

X射线荧光光谱法测定地质样品中的硫和氟

阿丽莉^{1,2} 张盼盼² 贺攀红^{1,2} 杨珍^{1,2} 梁亚丽^{1,2} 杨有泽^{1,2}

(1 河南省核工业放射性核素检测中心, 郑州 450044;

2 河南省核工业地质局, 郑州 450044)

摘要 采用粉末压片制样-X射线荧光光谱法研究地质样品中硫(S)和氟(F)元素的快速测定方法。通过分级过筛实验优化确定样品粒度,探讨样品粒度对测定结果的影响,并进行实际样品和标准物质验证。结果显示,样品粒度为 85 μm 时,经实际样品和标准物质验证,测定结果与化学值和标准认定值相符,且相对标准偏差(RSD)均小于 2%。方法具有准确度高、检出限好、测试范围宽、简便快速等优点,能确保样品分析结果的准确性,实现了地质样品中 S 和 F 的快速测定。

关键词 X射线荧光光谱法;硫;氟;地质样品

中图分类号:O657.34;TH744.15

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)02-0050-04

Determination of Sulphur and Fluorine in Geological Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry

A Lili^{1,2}, ZHANG Panpan², HE Panhong^{1,2}, YANG Zhen^{1,2}, LIANG Yali^{1,2}, YANG Youze^{1,2}

(1. Henan Nuclear Industry Radioactive Nuclide Test Centre, Zhengzhou, Henan 450044, China;

2. Henan Province Nuclear Geology, Zhengzhou, Henan 450044, China)

Abstracts The rapid determination method of sulphur and fluorine in geological samples by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder preparation was studied. The particle size of the sample was optimized by the sieving experiment, and the effect of the sample particle size on the determination results was discussed. The results show that verified by actual samples and standard substances, the measured results were consistent with the chemical values and the standard values, and the relative standard deviation (RSD) was less than 2%, when the sample size was 85 μm . The method has the advantages of high accuracy, good detection limit, wide test range, simple and rapid, etc., which can ensure the accuracy of sample analysis results and realize the rapid determination of S and F in geological samples.

Keywords X-ray fluorescence spectrometry; sulphur; fluorine; geological samples

收稿日期:2018-11-27 修回日期:2018-12-31

作者简介:阿丽莉,女,工程师,主要从事岩石矿物分析研究。E-mail:lilia100200@126.com

本文引用格式:阿丽莉,张盼盼,贺攀红,等. X射线荧光光谱法测定地质样品中的硫和氟[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(2):50-53.

A Lili, ZHANG Panpan, HE Panhong, et al. Determination of Sulphur and Fluorine in Geological Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(2):50-53.

前言

目前,随着地质工作的深入研究,国内外都在应用各种分析手段开展分析研究地质样品中的常量和微量元素,像 S、F 等微量非金属元素等。测定 S 元素常用的方法有电极法、离子色谱法、红外碳硫分析仪法和电感耦合等离子体发射光谱法,测定 F 元素主要有离子色谱法、分光光度法和氟离子选择电极法。除红外碳硫分析仪法以外,这些方法一般均需分解样品后测定才能得到满意的结果,氟离子选择电极法也已广泛应用于地质样品中氟的测定^[1],但 这些方法样品前处理过程麻烦、人为参与多,影响结果准确度,且速度缓慢,无法满足实验室大批量样品快速生产的要求。为此,有必要建立一种快速、准确的测定 S、F 元素含量的方法。

研究显示,X 射线荧光光谱法(XPF)在地质、冶金、环境、材料、化工等领域是比较成熟的成分分析手段,也是比较经典的主次痕量元素分析方法,由于其不需要分解样品,具有样品前处理简单、能同时进行多元素快速分析、自动化程度高等特点,被广泛应用于测定硅酸盐等地质样品和矿石中主次痕微量元素的测定^[2-4]。用 XPF 法建立的标线来分析测定 S、F 元素,关键在于选择正确的校准样品和仪器测量条件,且目前国内外用该法分析 S、F 元素的报道

