

# 灰岩和白云岩的 X 射线荧光光谱分析

袁家义, 张文玲, 白雪冰, 钱惠芬

(山东省地质科学实验研究院, 山东 济南 250013)

**摘要:**使用 XRF 粉末压片法可直接测定灰岩和白云岩中的主要化学成分, 对样品进行 15min 研磨和使用  $30 \times 10^2$  MPa 的制样压力, 可以减小基体效应中的粒度效应, 再通过数学校正法消除基体效应中的吸收、增强效应, 分析结果的准确度和精密度可与化学法相比。

**关键词:**X 射线荧光光谱; 粉末压片法; 灰岩; 白云岩

**中图分类号:**P585.2; P588.24\*5 **文献标识码:**A

## 0 引言

石灰岩和白云岩是用途十分广泛的非金属材料之一; 其主要化学成分为碳酸钙和碳酸镁(分析测试中, 以氧化物的形式计量), 其次为  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  等。准确、快速地测定其化学成分、含量, 是对该资源进行评价及开发利用的重要环节, 以多元素测量见长的 X 射线荧光光谱法可以满足这一要求。

在 X 射线荧光光谱分析中, 影响结果准确度的主要因素是吸收、增强效应和矿物效应。减小吸收、

增强效应的有效办法是数学校正法。矿物效应的主要方面是粒度效应, 使用熔融稀释制样法可以消除粒度效应, 但降低了灵敏度, 对低含量元素尤为突出。为了克服这一缺点, 可确定制样条件, 直接采用粉末压片法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

XRF 光谱仪: RIGAKU MAX-3080E3, 仪器工作条件见表 1。

数据处理系统: XRFIAS5.0。

表 1 仪器工作条件

| 种类    | $\text{Na}_2\text{O}$ | $\text{MgO}$ | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SiO}_2$ | $\text{P}_2\text{O}_5$ | $\text{K}_2\text{O}$ | $\text{CaO}$ | $\text{TiO}_2$ | $\text{MnO}$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3$ |
|-------|-----------------------|--------------|-------------------------|----------------|------------------------|----------------------|--------------|----------------|--------------|-------------------------|
| 晶体    | TAP                   | TAP          | PET                     | RX-4           | Ge                     | Ge                   | LiF          | LiF            | LiF          | LiF                     |
| 探测器   | PC                    | PC           | PC                      | PC             | PC                     | PC                   | PC           | SC             | SC           | SC                      |
| 衰减器   | 1/1                   | 1/1          | 1/1                     | 1/1            | 1/1                    | 1/1                  | 1/3          | 1/1            | 1/1          | 1/1                     |
| 谱峰 2  | 55.22                 | 45.27        | 144.76                  | 144.60         | 140.99                 | 69.95                | 113.13       | 86.12          | 62.98        | 57.55                   |
| 背景 2  | 58.00                 | 48.00        | 140.00                  | 140.00         | 144.00                 | 67.50                | 110.00       | 84.00          | 64.50        | 55.00                   |
| 计时(秒) | 40                    | 20           | 20                      | 20             | 40                     | 40                   | 10           | 40             | 40           | 20                      |
| PHA   | 7-35                  | 7-35         | 10-35                   | 7-35           | 10-35                  | 10-35                | 10-35        | 10-30          | 7-35         | 7-35                    |
| 光路    | 真空                    | 真空           | 真空                      | 真空             | 真空                     | 真空                   | 真空           | 真空             | 真空           | 真空                      |

### 1.2 试验方法:

Lachance 方程<sup>①</sup>。

## 2 结果与讨论

收稿日期: 2003-03-20; 修订日期: 2003-07-28; 编辑: 王先起

作者简介: 袁家义(1962-), 男, 山东滕州人, 高级工程师, 从事 XRF 光谱分析工作。

①地质矿产部岩矿测试技术研究所:  $\alpha$  系数的理论和应用——Lachance, G. R 来华讲学专辑, 1983 年。

### 2.1 粒度效应

粒度大小的变化会引起荧光强度的变化,通过研磨可以改变粒度的大小。为了说明这种变化,选定一灰岩样品 8 份,每份 5g,其粒度为 200 目,用不同的时间研磨,而后压制成形,测量各元素的强度,

