

X 射线荧光光谱法测定高硅硅酸盐岩石中的主次成分

陈亮伟, 曾雷

北京紫阳福源混凝土搅拌有限公司, 北京 102209

北京玉龙科技有限责任公司, 北京 102600

摘 要 : 为了提高硅酸盐岩石成分分析的精确度和操作效率, 推动我国材料事业发展和地质工作深入发展, 本文采取高温熔融制样的方法, 用 X 射线荧光光谱法对硅酸盐岩石中的主次成分进行分析, 并通过添加高纯度二氧化硅的方式准备高硅硅酸盐标准样品。实验结果表明, 高温熔融制成的玻璃熔片符合高硅硅酸盐岩石的检测要求, 可用于实际测定。

关 键 词 : X 射线荧光光谱法; 硅酸盐; 熔融制样

Determination of Primary and Secondary Components in siliceous Silicate Rocks by X-ray Fluorescence Spectrometry

Chen Liangwei¹, Zeng Lei²

1.Beijing Ziyang Fuyuan Concrete Mixing Co., Ltd, Beijing 102209

2.Beijing Yulong Science and Technology Co., Ltd, Beijing 102600

Abstract : In order to improve the accuracy and operation efficiency of the composition analysis of silicate rocks, and to promote the development of China's materials industry and the in-depth development of geological work, this paper adopts the method of high-temperature melting and sample preparation, and analyzes the primary and secondary components in silicate rocks by X-ray fluorescence spectrometry, and prepares the standard samples of high-silicon silicate by adding high-purity silica. The experimental results show that the glass frit made by high-temperature melting meets the requirements for the detection of high-silica silicate rocks and can be used for practical determination.

Key words : X-ray fluorescence spectrometry; silicate; fused sample preparation

硅酸盐是一种由金属离子和硅酸根构成的矿物岩石, 在自然界中分布非常广泛, 是地壳和地幔的主要组分, 在工业生产中也作为一种非常重要的原材料, 用以制作以硅酸盐为主体的陶瓷、玻璃以及沸石等材料, 广泛运用于日常生活中^[1]。化合物的成分和物理性质决定其功能, 为了更好地研究硅酸盐岩石的功能, 必须先了解其化学成分及物理性质。

硅酸盐岩石的主次成分测定是地质工作中的主要内容。通过对岩石内部的成分进行测定, 有助于了解地质变化规律和岩石的来源和演化历程, 对于地质研究工作是至关重要的。一般的测定方法是化学分析法, 根据 GB/T14506.31—2019 中规定的对二氧化硅等成分进行分析, 进行离子交换、溶液萃取以及原子吸收光谱等方法来测定硅酸盐中的金属元素。化学分析法是利用物质的化学反应来测定其内含物的方法, 该方法可以对被分析物的内部细节进行精准分析, 准确度很高^[2], 但是操作周期较长, 通常涉及好几种化学反应, 对于组分复杂的被分析物而言, 需要对每种组分进行单独分析, 在待测样品量非常大时不适用。此外, 在分析物质成分的方法中, 还有一种 X 射线荧光光谱法 (XRF), 根据 GB/T14506.28—2010, 基于原子核的物理性质, 通过测量待测样品在 X 射线照射下产生的荧光强度来分析元素组成, 具有快速高效、灵敏度高以及应用范围广等优点^[3], 并且不会对样品造成永久性损伤, 可以广泛用于生物、环境和材料领域^[4]。已经有研究

表明, 将 X 射线荧光光谱分析法运用于硅酸盐成分测定中是可行的, 具有较高的测量精度^[5-6]。对于含有较多的二氧化硅的高硅硅酸盐而言, 其内部成分测定方面的报道较少。通过将 X 射线荧光光谱分析法运用于高硅硅酸盐岩石中的主次成分测定, 对于企业和检测机构更高效更快速地对样品内含物开展测定具有一定的推动作用。对于一些含有大量二氧化硅的样品, 如长石等, 其内含物中具有较多杂质, 本文选用熔融制样, 以高纯度的二氧化硅添加进人工制备的样品中, 采用 X 射线荧光光谱法进行分析, 使得测定结果具有较高精度, 并且操作过程简单, 具有非常理想的分析结果。

