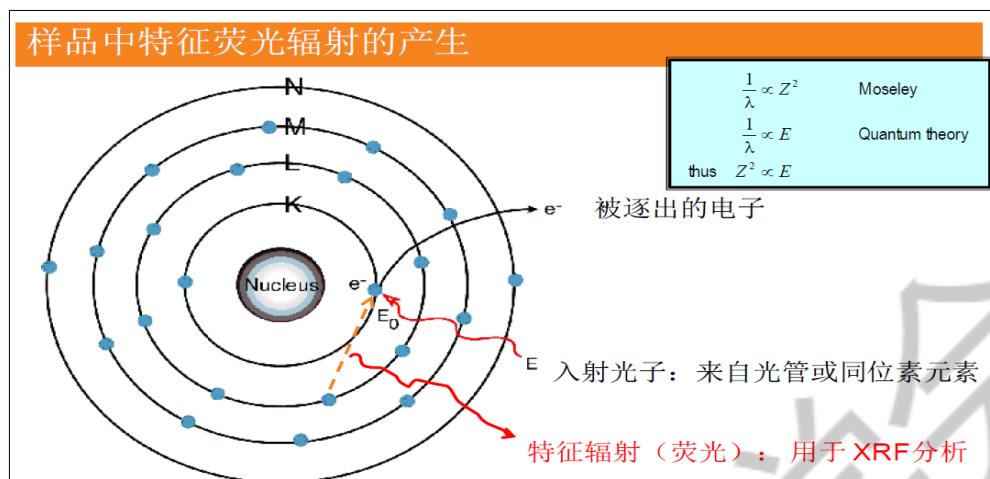


图 1 荧光辐射的产生

X 射线荧光分析技术的测量过程如下：选择标准浓度的样品或标准，接着对标准样品用原吸法测得目标元素含量，然后在 X 射线荧光仪上进行辐照样品。根据强度及浓度的关系回归计算建立校正模型（ $Y=KX+b$ ）并建立标准曲线，最后采集未知样品的光谱数据之后可以根据待测样品的强度，计算出样品中元素的组分含量。

1.2 原子吸收法（AAS）原理介绍

元素在原子化后，成为基态原子蒸汽，对空心阴极灯发射的特征辐射进行选择吸收。在一定浓度范围内，其吸收强度与试液中被测元素的含量成正比。其定量关系适用郎伯-比耳定律。

2 X 射线荧光法（EDXRF）检测 PM 中铁介绍以及风险控制

2.1 X 射线荧光法（EDXRF）检测 PM 中铁介绍

摇匀 PM 样品，移取 10 毫升样品于提前制作的液体杯中，再通过 X 射线荧光分析仪测量，之后根据前期制作的曲线计算 PM 样品中的铁。如图 2 为样品扫描后的谱图，图 3 为前期制作的曲线。操作简单，得出数据快。

