doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2018.06.010

X 射线荧光光谱(XRF)法快速测定灰岩样品中主、次量组分

熊玉祥 马景治* 李 策 张明杰

(湖北省地质实验测试中心(国土资源部 武汉矿产资源监督检测中心),武汉 430034)

摘 要 采用粉末压片制样,利用 X 射线荧光光谱分析仪,对石灰石、白云石等灰岩类标准物质拟合校准曲线,建立了 X 射线荧光光谱(XRF)法同时测定灰岩类样品中主次量组分(SiO_2、Al_2O_3、TFe_2O_3、MgO、CaO、K_2O、Na_2O、MnO、P)的快速分析方法。通过灼烧减量对 SiO_2、Al_2O_3、TFe_2O_3、MgO、CaO 5 种主量成分含量进行换算后建立校准曲线,大大地改善了分析的准确度和精密度。通过实验优化了制样条件,对灰岩类试样进行精密度考察,各组分含量的相对标准偏差(RSD)<2%;对石灰石、白云石标准样品和实际样品进行准确度考察,测定值与标准推荐值或传统方法的测定值一致。

关键词 粉末压片制样;X 射线荧光光谱法;灰岩样品

中图分类号:O657.34;TH744.15 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2018)06-0042-04

Rapid Determination of Major and Minor Components in Limestone Sample by X Ray Fluorescence Spectrometry

XIONG Yuxiang, MA Jingzhi*, LI Ce, ZHANG Mingjie

(*Hubei Province Geological Experimental Testing Center (Ministry of Land & Resources Wuhan Mineral Resources Supervise Examine Center)*, *Wuhan*, *Hubei* 430034)

Abstract A fast and simple approach to directly determinate SiO_2, Al_2O_3, TFe_2O_3, MgO, CaO, K_2O, Na_2O, MnO and P in limestone samples by XRF was developed with pressed powder pellet. In this paper, the contents of SiO_2, Al_2O_3, TFe_2O_3, MgO, CaO were corrected by loss on ignition, and the calibration curve was plotted based on the correspondence between its content and intensity, so the accuracy and precision of the analysis were greatly improved. The sample preparation conditions were optimized by the experiments. The certified reference materials of dolomite and limestone underwent direct compression, and The adoption of experiential coefficient method can eliminate the absorption-enhancement effect among the elements. The relative standard deviation (RSD, $n=12$) was less than 2%, certified reference materials of limestone and dolomite as well as actual samples were tested to determine the accuracy of the method, and it was found that the measured values were consistent with the certified values or those obtained by traditional chemical analysis method.

Keywords pressed powder pellet; X-ray fluorescence spectrometer; limestone sample

收稿日期:2018-07-25 **修回日期**:2018-09-20

作者简介:熊玉祥,男。

* **通信作者**:马景治,男,助理工程师,主要从事 X 射线荧光光谱仪分析和仪器小型化研究。E-mail:cugedu@163.com

本文引用格式:熊玉祥,马景治,李策,等. X 射线荧光光谱(XRF)法快速测定灰岩样品中主、次量组分[J]. 中国无机分析化学,2018,8(6):42-45.

XIONG Yuxiang, MA Jingzhi, LI Ce, et al. Rapid Determination of Major and Minor Components in Limestone Sample by X Ray Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(6): 42-45.

前言

灰岩是沉积岩的一种,其主要矿物成分为方解石,主要元素成分为 CaO、MgO、SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 等[1]。灰岩类样品中的 CaO 一般采用 EDTA 滴定法分析;SiO_2 采用比色法分析;MgO、Fe_2O_3 等组分采用原子吸收光谱(AAS)法或者电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法进行分析,这些经典的分析方法准确度高,精密度好,然而操作过程比较繁琐,分析结果的好坏容易受到操作水平的影响[2]。X 射线荧光光谱(XRF)法分析技术目前已经被广泛地应用于石灰石、白云石等日常分析中,大多采用熔片法来保证分析的准确度和精密度[3],然而熔片法制样相对繁琐耗时,同时分析成本高,不利于快速分析[2,4]。由于灰岩类样品的烧失量较大,在进行压片分析时高含量组分存在很大的偏差,本文对 CaO、MgO、SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 5 种主量组分进行烧失量换算建立标准曲线[4],K_2O、Na_2O、MnO、P 4 种组分采用两点法扣背景,同时适量增加测量时间,因此,提高了分析结果的准确度和精密度[5]。

