

熔融法制样-X 射线荧光光谱法测定高含量铷矿石中的氧化铷

陶丽萍 石华 赵玉卿

(青海省地质矿产测试应用中心, 西宁 810008)

摘 要 铷矿石和混合熔剂按照一定的质量比混配好,在熔样机中制备成待分析的样品,混合熔剂由四硼酸锂+偏硼酸锂+氟化锂按照一定比例混合而成,通过对国家标准物质不同质量的稀释或者在其中添加纯物质的办法制备成一系列的含不同氧化铷的标准系列样片,采用 X 射线荧光光谱仪直接测定氧化铷的含量。方法的测定范围 0.01%~5.0%,相对标准偏差(RSD)小于 1.5%,同时对标准样品的种类要求少,而通过某一标准物质来制备校正曲线也可以克服基体效应的影响。方法适应于稀有矿石类标准物质数量和种类矿石不多的分析,对国家一级标准物质分析准确度高。

关键词 铷矿石;混合熔剂;质量稀释;熔融法;X 射线荧光光谱法

中图分类号:O657.34;TH744.15 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2018)06-0046-04

Determination of Rubidium Oxide in High Content Rubidium Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Method

TAO Liping, SHI Hua, ZHAO Yuqian

(Qinghai Provincial Geological Test Application Center, Xining, Qinghai 810008, China)

Abstract The rubidium ore and mixed flux were mixed well by the certain mass ratio. The samples were prepared in the fusion machine. The mixed flux was composed of four lithium borate, lithium meta borate, lithium fluoride in a certain proportion. A series rubidium oxide standard samples with different content were prepared by the dilution of national standard material or the addition of pure substance. The content of rubidium oxide was directly tested by X fluorescence spectrometer. The analysis method had a wide range of detection range, from 0.01% to 5%, the precision RSD reached to 1.5%. The standard samples are less required, and the preparation of the calibration curve through a certain standard material can also overcome the effect of the matrix effect. This method is suitable for the analysis of the quantity and type of rare mineral reference materials, especially for analysis of the national first class standard with high accuracy.

Keywords rubidium ore; mixed flux; mass dilution; melting method; X-ray fluorescence spectrometer

收稿日期:2018-07-05 修回日期:2018-09-09

作者简介:陶丽萍,女,高级工程师,主要从事地质样品实验测试研究。E-mail:18963171@qq.com

本文引用格式:陶丽萍,石华,赵玉卿. 熔融法制样 X 射线荧光光谱法测定高含量铷矿石中的氧化铷[J]. 中国无机分析化学,2018,8(6):46-49.

TAO Liping, SHI Hua, ZHAO Yuqian. Determination of Rubidium Oxide in High Content Rubidium Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018,8(6):46-49.

前言

近年来,随着科学技术的发展和对铷产品应用开发研究的不断深入,除了在一些传统的应用领域,如电子元器件、催化剂等有了一定发展外,在一些高端科技领域也取得了广泛的应用,如在航天工业、新能源、特种玻璃、环境控制等领域都取得了广泛应用前景。我国具有丰富的铷资源,其储量名列世界前茅,且类型齐全,分布全国。目前我国的铷产品及其化合物工业生产规模在急剧扩大,应用市场的开发研究也正在加大。目前,测定铷的方法主要有电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法^[1]、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法、X-射线荧光光谱法^[2-5]、原子吸收光谱法等。针对含铷硅酸盐类等矿石样品,采用熔融制片法制备样品,用国家标准物质不同质量的稀释比制备成标准样片建立工作曲线,X-射线荧光光谱仪直接测定氧化铷的分析方法具有测定范围广、精密度高、准确度高、简便快捷的特点^[6-7]。

熔融-X-射线荧光光谱法广泛应用于各种矿石样品的测定中,铁矿石中各种元素的测定还形成了

国家标准。X 射线荧光光谱法粉末压片测定高含量铷矿石中的氧化铷已经有文献报道^[2,8-9],但粉末压片有样品粒度效应,不容易均匀等各种各样的缺点,而且还要求多种国家标准物质作为制作校正曲线用,现有国家铷矿石,特别是高含量铷矿石国家标准物质不多。采用某一个国家标准物质通过稀释或者添加纯物质的办法来制作校正曲线的办法可以克服缺少标准物质的局限。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ZSX Primus X 射线荧光光谱仪(日本理学株式会社);高频感应熔样机(日本理学株式会社),熔融温度 800~1 400 ℃;Pt-Au 坩埚(底面 Φ32 mm)。