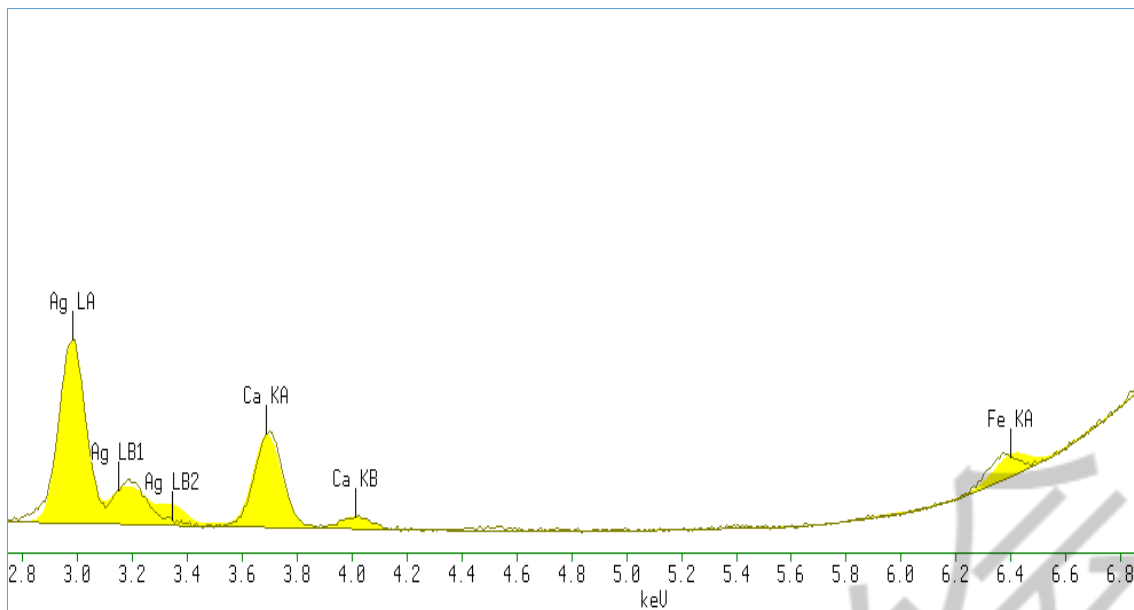


图2 PM 样品扫描图

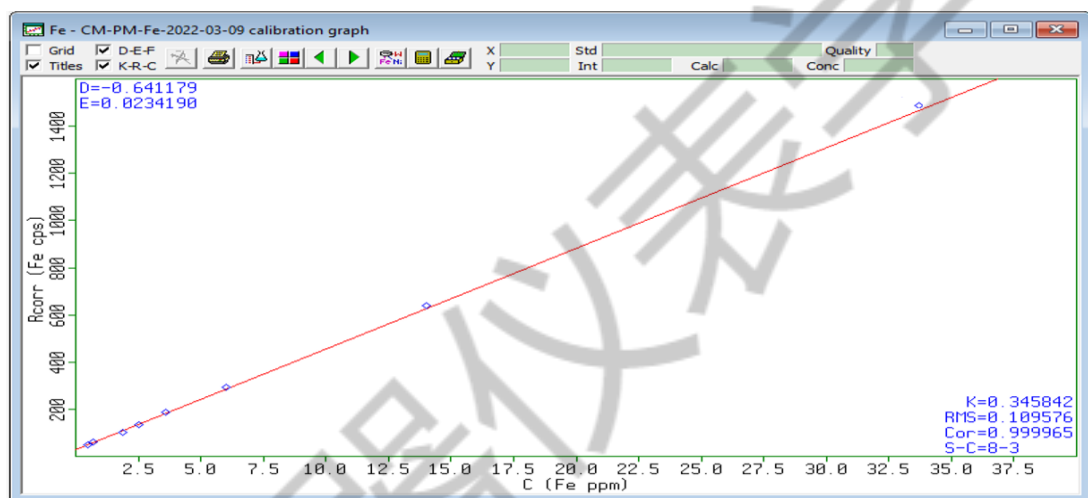


图3 铁标准曲线

2.2 X 射线荧光法（EDXRF）检测 PM 中铁风险和控制措施

在 X 射线荧光法（EDXRF）检测 PM 中铁测定过程中可能会出现如下一些情况，造成测量偏差或不稳定以及仪器故障。

风险一：仪器故障

主要表现在制作样品杯时，制作样品杯的膜破损，样品泄露到仪器里面，造成仪器光路系统以及检测器污染。图 4 为样品杯，图 5 为样品杯制作过程。



图 4



图 5

防范措施：1、制取液体样品杯要确保麦拉膜（Mylar）压的平整没有破损，2、在样品加入后，样品杯放置 1-2 分钟后查看是否有渗漏，再放入仪器进行测量。

液体杯的制备原则主要从样品膜选择原则上考虑。

1、薄膜的惰性

薄膜不能与液体样品发生化学反应；当膜接触到液体时，在测量及在样品交换器中的贮存期间，膜保持稳定是重要的。

2、薄膜的厚度

膜的厚度决定膜的透过率以及产生小孔发生泄漏的机会。膜越薄透过性越好，穿透的机会越大；在确保不漏液的前提下尽量选择薄膜。

3、薄膜的杂质

不同类型膜的杂质是不同的。如果测量非常低的元素浓度，应选择没有该元素的膜；不同膜杂质如下

Mylar: Ca, P, Zn, Sb

Polypropylene: Al, Ti, Fe, Cu, Si

Kapton: 很纯, 但较贵。

还有液体一般为轻基体，射线入射厚度可能超过样品厚度，因此液体取样要做到统一化，每次取样量尽量保持一致，同时需要确保支撑面不能发生弯曲。不同的液层厚度可能造成待测元素的能量的波动，而造成测量结果的波动，如图 6 为 X 射线能够穿透的临界厚度。