1　实验部分

1.1　仪器与试剂

XRF-1800(岛津企业管理(中国)有限公司):4.0 kW端窗铑靶 X 射线光管,最高工作电压 60 kV,最大工作电流 140 mA,75 μm 铍窗;真空光路,扫描角度 7°～148°,定位重现性 0.000 1°

YY-400 压片机(南京和澳自动化科技有限公司);300 圆盘粉碎机(南昌市化验制样机械厂);GJ-1A 振动磨矿机(南昌市化验制样机械厂)。

硼酸(分析纯)。

1.2　样品制备

取经过干燥的灰岩类块状样品倒入圆盘粉碎机破碎 3 min,缩分后用振动磨矿机磨 4 min,过 74 μm 筛。过筛后称取 3.0～4.0 g 样品,在自动压样机上用硼酸镶边衬底,以 2.9 MPa 压力、保压 30 s 压成样片进行测试。

1.3　标准系列的选择与制备

选用石灰石、白云石等灰岩类国家一级标准物质来建立标准校准曲线,由于灰岩类标准样品较少,除选用 GBW07214a—GBW07217a、GBW03105—GBW03108、GBW07114、GBW07108 外,在选用的国家一级标准物质中,选择其中的两个标准样品按一定比例混合成几个标准样品,共配制了 20 个标准样品,从而构成一套具有一定梯度含量范围的标准系列,提高了基体组成的代表性并扩大元素的含量范围与分布(见表 1)。其中 CaO、MgO、SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 5 种主量组分按照公式 1 进行烧失量换算建立标准曲线。

$$w = \frac{w_{标准}}{1 - \mathrm{LOI}} \tag{1}$$

式中 w—经过烧失量校正后的含量,%;$w_{标准}$—标准推荐值,%;LOI—烧失量,%。

表 1　校准曲线的含量范围

Table 1　Measurement range of calibration curve

组分	测试范围 ω/%	组分	测试范围 ω/%
SiO_2	0.22～15.60	K_2O	0.02～0.78
Al_2O_3	0.10～5.03	Na_2O	0.010～0.081
TFe_2O_3	0.11～2.52	MnO	0.005～0.190
MgO	0.29～21.80	P	0.001 0～0.022 6
CaO	30.02～55.34		

1.4　测量条件和标准化样品

为了保证测定的稳定性和灵敏度,需要对每种待测元素进行条件优化。选择含有待测元素含量较高的样品进行分析,以确定各元素的最佳测定参数,各元素的最佳测定参数见表 2。为了防止由于仪器参数变化而影响校准曲线,需要根据每种测定元素选择两个高低含量的标准物质作为标准化样品。根据表 2 的测定条件首先对校准物质进行测定,建立校准曲线后对标准化样品进行测定,保存初始强度。

1.5　基体干扰和谱线重叠校正

在灰岩类样品的分析中,由于主、次量元素的含量变化范围较大,必须进行元素间吸收-增强效应的校正。为了得到准确的分析结果,采用仪器自带的基体校正公式进行计算,公式如式(2):

$$W_i = (a \times I^2 + b \times I + c) \times (1 + \sum d_j \times W_j) - \sum L_j \times W_j (j \neq i) \tag{2}$$

式中:W_j—基体元素定量结果,%;W_i—被校正元素的定量结果,%;I—被校正元素的 X 射线强度,cps;d_j—吸收影响系数;L_j—重叠影响系数;a,b,c—标准曲线常数。

表 2 各元素的最佳测量条件

Table 2 The optimum measuring condition of each element

元素	分析线	分析晶体	准直器	探测器	电压/kV	电流/mA	测试角度和时间		背景角度和时间 Background		脉冲高度分布 PHA	
							2θ/(°)	t/s	2θ/(°)	t/s	LL	HL
Si	Kα	PET	Std	FPC	40	70	108.94	30	111.00	10	24	78
Al	Kα	PET	Std	FPC	40	70	144.68	25	147.50	10	24	80
Fe	Kα	LiF	Res	SC	40	70	57.53	25	58.90	10	18	94
Mg	Kα	TAP	Sen	FPC	40	40	45.14	20	47.17	10	20	86
Ca	Kα	LiF	Res	FPC	40	40	113.09	20	114.80	10	30	74
K	Kα	LiF	Std	FPC	40	70	136.69	30	134.22 139.00	20	26	74
Na	Kα	TAP	Sen	FPC	40	70	55.10	40	52.88 57.20	20	20	82
Mn	Kα	LiF	Std	SC	50	50	63.00	25	62.25 63.70	20	20	84
P	Kα	Ge	Std	FPC	40	70	140.94	40	138.96 143.00	20	20	70