不多^[5-11],尚未有研究样品粒度对测定结果影响方面的报道。

本文采用粉末压片法制样-X 射线荧光光谱法对地质样品中的 S、F 元素进行测定,通过实验优化样品粒度,选用国家一级标准物质作为校准样品,以求建立测定 S、F 元素的方法,实现了地质样品中 S、F 元素的快速测定。

1 实验部分

1.1 仪器设备及试剂

PW4400 波长色散型 X 射线荧光光谱仪(荷兰 PANalytical);SL201 半自动压样机(上海盛力);JY502T 电子天平(上海衡平);干燥箱;碎样仪。

国家级 GBW 系列标准物质、低压聚乙烯、微晶纤维素。

1.2 样品制备

准确称取 4.00 g 经 105 ℃烘干的样品(粒径 < 85 μm)放入磨具内拨平,加低压聚乙烯垫底镶边,在 30 MPa 压力下保持 30 s,压制成圆形样片(Φ= 32 mm),编号放入干燥器内保存待测。

1.3 样品测定

1.3.1 测定条件

分析元素的测定条件见表 1。

表 1 测定条件
Table 1 Measurement conditions

元素	分析谱线	晶体	准直器/ μm	探测器	电压/ kV	电流/ mA	角度/(°)	PHD	
								低	高
S	Kα	Ge11	550	Flow	30	120	110.745 0	27	78
F	Kα	PX1	550	Flow	30	120	43.225 8	24	76
Co	Kα	LiF200	150	Flow	60	60	52.787 0	41	67
Mo	Kα	LiF200	150	Scint	60	60	20.283 0	25	78
Zr	Kα	LiF200	150	Scint	60	60	71.650 2	20	75
Si	Kα	PE002	550	Flow	30	120	109.092 8	24	78
Al	Kα	PE002	550	Flow	30	120	144.780 2	22	78
Fe	Kα	LiF200	150	Flow	60	60	57.504 8	35	68
Mg	Kα	PX1	550	Flow	30	120	22.955 4	24	76
Ca	Kα	LiF200	150	Flow	30	120	113.068 6	32	73
K	Kα	LiF200	150	Flow	30	120	136.666 2	30	74
Na	Kα	PX1	550	Flow	30	120	27.725 8	21	80

1.3.2 校准曲线

选取与待分析样品基体相似、各元素含量有梯度且含量范围足够宽的 GBW 系列国家一级标准物质,按照样品制备方法制备成校准样片。各组分含量范围见表 2。

2 结果与讨论

2.1 样品粒度的影响

抽取同一定值样品 HJ/Y170341,分别过 125、105、97、85 和 74 μm 标准筛,筛下试样压片后测定,

考察试样粒度对测定结果的影响,并与化学参考值(S、F 分别为碳硫分析仪法、氟离子选择电极法的多次测量结果定值)比较(见表 3)。结果显示,在该标线下测定,过 85 μm 标准筛的样品中 S、F 元素的含量均与化学参考值基本相符。

表 2 各组分的含量范围
Table 2 Content range of elements

组分	含量范围/($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)	组分	含量范围/%
S	20~24 900	SiO ₂	0.87~90.36
F	140~99 100	Al ₂ O ₃	0.68~23.45
Co	0.55~97	TFe ₂ O ₃	0.21~55.58
Mo	0.15~15 100	MgO	0.16~21.8
Zr	3.0~556.9	CaO	0.026~51.1
		K ₂ O	0.038~7.48
		Na ₂ O	0.03~7.16

表 3 同一样品不同粒度下的分析结果对比表

Table 3 Analysis results comparison of the same sample with different size /($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

元素	粒度/ μm					化学值
	125	105	97	85	74	
S	4 609.7	4 879.6	4 905.5	5 068.8	6 022.8	5 057.3
F	6 406.8	6 521.7	6 408	6 357.6	6 283.8	6 363.9

2.2 磨制参数的确定

根据中华人民共和国地质矿产行业标准(DZ/T0130—2006)^[12]的粒度要求,地质样品磨制后的粒度应满足:1)在 97 μm 以下;2)过筛(97 μm)率不低于 95%。而实验室样品数量大,一次磨制过筛不合格则需重复磨制,不仅增加工作量,还会影响样品结果的准确度和质量,故需进行优化实验:

1)称取 100 g 样品 5 个,分别置于磨制钵中,分别磨制 2、3、4、5、6 min,核查过筛率分别为 85.9%、94.9%、96.7%、98.5%、98.1%。说明称样量一定的情况下,磨制 4 min 即可满足 DZ/T0130—2006 分析粒度的要求

2)在确定最佳磨制时间后,在 60~135 g 范围内不等量称取 20 个试样,逐一磨制过 85 μm 标准筛,样品粒度合格情况见图 1。说明磨制 4 min 时,研磨钵中的称样量对样品粒度大小有较大影响,称样量在 60~80 g 范围内的过筛(85 μm)率为 96.7%~98.5%,能够保证良好的分析样品粒度要求。

实验结果表明,采用的最佳磨制参数为称样量 60~80 g、磨制时间 4 min。该参数能确保样品粒度合格,为该法测定结果的质量和准确度提供良好的保证。

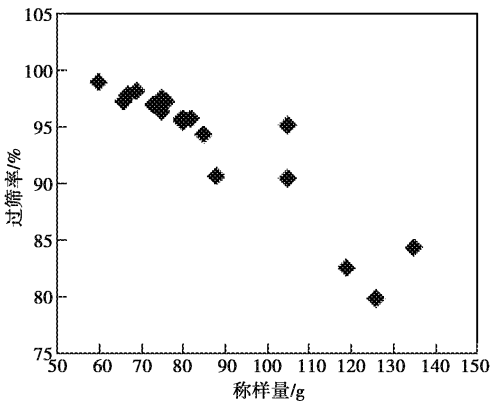


图 1 称样量对样品粒度的影响
Figure 1 Effect of weight on sample size.

2.3 谱线重叠干扰校正

S 元素矿物种类比较多,F 元素荧光强度较低,均存在一定的粒度效应和矿物效应,会影响 XRF 分析方法测定的准确度。实验中 S、F 元素测定分别选择了 Ge11、LiF220 晶体,550 μm 狭缝宽度,在保证良好分辨率的前提下,校正元素谱线重叠干扰,以避免忽视干扰元素的干扰而对分析结果产生较大误差。被分析元素 S、F 的主要干扰谱线见表 4。

表 4 分析元素的干扰谱线
Table 4 The interference spectral lines of elements

分析元素	分析线	2 θ ($^{\circ}$)	干扰元素	干扰线	2 θ ($^{\circ}$)
S	K α	110.743 6	Co、Mo	K α 、La1	110.647 9、111.737 8
F	K α	43.225 8	Zr	La1	42.999 2

2.4 检出限与精密度实验

检出限计算公式(95%的知信度)为 $L_D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t}}$ (其中: m 为单位含量的计数率; I_b 为背景计数率; t 为峰值和背景的总计数时间,s)。选取

GSR-6 标准物质样品制备 1 个样片,重复测定 7 次,计算检出限(3 倍标准偏差)见表 5;重复制备 7 个样片,在同一条件下分别进行测定,结果见表 6。
结果表明,方法检出限低,精密度好,RSD 均小于 2%,满足实验室分析要求。

表 5 方法的检出限
Table 5 Detection limits of the method

分析元素	方法检出限 /(μg · g ⁻¹)
S	15.1
F	18.9

表 6 方法的精密度
Table 6 Precision tests of the method

元素	标准值/(μg · g ⁻¹)	测量平均值/(μg · g ⁻¹)	RSD/%
S	370±160	378	1.5
F	406±44	411	1.6

2.5 方法的准确度实验

取 3 个未参加回归的标准物质样品制片,分别测定 5 次,计算平均值(见表 7),验证测量结果与标准值的符合程度。

表 7 标准物质的分析结果

Table 7 Analytical results of reference materials(n=5)

元素	/(μg · g ⁻¹)					
	GSS-3		GSD-2a		GSR-7	
	标准值	平均值	标准值	平均值	标准值	平均值
S	120 ± 20	123	76 ± 14	78	110 ± 50	118
F	246 ± 40	248	1 300 ± 100	1 238	480 ± 70	471