X射线能够穿透的最大厚度称为临界厚度

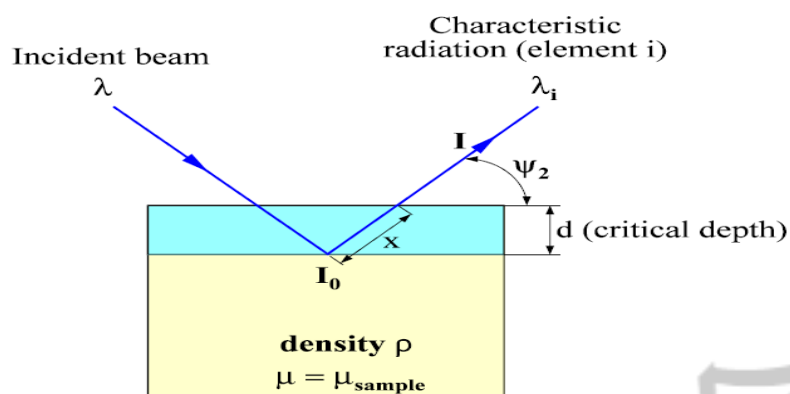


图 6 临界厚度

风险二：基体干扰和其他组分的影响

由于 PM 体系基本为碳氢氧（CHO）体系，而我们测定的元素为铁元素，再则我们使用的是能量型 XRF 即 EDXRF，所能检测的元素为 11 号钠（Na）～ 92 号铀（U）。所以日常微量 PM 铁份的检测基本不受基体效应的影响。

如样品中有仪器可检测的其他元素含量比较高，而且成分相对稳定时，可能对铁元素的检测有影响，这时需要做基体校准。如图 7 所示就是基体中元素相互影响。

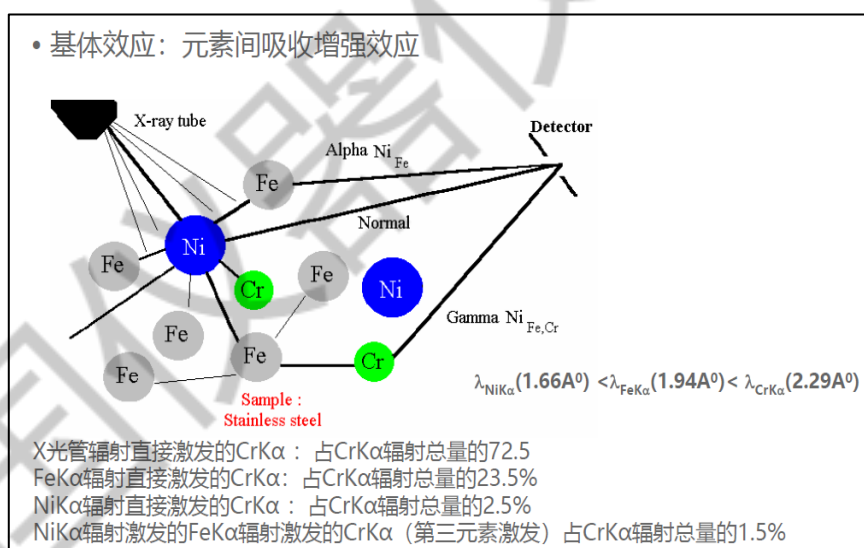


图 7 基体内元素间的相互影响

在我们的实际谱图分析中由于基本看不到 Ni 和 Cr 等相关元素的响应，应该是样品中镍和铬的含量微乎其微，所以镍和铬对铁的影响可以忽略。如样品中有 Ni 和 Cr 等相关元素时，必须考虑其影响。

在实际应用中我发现锰的 KB 能量线和铁的 KA 线有能量交叉重叠现象，这有可能会对铁元素的分析产生一定的影响。如图 8 所示。查资料发现 Fe 的 KA 能量线 (KeV) 为 6.398 而锰 KB 的能量线 (KeV) 为 6.489，非常的接近，所以在方法设置时应该扣除锰元素的 KB 能量线的影响。