2 结果与讨论

2.1 粒度选择实验

粉末压片制样容易受到样品粒度的影响，因此制样条件的优化是非常重要的。随机选取一个石灰石样品进行振动研磨，磨样时间为 4 min，研磨后的样品分别完全通过 104、89、74、63、53 μm 粒度筛，并按照实验方法进行测定分析，测定结果与滴定法(Titration)测定结果进行比较，分析结果见图 1。通过对结果分析可以发现粒度的大小对滴定法的结果影响不大，然而对 XRF 法分析结果影响较大，当粒度小于 74 μm 时，分析结果趋于稳定并与滴定分析法相近。因此，实验选取粒度为 74 μm，此粒度范围满足分析要求。

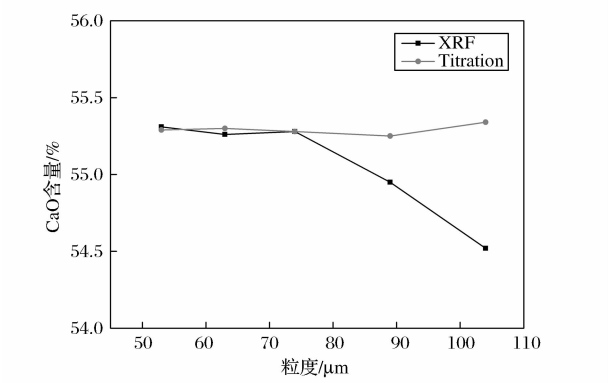


图 1 粒度对 CaO 测定值的影响

Figure 1 The influence of sample size on measured value of CaO.

2.2 烧失量实验

由于在测定试样中 CaO、MgO、SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 时需要运用烧失量进行换算，因此对样品的灼烧时间进行优化。分别选 5 个灰岩类样品称取 5 份 1 g(精确至 0.000 1 g)试样，在 1 000 ℃下进行灼烧，以考察试样达到恒重所需时间，结果见图 2。由图 2 可知，在 1 000 ℃下灼烧 1 h 后，烧失量(LOI)基本不变，即认为样品已经达到恒重。因此实验选择灼烧时间为 1 h。

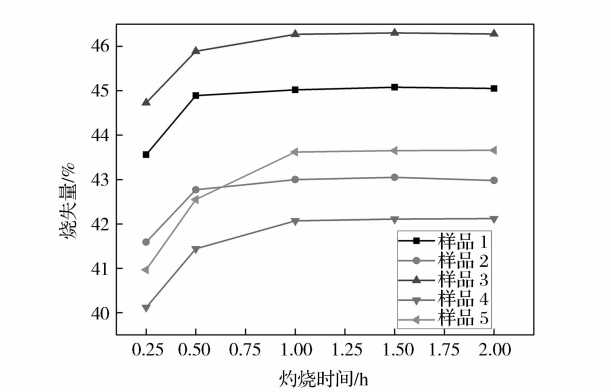


图 2 灼烧时间对烧失量的影响

Figure 2 The influence of different burning time on measured value of LOI.

2.3 方法评价

2.3.1 精密度实验

精密度是保证准确度的前提，通过公式(3)对精密度进行评价。

$$\text{相对标准偏差 RSD}/\% = \frac{\text{SD}}{\bar{x}} \times 100\% \qquad (3)$$

其中：SD—标准偏差，%；$\bar{x}$—标准样品多次测定平均值，%。

分别选取两个灰岩类样品，重复压制 12 个样片，根据表 2 的测量条件进行 XRF 法分析，统计结果列于表 3。通过表 3 可知各个组分的相对标准偏差均小于 2%，说明方法的精密度良好。

