

X-射线荧光光谱仪基本原理及应用

1

基础理论与知识

2

仪器构造与原理

3

样品制备与分析

4

案例分析

何为荧光X射线或X荧光?

当一束高能粒子与原子相互作用时，如果其能量大于或等于原子某一轨道电子的结合能，将该轨道电子逐出，对应的形成一个空穴，使原子处于激发状态。K层电子被击出称为K激发态，同样L层电子被击出称为L激发态。此后在很短时间内，由于激发态不稳定，外层电子向空穴跃迁使原子恢复到平衡态，以降低原子能级。当空穴产生在K层，不同外层的电子（L、M、N...层）向空穴跃迁时放出的能量各不相同，产生的一系列辐射统称为K系辐射。同样，当空穴产生在L层，所产生一系列辐射则统称为L系辐射。当较外层的电子跃迁（符合量子力学理论）至内层空穴所释放的能量以辐射的形式放出，便产生了X荧光。X荧光的能量与入射的能量无关，它只等于原子两能级之间的能量差。由于能量差完全由该元素原子的壳层电子能级决定，故称之为该元素的特征X射线，也称荧光X射线或X荧光。

1 基础理论与知识

利用X射线荧光进行元素定性、定量分析工作，需要以下三方面的理论知识：

三大定律

1

莫塞莱定律

2

布拉格定律

3

朗伯-比尔定律

定律1 莫塞莱定律

莫塞莱定律(Moseley's law), 是反映各元素X射线特征光谱规律的实验定律。1913年H.G.J.莫塞莱研究从铝到金的38种元素的X射线特征光谱K和L线, 得出谱线频率的平方根与元素在周期表中排列的序号成线性关系。

莫塞莱认识到这些X射线特征光谱是由于内层电子的跃迁产生的, 表明X射线的特征光谱与原子序数是一一对应的, 使X荧光分析技术成为定性分析方法中最可靠的方法之一。

定律2 布拉格定律

布拉格定律(Bragg's law)是反映晶体衍射基本关系的理论推导定律。1912年英国物理学家布拉格父子(W.H. Bragg和W.L. Bragg)推导出了形式简单，能够说明晶体衍射基本关系的布拉格定律。此定律是波长色散型X荧光仪的分光原理，使不同元素不同波长的特征X荧光完全分开，使谱线处理工作变得非常简单，降低了仪器检出限。

定律3 比尔-朗伯定律

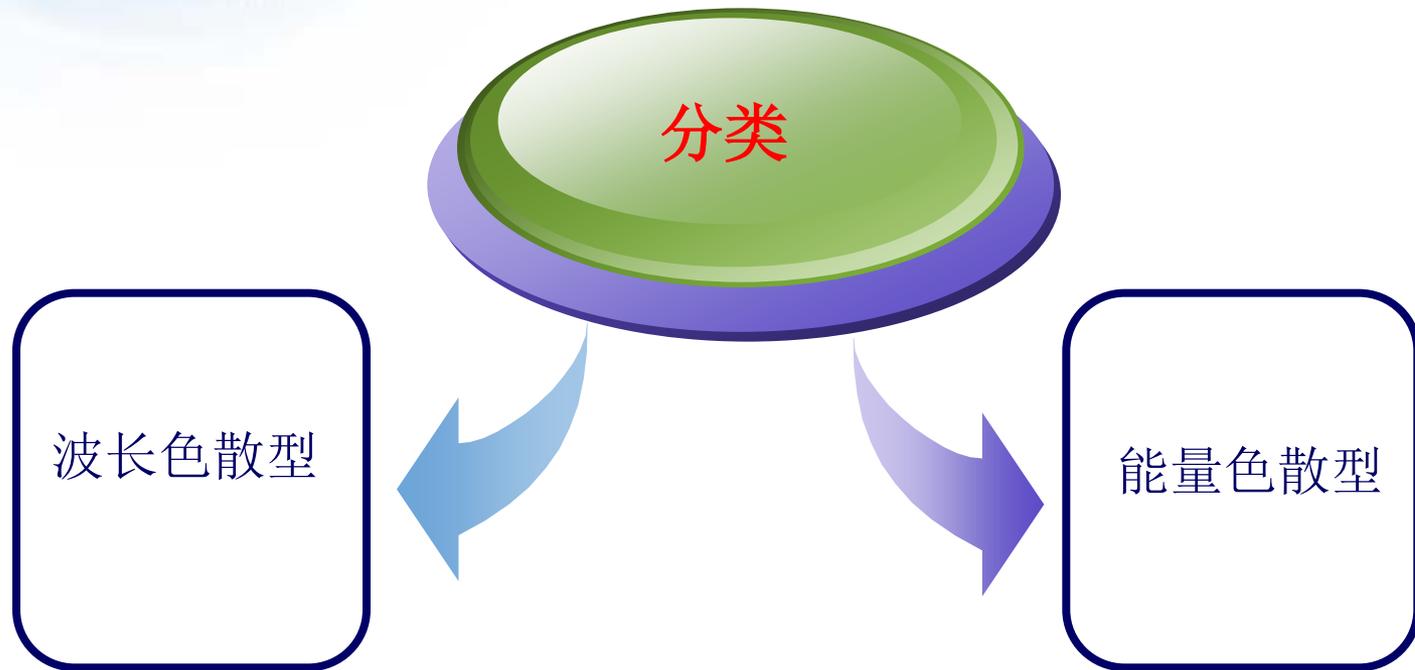
比尔-朗伯定律（**Berr-Lambert's law**）是反应样品吸收状况的定律，涉及到理论X射线荧光相对强度的计算问题。

当X射线穿过物质时，由于物质产生光电效应、康普顿效应及热效应等，X射线强度会衰减，表现为改变能量或者改变运动方向，从而使向入射X射线方向运动的相同能量X射线光子数目减少，这个过程称作吸收。

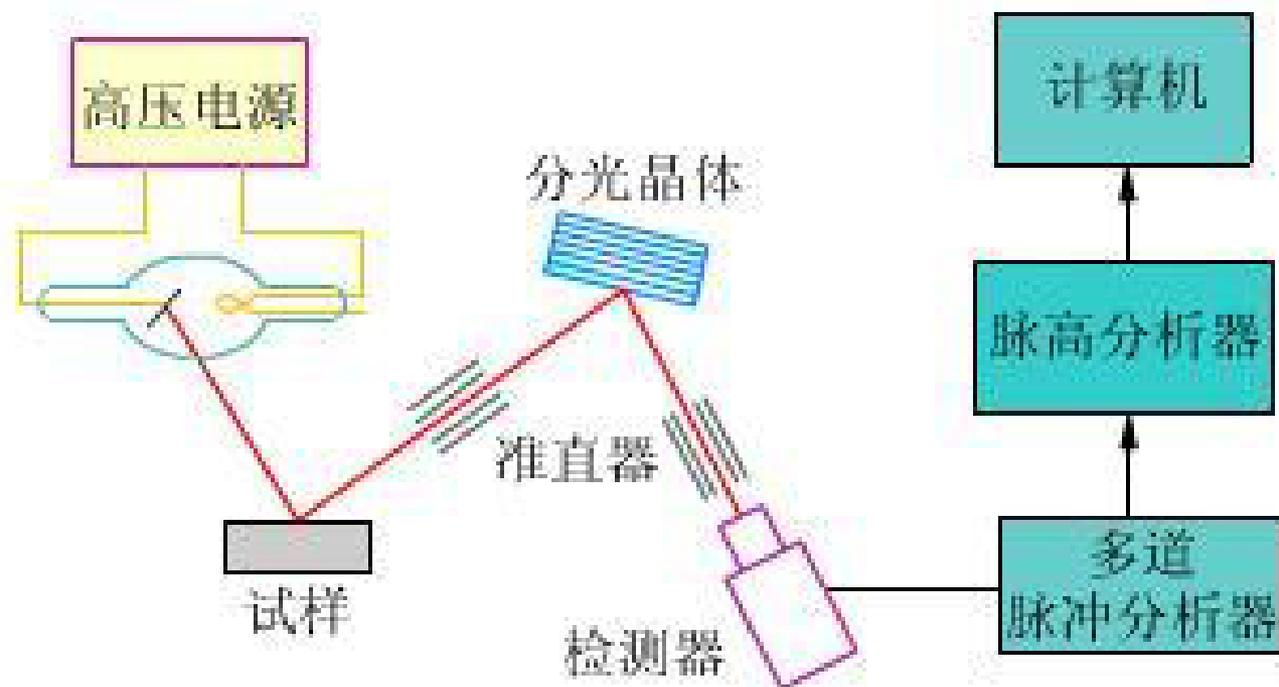
对于任意一种元素，其质量吸收系数随着波长的变化有着一定数量的突变，当波长（或者说能量）变化到一定值时，吸收的性质发生了明显变化，即发生突变，发生突变的波长称为吸收限（或称吸收边），在各个吸收限之间，质量吸收系数随波长的增大而增大。对于X射线荧光分析技术来说，原级射线传入样品的过程中要发生衰减，样品被激发后产生的荧光X射线在传出样品的过程中也要发生衰减，由于质量吸收系数的不同，使得元素强度并不是严格的与元素浓度成正比关系，而是存在一定程度的偏差。因而需要对此效应进行校正，才能准确的进行定量分析。