一、实验部分

(一) 仪器设备

Axios^{max} 型波长色散 X 射线荧光光谱仪 (帕纳科公司); 超尖锐端窗铑靶 X 光管 (SST)-max 光管 (采用非钨灯丝, 强度没有衰减); 高频感应熔样机 FHC-00 (上海瑞绅葆分析技术有限公司); 铂-金坩埚 (95%Pt+5%Au, 北京凯兴德茂仪器设备有限公司); Mettler 的 UMT2 型电子天平; 马弗炉; 烘箱; 瓷坩埚。实验之前所有器具均用 (1+1) 硝酸进行浸泡, 并用去离子水清洗后烘干备用。

（二）主要试剂

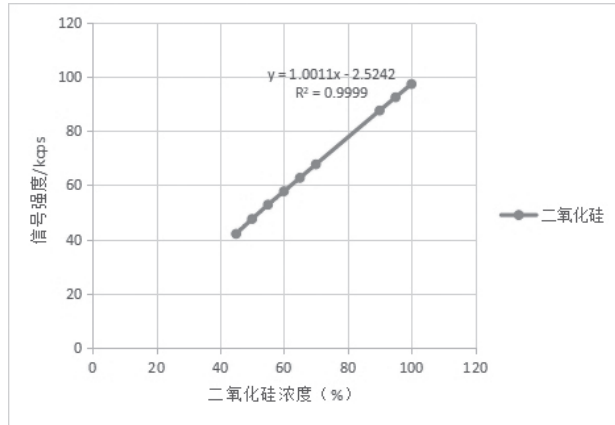
LiBO_2 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 LiBr 、 NH_4NO_3 、 LiF ，均为分析纯； $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiBO_2 混合溶剂（67:33，m/m）。

（三）样品制备

在烘箱中对待测样品进行105℃烘2小时，取出后干燥处理。用电子天平准确称取（ 7.0000 ± 0.0002 ）g的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiBO_2 混合溶剂放置于瓷坩锅中，用马弗炉进行700℃恒温烘干2小时取出后冷却放至试剂瓶中干燥保存备用；准确称取（ 0.5000 ± 0.0002 ）g的待测样品，与 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiBO_2 混合溶剂在铂-金坩锅中搅拌混合均匀，注意不要用玻璃搅拌棒，避免硅污染。搅拌均匀后加入0.5g的 LiF 和0.3g的 NH_4NO_3 以及1毫升300g/L的 LiBr 溶液作为脱模剂，将其放入高频感应熔样机中，设置温度为1050℃，熔融6分钟直到完全熔化^[7-10]，倒入模具中等待冷却成玻璃熔片，对样品进行标号，放入干燥器中等待测定。

（四）标准系列的配置

选用超基性类岩石、土壤类及水系类沉积物等国家规定的制备标准曲线的标准物质，每种物质都有其足够制作曲线的含量，又有一定的浓度梯度。本实验选用硅质砂岩和高岭土等标准矿物来绘制标准曲线。为满足高硅硅酸盐的条件，在硅质砂岩中加入高纯度的二氧化硅，使得二氧化硅的标准曲线浓度范围从45%到100%，绘制的二氧化硅标准曲线如图1。人工配制的高硅硅酸盐样品内含的二氧化硅浓度曲线稳定，以及其内部的其他成分的 R^2 值都在0.999以上，可以用于分析。



> 图1 二氧化硅标准曲线图

（五）测量条件

根据被测物质的特性和浓度的变化，在保证荧光强度，降低操作环境的噪声，提高分辨率等基础上，进行多次实验，从而得到各种最优的测量条件^[11-13]，得出的数据如表1所示。