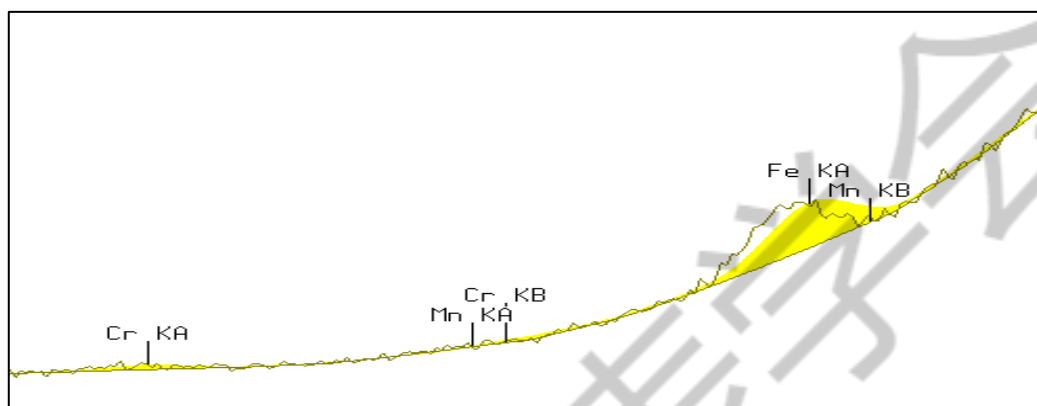


图 8 锰对铁的检测干扰

风险三:人员误操作的方法选错或参数改动

由于 XRF 上有比较多的方法，要是人员使用了别的方法来分析就可能得不到目标结果或结果偏差。再则就是仪器的方法条件被人为误点改变造成扫描的谱图信号改变，造成数据不准。主要表现为：1、能量线的选择改变（如用 KA、KB 或 KAB 等）；2、扫面时间改变；3、测量元素范围的变化，如铁的测定 Condition name 是选 Cr-Co；4、还有滤光片的选择，铁的滤光片选择 AL-200 等如图 9。

Channel

Fe

+

X

✓

<Cr-Co>

Condition set name

Channel code	Compound name	Unit	Dec	Seq	Line name	ROI min	ROI max	ROI type	Condition name	Meas time	Routine min conc	Routine max conc	Chk sam min conc	Chk sam max conc
Fe	Fe	%	3	1	KA				<Cr-Co>	60				

Condition set

<Cr-Co>

+

X

✓

20.000

Tube kV setting (4.000 to 50.000)

Condition name	kV	uA	Filter name	Medium	Detector mode
<Cr-Co>	20.000	500	Al-200	Air	Normal
<P-Cl>	9.000	30	Ti	Helium	Normal

图9 方法参数的设定

为了避免风险三问题的出现，操作人员只能使用样品分析界面，不能进方法编辑界面。同时操作界面选方法时要确认方法是否选对。

风险四：仪器的光源的衰竭

由于 EDXRF 使用的是 X 射线光源，在使用一定年限后光源能量会不断的减弱。虽然仪器每天都有一次自我检测，我们也要定期观察灯的能量趋势，我们主要观察 Cu 元素的能量谱线的衰落情况，如图 10。如能量线趋势在下降了，就需要更换光源了，现阶段灯能量在正常箱体

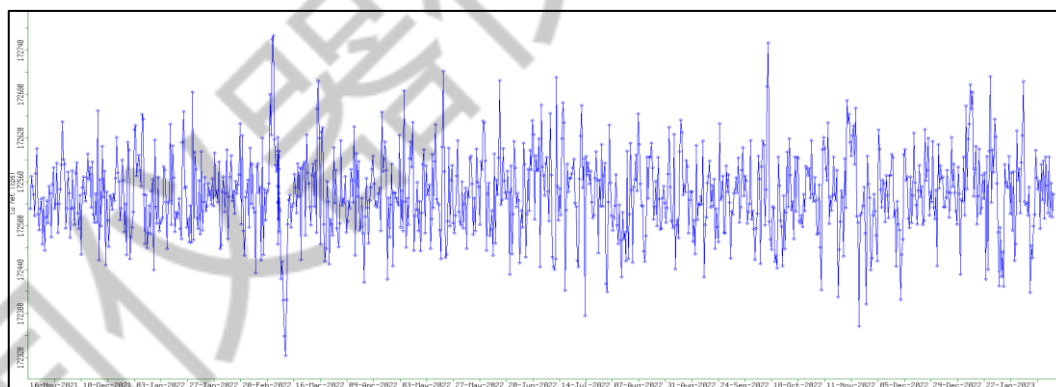


图10

2.3 风险和控制小结

X 射线荧光法（EDXRF）检测过程中要特别注意液体样品杯膜的安装，在方法建立的过程中，要特别注意对铁元素的干扰影响成分，得做相应得扣除。人员操作中，方法建立人员和样品分析人员做好权限管理，防止参数被改动。