2 仪器构造与原理

用X射线照射试样时，试样可以被激发出各种波长的荧光X射线，需要把混合的X射线按波长（或能量）分开，分别测量不同波长（或能量）的X射线的强度，以进行定性和定量分析，为此使用的仪器叫X射线荧光光谱仪。

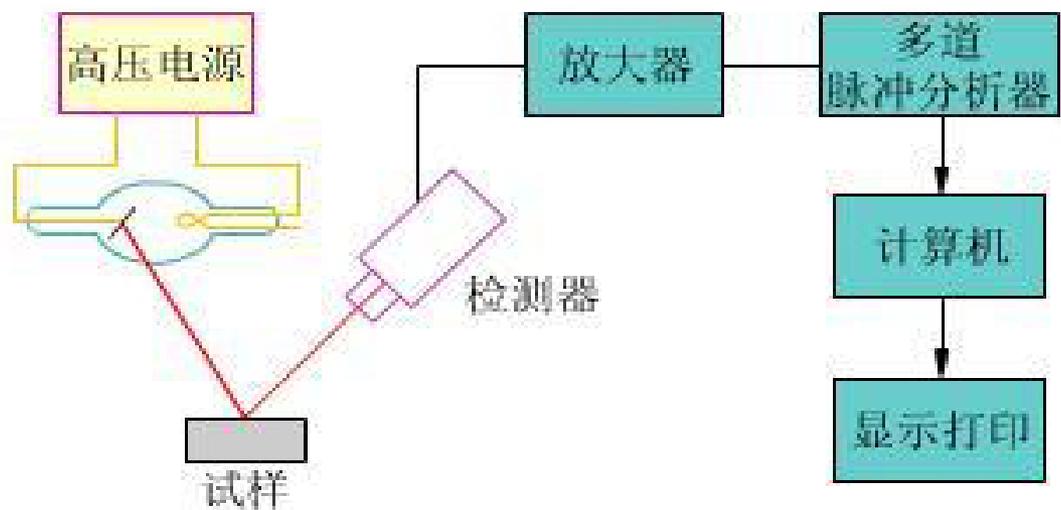


波长色散型



(a) 波长色散谱仪

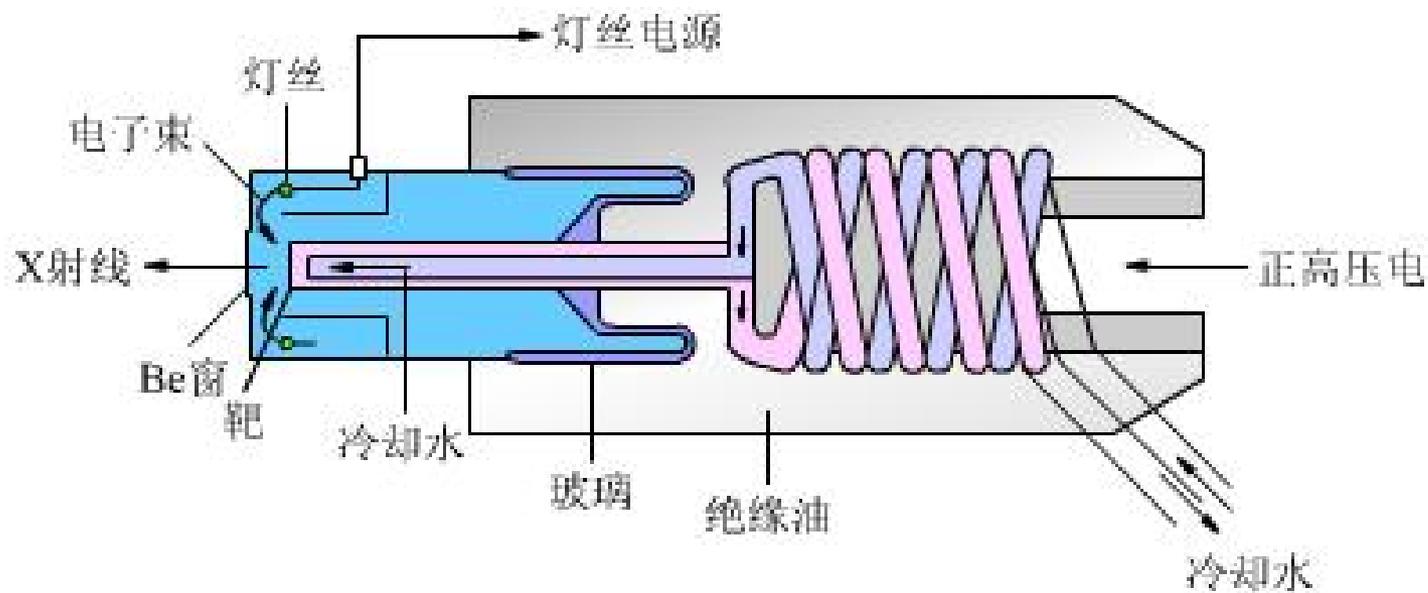
能量色散型



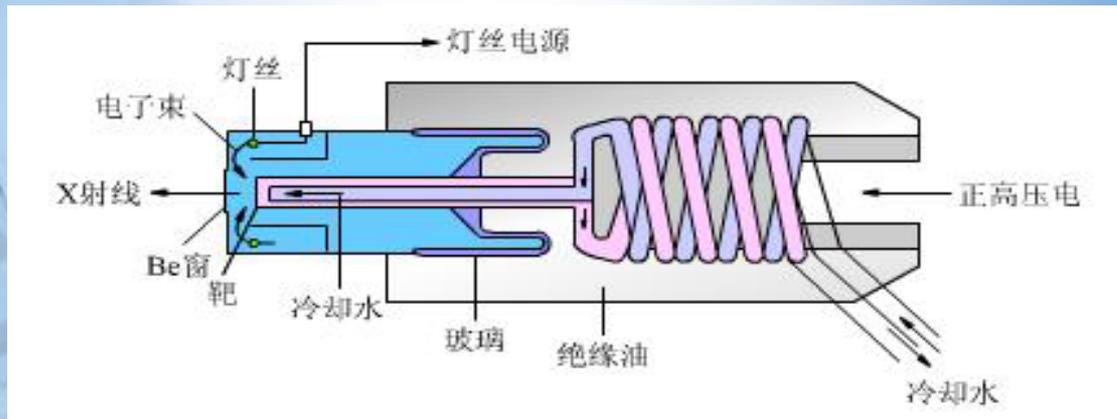
(b) 能量色散谱仪

2.1 激发光源

两种类型的X射线荧光光谱仪都需要用X射线管作为激发光源。



端窗型X射线管结构示意图

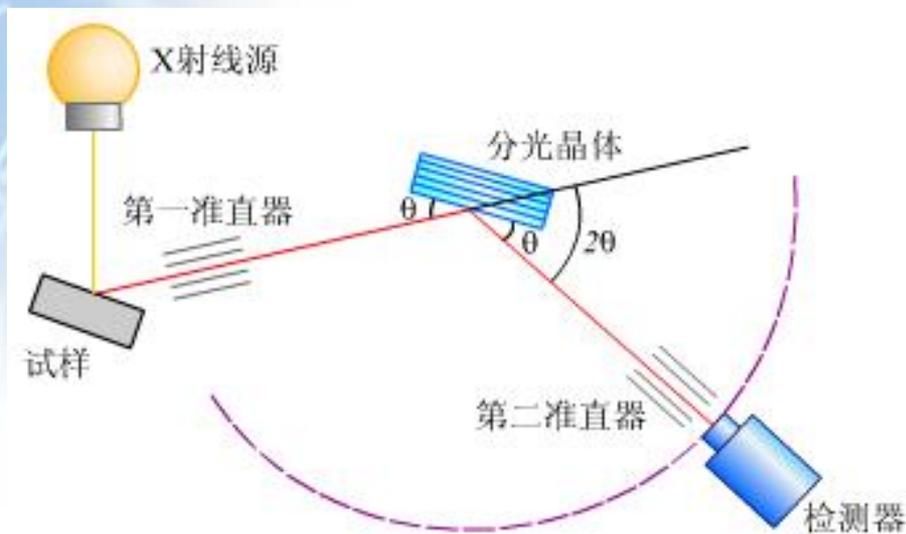


灯丝和靶极密封在抽成真空的金属罩内，灯丝和靶极之间加高压（一般为40KV），灯丝发射的电子经高压电场加速撞击在靶极上，产生X射线。X射线管产生的一次X射线，作为激发X射线荧光的辐射源。只有当一次X射线的波长稍短于受激元素吸收限 λ_{min} 时，才能有效的激发出X射线荧光。大于 λ_{min} 的一次X射线其能量不足以使受激元素激发。

X射线管的靶材和管工作电压决定了能有效激发受激元素的那部分一次X射线的强度。管工作电压升高，短波长一次X射线比例增加，故产生的荧光X射线的强度也增强。但并不是说管工作电压越高越好，因为入射X射线的荧光激发效率与其波长有关，越靠近被测元素吸收限波长，激发效率越高。

