文章编号: 0254-5357(2015)01-0104-07

DOI: 10.15898/j. cnki. 11 - 2131/td. 2015. 01. 014

熔融制样 X 射线荧光光谱法测定珍珠岩矿中主量元素

李鹏程,王梅英,李艳华,张明炜,刘春霞,王冀艳,刘 勉,陈冲科,鲁 鲲,李 振 (国土资源部贵金属分析与勘察技术重点实验室,河南省岩石矿物测试中心,河南郑州 450053)

摘要:珍珠岩矿的化学成分对其膨胀特性有重要影响,是珍珠岩矿的重 要质量指标,目前大多采用容量法、重量法、分光光度法、原子吸收光谱法 等传统方法对各化学成分进行测定,操作复杂,而且不能满足主量元素同 时测定的要求。本文采用熔融法制样,建立了X射线荧光光谱同时测定 珍珠岩矿中主量元素(Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、K、Na)的分析方法。样品制 备试验结果表明,试样与四硼酸锂 - 偏硼酸锂(质量比67:33)混合熔剂 稀释比为1:10,熔融温度为1050℃时,样品熔融完全,制备的熔片满足分 析方法的要求,且克服了珍珠岩矿高温熔矿时由于膨胀不均匀而导致硅



元素测量结果偏低的问题。通过仪器测量条件的优化,以国家标准物质和自制校准样品拟合校准曲线,并进 行基体效应校正,实际矿区样品测量结果与化学分析法的测定值基本吻合。方法检出限小于0.05%,精密 度(RSD,n=12)小于1.5%。本方法与经典分析方法相比,简便高效、绿色环保、精密度高、准确度好,一次 熔矿能够同时测定珍珠岩矿中全部主量元素,满足了珍珠岩矿快速分析测试的需要。

关键词:珍珠岩;主量元素;四硼酸锂-偏硼酸锂(质量比67:33);熔融制样;X射线荧光光谱法

中图分类号: P585; 0657.31 文献标识码: B

珍珠岩是火山喷发的酸性熔岩经急剧冷却而成 的玻璃质岩石,是一种非金属矿产,因其具有珍珠裂 隙结构而得名^[1-2]。我国珍珠岩矿床主要产于我国 大陆地壳活动频繁的中生代火山活动区域,北起黑 龙江,南达南海海滨,长 3000 公里火山岩带里蕴藏 着丰富的珍珠岩矿资源^[3]。珍珠岩在 1000 ~ 1300℃高温条件下其体积可以迅速膨胀4~30 倍, 故又统称为膨胀珍珠岩^[4]。由于珍珠岩中结晶水、 二氧化硅、氧化钾、氧化钠等常量成分含量的差异, 对其独特的膨胀性能、绝热性能等物理性能有着重 要的影响^[5],因此快速、准确地分析珍珠岩矿中的 化学成分,可对珍珠岩矿的地质勘查、开发利用以及 全面评价珍珠岩的质量提供科学依据。

目前,对于珍珠岩矿石中 Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、 K、Na 等主量元素含量的测定,大多采用容量法^[6]、重 量法^[7]、分光光度法^[7]、原子吸收光谱法等传统分析 方法,这些方法分析手续繁琐,周期较长、耗材,而且 劳动强度较大。方林霞等^[8]用盐酸 - 氢氟酸 - 高氯 酸三酸体系溶矿,电感耦合等离子体发射光谱法测定 珍珠岩中 Al、Fe、Ca、Mg、Ti、K、Na 的含量,由于采用 氢氟酸溶矿无法测定硅元素。X 射线荧光光谱法 (XRF)具有制样简单、绿色环保、可同时测定多个元 素等特点,已经广泛应用于勘查地球化学分析领域 中,如铁矿石(GB/T 6730. 62-2005)、萤石(YB/T 5217-2005)、耐火材料(GB/T 21114-2007)、铝土矿 (YS/T 575.23—2009)、硅酸盐岩石(GB/T 14506. 28—2010)等矿石分析都有相应的国家标准或行业标 准。珍珠岩矿石的主要成分是二氧化硅,同时还含有 Al、Fe、Ca、Mg、Ti、K、Na 等主量元素,属于含水硅酸 岩,应用 XRF 分析硅酸盐的国家标准(GB/T 14506. 28-2010)已经建立,但是用于分析珍珠岩矿中主量 成分未见报道。本文借鉴了铝土矿^[9]、白云石^[10]、蓝 晶石^[11]、硅酸盐岩石^[12-13]、磷矿石^[14]等矿石的 XRF 分析方法,采用四硼酸锂 - 偏硼酸锂混合熔剂(质量