混配熔剂:四硼酸锂:偏硼酸锂:氟化锂=4.5:1:0.4(优级纯);硝酸铵、碘化锂均为优级纯;(Ar/CH₄)混合气体,质量混合比为 9:1。

1.2 测量条件

按照分析元素的特性与仪器设备的推荐条件综合选择仪器最佳测定条件,见表 1。

表 1 仪器测量条件
Table 1 Measurement conditions for elements

元素	分析线	晶体	电压/ kV	电流/ mA	PHA		过滤器	吸收	探测器	准直器	2θ/(°)		t/s	
					LL	UL					峰值	背景	峰值	背景
Rb	K α	LiF1	60	60	100	300	F-Al	1/10	SC	S2	26.602	29.600	40	20
Si	K α	PET	60	60	110	320		1/10	PC	S4	109.012	110.6	40	20
Al	K α	PET	50	60	110	310			PC	S4	144.674	140.500	40	20
Fe	K α	LiF1	60	60	90	340			SC	S4	57.500	58.500	40	20
Ca	K α	LiF1	55	55	100	300			PC	S4	113.130	115.500	40	20
Mg	K α	RX25	55	55	110	300			PC	S4	39.834	41.400	40	20
K	K α	LiF1	55	55	110	300			PC	S4	136.678	138.00	40	20
Na	K α	RX25	55	55	110	300			PC	S4	48.420	50.100	40	20

1.3 背景校正

经过比较几种背景校正的方法,实验证明采用单点扣除法较合适,见公式(1)

$$I_N = I_P - I_B$$
 (1)

式中: I_N——扣除背景后的强度; I_P——分析线峰值强度; I_B——分析线背景强度。

1.4 样品的处理与制备

1.4.1 人工合成标准样片的制备

标准样品的配制方案见表 2。

1.4.2 样品前处理

准确称取(1.0±0.000 2) g 样品,(5.0±0.000 5) g 混合熔剂(Li₂B₄O₇:LiBO₂:LiF=4.5:1:0.4),(1.0±0.000 5) g 硝酸铵,加 20 mg LiI 做脱膜剂,放入瓷坩埚中,搅拌均匀,倒入铂-金坩埚(ω_{Pt}95%+ω_{Au}5%)内。将混配好样品的坩埚置于熔样机中,在 550 ℃下预氧化 3 min,升温到 1 250 ℃,熔融 10 min 后降温冷却制成待分析样片,加入脱模剂进行脱模处理,冷却后取下样片,贴上标签放入干燥器。实验表明,Rb₂O 标准系列的测定范围为 0.01%~5.0%。

表 2 标准工作样品配制

Table 2 Standard working sample preparation

样品标号	称量物	称样质量/ g	合计质量/ g	合成样 Rb ₂ O 含量/%
标 1	Rb ₂ O	1.109 3		
	SiO ₂	4.000 0	25.109 3	5.00
	GBW07153	20.000 0		
标 2	Rb ₂ O	0.604 0		
	SiO ₂	4.000 0	24.604 0	3.00
	GBW07153	20.000 0		
标 3	标 1	10.000 0		
	SiO ₂	2.000 0	31.000 0	2.02
	GBW07153	20.000 0		
标 4	标 1	6.000 0		
	SiO ₂	2.000 0	28.000 0	1.59
	GBW07153	20.000 0		
标 5	标 1	4.000 0		
	SiO ₂	3.000 0	27.000 0	1.28
	GBW07153	20.000 0		
标 6	标 1	2.000 0		
	SiO ₂	4.000 0	26.000 0	0.95
	GBW07153	20.000 0		
标 7	标 2	4.000 0		
	SiO ₂	4.000 0	30.000 0	0.89
	GBW07153	20.000 0		
标 8	K ₂ O	2.000 0		
	SiO ₂	4.000 0		
	GBW07153	20.000 0	26.000 0	0.56
标 9	K ₂ O	2.000 0		
	SiO ₂	3.000 0		
	GBW07153	3.000 0		
标 10	K ₂ O	0.500 0	11.000 0	0.20
	TiO ₂	0.500 0		
	Al ₂ O ₃	1.000 0		
标 11	CaCO ₃	3.000 0		
	SiO ₂	2.000 0		
	标 9	8.000 0		
标 12	K ₂ O	0.500 0	14.000 0	0.11
	TiO ₂	0.500 0		
	Al ₂ O ₃	1.000 0		
标 13	CaCO ₃	2.000 0		
	SiO ₂	2.000 0		
	标 9	4.000 0		
标 14	K ₂ O	0.500 0	10.000 0	0.08
	TiO ₂	0.500 0		
	Al ₂ O ₃	1.000 0		
标 15	CaCO ₃	2.000 0		
	SiO ₂	2.000 0		
	标 9	2.000 0		
标 16	K ₂ O	0.500 0	7.000 0	0.057
	TiO ₂	0.500 0		
	Al ₂ O ₃	1.000 0		
标 17	CaCO ₃	1.000 0		
	SiO ₂	1.000 0		
	标 9	1.000 0		

1.5 工作曲线

1.5.1 标准物质样片的制备

选用国家一级铷矿石标准样品氧化铷(GBW07153,0.731%),按样品制备流程制备成工作标准物质系列样片,测定其强度并由计算机自动绘制标准曲线。

1.5.2 校准与校正

样品中共存组分可能会影响被测组分的浓度,于是采用公式(2)进行基体校正。

$$Wi = (Ai i^3 + Bi i^3 + Ci i^3 + Di i^3 + Ei i^3 + Fi i^3 + Gi i^3 + Hi i^3 + Ii i^3 + Ji i^3 + Ki i^3 + Li i^3 + Mi i^3 + Ni i^3 + Oi i^3 + Pi i^3 + Qi i^3 + Ri i^3 + Si i^3 + Ti i^3 + Ui i^3 + Vi i^3 + Wi i^3 + Xi i^3 + Yi i^3 + Zi i^3 + 1) \times (1 + Ki + \sum AijFj + \sum QijFjFk + \sum RijFj) + \sum BijFj + \sum DijFjFk + Ci \quad (2)$$