X射线管产生的X射线透过铍窗入射到样品上，激发出样品元素的特征X射线，正常工作时，X射线管所消耗功率的0.2%左右转变为X射线辐射，其余均变为热能使X射线管升温，因此必须不断的通冷却水冷却靶极。

2.2 分光系统

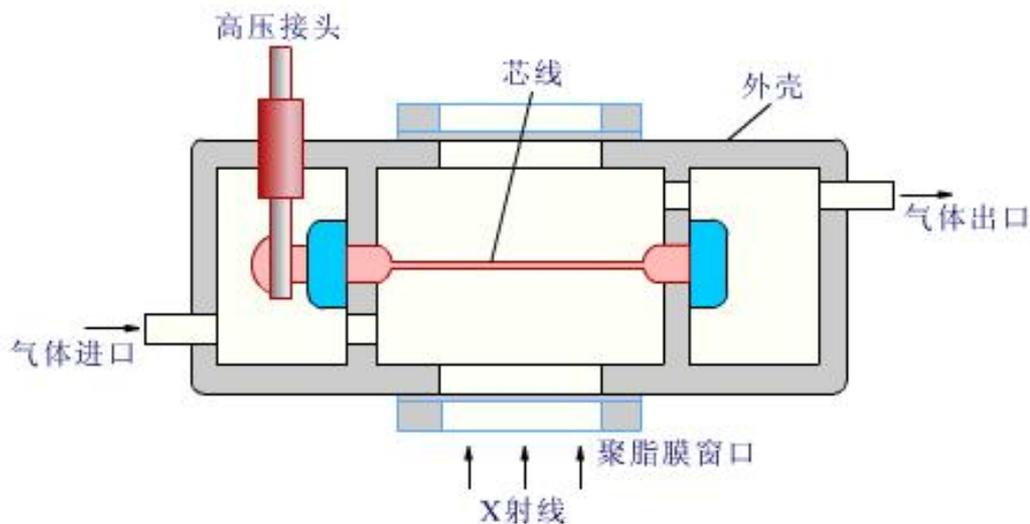


平面晶体反射X线示意图

分光系统的主要部件是晶体分光器，它的作用是通过晶体衍射现象把不同波长的X射线分开。根据布拉格衍射定律 $2d\sin\theta=n\lambda$ ，当波长为 λ 的X射线以 θ 角射到晶体，如果晶面间距为 d ，则在出射角为 θ 的方向，可以观测到波长为 $\lambda=2d\sin\theta$ 的一级衍射及波长为 $\lambda/2$ ， $\lambda/3$ 等高级衍射。改变 θ 角，可以观测到另外波长的X射线，因而使不同波长的X射线可以分开。

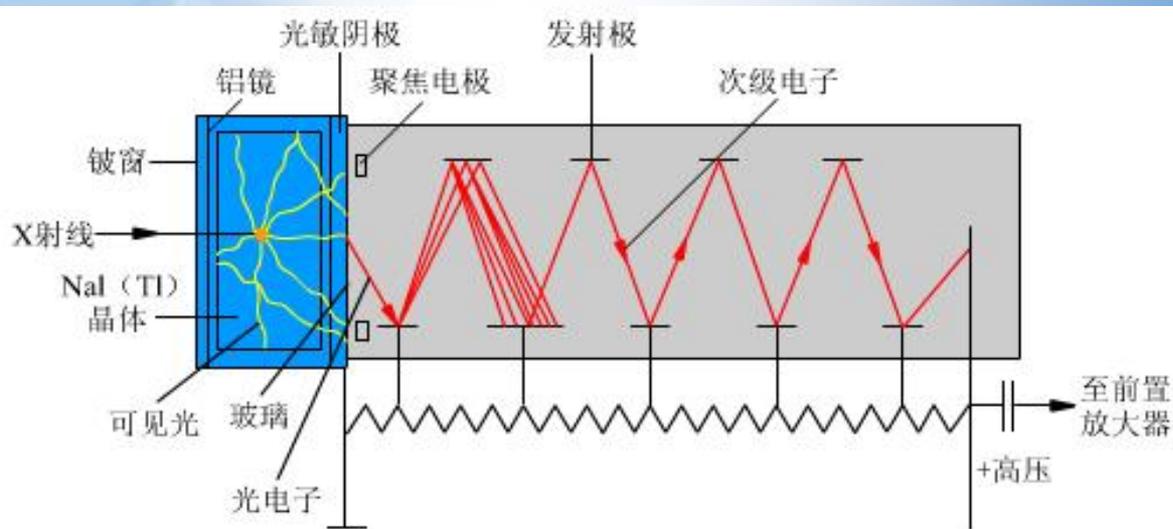
2.3 检测记录系统

X射线荧光光谱仪用的检测器有流气正比计数器和闪烁计数器。



流气正比计数器结构示意图

上图是流气正比计数器结构示意图。它主要由金属圆筒负极和芯线正极组成，筒内充氩（90%）和甲烷（10%）的混合气体，X射线射入管内，使Ar原子电离，生成的 Ar^+ 在向阴极运动时，又引起其它Ar原子电离，雪崩式电离的结果，产生一脉冲信号，脉冲幅度与X射线能量成正比。所以这种计数器叫正比计数器，为了保证计数器内所充气体浓度不变，气体一直是保持流动状态的。流气正比计数器适用于轻元素的检测。