收稿日期: 2014-02-25; 修回日期: 2014-03-29; 接受日期: 2014-06-06

基金项目:河南省国土资源厅"两权价款"地质科研项目(2011-622-16)

作者简介:李鹏程,硕士研究生,工程师,从事岩矿测试及 X 射线荧光光谱分析方法研究工作。E-mail: 86562624@ qq. com。

比 67:33) 为熔剂, 硝酸铵为氧化剂, 溴化铵为脱模剂, 建立了应用 XRF 同时测定珍珠岩矿中主量元素的绿色分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

X 射线荧光光谱仪(型号 ZSX Primus II,日本 RIGAKU 公司)。仪器工作条件为:功率4 kW,超薄 端窗铑靶 X 光管,最大工作电压 60 kV,最大工作电 流 130 mA,真空(小于 10 Pa)光路,视野光栅 Φ30 mm,Dell 计算机,中文版 ZSX 分析软件。

TNRY-01C型电加热多功能全自动熔样机(洛阳特耐实验设备有限公司)。

50吨油压机(日本理学公司)。

四硼酸锂 - 偏硼酸锂混合熔剂(质量比为67: 33,优级纯,X射线荧光分析专用,洛阳特耐实验 设备有限公司):在700℃灼烧2h,在干燥器中冷却 备用。

四硼酸锂、偏硼酸锂、硼酸(优级纯,洛阳特耐 实验设备有限公司)。

氧化剂:硝酸铵(分析纯,天津市科密欧化学试 剂开发中心)。

脱模剂:溴化铵(分析纯,天津市科密欧化学试 剂开发中心)。

1.2 试样制备方法

称取 0.7000 g 经 105℃烘 2 h 的样品(取自信 阳上天梯珍珠岩矿矿区,粒度 200 目)和 7.0000 g 四硼酸锂 - 偏硼酸锂混合熔剂放入铂金合金坩埚 内,搅拌均匀,加入 2 mL 硝酸铵溶液(500 g/L)和 0.5 mL 溴化铵溶液(300 g/L),将坩埚放入熔样机 内,预热 240 s,升温至 1050℃熔融 360 s,取出铂金 坩埚,迅速旋转 7 圈,冷却后玻璃片与坩埚自动剥 离。在玻璃片非测量面贴上标签编写样号,放入干 燥器内保存,防止吸潮和污染。测量时,只能拿玻璃 片边缘,避免测量面被沾污。

1.3 标准样品和仪器分析条件

校准样品应与待分析样品在化学组成上相似,而 且各元素应具有足够宽的含量范围和适当的含量梯 度,且有准确的测量结果。为了满足各种珍珠岩矿物 样品的测试需要,本研究选择了土壤、沉积物、岩石等 国家标准物质(土壤:GBW 07401~GBW 07411,GBW 07423~GBW 07430;沉积物:GBW 07301~GBW 07312;岩石:GBW 07101~GBW 07114,GBW 07120~ GBW 07125),同时选用人工合成珍珠岩校准样品 1# ~5#(1#~5#为珍珠岩矿样品中加入一定含量其他 元素合成得到的人工合成校准样品,并进行化学定 值,各元素含量见表1)作为校准样品,制备熔片,进 行测量。选择各分析组分适中的珍珠岩矿样品 4#作 为标准化样品,用于漂移校正。

选择珍珠岩矿样品3件(包含各待测元素的高、低含量)进行制样,对Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、K、Na等主量元素及其干扰元素的谱线进行扫描,并对谱峰、背景及其测量时间、PHA(脉冲高度分析器)、分光晶体、准直器、电压、电流等仪器条件进行优化,优化后各元素的XRF仪器分析条件见表2。