表1 待测物质所含元素的测量条件

元素	分析线	晶体	2θ角	准直器 L/μm	探测器	电压 E/kV	电流 I/mA	测量时间 t/s
SiO_2	Ka	PET	109.095	300	FLOW	30	100	25
Fe_2O_3	Ka	LiF_2	57.510	150	FLOW	60	50	12
Al_2O_3	Ka	PET	144.889	300	FLOW	30	100	12
CaO	Ka	LiF_2	113.110	300	FLOW	30	100	12
K_2O	Ka	LiF_2	136.718	300	FLOW	30	100	12
MgO	Ka	PX ₁	22.810	700	FLOW	30	100	12
Na_2O	Ka	PX ₁	27.564	700	FLOW	30	100	12
Br	Ka	LiF_2	29.939	150	SC	60	50	12

二、结果与讨论

（一）溶剂的选择

在熔化法制备样品的方法中，最主要也是一步就是选择助熔剂。为了能够顺利制成玻璃熔片，助熔剂应该具有性质稳定、结构均匀、不易吸水等特点，并且不能含有待测组分或者干扰因素^[14]。常用的助熔剂为 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + LiBO_2 混合熔剂（67:33，m/m）、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 混合熔剂（65:35，m/m）等。相比钠盐，硼酸盐的质量吸收系数低，有利于轻元素如硅等的分析，并且制成的熔体流动性能较好，在制成之后也较容易脱模^[15]。

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 的熔点可高达920℃，是硼酸盐中熔点最高的，易于与碱性氧化物发生反应，并具有较好的溶解度，但是其熔成的玻璃熔片机械强度较差。 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + LiBO_2 混合熔剂（67:33，m/m）可以弥补 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 熔片机械性能较差的情况，可以制备出性能优良、机械强度较好的玻璃熔片，有利于对硅酸盐成分的检测。而 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 虽然具有较高的熔点（741℃），形成的玻璃熔片具有非常好的性能，但是其吸湿性很高，对于存储条件要求比较高，如果吸水之后进行高温溶解的话会产生大量气体，甚至从坩锅中喷出，与 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 混合之后可以作为金属氧化物极好的助熔剂。为此，在测定高硅硅酸盐的成分时，制作玻璃熔片的助熔剂应选择 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + LiBO_2 混合熔剂（67:33，m/m），并加入 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作为脱模剂。此外，还加入了300g/L的 LiBr 溶液来避免坩锅被腐蚀。

（二）试样与助熔剂稀释比的确定

稀释比会影响元素谱线的强度和熔化状态。当提高稀释比之后会有利于样品更好熔化，但是会降低元素谱线的强度，使得测量结果不够准确。为此，设置样品与 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + LiBO_2 混合熔剂（67:33，m/m）的质量比分别为1:8、1:10、1:14和1:20，准确称取样品为（ 0.5000 ± 0.0002 ）g，控制其他反应条件不变，仅改变混合熔剂的含量，分别进行熔制样品。实验结果表明，当稀释比为1:8时无法熔化；稀释比为1:10时熔解程度很低；稀释比为1:14时熔解完全，且具有较高的机械强度；稀释比为1:20时也完全熔解，但是机械强度较差。为此，实验选取样品与 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + LiBO_2 混合熔剂（67:33，m/m）的质量比为1:14，即称取（ 0.5000 ± 0.0002 ）g的样品和（ 7.0000 ± 0.0002 ）g的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + LiBO_2 混合熔剂（67:33，m/m）。

（三）溶解温度的确定

溶解温度对熔块的熔化作用有很大的影响。在选择了合适的助熔剂之后应该设置合适的温度区间，对不同温度的熔解状态和熔片的机械强度进行测定，得到最适温度。本实验先在700℃的温度下预热3分钟，然后设置1000℃、1050℃、1100℃和1150℃这四个温度，分别进行熔制样品。实验结果表明，1000℃下熔解效果不佳；1050℃及以上都可以很好地将样品全部溶解，但是1100℃和1150℃下形成的熔液黏度较高，不利于脱模，综合能源考虑决定选取1050℃下，熔解6分钟可以获得完全熔解的样品，放入模具后冷却可得到性能较好的玻璃熔片。