闪烁计数器的结构示意图

另外一种检测装置是闪烁计数器，如上图。闪烁计数器由闪烁晶体和光电倍增管组成。X射线射到晶体后可产生光，再由光电倍增管放大，得到脉冲信号。闪烁计数器适用于重元素的检测。

除上述两种检测器外，还有半导体探测器等等。

2.4 能量色散谱仪

以上介绍的是利用分光晶体将不同波长的荧光X射线分开并检测，得到荧光X射线光谱。能量色散谱仪是利用荧光X射线具有不同能量的特点，将其分开并检测，不必使用分光晶体，而是依靠半导体探测器来完成。这种半导体探测器有锂漂移硅探测器，锂漂移锗探测器，高能锗探测器等。X光子射到探测器后形成一定数量的电子-空穴对，电子-空穴对在电场作用下形成电脉冲，脉冲幅度与X光子的能量成正比。在一段时间内，来自试样的荧光X射线依次被半导体探测器检测，得到一系列幅度与光子能量成正比的脉冲，经放大器放大后送到多道脉冲分析器（通常要1000道以上）。按脉冲幅度的大小分别统计脉冲数，脉冲幅度可以用X光子的能量标度，从而得到计数率随光子能量变化的分布曲线，即X光能谱图。能谱图经计算机进行校正，然后显示出来，其形状与波谱类似，只是横坐标是光子的能量。

能量色散的最大优点是可以同时测定样品中几乎所有的元素。因此，分析速度快。另一方面，由于能谱仪对X射线的总检测效率比波谱高，因此可以使用小功率X光管激发荧光X射线。另外，能谱仪没有光谱仪那么复杂的机械机构，因而工作稳定，仪器体积也小。缺点是能量分辨率差，探测器必须在低温下保存。对轻元素检测困难。

3 样品制备与分析

制备与分析

3.1 样品制备

3.2 定性与定量分析

3.3 标样制作

3.1 样品制备

进行X射线荧光光谱分析的样品，可以是固态，也可以是水溶液。无论什么样品，样品制备的情况对测定误差影响很大。对金属样品要注意成份偏析产生的误差；化学组成相同，热处理过程不同的样品，得到的计数率也不同；成分不均匀的金属试样要重熔，快速冷却后车成圆片；对表面不平的样品要打磨抛光；对于粉末样品，要研磨至300目-400目，然后压成圆片，也可以放入样品槽中测定。对于固体样品如果不能得到均匀平整的表面，则可以把试样用酸溶解，再沉淀成盐类进行测定。对于液态样品可以滴在滤纸上，用红外灯蒸干水份后测定，也可以密封在样品槽中。总之，所测样品不能含有水、油和挥发性成分，更不能含有腐蚀性溶剂。

3.2 定性与定量分析——定性分析

不同元素的荧光X射线具有各自的特定波长，因此根据荧光X射线的波长可以确定元素的组成。如果是波长色散型光谱仪，对于一定晶面间距的晶体，由检测器转动的 2θ 角可以求出X射线的波长 λ ，从而确定元素成分。事实上，在定性分析时，可以靠计算机自动识别谱线，给出定性结论。

但是如果元素含量过低或存在元素间的谱线干扰时，仍需人工鉴别。首先识别出X射线管靶材的特征X射线和强峰的伴随线，然后根据 2θ 角标注剩斜谱线。在分析未知谱线时，要同时考虑到样品的来源，性质等因素，以便综合判断。

3.2 定性分析与定量分析——定量分析

X射线荧光光谱法进行定量分析的依据是元素的荧光X射线强度 I_i 与试样中该元素的含量 W_i 成正比：

$$I_i = I_s W_i$$

式中， I_s 为 $W_i=100\%$ 时，该元素的荧光X射线的强度。根据上式，可以采用标准曲线法，增量法，内标法等进行定量分析。但是这些方法都要使标准样品的组成与试样的组成尽可能相同或相似，否则试样的基体效应或共存元素的影响，会给测定结果造成很大的偏差。

3.3 标样制作

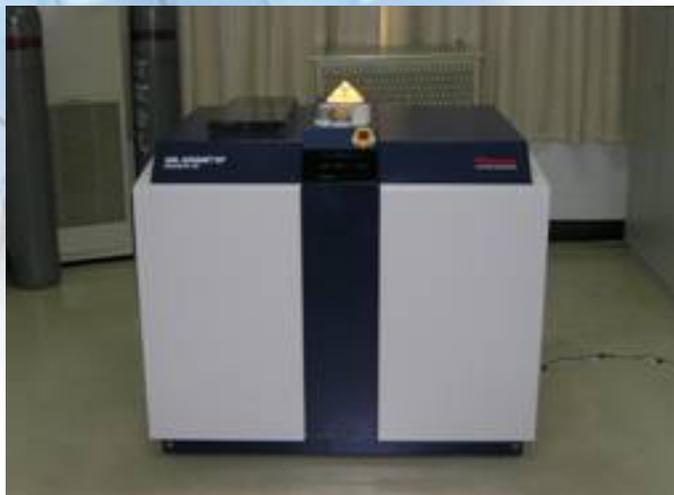
要做一个测定铝粉的标样如何制作？

其实真正的标准样品制做是一个很复杂的过程，通常一般用户为了使用仪器而自制的“标样”（应该不能叫标样，是参考样品），这种参考样品液态和粉末样品比较容易，而固态样品比较难，这种情况下，一般用自己平常的生产样品，只要样品稳定、均匀、且化学组分用一定梯度，可以覆盖要求分析的化学元素范围，就可以由多个有经验的化验人员，同时分析平行样品，统计定值后，便可以作为参考样品使用。在参考样品的制作过程中，分析结果的重复性和样品化学性质的稳定性是最主要的。另外，如果对自己的分析结果没有信心，可以外送样品到具有认证资格，或者权威部门进行分析、定值，也是一个比较妥善的方法。

X荧光分析的“标样”不宜太少，一般“标样”数要比分析元素的数目至少多两个，当然，越多越好。

3.4 仪器生产厂家及仪器型号

3.4.1 生产厂家：美国热电集团瑞士ARL公司；



仪器型号：ADVANTXP；

主要附件：CWY-II-10kVA稳压电源、循环水冷却机、YYJ-40压片机、ZM-1振动研磨机、CLAISSE熔样机；联想计算机；HP1200激光打印机；

仪器金额：¥1736475；

技术指标及性能特点：4GN铍靶、超尖端、超薄窗(75um)、端窗X射线管，固态3.6kW高功率发生器，最大电压60kV，或最大电流120mA，9位晶体转换器，闪烁计数器，最大线性计数1500kcps，气流正比计数器，最大线性计数2000kcps，气流正比计数器窗膜0.9um。

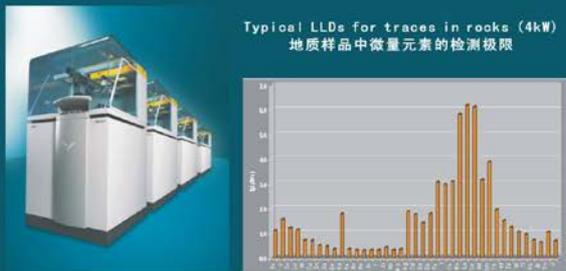
主要用途及使用方向：配备Uniquant 5.12版无标样分析软件。可对大部分固体样品中的70几个元素进行无标样半定量分析，特别适合基体复杂、无标准物质的样品分析。也可用于金属材料、高纯金属、化工产品、化学试剂、岩石、矿物、土壤、植物等样品中常量和痕量的定量分析。检出限：10μg/g左右，精密度小于1%。

3.4.2 生产厂家：荷兰PANalytical公司

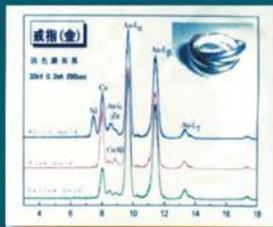
X 射 线 荧 光 光 谱 仪

 武汉理工大学 材料研究与测试中心
<http://cmra.whut.edu.cn>

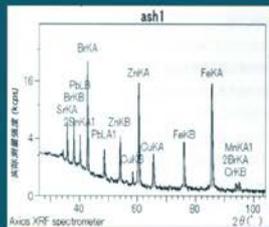
仪器实图



金戒指 (18K) 分析例



自动定性分析



型号: Axios advanced

生产国别厂家: 荷兰PANalytical B.V.