表 1 人工合成校准样品成分分析

Table 1 Analytical results of elements in synthetic standard materials

人工合成 校准样品 编号 含量(%) 1# 77.34 7.14 1.15 0.31 0.56 2.09 3.65 3.55 3.82 99.61 2# 74.87 10.61 0.35 1.06 1.89 0.13 2.23 2.30 5.88 99.32 3# 70.74 16.12 0.85 0.16 0.11 0.87 5.85 1.39 4.11 100.2 4# 68.86 12.67 3.59 0.99 4.37 1.37 1.21 0.51 5.76 99.33 5# 65.41 14.43 2.13 2.52 3.67 0.15 0.49 5.13 5.45 99.38											
校准样品 编号 SiO ₂ Al ₂ O ₃ Fe ₂ O ₃ TiO ₂ Na ₂ O MgO K ₂ O CaO 结晶水 加和 1# 77.34 7.14 1.15 0.31 0.56 2.09 3.65 3.55 3.82 99.61 2# 74.87 10.61 0.35 1.06 1.89 0.13 2.23 2.30 5.88 99.32 3# 70.74 16.12 0.85 0.16 0.11 0.87 5.85 1.39 4.11 100.2 4# 68.86 12.67 3.59 0.99 4.37 1.37 1.21 0.51 5.76 99.33 5# 65.41 14.43 2.13 2.52 3.67 0.15 0.49 5.13 5.45 99.38	人工合成					含量	(%)				
1# 77.34 7.14 1.15 0.31 0.56 2.09 3.65 3.55 3.82 99.61 2# 74.87 10.61 0.35 1.06 1.89 0.13 2.23 2.30 5.88 99.32 3# 70.74 16.12 0.85 0.16 0.11 0.87 5.85 1.39 4.11 100.2 4# 68.86 12.67 3.59 0.99 4.37 1.37 1.21 0.51 5.76 99.33 5# 65.41 14.43 2.13 2.52 3.67 0.15 0.49 5.13 5.45 99.38	校准样品 编号	SiO_2	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	K ₂ 0	CaO	结晶水	、加和
2# 74.87 10.61 0.35 1.06 1.89 0.13 2.23 2.30 5.88 99.32 3# 70.74 16.12 0.85 0.16 0.11 0.87 5.85 1.39 4.11 100.2 4# 68.86 12.67 3.59 0.99 4.37 1.37 1.21 0.51 5.76 99.33 5# 65.41 14.43 2.13 2.52 3.67 0.15 0.49 5.13 5.45 99.38	1#	77.34	7.14	1.15	0.31	0.56	2.09	3.65	3.55	3.82	99.61
3# 70.74 16.12 0.85 0.16 0.11 0.87 5.85 1.39 4.11 100.2 4# 68.86 12.67 3.59 0.99 4.37 1.37 1.21 0.51 5.76 99.33 5# 65.41 14.43 2.13 2.52 3.67 0.15 0.49 5.13 5.45 99.38	2#	74.87	10.61	0.35	1.06	1.89	0.13	2.23	2.30	5.88	99.32
4# 68.86 12.67 3.59 0.99 4.37 1.37 1.21 0.51 5.76 99.33 5# 65.41 14.43 2.13 2.52 3.67 0.15 0.49 5.13 5.45 99.38	3#	70.74	16.12	0.85	0.16	0.11	0.87	5.85	1.39	4.11	100.2
5# 65.41 14.43 2.13 2.52 3.67 0.15 0.49 5.13 5.45 99.38	4#	68.86	12.67	3.59	0.99	4.37	1.37	1.21	0.51	5.76	99.33
	5#	65.41	14.43	2.13	2.52	3.67	0.15	0.49	5.13	5.45	99.38

注:SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、K₂O、Na₂O、CaO、MgO、结晶水的测定, 依据国家标准 GB/T 14506.1~28—2010《硅酸盐岩石化学分析 方法》。

表 2 XRF 仪器分析条件

Table 2 Measurement conditions of the elements by XRF

二丰	元素 八托州		准直器	松驯郎	,电压 电流		20	背景	PHA	
儿系	刀机线	晶体	(μm)	休测奋	(kV)	(mA)	(°)	(°)	LL	UL
Si	Κα	PET	450	F – PC	50	60	109.030	110.650	130	280
Al	Κα	PET	450	F - PC	50	60	144.770	139.100	130	290
Fe	Κα	LiF200	150	SC	50	60	57.500	70.700	100	300
Ti	Κα	LiF200	150	SC	50	60	86.110	85.000	100	300
Na	Κα	RX25	450	F - PC	50	60	46.350	48.500	120	300
Κ	Κα	LiF200	450	F - PC	50	60	136.684	139.600	140	260
Mg	Κα	RX25	450	F - PC	50	60	38.230	40.350	110	300
Ca	Κα	LiF200	450	F - PC	50	60	113.120	110.500	120	300
Rh	Κα	LiF200	450	SC	50	60	17.550	-	140	330