3 原子吸收检测 PM 中铁介绍以及数据波动的控制

3.1 原子吸收检测 PM 中铁简单介绍

称取 1g 样品加入混合试剂（丙酮：乙醇=2：1）至 20g，反应 30 分钟后，分别称取等质量的反应液及混合试剂，2ug/g、4ug/g 与等质量的混合试剂后用原子吸收光谱法标准加入制作曲线并进行定量分析。

3.2 原子吸收检测 PM 中铁数据波动的控制

当 EDXRF 结果出现异常或工艺出现开停车、管线泄漏、负荷调整、换兑高铁料等特殊情况时，可能需要用原子吸收法进行分析，但员工在进行原子吸收法分析结果经常出现大的波动，如第一遍分析结果为 5mg/kg，第二遍分析结果 1mg/kg。现对出现如上问题进行分析。

原子吸收数据的波动，我想先从原子吸收结构上进行研究探讨。如图 11 所示，原子吸收系统主要有五个部分组成：光源、原子化器、分光系统、检测器和数据处理系统。

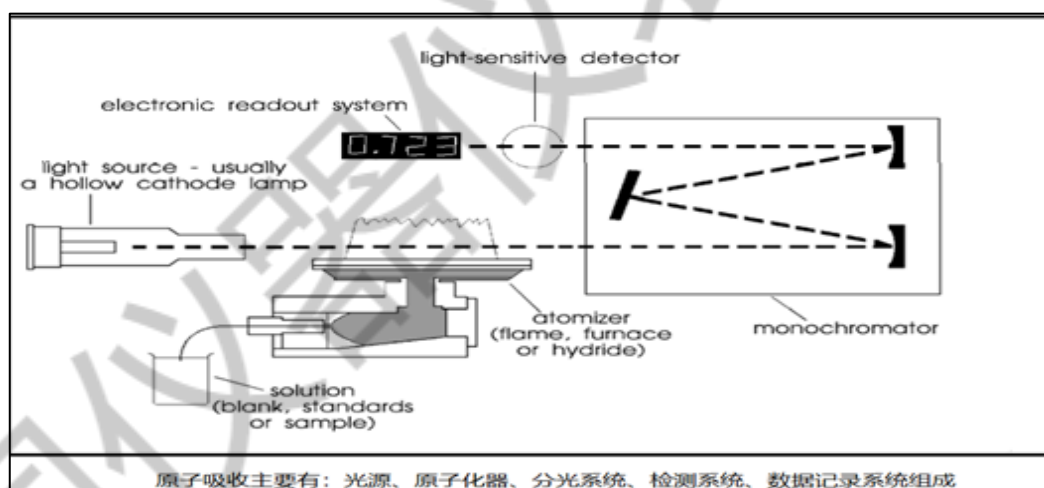


图 11

3.2.1 造成数据波动的原因分析

原因一：光源波动

造成光源能量波动的原因主要有灯有异常了或供应电源的不稳定。这种情况基本是偶发性的，正常不会出现。我们要做的是做样前，开灯预热 30 分钟。做样前先进行灯能量的优化工作，以及信号的优化。

原因二：原子化不彻底

样品在进行燃烧原子化时，必须经过雾化器进行雾化，雾化效果不好的可能造成到达燃烧头的样品不充分还有燃烧头积碳严重产生的火焰有毛刺，火焰跳动，这些原因都能造成数据波动，造成误差。如图 12 为原子化器结构图，图 13 为雾化器的拆解图。