主要技术指标:

最大功率: 4kW 160mA

仪器稳定度: $\leq 0.05\%$

分析范围: $B^5 \sim U^{92}$

定量误差: $< 0.30\%$

基本原理: 用X射线照射样品, 激发原子内层电子而产生荧光X射线, 其波长取决于物质中原子的种类, 其强度取决于该原子的浓度, 据此, 进行元素的定性定量分析。

主要用途:

1. 样品中元素的定性定量分析
2. 测量多层膜的厚度及元素定量分析
3. 分析配位数

Model: Axios advanced

Manufacturer: PANalytical B.V., Holland

Main specifications:

Maximum rating: 4kW, 160mA

Stability: $\leq 0.05\%$

Range of application: $B^5 \sim U^{92}$

Quantitative error: $< 0.30\%$

Principle:

When an X-ray beam illuminates a substance, electrons of inner shell of atoms will be excited, resulting in emitting of characteristic X-ray fluorescences. The wavelengths of the X-ray fluorescences depend on the elements in the substance and their intensities are related to the concentrations of atoms. Therefore, a qualitative or quantitative analysis can be conducted according to these data.

Applications:

1. Qualitative or quantitative analysis of elements in various samples
2. Determining the thicknesses of films and their chemical compositions quantitatively.
3. Analyzing the coordination number.

3.4.3 生产厂家：英国牛津仪器公司

X-Supreme8000(X射线荧光光谱仪)

X-Supreme8000 是一款设计紧凑灵活、功能强大的能量色散型 X 射线荧光 (EDXRF) 光谱仪，应用于各个行业中质量控制和保证。

典型应用：

- 矿物和采矿
- 石化—燃料/润滑油
- 木材处理
- 水泥
- 食品和化妆品
- 塑料和高分子材料

X-Supreme8000 可由非实验室人员操作，无需监控，满足了人们对少量或无需样品制备的要求。

该仪器结合了牛津仪器独特的硅漂移探测器 (SDD) 和功率强大的 X 射线管技术，确保精确的多元素分析，检测浓度从高百分比低至 ppm 级，覆盖的元素范围由周期表中钠 (Na11) 到铀 (U92)。该仪器可分析的样品种类包括：固体、液体、粉末、糊状物和薄膜等。



3.4.4 生产厂家：德国斯派克分析仪器公司

台式小焦点X射线荧光光谱仪-SPECTRO MIDEX

在工业及科研领域，经常需要对样品进行非破坏性的元素分析，同时对分析面积及灵敏度具有苛刻的要求，如RoHS分析，贵金属检测等。



SPECTRO MIDEX X射线荧光能谱仪是为满足这些要求研制开发的。根据市场要求，德国斯派克分析

仪器公司对仪器进行了扩展而优化，使SPECTRO MIDEX 仪器在分析性能和使用灵活性方面独树一帜。



SPECTRO MIDEX X射线荧光能谱仪是最新推出的第三代专利产品，不仅可对样品的微小区域进行快速无损的检定，还可对超大样品的表面（面积可达EC标准线路板规格的2倍，233x160 mm）进行元素分布分析。

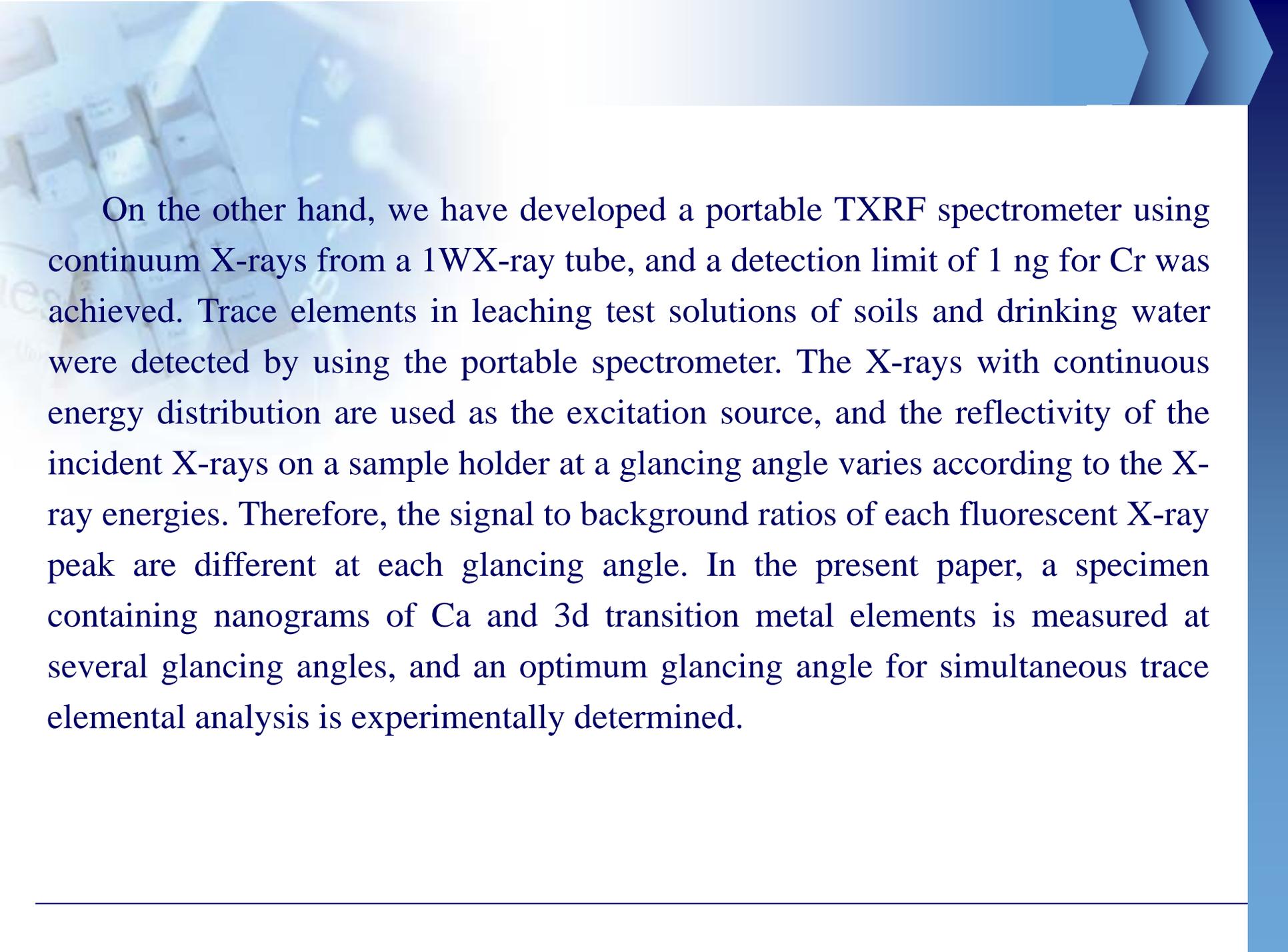
4 案例分析之一

Optimization of a glancing angle for simultaneous trace elemental analysis by using a portable total reflection X-ray fluorescence spectrometer