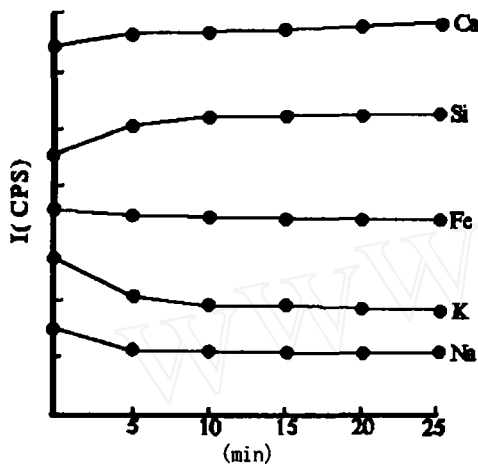


图 1 荧光强度与研磨时间的关系  
其变化关系如图 1 所示。从图中可以看出:随着研磨时间的加长(即粒度的减小),先是 Fe, Na 和 K 的荧光强度减小, Ca 和 Si 荧光强度增加;但随后趋于稳定,即增大研磨时间粒度减小不再对改进强度起作用。这个达到稳定的最小研磨时间大约是 15min。

改变制样压力也可以改变粒度对荧光强度的影响,增大压力使荧光强度增加,其结果如图 2 所示。从图中可以看出:压力大于  $30 \times 10^2$  MPa, 荧光强度趋于稳定。

实验表明,制样条件为:研磨 15min;制样压力为  $30 \times 10^2$  MPa。

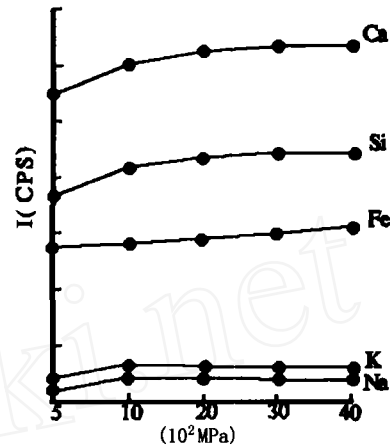


图 2 荧光强度与压力的关系

### 2.2 标准样品

本方法所选择的标准样品为: GBW03105, GBW03106, GBW03107, GBW03108, GBW07108。

### 2.3 吸收、增强效应

在 XRF 法定量分析中,由于吸收、增强效应的影响,测量元素的强度与其浓度可能不呈正比关系,这将增大测量结果的误差,必须对其校正。常用的校正方法就是数学校正法。

在利用理论  $\alpha$  系数的数学校正法中,熔融法制样取得了令人满意的效果<sup>[1,2]</sup>。粉末压片法因矿物效应的影响虽没有被广泛采用,但其优点是显而易见的:不易被污染,可以克服因样品稀释灵敏度降低和增高检测限。上述实验表明:可以采用适当的制样方法使荧光强度趋于稳定,使矿物效应的影响减至最小,再使用理论  $\alpha$  系数校正吸收、增强效应,从而有效消除基体影响。按这种方法,对实际样品进行测量,同时对不研磨的样品也进行测量;两组测量结果与用熔融法(1:5)测量结果的比较见表 2。

表 2 不同制样方法的分析结果对照( $10^{-2}$ )

| 样品名称     |     | Na <sub>2</sub> O | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO   | TiO <sub>2</sub> | MnO    | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|----------|-----|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------|------------------|--------|--------------------------------|
| GBW03105 | 不研磨 | 0.019             | 1.29  | 0.20                           | 1.73             | 0.081                         | 0.070            | 52.31 | 0.010            | 0.0056 | 0.13                           |
|          | 研磨  | 0.025             | 1.42  | 0.30                           | 2.09             | 0.090                         | 0.055            | 53.13 | 0.013            | 0.0040 | 0.15                           |
|          | 熔融法 | 0.024             | 1.39  | 0.30                           | 2.04             | 0.089                         | 0.065            | 53.11 | 0.014            | 0.0041 | 0.15                           |
|          | 推荐值 | 0.026             | 1.40  | 0.29                           | 1.98             | 0.088                         | 0.059            | 53.27 | 0.016            | 0.0045 | 0.14                           |
| GBW07216 | 不研磨 |                   | 15.91 | 0.020                          | 0.110            | 0.0050                        |                  | 37.28 |                  | 0.020  | 0.29                           |
|          | 研磨  |                   | 16.29 | 0.029                          | 0.086            | 0.0040                        |                  | 36.64 |                  | 0.030  | 0.23                           |
|          | 熔融法 |                   | 16.35 | 0.030                          | 0.088            | 0.0042                        |                  | 36.61 |                  | 0.030  | 0.24                           |
|          | 推荐值 |                   | 16.59 | 0.027                          | 0.092            | 0.0041                        |                  | 36.55 |                  | 0.029  | 0.226                          |