注:所有元素峰值测量时间 40 s,背景值测量时间 10 s;铁元素使用 Ni 40 滤光片;Rh Kα 作为内标使用。

1.4 样品测定

仪器稳定状态下,打开分析程序,调取分析方法,将漂移校正用样品及待检样品的熔片放入样品架,启动分析程序,先进行漂移校正,再进行样品测定。

2 结果与讨论

2.1 X射线荧光光谱测量条件的选择

2.1.1 样品制备方式

采用粉末压片法和熔融法制样对珍珠岩样品进 行试验比对。结果表明:粉末压片法操作简单、快 速、经济,但是物相和粒度很难与标准样品一致,颗 粒效应和基体效应显著,测量精度和准确度较差。 熔融法制备的熔片物相统一,消除了样品的粒度效 应和成分的不均匀性等因素影响,显著降低了基体 效应,测量精度高,准确度好,这与赵合琴等^[15]观点 一致。因此,本实验选用熔融法制样。由于珍珠岩 矿样品高温膨胀的特性,给熔融法制样带来了非常 大的困难,为此,本实验对影响熔融法制样的因素 (如熔剂、熔融温度、稀释比等)进行了考察,期望能 解决这一难题。

2.1.2 熔剂

XRF 分析选用熔剂要遵循酸碱平衡的原则,熔 矿时保证熔矿迅速、完全,制备的玻璃熔片具有稳定、 均匀、不易破裂和不易吸水等特性^[16]。常用的熔剂 有:①硼砂,它是含有 10 个水分子的四硼酸钠,弱碱 性熔剂,熔点 741℃,吸潮性高,不适于熔解碱性强的 物质;②四硼酸锂,弱酸性熔剂,熔点 917℃,可以熔解 碱性强的物质,但作用时间较长;③偏硼酸锂,碱性熔 剂,熔点 849℃,由低原子序数元素组成,是一种有效 的强力熔剂,在高温下熔剂本身不分解,能形成稳定 的熔融物,适合硅酸盐的分析;④偏磷酸钠,弱碱性熔 剂,熔点 627℃,能熔解大多数氧化物,特别是过渡族 元素,吸潮性高;⑤四硼酸锂与偏硼酸锂混合熔剂(质 量比 67:33),其组成接近共熔体系,熔点 833℃,流 动性好,较少黏附坩埚和模具,并且对于大多数氧化 物来说,更容易制备成稳定的玻璃片。

通过试验发现:使用单一四硼酸锂体系和单一偏 硼酸锂熔剂体系,成本虽低,但熔融铸模时易出现"晶 花"或"晶斑",无法形成透明的玻璃体,不能采用;硼 砂易吸潮,稳定性稍差;偏磷酸钠,无法测定钠元素; 四硼酸锂 - 偏硼酸锂混合熔剂(质量比 67:33)制备 的熔片效果好,能满足分析要求。本文选择四硼酸锂 - 偏硼酸锂混合熔剂(质量比 67:33)作为熔剂。

2.1.3 熔融温度

熔融温度对珍珠岩的膨胀系数和样品熔融有显 著影响。结合文献[21],按照试样与混合熔剂稀释比 1:10称取5个珍珠岩样品(1a~5a是自制珍珠岩管 理样),分别在900℃、950℃、1000℃、1050℃、1100℃ 温度下预熔240s,熔融360s制样。由表3实验数据 可知,1000℃以下熔融时,物相不统一,有"晶花"或 "晶斑"等不溶物,不能完全熔融;1050℃以上熔融时, 有利于试样熔融、缩短熔样时间和易于驱赶气泡。综 合考虑到珍珠岩的膨胀性能、工作效率和经济成本, 最终选择熔融温度是1050℃。