Shinsuke Kunimura, Daisuke Watanabe, Jun Kawai
Department of Materials Science and Engineering, Kyoto
University, Sakyo-ku, Kyoto, 606-8501, Japan

Spectrochimica Acta Part B 64 (2009) 288–290

The total reflection X-ray fluorescence (TXRF) analysis is a spectrometric method for trace elemental analysis. By using total reflection of incident X-rays on a sample holder with a specular surface, the intensities of the spectral background due to scattered X-rays are decreased. Therefore, highly sensitive analysis is performed by the TXRF analysis. Iida et al. reported that using monochromatic X-rays is more effective for improving sensitivity to trace elements than using non-monochromatic X-rays. Since then, monochromatic X-rays have been often used for trace elemental analysis in the TXRF analysis. Detection limits down to femtograms (10^{-15} g) are obtained by using a monochromatic synchrotron radiation.



On the other hand, we have developed a portable TXRF spectrometer using continuum X-rays from a 1W X-ray tube, and a detection limit of 1 ng for Cr was achieved. Trace elements in leaching test solutions of soils and drinking water were detected by using the portable spectrometer. The X-rays with continuous energy distribution are used as the excitation source, and the reflectivity of the incident X-rays on a sample holder at a glancing angle varies according to the X-ray energies. Therefore, the signal to background ratios of each fluorescent X-ray peak are different at each glancing angle. In the present paper, a specimen containing nanograms of Ca and 3d transition metal elements is measured at several glancing angles, and an optimum glancing angle for simultaneous trace elemental analysis is experimentally determined.

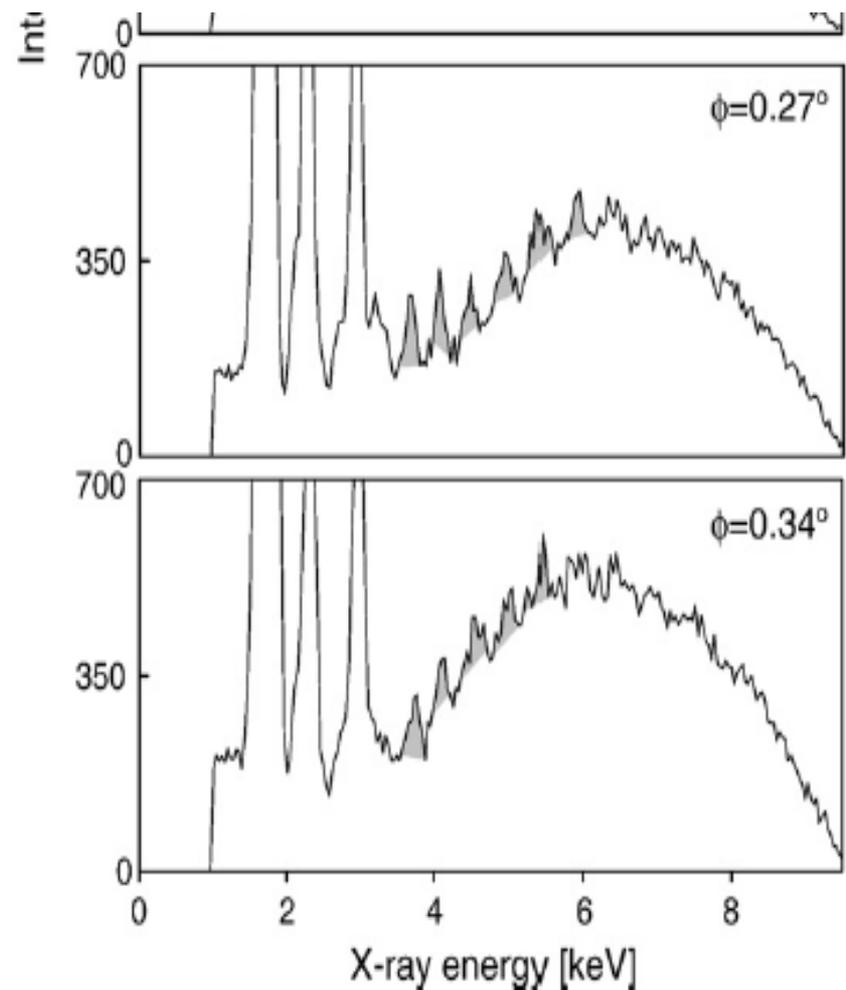
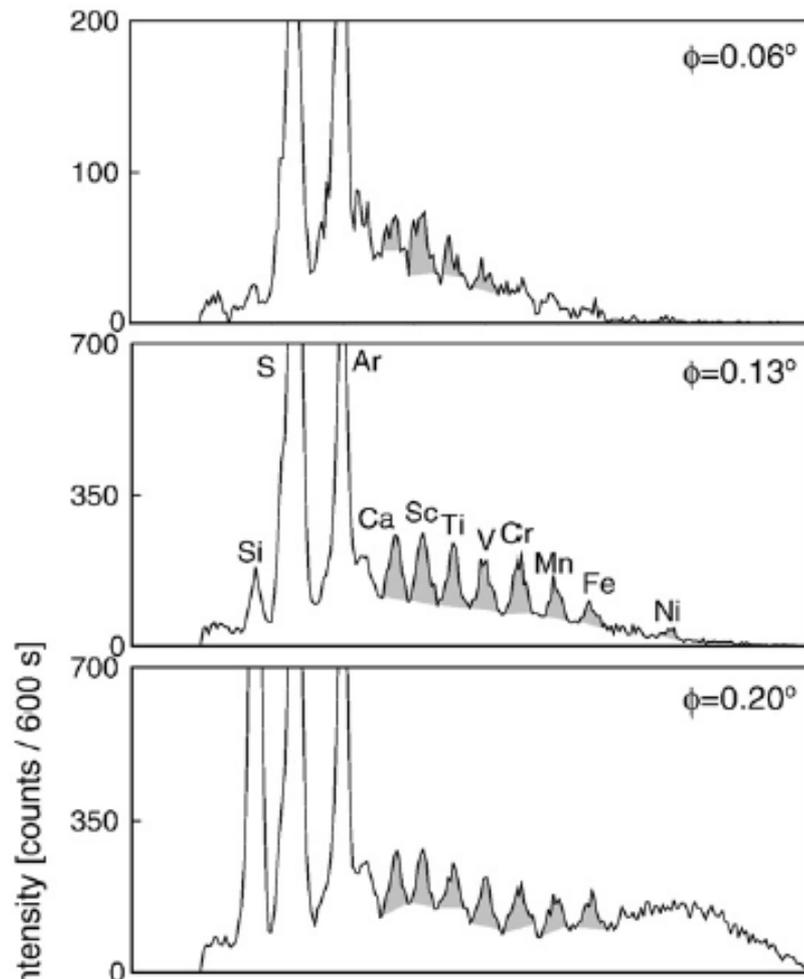


Fig. 1. Representative measured X-ray fluorescence spectra of a specimen containing 8 ng each of Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, and Fe and 24 ng of Ni at glancing angles (ϕ) of 0.06°, 0.13°, 0.20°, 0.27°, and 0.34°.

