

成果与方法

X 射线荧光光谱分析中熔融制样法的改进与应用

袁家义, 白雪冰

(山东省地质科学实验研究院, 山东 济南 250013)

摘要: 对于高硅、高铝、高铁等类的酸性样品, 在熔融制样时, 通过加入碱性氧化物来提高熔融体的碱性, 消除酸性熔融体的不熔物, 提高熔融体的流动性, 使熔融体混和均匀, 提高了制样的重现性, 使准确度得到了提高。

关键词: 酸碱度; 粘度; 流动性

中图分类号: O657.34 文献标识码: A

在 X 射线荧光光谱分析中, 一个高度玻璃化的熔片是十分重要的, 它是获得准确测定结果的关键^[1-3]。一个性能良好的熔片应该是均质无气泡的玻璃状态, 致密表面平整。大多数地质样品在 1:3 ~ 1:30 的稀释比下都能达到上述要求, 但在实际工作中总会遇到一些不能完全玻璃化的样品, 出现一些所谓的“晶斑”、“晶花”现象, 这就需要再熔, 但某些高硅、高铝、高铁类样品, 粘度高、流动性差, 玻璃化过程很难完成。该文介绍了利用高温化学反应过程中氧化物系统的酸碱度对熔融体的影响获得一个高度玻璃化的熔片的新方法, 该制样法可以有效地消除粉末样品所固有的粒度效应和矿物效应, 并能部分抵消基体元素的吸收、增强效应。

1 氧化物系统的酸碱度

在熔融制样法中使用的高温熔融体, 基本上由各种金属和非金属氧化物组成, 如 Li_2O 、 B_2O_3 ,

Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 P_2O_5 、 K_2O 、 CaO 、 TiO_2 、 MnO 、 Fe_2O_3 等。这些氧化物具有不同的酸碱度, 其强弱程度一般采用离子势 z/r 来衡量 (r 为离子半径, z 为离子所带电荷数)^[4-5]。 z/r 值小表示碱性强, z/r 值大表示酸性强 (表 1)^[5-6]。

表 1 氧化物的离子势

氧化物	K_2O	Na_2O	Li_2O	CaO	MnO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	Al_2O_3	SiO_2	P_2O_5	B_2O_3
z/r	0.75	1.05	1.67	2.02	2.56	3.08	4.68	5.90	6.00	9.77	14.7	15.0

由于氧化物的酸碱度是相对的, 一般将 MgO 以前的列为碱性物质, Fe_2O_3 以后的列为酸性物质^[4]。通常用下式表示氧化物系统的酸碱度:

$$K = \frac{\text{酸性氧化物中氧原子的摩尔数}}{\text{碱性氧化物中氧原子的摩尔数}}$$

K 值越大, 酸性越强, $K = 1$ 时, 氧化物系统被认为是中性的, 部分标准样品的酸碱度见表 2。

表 2 标准样品酸碱度

样品	GBW07103	GBW07104	GBW07105	GBW07106	GBW07107	GBW07108	GBW7404	GBW07407	GBW03113	GBW03116	GBW03105	GBW03108	$Li_2B_4O_7$	$LiBO_2$
K	3.1	10.0	4.5	99.4	18	0.9	59.8	154	72.3	10	0.2	0.2	6	3

从表 2 可以看出: 地质样品的酸碱度具有很宽的范围, 即 K 值的变化范围比较宽。通过熔片实验表明: $K < 20$ 的地质样品, 都能获得性能良好的熔片, 取得合格的分析结果; $K > 20$ 的地质样品因酸性

较强而较难获得性能良好的熔片, 有时虽能获得外观上“性能良好”的熔片, 但未必能获得满意的分析结果。标准样品 GBW07407 ($K = 154$) 和 GBW03113 ($K = 72$) 是酸性比较强的 2 个标准样品, 在稀释比

收稿日期: 2006-03-06; 修订日期: 2006-08-29; 编辑: 曹丽丽

作者简介: 袁家义 (1962 -), 男, 山东枣庄人, 高级工程师, 主要从事岩矿测试工作。



为 1:1 的情况下, 2 个标准样品熔融体的粘度都比较大, GBW 03113 常出现不熔物, 形成的熔片会出现“晶斑”, 标准样品 GBW 07407 表现得更为严重, 因为它的酸性更强。增大稀释比可以使这种情况得到好转, 但不会从根本上解决问题。因为增大稀释比会给测定低含量元素增加困难, 同时稀释比的增加不会是无限制的, 为此, 进行了利用高温化学反应过程中氧化物系统的酸碱度对熔融体的影响获得一个高度玻璃化熔片的实验。

