

研究简报

高铝岩矿样品的X射线荧光光谱分析

杨玉华 曹杰

(中国科学院地质研究所 北京 100029)

1. 概述

高铝岩矿样品的成分分析在地质科研、找矿勘探、建筑陶瓷、耐火材料和磨料磨具等工业部门具有重要的意义。目前多沿用传统的化学方法, 速度慢、成本高。X射线荧光光谱分析快速、简便、低成本, 近十年发展较快。而对高铝岩矿样品的分析却少见报道。刁桂年等(1983), 杨玉华等(1987)文章中虽也涉及到了铝土矿的分析, 但还不能满足像矾土这类高铝岩矿样品分析的需要。本法可分析  $Al_2O_3$  含量高达85%的高铝岩矿样品和铝含量较低的硅酸盐样品, 扩大了分析范围。本法以熔融制样, 在Philips PW1400型X射线荧光光谱仪上进行测定, 选用D.J. 数学模式进行基体效应的校正, 影响系数用相近样品类型的理论  $\alpha$  系数和高铝岩矿样品经验系数相结合。可分析的主次要成分为:  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $MnO$ ,  $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $MgO$ ,  $Na_2O$ ,  $P_2O_5$  共10项。对标样的分析结果表明, 本法测定值与化学推荐值相符。

2. 实验部分

2.1 样品制备 为了准确地分析, 必须克服颗粒效应和矿物学效应, 目前公认的有效手段仍然是熔融制样。由于熔剂的加入稀释了样品, 也降低了基体效应。本法所用熔样设备是加拿大Claisse Y型自动熔样机。熔样温度大约为1050℃。选用10:1的稀释比(熔剂重:样品重)。熔剂为无水四硼酸锂。步骤是: 准确称取0.4g样品和4.0g无水四硼酸锂, 置入铂-金合金坩埚中拌匀, 再加入浓度为120mg/mL的溴化锂(作脱模剂)水溶液5滴。然后装在熔样机上, 按给定程序进行熔融, 把熔好的高温熔体铸入成型模具(Pt 95%-Au 5%合金制成), 冷却, 倒出。即可得到均匀、透明、无气泡的圆形玻璃样片, 直径30mm, 厚度2~3mm。从坩埚装上熔样机开始熔样到取出样片, 熔样过程约需15分钟。

按上述制样步骤用同一样品制取10个玻璃样片, 对其主次要成分进行强度测定。作统计分析, 考察其精密度。结果列于表1, 可见精密度较高。

2.2 测量条件 分析仪器为 Philips PW1400

表1 分析结果精密度

成分	$SiO_2$	$Al_2O_3$	$Fe_2O_3$	$TiO_2$	$MnO$	$CaO$	$K_2O$	$MgO$
含量(重量%)	32.69	29.26	18.76	3.36	0.23	0.16	0.20	0.26
平均强度	5.3816	4.3704	54.1457	2.7913	0.6978	0.9430	0.9212	0.0461
标准偏差	0.0123	0.0116	0.6648	0.0091	0.0079	0.0164	0.0059	0.0014
变异系数(%)	0.22	0.26	1.20	0.30	1.10	1.70	0.64	3.08

型顺序式X射线荧光光谱仪。X光管为侧窗、Rh靶、3KW、各元素道均为 $K\alpha$  I级线, FC探测器, 管压、管流均为45kV, 60mA。

3. 基体效应的数学校正

熔融制样降低了元素间的吸收增强效应, 但多数元素间的基体效应仍明显存在。对基体效应的校正, 目前应用最多, 效果最好的当推数学校正法。

PW1400型X射线荧光光谱仪随机软件包X14提供了三种基体校正的数学模型。本法选用了其中的D.J. 模型, 其数学表达式为:

$$C_i = (D_i + E_i R_i) (1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} C_j)$$

式中:  $C_i$  为分析元素i的浓度;  $D_i$  为校准曲线在浓度轴上的截距;  $E_i$  为校准曲线的斜率倒数;  $R_i$  为分析元素i的净强度(或强度比);  $\alpha_{ij}$  为共存元素j

对分析元素i的影响系数;  $C_i$  为共存元素j的浓度。

本法选用样品类型接近、测量条件一致的理论 $\alpha$ 系数与由少量高铝岩矿标样产生的经验 $\alpha$ 系数相结

合, 且以理论 $\alpha$ 系数为主的影响系数组用于D.J. 模型。表2列出了本法各元素校准曲线的计算参数相应的 $\alpha$ 系数。

表2 校准曲线计算参数及 $\alpha$ 系数表

元素	D	E	基体元素	$\alpha$ 系数	基体元素	$\alpha$ 系数
Si	0.23815	51.10012	Fe	0.285	Mn	0.270
			Ti	-0.476	Ca	0.148
			K	0.130	Si	0.143
			Al	0.239	P	0.142
			Mg	0.302	Na	0.271
Ti	0.03483	3.26164	Fe	-0.736	Mn	0.217
			Ti	3.779	Ca	1.312
			K	1.338	Si	0.418
			Al	0.369	P	0.454
			Fe	0.278	Mn	0.263
Al	0.29378	22.54775	Ti	0.177	Ca	0.145
			K	0.127	Si	0.119
			Al	0.114	P	0.128
			Mg	0.297	Na	0.267
			Mn	0.791	Ca	1.399
Fe	-0.01998	5.20553	K	1.420	Si	0.473
			Al	0.351	P	0.479
			Mg	0.350	Na	0.306
			Ti	1.840	Ca	1.370
			K	1.289		
Mn	-0.01736	2.65514	Fe	0.270	Mn	0.255
			Ti	0.172	Ca	0.140
			K	0.123	Si	0.109
			Al	0.097	P	0.117
			Mg	0.080	Na	0.263
Ca	-0.02145	1.95309	Fe	0.261	Mn	0.246
			K	0.118	Si	0.101
			P	0.109	Na	0.061
Mg	-0.05318	22.3249				
K	-0.01453	1.83812				
Na	-1.35805	44.35039				
P	-0.00326	12.00299				