表 3 不同温度下熔融情况

Table 3 The melting characteristics at different melting temperatures

自制珍珠岩	不同熔融温度下样品熔融情况							
管理样编号	900℃	950℃	1000℃	1050℃	1100℃			
1 a	有不熔物	熔清	熔清	熔清	熔清			
2a	有不熔物	有不熔物	熔清	熔清	熔清			
3a	有不熔物	有不熔物	熔清	熔清	熔清			
4a	有不熔物	有不熔物	熔清	熔清	熔清			
5a	有不熔物	有不熔物	有不熔物	熔清	熔清			

2.1.4 试样与熔剂的稀释比

珍珠岩矿样品的膨胀系数不同,制备的熔片中 试样与熔剂的稀释倍数存在差异,并且均高于理论 值,测量时降低了单位面积上元素的丰度,造成主量 元素硅的测量结果偏差较大,采用高稀释率有利于 抵消珍珠岩矿样品体积膨胀对测定结果的影响。

称取5个珍珠岩管理样品和混合熔剂分别在稀释比1:1、1:2、1:3、1:5、1:8、1:10条件下,在1050℃预熔240s,熔融360s制样。表4实验结果表明:珍珠岩矿在稀释倍数小于5时,体系流动性较差,无法形成透明玻璃体样片;稀释倍数高,熔片易成型,且能够抵消珍珠岩矿样品膨胀对测定结果造成的不利影响。综合考虑到稀释倍数过大会造成元素分析谱线强度下降,以及对低含量组分测量不利等因素,选择试样与熔剂比例为1:10。

表 4 珍珠岩矿在不同稀释比下熔融情况

Table 4 Melting condition	ns of perlite	with different	dilution	ratio
---------------------------	---------------	----------------	----------	-------

自制珍珠岩		不同稀释比下熔融情况								
管理样编号	1:1	1:2	1:3	1:5	1:8	1:10				
1 a	炸裂	有不熔物	有不熔物	有不熔物	熔清	熔清				
2a	有不熔物	有不熔物	有不熔物	熔清	熔清	熔清				
3a	有不熔物	有不熔物	有不熔物	有不熔物	熔清	熔清				
4a	炸裂	炸裂	炸裂	有不熔物	熔清	熔清				
5a	炸裂	炸裂	有不熔物	有不熔物	熔清	熔清				

2.2 校准曲线方程

校准样品测定完毕后,以式(1)建立校准曲线, 回归校准曲线系数,回归程序自动计算出各元素校 准曲线的系数*A*_i、*B*_i、*C*_i。

-106 -

(1)

Z Table 5 Comparison of analytical results of elements in samples

表 5 分析结果比对

白圳孙珄毕			元素含量(%)	
日阳少坏石 答理样遍早	元素	XRF 法	XRF 法	化学法
目生作病与		校正前	校正后	测定值
	SiO ₂	71.91	72.11	72.41
	Al_2O_3	12.55	12.79	12.74
	Fe_2O_3	0.97	0.98	0.94
水水山。	TiO ₂	0.081	0.087	0.086
珍珠石 3a	Na ₂ O	2.97	3.02	2.99
	MgO	0.085	0.090	0.091
	K20	5.09	5.12	5.15
	CaO	0.82	0.85	0.88
	SiO ₂	71.34	71.48	71.24
	Al_2O_3	13.37	13.48	13.52
	Fe_2O_3	1.06	1.07	1.08
T人T4-山 5-	TiO ₂	0.09	0.10	0.10
珍珠石 Ja	Na ₂ O	2.92	2.93	2.94
	MgO	0.21	0.22	0.22
	K20	5.25	5.31	5.28
	CaO	0.82	0.87	0.91

表 6 方法检出限和测量范围

Table 6 Detection limits of elements and measurement range

元素	检出限 (%)	测量范围 (%)	元素	检出限 (%)	测量范围 (%)
SiO_2	0.04	0.62~90.36	Na ₂ O	0.04	0.1~7.16
Al_2O_3	0.04	0.10~90.63	MgO	0.02	0.10~41.03
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	0.04	0.10~24.75	CaO	0.04	0.1~51.1
TiO ₂	0.005	0.01~7.69	K_2O	0.04	0.01~7.48