2 实验部分

2.1 仪器及测试条件

X 射线荧光光谱仪: MAX-3080E3 (RIGA KU)。

数据处理系统: XRFAS 5.0 (国家地质实验测试中心)。

高温马弗炉; Pt-Au 专用坩埚, 分析元素谱线及其测量条件见表 3。

表 3 分析元素的测量条件

分析线	晶体	准直器	探测器	电压 V / kV	电流 I / mA	2 / (19)		t / s	
						Peak	back	t _p	t _b
Cu K	LiF	fine	FPC	50	50	45.28	46.75	40	20

2.2 试剂标准溶液及标准样品

试剂: Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, Li₂B₄O₇, CaCO₃, K₂CO₃, Na₂CO₃, MgO (以上试剂为光谱纯)。

铜标准溶液: (Cu) = 10 μg/mL

标准样品: GBW 07407, GBW 03113。

2.3 单氧化物系统的熔融实验

氧化物与四硼酸锂在比例为 1:1, 1:3, 1:5, 1:10, 1:20, 1:30, 1:50 下进行了熔融实验, Na₂O, K₂O 和 CaO 以碳酸盐的形式加入, 其他的为氧化物形式。

(1) Na₂O, K₂O 的熔融实验

各种比例的混合物都能形成粘度比较小、流动性能良好的熔融体, 但比例为 1:1, 1:3 的熔融体所形成的熔片, 随着温度的降低会很快发生碎裂而无法成型, 而在其他比例下都能形成性能良好的熔片。

(2) CaO, MgO 的熔融实验

当比例为 1:10, 1:20, 1:30, 1:50 时, 熔融体的粘度比 Na₂O, K₂O 略大, 流动性也差一点, 但也

能形成性能良好的熔片。当比例为 1:5 时: CaO 能形成粘度较大但能流动的熔融体, 其熔片易发生碎裂而无法成型; MgO 不能形成具有流动性的熔融体。当比例为 1:1, 1:3 时, 则都不能形成具有流动性的熔融体。

(3) Fe₂O₃ 的熔融实验

当比例为 1:1, 1:3, 1:5 时, 不能形成熔融体; 比例为 1:10 时, 混合物才能形成流动性较差、粘度较大的熔融体。随着稀释比例的加大, 熔融体的粘度减小、流动性增强。但其比例为 1:50 的熔融体和其他氧化物的熔融体相比, 其粘度仍然是最大的。这些熔融体都能形成稳定的熔片, 但熔片透明度较差。

(4) Al₂O₃, SiO₂ 的熔融实验

比例为 1:1, 1:3, 1:5 的混合物不能形成熔融体; 比例为 1:10, 1:20, 1:30, 1:50 的混合物都能形成具有流动性的熔融体, 其粘度介于 Fe₂O₃ 和 CaO, MgO 之间; 除了比例为 1:50 的熔融体以外, 都存在一定的不熔物, 形成的熔片出现了“晶斑”、“晶花”; 比例为 1:50 的熔融体形成的熔片性能良好。

2.4 混合氧化物的熔融实验

从表 1 可以看出: 氧化物酸碱性的差别是比较大的, 可以通过不同氧化物的相互混合来调节酸碱度, 以获得粘度较小、流动性能良好的熔融体。

2.4.1 Fe₂O₃ 的熔融实验

Fe₂O₃ 的酸性比较强, 使用碱性比较强的 Na₂O 或 CaO 来调节其酸碱度 (酸碱度用 K 表示); 不同酸碱度、不同稀释比的熔融情况如表 4 所示。

表 4 Fe₂O₃ 的熔融实验

K 值	稀 释 比				
	1:1	1:3	1:5	1:10	1:20
1	A2	A1, A3, A5	A1, A3, A6	A1, A3, A6	A1, A3, A6
5	A2	A1, A3, A5	A1, A3, A6	A1, A3, A6	A1, A3, A6
10	A2	A1, A4	A1, A4, A6	A1, A3, A6	A1, A3, A6
20	A2	A2	A2	A2	A1, A4