结果显示,该法测定结果均在标准值误差允许的范围内,准确度高。

2.6 样品分析结果

随机选取 3 个地质样品和 1 个实验室标准物质,分别测定 S 和 F 元素含量,并与实验室化学值(化学值是系统内部 26 家实验室能力比对的结果,其中 S 是碳硫分析仪测定结果,F 是氟离子选择电极法的测定结果)和标准值进行比较,结果见表 8。

表 8 实际样品和标准物质测定结果的对照表

Table 8 Analytical results comparison of elements in actual sample and reference material

元素	方法	样品 1	样品 2	样品 3	GSR-7	
					测量值	标准值
S	本法值	0.65	0.85	0.59	119	110 ± 50
	化学值	0.64	0.85	0.59	113	
F	本法值	1 182	1 879	1 642	475	480 ± 70
	化学值	1201	1 881	1 643	487	

表 8 数据显示,该法测定结果与化学值和标准值基本相符,表明该法适合测定地质样品中 S、F 元素。

3 结论

综上所述,本文建立的粉末压片制样-X 射线荧

光光谱法测定地质样品中的 S、F 元素的方法,改进了样品分析粒度和样品磨制参数,分析结果准确可靠。方法操作简便、快速,检出限低,精密度良好,且一次压片制样就可以对岩石样品中的 S、F 元素进行快速测定。该方法与湿法相比较,样品前处理简单,可同时进行多元素测定,测定质量满足实验室相关技术质量要求。

参考文献

[1]全国国土资源标准化技术委员会. 硅酸盐岩石岩石化学分析方法第 12 部分: 氟量测定: GB/T14506. 12—2010 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2010.

[2]贺攀红, 荣耀, 连福龙, 等. X 射线荧光光谱法快速测定地质样品中的钼[J]. 分析测试技术与仪器 (*Analysis and Testing Technology and Instruments*), 2012, 18(4): 213-216.

[3]周伟, 曾梦, 王建, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定稀土矿石中的主量元素和稀土元素[J]. 岩矿测试 (*Rock and Mineral Analysis*), 2018, 37 (3): 298-305.

[4]李迎春, 周伟, 王健, 等. X 射线荧光光谱法测定高铈高钒的硅酸盐样品中的主量元素[J]. 岩矿测试 (*Rock and Mineral Analysis*), 2013, 32(2): 249-253.

[5]袁家义, 白雪冰, 王卿, 等. X 射线荧光光谱法测定地质样品中的氯和硫[J]. 岩矿测试 (*Rock and Mineral Analysis*), 2004, 23(3): 225-227.

[6]王祎亚, 詹秀春, 潘兴涛, 等. 粉末压片-X 射线荧光光谱法测定地质样品中痕量硫的矿物效应佐证实验及其应用[J]. 冶金分析 (*Metallurgical Analysis*), 2010, 30(1): 7-11.

[7]沈春春. 探析痕量硫的 X 射线荧光光谱法测定[J]. 化工时刊 (*Chemical Industry Times*), 2016, 30(5): 29-31.

[8]吴超超, 马秀艳, 邢文清, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定萤石中主次组分[J]. 冶金分析 (*Metallurgical Analysis*), 2017, 37(4): 42-47.

[9]唐梦奇, 刘顺琼, 袁焕明, 等. 粉末压片制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定进口铜矿石中的氟[J]. 岩矿测试 (*Rock and Mineral Analysis*), 2013, 32(2): 254-257.

[10]袁建, 夏晨光, 刘高辉, 等. X 射线荧光光谱法测定高氟地质样品中氟、钙等元素[J]. 铀矿地质 (*Uranium Geology*), 32(3): 175-179.

[11]张勤, 李国会, 潘守忠, 等. X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物等样品中碳、氮、氟、氯、硫、溴等 42 种主次和痕量元素[J]. 分析实验室 (*Chinese Journal of Analysis Laboratory*), 2008, 27(11): 51-57.

[12]全国国土资源标准化技术委员会地质矿产实验室测试分技术委员会. 地质矿产实验室质量管理规范 第 2 部分: 岩石矿物分析试样制备: DZ/T0130—2006 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.