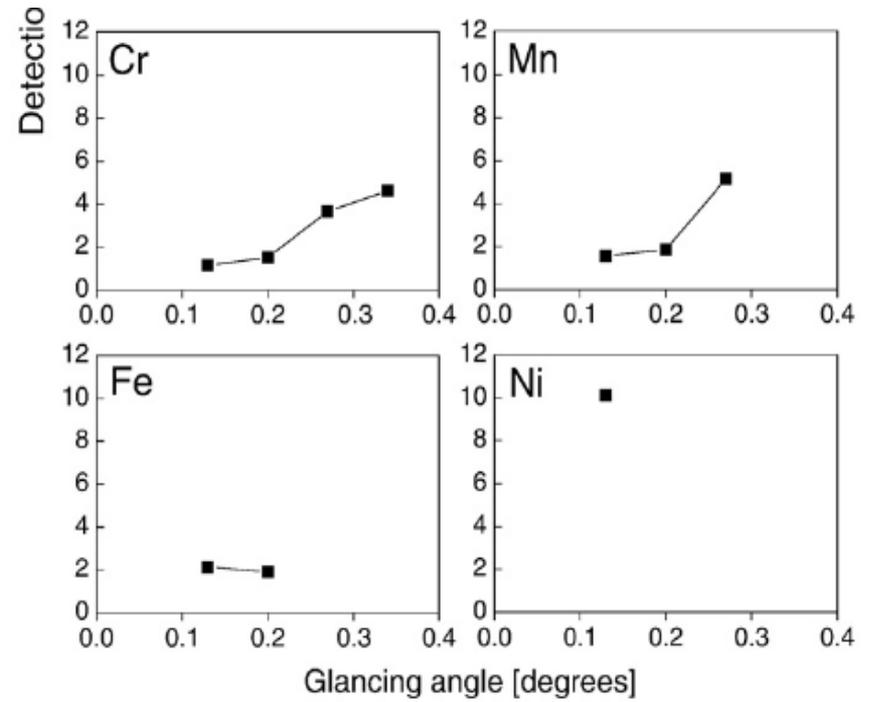
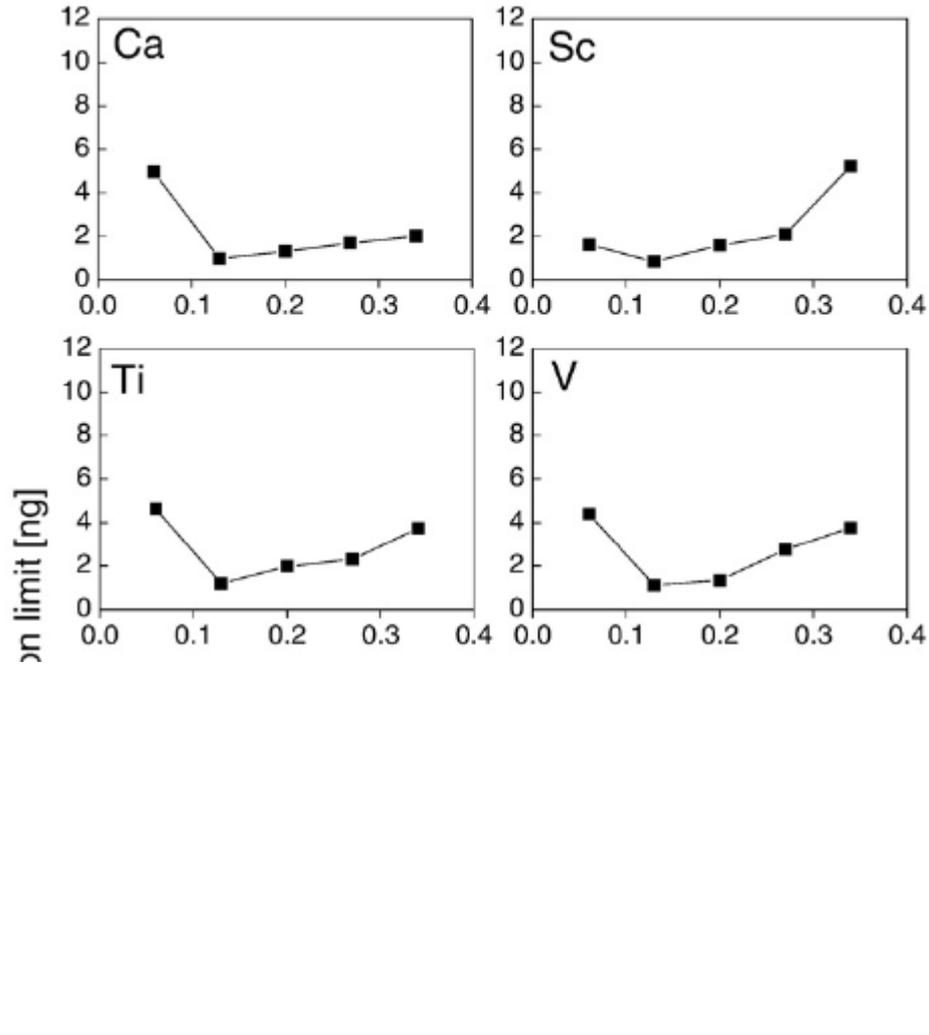
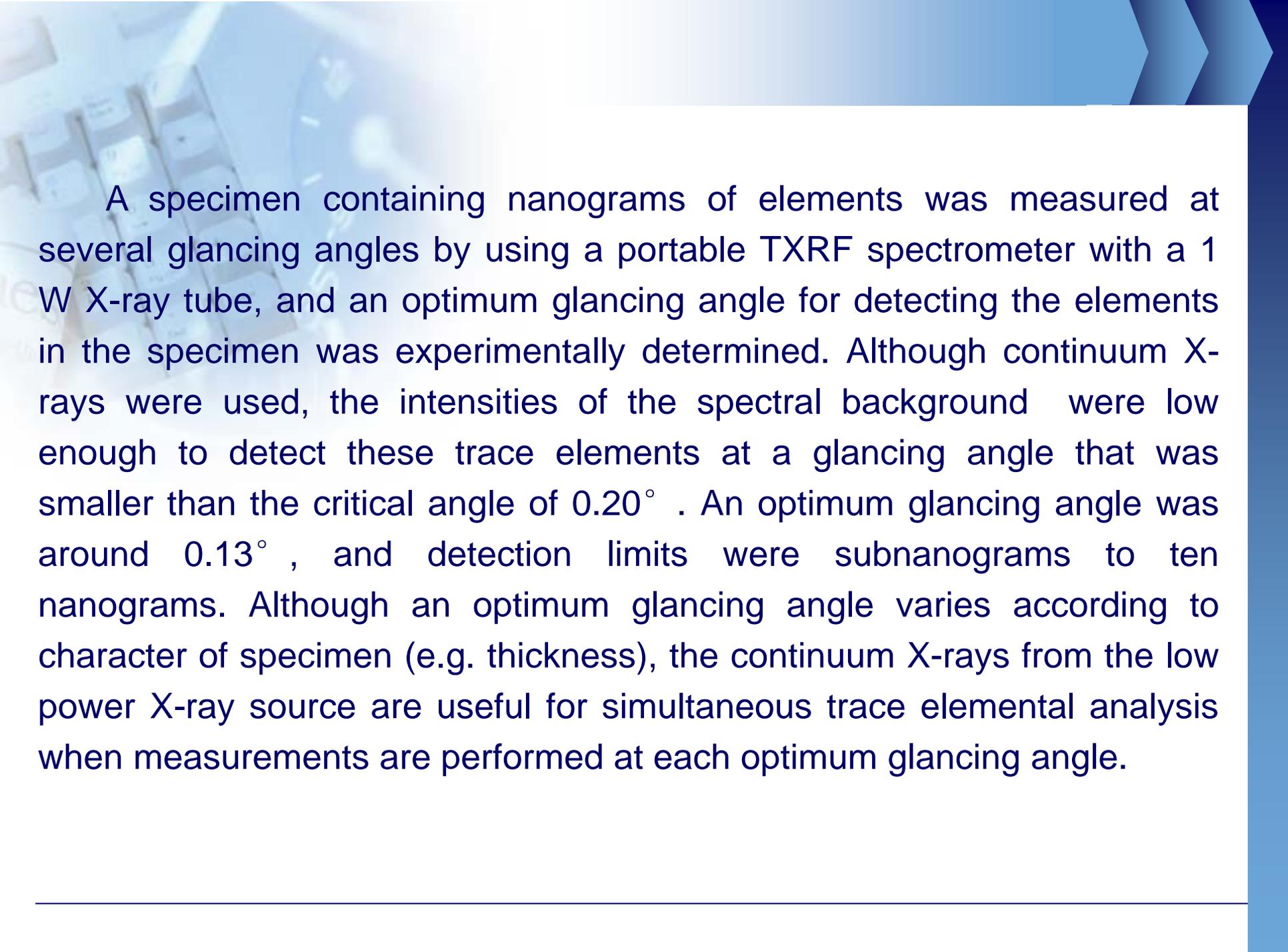