#### 4. 结果与讨论

用本法对矾土、铝土矿、粘土、页岩以及闪长岩、玄武岩等多种岩矿样品进行分析。表3列出了部分标样的分析对比数据, 由表3看出, 除样品铝土矿(Al-5)本法测定的MgO和Na<sub>2</sub>O值分别为0.03和0.06, 与化学推荐值相差大(原因是测量Mg、Na强度的分光晶体电路参数未调整好。影响了计数的稳定性)以外, 其它分析数据均与化学推荐值相符。

本法分析各成分含量(重量%)上限为: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 85%; SiO<sub>2</sub> 69%; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 20%; TiO<sub>2</sub> 5%;

CaO 10%; MgO 10%; K<sub>2</sub>O 3%; Na<sub>2</sub>O 4%; MnO 0.3%; P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1%。

岩矿样品中主次要成的X射线荧光光谱分析, 无论采用何种制样手段, 基体效应都是明显的, 必须校正。D.J.模型是较好的校正数学模型, 其优点是应用含量范围较宽(0~100%); 可以消去样品中某一成分的影响, 给使用带来很大方便。就校正的效果看, 最好选用样品类型、测量条件一致的理论 $\alpha$ 系数。但要获得各种样品类型的理论 $\alpha$ 系数要花费较大代价, 选用经验 $\alpha$ 系数也可获得较好的分析结

表3 分析结果(重量%)对比

样品名称	方法	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
矾土 (Al-1)	a	8.78	4.22	83.71	1.84	0.007	0.43	0.18	0.08	0.18	0.29
	b	8.77	4.26	83.86	2.03	—	0.42	0.18	0.08	0.20	0.28
矾土 (Al-2)	a	10.81	3.36	72.73	5.05	0.004	0.41	0.28	0.53	0.08	0.18
	b	10.75	3.39	72.50	4.97	0.005	0.40	0.21	0.54	0.11	0.18
铝土矿 (Al-3)	a	12.67	2.62	61.40	7.79	0.010	0.41	0.27	1.01	...	0.07
	b	12.72	2.62	61.15	7.90	0.011	0.37	0.24	1.00	0.02	0.09
铝土矿 (A-1)	a	19.72	2.84	60.53	1.80	0.001	0.15	0.99	1.43	0.21	0.11
	b	19.40	2.78	60.76	1.60	—	0.16	0.75	1.38	—	—
铝土矿 (Al-5)	a	52.94	2.01	42.18	0.99	...	0.23	0.03	0.05	0.08	0.14
	b	52.66	2.13	41.63	1.02	—	0.21	0.09	0.04	0.10	0.12
土壤 (GSS-7)	a	32.86	3.35	29.67	18.74	0.239	0.14	0.25	0.20	...	0.26
	b	32.69	3.36	29.26	18.76	0.23	0.16	0.26	0.20	0.074	0.26
土壤 (GSS-6)	a	56.74	0.75	21.16	8.14	0.18	0.21	0.29	1.74	0.30	0.07
	b	56.93	0.73	21.23	8.09	0.19	0.22	0.34	1.70	0.19	0.07
岩石 (GSR-3)	a	44.87	2.36	13.99	13.33	0.17	8.80	7.59	2.32	3.63	0.94
	b	44.64	2.36	13.83	13.40	0.17	8.81	7.77	2.32	3.38	0.95

表中，“—”表示没有数据；“...”表示未测出；a为本法测定值；b为化学推荐值。

果，但测定条件的局限性较大，至少需要3倍于所求参数个数的标样数。这就要求有很多的标样，也很困难。如果上述两种条件都不能达到，可采用本法，即选用相近样品类型的理论 $\alpha$ 系数与由少量标样产生的经验 $\alpha$ 系数相结合的影响系数进行基体效应校正，同样获得满意的结果。

#### 参 考 文 献

刁桂年, 陈丕通, 李楠勋, 孙乃茹. 1983. X射线荧光光谱测定中理论 $\alpha$ 系数的计算及其在硅酸盐类岩石分析中的应用. 分析化学, (1):45~48

杨玉华, 卢敬智, 茅祖兴, 叶珍久. 1987. X射线荧光光谱法在岩石全分析中的应用. 中国科学院地质研究所集刊. 第1号, 199~207

卢敬智. 1985. X射线荧光光谱分析测定岩石中的主微量元素. 光谱学与光谱分析, (5):75~77

伯廷 E P. 1983. X射线光谱分析的原理和应用. 北京, 国防工业出版社, 364~396.

Jongh W K de. 1973. X-Ray Fluorescence Analysis Applying Theoretical Matrix Corrections. Stainless, steel, X-Ray Spectrometry, (2):151~154

Jongh W K de. 1979. The Atomic Number  $Z=0$ , Loss and Gain on Ignition in XRF Analysis Treated by the IN-Equations, (8):52~54