2.4.2 方法准确度

选择试验矿区珍珠岩管理样(珍珠岩 3a),在不同的时间段内,相同条件下制备样品 12 份,分别测定,并与化学法(参照 GB/T 14506.1~28—2010 硅酸盐岩石化学分析方法)比较,考察方法准确度。由表 7 数据分析可知,SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、K₂O、Na₂O、CaO、MgO的测定值与化学法的推荐值相对误差小于3%,符合《地质矿产实验室测试质量管理规范》(DZ/T 0130—2006)要求。

2.4.3 方法重现性

在同一实验室,不同的时间段内,由分析人员对 同一试验矿区珍珠岩管理样品(珍珠岩 3a)分别制 样、测定,并对测量结果进行统计分析,以检验方法 重现性。本实验从 2013 年 10 月至 12 月进行了 12 次测定,统计分析结果见表 7。从表 7 数据可见, SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、K₂O、Na₂O、CaO、MgO 的精 密度(RSD) < 1.5%,制样重现性较好。

$$X_{\rm i} = A_{\rm i}I_{\rm i}^2 + B_{\rm i}I_{\rm i} + C_{\rm i}$$

式中: X_i 为分析元素 i 的质量分数(%); I_i 为经漂移 校正后分析元素 i 的测量强度; A_i 、 B_i 、 C_i 分别为校准 曲线系数。

在珍珠岩矿试样的 XRF 分析中,由各待测元素 的校准曲线系数和回归计算结果可知,各待测元素 的测量范围较宽,相关系数除了 Na 的低含量段 (0~0.10%)外,其余各元素的相关系数均在0.995 以上,满足化学分析要求。

2.3 基体校正

珍珠岩矿中共存元素之间存在吸收增强效应, 采用经验系数法校正基体效应的影响。本实验把烧 失量校正包含在基体校正中,根据式(2)的基体校 正方程式回归计算样品中各元素基体效应的校正系 数和谱线重叠校正系数。

 $w_{i} = X_{i} (1 + K_{i} + \sum A_{ij}F_{j}) + \sum B_{ij}F_{j}$ $+ \sum D_{ijk}F_{j}F_{k} + C_{i}$ (2)

式中: w_i 为经基体校正后分析元素 i 的质量分数 (%); X_i 为由校准曲线方程得到的分析元素 i 的质 量分数(%); F_j 、 F_k 为共存元素 j 和共存元素 k 的测 量强度或化学值; A_{ij} 为共存元素 j 或烧失量对 i 元素 的校正系数; B_{ij} 、 D_{ijk} 为共存元素 j 或 k 对分析元素 i 的谱线重叠校正系数或交叉重叠校正系数; K_i 、 C_i 为 分析元素的校准常数。

熔融法制样采用熔剂大比例稀释样品,使熔片物相统一,消除了颗粒度效应、矿物效应,但是基体效应和共存元素的干扰仍然不可忽视。SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、TiO₂、K₂O、Na₂O采用经验系数校正;铁元素采用 Rh Kα散射线强度作为内标进行校正;并把烧失量作为基体校正的一个因素对所有元素进行校正。珍珠岩的烧失量较小,进行了试验比对,试验结果见表5。结果表明,进行烧失量校正后,各元素的 XRF 测量值与化学法测定值(参照 GB/T 14506.1~28—2010 硅酸盐岩石化学分析方法)更吻合。