式中: W_i 为校正值; I_i 为 X 射线强度; K_i 为常数; C_i 为常数; $A、B、C、D$ 为校正曲线系数; A_{ij}/a_{ij} 为吸收增强校正系数; Q_{ij}/q_{ij} 为吸收 / 增强校正系数(二次校正项); R_{ij}/r_{ij} 为增强校正系数; D_{ij}/d_{ij} 为吸收 / 增强校正系数; B_{ij}/b_{ij} 为重叠校正系数; $F_j、F_k$ 为共存元素射线强度。

1.5.3 重叠谱线和影响元素

采用公式(2)进行影响元素分析,采用多个标准样品进行校正后得到:测定元素 Rb 时的主要普线重叠的元素有 Si、Fe、Mg、Ca、Al、Ti、Na、K。

1.6 分析测量范围

由步骤 1.5 得到的标准系列的测量范围为 Rb₂O 的含量从 0.01% 到 5.0%。

2 结果与讨论

2.1 人工标准样品的配制

人工标准样品配制时应特别注意要按梯度同比例逐级混配,以避免出现不必要的误差,从而影响整个工作曲线的准确度。

2.2 计算理论影响系数

通过逐步改变样品的浓度并检查理论 X 射线强度的变化,可以计算基体校正系数。即使标准样品数目很少时,也能计算出合理的校正系数,本方法采用了理学仪器自带 Lachance-Traill 模式来计算理论影响系数。

2.3 样品制备温度

每种组成不同的样品会有不同的制备温度,本方法中根据待分析样品的特性与所选择高频熔样机最终选择 1 100~1 200 ℃,为保证每次熔片的温度达到一致。在实验前先拿两个空白样品预热仪器后再制备待分析试样。

2.4 验证曲线

为验证方法工作曲线的准确性与重复性,选择一个未参与回归曲线制备的国家一级标准物质 GBW07103 按照样品制备方法进行制样,重复测定 5 次后计算结果的精密度、准确度,结果见表 3。实验结果表明,方法精密度和准确度良好。

表 3 准确度和精密度
Table 3 Accuracy and precision(*n*=5) /%

样品	推荐值	测定值					平均值	标准偏差	相对标准偏差
GBW07103	0.047	0.046	0.045	0.047	0.046	0.046	0.046	0.001	1.5

3 结论

实验针对含铷类矿石样品,采用熔融制片法制备样品,用国家标准物质不同质量的稀释比制备成标准样片建立工作曲线,使用四硼酸锂+偏硼酸锂+氟化锂混合熔剂熔融制成玻璃熔片后,直接采用 X 射线荧光光谱仪测定多元素,方法准确,简单可行。

参考文献

[1] 夏向伟,李波. 电感耦合等离子体发射光谱法测定矿石中的铷[J]. 化工管理(*Chermical Enterprise Mangement*),2017,(19):36.

[2] 刘建坤,郑荣华,骆宏玉,等. 粉末压片-X 射线荧光光谱法测定矿石中高含量铷[J]. 理化检验-化学分册(*Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*), 2014, 50(11):1451-1452.

[3] 罗学辉,王春生,陈占生,等. 粉末压片-波长色散 X 射线荧光光谱法在钨矿石测定中的应用[J]. 黄金科学技术(*Gold Science Technology*),2011,19(2):78-80.

[4] 梁祖顺,李小莉,刘峰,等. 粉末压片-X 射线荧光光谱法测定含铌多金属矿样中铌[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*),2014, 34(10):65-69.

[5] 袁建,刘香英,夏晨光,等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定产铀岩石中钨、钼、铌、钽、铁、磷、钒的标准方法[J]. 核化学与放射化学(*Nuclear and Radiochemistry*),2017,39(5):362-367.

[6] 王平英,陈鹏飞. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定高碳铬铁中铬、硅和磷的含量[J]. 理化检验(化学分册)(*Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis*), 2014, 50(8):1024-1026.

[7] 林忠,李卫刚,褚宁,等. 熔融制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定红土镍矿中铁、镍、硅、铝、镁、钙、钛、锰、铜和磷[J]. 分析仪器(*Analytical Instrumentation*), 2012(4):53-57.

[8] 薛福林,蔚志毅,石华. X 射线荧光光谱法测定碳酸盐型石墨中除碳外的 9 种主要组成元素[J]. 化学工程师(*Chemical Engineer*),2016, 30(6):27-29.

[9] 蔚志毅,薛福林,张万智. 熔融法 XRF 测定地质样品中石英岩中的主、微量元素[J]. 化学工程师(*Chemical Engineer*),2017,31(2):35-37.