注: A1—能形成熔融体; A2—不能形成熔融体; A3—熔融体粘度较小、流动性好; A4—熔融体粘度大、流动性差; A5—熔片易碎裂; A6—熔片不易碎裂。

可以看出: 当 K < 10, 稀释比为 1:3 时, 也能形成熔融体, 只是熔片容易碎裂; 当稀释比扩大为 1:5

以后,所形成的熔融体具有粘度小、流动性好的特点,并能形成合格的熔片。

2.4.2 SiO_2 的熔融实验

使用 Na_2O 或 CaO 来调节其酸碱度,不同酸碱度、不同稀释比的熔融情况如表 5 所示。

表 5 SiO_2 的熔融实验

K 值	稀 释 比				
	1 1	1 3	1 5	1 10	1 20
1	B2	B1, B4, B6	B1, B4, B6	B1, B4, B6	B1, B4, B6
5	B2	B1, B3, B5	B1, B4, B6	B1, B4, B6	B1, B4, B6
10	B2	B1, B3, B5	B1, B4, B6	B1, B4, B6	B1, B4, B6
20	B2	B2	B2	B1, B3, B5	B1, B3, B5

注: B1—能形成熔融体; B2—不能形成熔融体; B3—熔融体中有不熔物; B4—熔融体无不熔物; B5—熔片有“晶斑”; B6—熔片无“晶斑”。

可以看出:当 $K < 10$, 稀释比扩大为 1 3 以后,

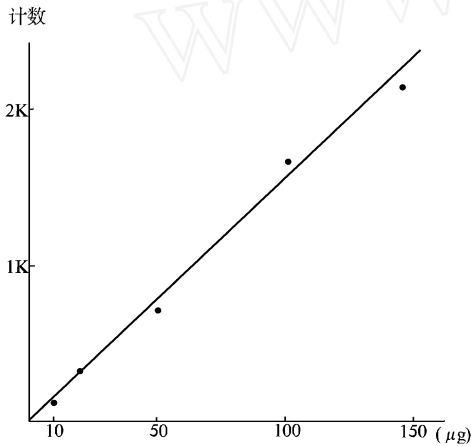


图 1 不加 CaO 的情况

可以看出:图 1 的各点比较散乱,线性不好,而图 2 则有比较好的线性,说明通过加入 CaO 降低熔融体的酸性,使其粘度下降,流动性变好,熔融体容易充分混匀,能够获得比较均匀的、性能良好的熔片和线性关系。因此,对于酸性比较强的 Fe_2O_3 来说,加入 CaO 或其他碱性氧化物降低熔融体的酸性非常有效,而且还能适当降低稀释比。

2.5.2 2 组样品的对比实验

根据 2.5.1 的实验结果,设计了下面两组实验。

方法 1:称取 0.4000 g GBW07407, GBW03113 标准样品各 10 份,用 4.0000 g $Li_2B_4O_7$ 熔融制成熔片,稀释比为 1 10,测定 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO 等

能形成粘度较小、流动性能良好的的熔融体,而且没有不熔物,形成的熔片无“晶斑”。

2.5 改变酸碱度的熔融实验

2.5.1 Fe_2O_3 的比较实验

对 Fe_2O_3 进行了 2 种方法的比较实验。

方法 1:称取 0.2000 g Fe_2O_3 6 份,分别加入 Cu 的标准溶液 0.0, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 15.0 mL;用 4.0000 g $Li_2B_4O_7$ 熔融制成熔片 ($K = 23$),其稀释比为 1 20。

方法 2:称取 0.2000 g Fe_2O_3 6 份,分别加入 Cu 的标准溶液 0.0, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 15.0 mL;用 3.8000 g $Li_2B_4O_7$ 和 0.2000 g CaO 熔融制成熔片 ($K = 2$),稀释比为 1 20 (从熔剂仅为 $Li_2B_4O_7$ 的角度来考虑,稀释比为 1 9.5)。

对上面的两套标准系列分别测定 Cu 的 XRF 强度,强度与微克数的关系曲线如图 1,图 2 所示。

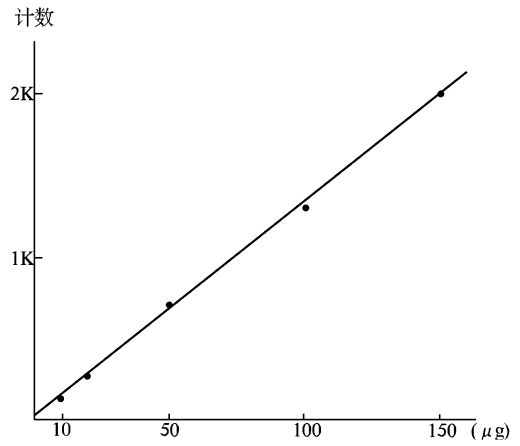


图 2 加 CaO 的情况

组分的含量^[2]。对该测量结果进行统计处理,结果见表 6。

方法 2:称取 0.2000 g GBW07407, GBW03113 标准样品各 10 份,分别加入 0.2000 g $CaCO_3$ ($K = 2$),用 4.0000 g $Li_2B_4O_7$ 熔融制成熔片。在该条件下,熔融体的粘度变小、流动性变好,形成的熔片没有出现“晶斑”。在稀释比为 1 10 的条件下,测定 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO 等组分的含量^[1],对该结果进行统计处理 (该测量结果包含有 $CaCO_3$ 的稀释效应,真实结果必须扣除),结果见表 7。