2.4 方法技术指标

2.4.1 检出限和测量范围

根据分析元素的测量时间,按下列公式(3)计 算各元素的检出限(LLD),计算结果见表6。

$$LLD = \frac{3\sqrt{2}}{m}\sqrt{\frac{I_{\rm b}}{t}} \tag{3}$$

式中:m 为元素单位含量的计数率; I_b为背景计数 率;t 为峰值及背景的总测量时间。

表 7 方法重现性

Table 7	Reproducibility	tests of	of the	method

珍珠岩样品 3a			j	元素含量	<u>+</u> (%)			
测试时间	SiO ₂	Al_2O_3	$\mathrm{Fe_2O_3}$	${ m TiO}_2$	Na ₂ O	MgO	K ₂ 0	CaO
2013.10.09	72.11	12.79	0.98	0.084	3.02	0.089	5.12	0.85
2013.10.16	72.27	12.7	0.95	0.083	2.97	0.091	5.13	0.86
2013.10.23	72.04	12.76	0.96	0.085	2.95	0.089	5.08	0.87
2013.10.30	72.19	12.78	0.97	0.084	3.01	0.090	5.12	0.88
2013.11.06	72.38	12.79	0.98	0.084	2.99	0.091	5.09	0.86
2013.11.13	72.25	12.73	0.96	0.085	3.03	0.088	5.10	0.87
2013.11.20	72.07	12.79	0.98	0.086	2.97	0.090	5.19	0.87
2013.11.26	72.41	12.71	0.97	0.086	2.99	0.090	5.11	0.87
2013.12.04	72.23	12.82	0.95	0.084	2.97	0.090	5.07	0.88
2013.12.12	72.37	12.76	0.96	0.084	2.98	0.092	5.17	0.89
2013.12.20	72.19	12.8	0.98	0.084	2.98	0.089	5.11	0.86
2013.12.27	72.36	12.74	0.97	0.085	2.99	0.090	5.06	0.89
推荐值(化学法)	72.41	12.74	0.94	0.086	2.99	0.091	5.15	0.88
测定值(n=12)	72.24	12.76	0.97	0.085	2.99	0.090	5.11	0.87
相对误差(%)	-0.23	0.16	2.11	-1.16	0	-1.10	-0.77	-1.14
RSD(%)	0.17	0.29	1.21	1.05	0.77	1.19	0.74	1.41

2.5 实际样品分析及与化学法的比对

先进行漂移校正,再按照选定的测量条件测定 试验矿区珍珠岩管理样 1a~5a 和人工合成校准样 品 3#,测定结果见表 8。由实验数据可知,珍珠岩矿 区样品和人工合成标准样品 3#的测量结果与化学 法的测定值基本一致,且主量元素和结晶水的加和

表 8 分析结果比对

Table 8 Comparison of analytical results of elements in samples

在 99.08% ~100.05% 之间,与实际样品吻合,表明 本实验建立的分析方法适合对实验矿区样品的主量 元素进行分析。

3 结语

本研究对珍珠岩矿采用熔融法制样,建立了 XRF法同时测定珍珠岩矿中Si、Al、Fe、Ca、Mg、Ti、 K、Na等主量元素的分析方法。通过样品制备试 验,选择了制样条件为:试样与四硼酸锂 - 偏硼酸锂 (质量比67:33)混合熔剂稀释比为1:10,熔融温 度是1050℃。在该条件下,样品熔融完全,制备熔 片满足X射线荧光光谱分析方法的要求,实验矿区 样品测量结果与化学分析法的测定值基本吻合,很 好地解决了珍珠岩矿由于膨胀率不同,给硅元素测 量带来的难题。与经典分析方法相比,本法具有操 作简单、耗材少、测定快速、精密度高、准确度好、一 次熔矿能同时测定珍珠岩矿中全部主量元素等特 点,满足了珍珠岩矿快速分析测试的需要。

建立的珍珠岩矿石中主量元素的分析方法为进 一步研究珍珠岩的膨胀特性提供了一种新的分析方 法。但未对珍珠岩矿中的微量元素进行测定,今后 有待进一步完善,以期能够更好地为珍珠岩矿的开 发利用提供技术支持。

	I				I I						
投口力场	分析					元素测知	宦值(%)				
件前名称	方法	SiO ₂	Al_2O_3	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	TiO ₂	Na ₂ O	MgO	K20	CaO	结晶水	加和
자신 가는 나는 -1	XRF	69.16	12.32	1.29	0.14	3.17	0.67	5.16	2.35	4.05	99.11
珍珠石 la	化学法	68.98	12.28	1.26	0.15	3.18	0.67	5.22	2.50	4.85	99.09
1人14 也 2.	XRF	71.49	12.58	0.87	0.08	3.09	0.22	5.15	1.10	4 50	99.16
珍坏石 Za	化学法	71.37	12.63	0.86	0.077	3.20	0.21	5.17	1.14	4.50	99.08
T人T牛坦 2。	XRF	72.11	12.79	0.98	0.085	3.02	0.087	5.12	0.87	1 55	99.61
珍珠石 3a	化学法	72.41	12.74	0.94	0.086	2.99	0.091	5.15	0.88	4.33	99.84
1人14- 坦 4 -	XRF	71.92	12.75	1.04	0.09	3.02	0.13	5.22	0.75	4 61	99.53
珍坏石 4a	化学法	71.97	12.67	1.02	0.087	3.01	0.13	5.21	0.79	4.01	99.50
T人T牛巴 5-	XRF	71.48	13.48	1.06	0.11	2.93	0.23	5.31	0.85	4 51	99.96
珍珠石 Ja	化学法	71.24	13.52	1.08	0.10	2.95	0.22	5.28	0.88	4.51	99.78
人工合成	XRF	70.68	16.09	0.84	0.16	0.11	0.86	5.83	1.37	4 11	100.05
校样 3#	化学法	70.74	16.12	0.85	0.16	0.11	0.87	5.85	1.39	4.11	100.02