Fig. 2. Detection limits for Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, and Ni at glancing angles of 0.06°, 0.13°, 0.20°, 0.27°, and 0.34°.



A specimen containing nanograms of elements was measured at several glancing angles by using a portable TXRF spectrometer with a 1 W X-ray tube, and an optimum glancing angle for detecting the elements in the specimen was experimentally determined. Although continuum X-rays were used, the intensities of the spectral background were low enough to detect these trace elements at a glancing angle that was smaller than the critical angle of 0.20° . An optimum glancing angle was around 0.13° , and detection limits were subnanograms to ten nanograms. Although an optimum glancing angle varies according to character of specimen (e.g. thickness), the continuum X-rays from the low power X-ray source are useful for simultaneous trace elemental analysis when measurements are performed at each optimum glancing angle.

4 案例分析之二

X 射线荧光光谱法 在生料检测中的应用

X-ray Fluorescence Spectrometer Application
in Raw Meal Detection

□□ 殷钰¹, 李勇²

中图分类号: TQ172.16 文献标识码: B

文章编号: 1001-6171(2009)03-0082-03

X射线荧光光谱仪分析具有制样简单、分析速度快、分析含量范围宽、重现性好、准确度高等优点，近年来，随着X射线荧光光谱分析技术的不断推广，利用x射线荧光光谱仪分析检测已成为水泥行业质量控制的主要手段。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

Axios顺序扫描型X射线荧光光谱仪；上海盛力SL201压片机；上海盛力SL301研磨机；UPS电源(艾普斯AEU-11010)；PIO气体。三乙醇胺(分析纯)；硬脂酸(分析纯)；无水乙醇(分析纯)。

1.2 仪器测量条件(表1)

表 1 X 射线荧光光谱仪的测量条件

成分	谱线	电压 kV	电流 MA	晶体	滤光片	计数器	准直器	峰位	背景	脉冲高度 PHD	测量时间,s
Na ₂ O	KA	50	40	PX1	None	Flow	0.55mm	27.7284	2	16~78	8
MgO	KA	50	40	PX1	None	Flow	0.55mm	22.9528	2	21~78	8
Al ₂ O ₃	KA	50	40	PE002	None	Flow	0.55mm	144.9592	2	23~77	8
SiO ₂	KA	50	40	PE002	None	Flow	0.55mm	109.1380	2	25~74	10
K ₂ O	KA	50	40	LiF200	None	Flow	0.15mm	136.7226	2	32~67	8
CaO	KA	50	40	LiF200	None	Flow	0.15mm	113.1430	2	29~70	8
Fe ₂ O ₃	KA	50	40	LiF200	None	Flow	0.15mm	57.5356	2	14~76	8

校准样品的准备

荧光分析仪是一种相对测量仪器，它是通过测量一定数量已知结果的标准样品，建立相应的正确的数学模型后，才能得到准确的测量。建立正确的数学模型，必须依靠一组好的标样，代表性好，有一定的跨度范围，有准确的结果。考虑到市售的水泥生料标准样品与本文要分析的生料在矿物组成上有差异，为减少颗粒效应和矿物效应，试验采用生产线上生料样品作为母样，根据含量要求按一定配比添加了实际生产使用砂岩、石灰石等原材料进行了人工配制，共获得有代表性的11个标准样品，采用国标规定化学分析方法进行定值，作为x射线荧光光谱分析的校准样品，标准样品的含量范围见表2。

表 2 校准样品的成分范围, % ($w_B/10^{-2}$)

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
含量范围	9.70~16.72	2.30~4.51	1.43~3.40	39.46~46.43	1.78~2.35	0.30~0.60	0.08~0.15

压片制样条件的选择

X射线荧光光谱分析技术的制样方法主要有二种：压片制样和熔融制样，压片制样操作简单、速度快、成本低，但制成的样片存在较严重的粒度效应、矿物效应和元素间的吸收增强等基体效应，影响了测量结果的准确性。本文试验了多种制样条件，最大程度减小基体效应，获得了较好的测定效果。

粉磨条件

生料样品需进一步细磨至颗粒保持在200目以下，才可有效地消除或减弱基体效应，提高测量精度。

分散剂的使用：不加任何试剂直接研磨生料，会导致样品磨不细、结块、粘锅等情况，样品均匀性不良。加入不同的分散剂，可不同程度地改善粉磨效率。

制片条件的选择

同一生料样品，按选择好的条件粉磨后，选择以压片机压力为10、15、20、25、30、35t及加压时间为20、30、40、50、60s的组合条件来制备样品，测量其特征X射线强度。

工作曲线的绘制及校正

将准备好的系列标准样品，按上述试验好的方法粉磨、制片，按设置好的测试条件进行x荧光强度检测，输入各化学成分含量进行回归拟合，建立工作曲线。

结果与论证

由该方法建立的生料工作曲线线性较好，但本方法的适用性如何需进一步进行测量精度、准确度的对比、测试与长期跟踪验证。

精密度测试

对同一水泥生料样片重复测量12次，得仪器测量精密度；对同一水泥生料样品按上述制备方法制10个样片分别测量，得方法测量精密度。

准确度测试

表6 XRF分析结果与化学分析结果对比, % (w_B/10⁻²)

试样编号	分析方法	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
1号	化学	13.46	3.00	2.05	42.75	2.23	0.69	0.09
	XRF	13.46	3.07	2.11	42.76	2.23	0.71	0.08
2号	化学	13.18	3.20	2.25	42.52	2.29	0.62	0.09
	XRF	13.18	3.14	2.30	42.71	2.27	0.60	0.09
3号	化学	13.29	3.16	2.06	42.93	2.20	-	-
	XRF	13.23	3.02	2.01	42.86	2.25	0.69	0.08
4号	化学	13.74	3.12	2.18	42.60	2.33	0.57	0.10
	XRF	13.88	3.14	2.18	42.51	2.33	0.59	0.09
5号	化学	13.51	3.14	2.00	42.69	2.30	-	-
	XRF	13.63	3.12	2.07	42.71	2.31	0.65	0.10
6号	化学	14.10	3.06	2.18	42.28	2.20	0.90	0.07
	XRF	13.96	3.06	2.20	42.34	2.20	0.88	0.08

按本方法确定的制样方法与测试条件，有代表性地选取生产中的试样进行XRF分析结果与化学分析结果对比试验，对比误差均在国标规定的允许试验误差范围内。

结论

(1) 采用压片制样X射线荧光光谱法测定水泥生料中的 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 等成分的含量，测定准确度、精密度较好，所得结果与化学分析结果相符，

是较理想的质量控制检测手段。

(2) SuperQ4.0中的校正模式能很好地校正样品中各校正元素间的相互重叠干扰及粉磨压片法带来的矿物效应及颗粒度效应。