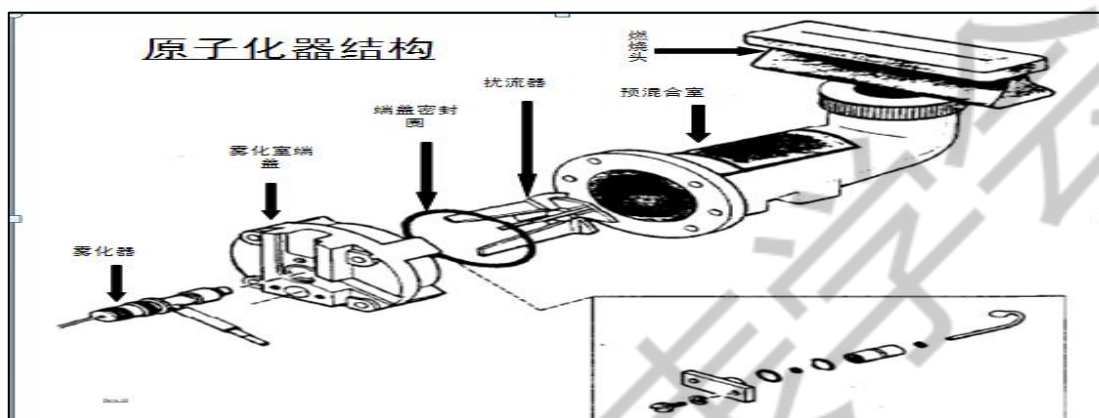


图 12 原子化器结构



图

图 13 雾化器拆解图

原子化器这里要注意防止毛细管堵塞，做样前得检查毛细管样品的提升量应控制在 4~6ml/min。

由于分析的是 PM 有机物，容易和水、丙酮、乙醇等反应生产脲，容易残留在原子化器通道里面，对雾化产生的雾状样品进行吸附造成分析误差。

燃烧头上积碳严重会产生火焰有毛刺状，火焰跳动，造成数据波动产生分析误差。原子化器下面的液封也要注意清理和更换。

我们应该定期对雾化器进行完全拆解后用清洗剂进行清洗，检查撞击球是否被腐蚀、是否有裂痕，是否断裂；安装时，撞击球应正对文丘里管的出口。所以原子化器日常的维护是保证数据准确的关键。

原因三：分光系统和检测系统

分光系统和检测系统的情况一般较稳定，产生误差基本是单向性的，也基本不用我们维护。

还有要注意样品和标准以及试剂的混合要充分和均匀，避免不均匀造成浓度差。

原因四：原子吸收的干扰因数

我们在使用原子吸收时也要考虑一些干扰因数，主要有：物理干扰、化学干扰、光谱干扰、电离干扰、传输干扰、凝聚相干扰、气相干扰等等。

物理干扰：基于溶液黏度、比重变化引起的干扰。

化学干扰：基于与共存成分发生化学反应引起的干扰。

光谱干扰：吸收线重叠产生的干扰。

电离干扰：基态原子电离造成的干扰。

传输干扰：基于溶液提升速率、雾化效率、雾滴粒度分布造成的干扰。

凝聚相干扰：基于雾滴干燥、盐类熔融汽化产生的干扰。

气相干扰：基于化合物解离、基态原子激发、电离造成的干扰。

原因五：人员操作的影响

我们分析问题，数据波动也必须把人的因数要考虑到，如人员是否严格按照 SOP 操作，称取样品以及标准时是否混合均匀，是否检查标准和试剂的有效期，操作人员是否接受过仪器操作的培训等。

原因六：混合试剂的影响

用以溶解样品的混合试剂由于需要低温保存，防止试剂的挥发。在使用过程中保存不当造成混合试剂变质吸水等，在溶解 PM 时产生脲等物质。从而导致在原子吸收分析铁时雾化器雾化效果发生变化，原子化发生不稳定，造成铁分析数据波动。

3.3 数据波动分析小结

在原子吸收光谱仪分析 PM 中铁的过程中，如出现数据波动较大时，一定要观察毛细管是否有堵塞，人员操作是否规范，试剂是否变质等，最重要的是原子化器的定期清洁维护工作关系到数据准确的关键。

4 总结

通过综上所述，EDXRF 分析 PM 中铁能够快速得到分析结果，有利于提高生产效率。但在 EDXRF 进行分析检测时特别要注意样品杯的制作要规范，在编辑方法时注意对铁份的影响因素和干扰成分。当 EDXRF 结果出现异常或工艺出现开停车、管线泄漏、负荷调整、掺兑高铁料等特殊情况时，改用原子吸收法进行分析时。如出现数据波动比较大时，我们要从人、机、料、法、环的角度去找原因，特别要注意进样的提升量、原子化器雾化效果以及污染维护情况。

参考文献

- [1] 刘晓静；张宇含；张静等. 原 HS-XRF 与基本参数法测定食品中砷、镉、铅含量. 《中国口岸科学技术》2023. 5（01）
- [2] 王永珊. 稀土元素分析测试方法在地质学上的应用. 《世界有色金属》. 2022（15）
- [3] 苗艳. 原子吸收法在地矿水土检测中的应用分析. 《中国资源综合利用》. 2023, 41(01)
- [4] 陈松；李悦. 原子吸收法在土壤检测中的应用研究. 《上海化工》. 2022, 47(06)