（四）方法的准确度

对GBW03114中规定的硅质砂岩标样进行熔片制作，制成12

个熔片后检测其主次成分，以便对高温熔制实验的精密度和准确度进行测定，检测结果如表2所示。从检测结果来看，本实验选取的助熔剂和实验条件得出的结果准确度较高，可以满足实际测样的要求。

表2方法准确度

成分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	MgO	Na ₂ O
标准值(%)	89.59	5.48	0.34	0.48	2.07	0.16	1.09
测量值量均值(%)	89.62	5.55	0.33	0.53	2.12	0.17	1.14
标准偏差	0.098	0.026	0.0062	0.016	0.019	0.0064	0.012

三、结论

选用熔融制样，以高纯度的二氧化硅添加进人工制备的样品

中，采用 X 射线荧光光谱法，测定高硅硅酸盐中的主要成分和次要成分的含量。通过人工添加高纯度的二氧化硅到样品中，覆盖低浓度和高浓度的二氧化硅曲线，制成高硅硅酸盐标准样品。通过控制反应参数，得到最适实验条件为：以 Li₂B₄O₇+LiBO₂混合熔剂（67:33，m/m）为助熔剂，与样品的质量比为 14:1，即 7g 的混合熔剂，辅以 0.5g 的 LiF 和 0.3g 的 NH₄NO₃以及 1 毫升 300g/L 的 LiBr 溶液，设置条件为 1050℃熔解 6 分钟。在这个实验条件下得到的玻璃熔片具有较好的机械强度，表面光滑无颗粒，可满足用于 X 射线荧光光谱分析的样品条件，具有较好的准确性。

参考文献

[1] 李献华, 刘颖, 涂湘林, 等. 硅酸盐岩石化学组成的 ICP-AES 和 ICP-MS 准确测定: 酸溶与碱熔分解样品方法的对比 [J]. 地球化学, 2002(03):289-294.

[2] 张迎涛, 李春香. 基于光电化学分析法检测金属离子 [J]. 山东化工, 2022, 51(22):145-147.

[3] 章连香, 符斌. X- 射线荧光光谱分析技术的发展 [J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(03):1-7.

[4] 刘燕德, 万常耀, 孙旭东, 等. X 射线荧光光谱技术在重金属检测中的应用 [J]. 激光与红外, 2011, 41(06):605-611.

[5] 梁培伟. 熔融法 XRF 测定地质样品中石英岩中的主、微量元素 [J]. 化工管理, 2018(02):253-254.

[6] 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, 2017, 31(02):35-37.

[7] 孙雪琴. X 射线荧光光谱分析中熔融片制样法的准确性 [J]. 新世纪水泥导报, 2006(03):14-15.

[8] 罗明荣. 硅灰石的 X 射线荧光光谱分析 [J]. 岩矿测试, 2007(03):245-247.

[9] 欧阳伦熬. X 射线荧光光谱法测定多种铁矿和硅酸盐中主次量组分 [J]. 岩矿测试, 2005(04):67-70.

[10] 茅祖兴, 鲁豪东. X 射线荧光分析中熔融制样条件的研究 [J]. 分析测试通报, 1990(02):60-62.

[11] 葛江洪, 张振华, 马冬彪, 等. 散射背景内标法测定 1:5 万区域地球化学调查样品中铀、铜、铅、锌、钍 [J]. 化学工程师, 2009, 23(02):31-33+37.

[12] 史东丽, 张振华, 葛艳梅, 等. X- 射线荧光光谱法测定土壤样品中卤族元素溴 [J]. 当代化工, 2011, 40(06):656-658.

[13] 张勤, 樊守忠, 潘宴山, 等. X 射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分 [J]. 岩矿测试, 2004(01):19-24.

[14] 艾梁辉, 付晓, 陈延安, 等. 填料与助熔剂对类陶瓷化聚烯烃发层的影响研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2023, 52(06):12-15.

[15] 滕广清, 张改梅, 鲍希波. 四硼酸锂 -LiBO₂熔融 - 重铬酸钾滴定法测定铁矿石中全铁 [J]. 冶金分析, 2023, 43(09):76-80.