从表 6,表 7 可以看出:使用加入 $CaCO_3$ 的制样方法,其重现性明显地高于不加入 $CaCO_3$ 的制样方

法,而且准确度也得到了提高。说明通过改变酸碱度,不仅使熔融体的流动性增大、均匀性变好,而且增强了对难熔样品的分解能力,从而获得了一个高度玻璃化的、均匀的熔片。

表 6 不加 CaCO₃ 的组分统计结果

样品		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O
GBW 07407	推荐值	32.69	29.26	18.76	0.16	0.26	0.20
	平均值	32.18	29.82	18.49	0.15	0.21	0.21
	RSD / %	0.41	0.36	0.39	0.42	1.35	0.64
GBW 03113	推荐值	95.74	2.36	0.21	0.17	0.098	0.67
	平均值	95.01	2.55	0.23	0.18	0.091	0.69
	RSD / %	0.35	0.35	0.43	0.41	1.41	0.51

表 7 加 CaCO₃ 的组分统计结果

样品		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O
GBW 07407	推荐值	32.69	29.26	18.76	0.16	0.26	0.20
	平均值	32.74	29.19	18.51	0.14	0.21	0.19
	RSD / %	0.26	0.32	0.31	0.38	0.19	0.53
GBW 03113	推荐值	95.74	2.36	0.21	0.17	0.098	0.67
	平均值	95.46	2.41	0.20	0.16	0.095	0.70
	RSD / %	0.18	0.33	0.34	0.38	0.26	0.50

3 结果与讨论

(1)对于单氧化物来说,碱性氧化物的熔融体具有良好的流动性,而酸性氧化物熔融体的流动性则较差。对于混合氧化物来说,熔融体的酸性越强,

其流动性越差;熔融体的碱性越强,其流动性越好。

(2)加入碱性氧化物提高熔融体的碱性,能够消除酸性熔融体的不熔物,形成的熔片不再出现所谓的“晶斑”、“晶花”。熔融体的流动性越好,就越能混合均匀,使制样的重现性得到提高。

(3)碱性太强的熔融体(如氧化钾、氧化钠),虽有良好的流动性,但形成的熔片易产生“碎裂”现象,制样的成功率较低。

(4)加入碱性氧化物,可以减少 L₁B₄O₇ 的用量,而稀释比不变,甚至可以减小,有利于低含量元素的检测。

(5)LBO₂ 的碱性比 L₁B₄O₇ 强,因此 LBO₂ 的熔融体具有较好的流动性^[1]。

(6)混合氧化物的酸性如能适当提高,也能获得好的熔样效果。

参考文献:

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第二分册)[M]. 北京:地质出版社,1991,317~337.
- [2] 马光祖,李国会. X射线荧光光谱法测定硅酸盐岩石中主元素[J]. 理化检验(化学分册),1983,19(4):18~21.
- [3] 李国会,樊守忠,曹群仙,等. X射线荧光光谱直接测定碳酸盐岩石中主次痕量元素[J]. 岩矿测试,1997,16(1):45~50.
- [4] 有色金属工业分析丛书编辑委员会. 贵金属分析[M]. 北京:冶金工业出版社,1984,3~16.
- [5] 李振寰. 元素性质数据手册[M]. 石家庄:河北人民出版社,1985,5~28.
- [6] 陈念贻. 键参数函数及其应用[M]. 北京:科学出版社,1976,32~60.

Promotion and Application of Making Samples by Using Fusion Preparation Technique in XRFA

YUAN jia - yi, BA I xue - bing

(Shandong Institute and Laboratory of Geological Science, Shandong Jinan 250013, china)

Abstract: Melting characteristics of mono - oxide and mixed oxide are studied in this paper. It is suggested that through changing alkalinity—acidity, viscosity and flowability of samples will be changed, which will promote reproducibility of fluxing agent sample - making method.

Key words: alkalinity and acidity; viscosity; flowability