## 2.4 数据评价

### 2.4.1 检出限

检出限的计算公式(对于 95% 的置信度):

$$L_D = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{R_B}{T}}$$

式中:  $m$  为单位含量的计数率;  $R_B$  为背景计数率;  $T$  为总计数时间( $s$ )。

根据表 1 中各分析元素的测量条件, 得出的各分析元素的检出限见表 3。该方法的检出限明显优于熔融法<sup>[1]</sup>, 有利于低含量元素的测定。

表 3 分析元素的检出限( $10^{-2}$ )

| 元素    | Na <sub>2</sub> O | MgO   | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO   | TiO <sub>2</sub> | MnO   | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------|-------------------|-------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|-------|------------------|-------|--------------------------------|
| $L_D$ | 0.015             | 0.010 | 0.010                          | 0.010            | 0.005                         | 0.003            | 0.005 | 0.003            | 0.002 | 0.005                          |

### 2.4.2 精密度

利用上述制样方法, 对 GBW-03106 制备 10 个样片, 按表 1 的条件进行测量, 将所得结果进行统

计, 其统计结果见表 4。表中测定元素的 RSD < 1%, 即本法有良好的重现性。

表 4 分析元素的精密度

| 元素    | Na <sub>2</sub> O | MgO  | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> | P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | K <sub>2</sub> O | CaO  | TiO <sub>2</sub> | MnO  | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|-------|-------------------|------|--------------------------------|------------------|-------------------------------|------------------|------|------------------|------|--------------------------------|
| RSD/% | 0.50              | 0.30 | 0.30                           | 0.22             | 0.50                          | 0.50             | 0.80 | 0.40             | 0.04 | 0.02                           |

### 2.4.3 准确度

从表 2 可以看出, 样品经过研磨后, 粉末法和熔融法的测量结果基本一致。而且和标样的推荐值吻合。

则, 测量结果的可靠性会大大降低, 甚至可能是完全错误的)。这在实际工作中会受到很多的限制, 对于元素含量梯度较大的灰岩和白云岩来说尤为突出。本法可以减少标样的使用数量, 削弱这种限制。

## 3 结论

(1) 由于理论系数仅能校正吸收、增强效应<sup>[3]</sup>, 粒度矿物效应的影响没有得到校正。通过适当的样品制备, 可以使粒度效应减小, 再使用理论系数的数学校正法校正基体的吸收、增强效应, 能有效地消除基体影响, 得到符合要求的分析结果。本实验表明: 对于灰岩和白云岩类样品, 通过适当的样品制备、使用理论系数可以校正粉末样品的基体效应。

(3) 对于粉末样品来说, 使用理论系数法校正基体效应<sup>[3]</sup>会受到很多限制。本实验结果证实: 对于组成范围变化较小的灰岩和白云岩来说, 粉末压片法可以替代熔融制样法。使用理论系数法校正后可以得到满意的结果。

(2) 在 XRF 法中, 大量使用标样是至关重要的, 这就会使测量结果带有标样的明显痕迹(即能够准确测量的未知样品必须“属于”标准样品的范围, 否

## 参考文献:

- [1] 李国会, 樊守忠, 张忠. 熔融法 X 射线荧光光谱测定硅酸盐样品中的硫等 20 个元素[J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(1): 105.
- [2] 马光祖, 梁国立. 理化检验[J]. 1983, 19(4): 18.
- [3] Plesch R. XRF Analysis of Major Constituents in Silicate Rocks[J]. X-Ray Spectrom., 1976(5): 5.

(下转第 51 页)

## Management on Quality Monitoring and Controlling in Graph Digitalization Producing Course

LI Jun<sup>1</sup>, FAN Cun-guo<sup>2</sup>, WANG Fang<sup>2</sup>, SHI Hui<sup>1</sup>

(1. Information Center of Shandong Department of Land and Resources, Shandong Jinan 250014, China; 2. Shandong Geological Mapping Institute, Shandong Jinan 250013, China)

**Abstract:** Quality monitoring and controlling in graph digitization producing course is a minute and complicated issue. It is the most basic and the most important link in GIS construction. Based on detailed analysis of all quality elements probably produced from graph digitization producing course, adopting related technology and management means in different period with different quality elements, quality control are realized. Thus, it can reduce errors and mistakes, promote graph digitization quality and guarantee realization of GIS.

**Key words:** Digitalization; quality elements; quality monitoring and controlling; GIS

---

(上接第 45 页)

## Analysis of Limestones and Dolomites by X - Ray Fluorescence

YUAN Jia-yi, ZHANG Wen-ling, BAI Xue-bing, QIAN Hui-fen

(Shandong Institute and Laboratory of Geological Sciences, Shandong Jinan 250013, China)

**Abstract:** Major chemical compositions of limestone and dolomites can be determined directly by using XRF powder method. Samples have been grinded under  $30 \times 10^2$  MPa in 15 minutes, thus grain size efficiency can be reduced. Then through maths method to eliminate absorption and strengthen efficiency, results are gained which can compare with the results gained by chemical method.

**Key words:** XRF; powder method; limestone; dolomite