表 3　精密度实验

Table 3　Precision test (n=12)　　/%

样品	组分	测定平均值/%	标准偏差 SD/%	RSD/%
石灰石	SiO_2	1.15	0.016	1.4
	Al_2O_3	0.53	0.007 2	1.4
	TFe_2O_3	0.28	0.003 6	1.3
	MgO	1.14	0.007 5	0.66
	CaO	52.73	0.11	0.21
	K_2O	0.15	0.001 0	0.65
	Na_2O	0.022	0.000 4	1.7
	MnO	0.011	0.000 2	1.5
	P	0.0018	0.000 1	1.5
白云岩	SiO_2	0.44	0.004 7	1.1
	Al_2O_3	0.28	0.004 6	1.7
	TFe_2O_3	0.49	0.005 1	1.0
	MgO	20.38	0.055	0.27
	CaO	31.43	0.15	0.49
	K_2O	0.036	0.000 7	1.9
	Na_2O	0.038	0.000 5	1.3
	MnO	0.032	0.000 6	2.0
	P	0.0036	0.000 1	1.2

2.3.2　准确度实验

为了验证该方法的准确性,分别对灰岩类标准样品和外检样品制样测定,分析结果与推荐值和常规分析方法结果相比较,具体分析见表 4。从表 4 中可以看出,XRF 法所得结果与推荐值和常规分析方法结果具有良好的一致性,说明该方法检测结果准确、可靠。

表 4　准确度实验

Table 4　Accuracy test (n=3)　　/%

试样	项目	SiO_2	Al_2O_3	TFe_2O_3	MgO	CaO	K_2O	Na_2O	MnO	P	LOI
GBW07215a	标准参考值	1.80	0.77	0.45	2.29	51.20	0.168	0.025	0.014	0.001 3	42.57
	XR 法 F 测定值	1.82	0.78	0.44	2.32	51.33	0.159	0.028	0.013	0.001 2	42.46
GBW07217a	标准参考值	0.02	0.02	0.22	20.37	32.11	0.001	0.023	0.032	0.001 0	46.89
	XRF 法测定值	0.02	0.03	0.24	20.29	32.26	0.001	0.021	0.032	0.001 1	46.73
Sample 1#	传统方法值	1.01	0.43	0.27	1.29	53.28	0.090	0.021	0.014	0.001 2	43.09
	XRF 法测定值	1.05	0.44	0.29	1.30	53.22	0.094	0.022	0.012	0.001 2	
Sample 2#	传统方法值	0.04	0.02	0.36	19.13	33.60	0.056	0.064	0.095	0.001 4	46.61
	XRF 法测定值	0.05	0.03	0.35	19.32	33.57	0.052	0.067	0.096	0.001 5	
Sample 3#	传统方法值	0.32	0.06	0.13	21.09	31.09	0.026	0.044	0.080	0.001 9	46.79
	XRF 法测定值	0.31	0.06	0.14	21.18	31.07	0.030	0.045	0.079	0.002 1	

注:传统法中 CaO 采用 EDTA 容量法;SiO_2、P 采用比色法;其他元素采用 ICP-OES 法;LOI 采用重量法分析。

3　结论

采用粉末压片制样,建立了 XRF 同时测定石灰石、白云石等灰岩类样品中 9 种主次量组分的方法。通过对 CaO、MgO、SiO_2、Al_2O_3、Fe_2O_3 5 种主量组分进行烧失量换算建立标准曲线,使精密度和准确度得到很大改善,分析结果与经典分析方法所得的结果相当,说明该方法准确度高,同时与常规的分析方法相比操作简便快速、绿色环保,适合批量样品分析。

参考文献

[1] 李国会,樊守忠,曹群仙,等. X 射线荧光光谱法直接测定碳酸盐岩石中主次痕量元素[J]. 岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*),1997,16(1):48-53.

[2] 李小莉,吴良英,王力强,等. X 射线荧光光谱法分析碳酸盐时两种制样方法的比较[J]. 理化检验-化学分册(*Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*),2016,52(6):664-668.

[3] 褚宁,李卫刚,蒋晓光,等. 熔融制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定石灰石中主次成分[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2014,34(10):37-41.

[4] 乔蓉,郭钢. X 射线荧光光谱法测定白云石、石灰石中氧化钙、氧化镁和二氧化硅[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2014,34(1):75-78.

[5] 吕善胜,徐金龙,田琼,等. X 射线荧光光谱法测定石灰石中多组分含量[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2014,34(09):39-42.