4 参考文献

- Waldemar P, Agnieszka J. Thermal Stability of Expand Perlite Modified by Mullite[J]. Ceramics International, 2007, 35(1): 527 - 530.
- [2] Ismail D M, Baspinar M S. Effect of Silica Fume and Expanded Perlite Addition on the Technical Properties of

the Fly Ash-Lime-Gypsum Mixture [J]. Construction and Building Materials, 2007, 22(6):1299 – 1304.

[3] 郑海峰. 谈谈对珍珠岩的认识[J]. 黑龙江科技信息, 2013(9):14.

> Zheng H F. The Talking about the Understanding of Pearlite [J]. Heilongjiang Science and Technology

— 108 —

Information, 2013(9):14.

[4] 毕小云.有机柔性闭孔膨胀珍珠岩保温材料的制备与
 性能研究[D].武汉:湖北工业大学,2012.
 Bi X Y. Study on Preparation and Properties of Organic

Flexible Closed Pore Expansion Perlite Insulation Materials[D]. Wuhan: Hubei University of Technology, 2012.

- [5] 王勇华,张坤建,冯惠敏.珍珠岩膨胀倍数测试影响因素 研究[J].中国非金属矿工业导刊,2012(6):22-27.
 Wang Y H, Zhang K J, Feng H M. Study on the Influence Factors of Perlite Expansion Test [J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2012(6):22-27.
- [6] 于永生,方林霞,胡毓元. 珍珠岩矿石中 Ca、Mg 的测定[J]. 化学工程师,2009,23(12):22-24.
 Yu Y S, Fang L X, Hu Y Y. Analysis of Calcium and Magnesium in Perlite[J]. Chemical Engineer, 2009,23 (12):22-24.
- [7] 于永生,王艳蕊,王景霞.珍珠岩矿石中 Si、Al、Ti 含量的测定[J].信阳师范学院报,2010,23(2):278-280.
 Yu Y S, Wang Y R, Wang J X. Analysis of Silicon, Aluminum and Titanium in Perlite [J]. Journal of Xinyang Normal University,2010,23(2):278-280.
- [8] 方林霞,井强山,姚玉娟. ICP AES 快速测定珍珠岩 矿石中 Al、Fe、Ca、Mg、K、Na、Ti 和 Mn[J]. 光谱实验 室,2010,27(3):25-27.

Fang L X, Jing Q S, Yao Y J. Determination of Aluminum, Iron, Calcium, Manganese, Kalium, Sodium, Titanium and Magnesium in Perlite Rapidly by ICP-AES [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2010,27(3):25 – 27.

[9] 彭南兰,华磊,秦红艳.X射线荧光光谱法测定文山地
 区铝土矿中多种组分[J].岩矿测试,2013,33(4):533
 -534.

Peng N L, Hua L, Qin H Y. Determination of Multiple Elements in Wenshan Bauxite by XRF Spectrometry[J]. Mineralogica Sinica,2013,33(4):533 – 534.

 [10] 褚宁,李卫刚,蒋晓光,张彦甫,毕孝瑞.熔融制样波 长色散X射线荧光光谱法测定白云石中钙镁硅铁铝
 [J].岩矿测试,2014,33(6):834-838.

> Chu N, Li W G, Jing X G, Zhang Y F, Bi X R. Determination of Calcium, Magnesium, Silicon, Iron and Aluminum in Dolomite by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33

(6):834-838.

- [11] 王梅英,李鹏程,李艳华,李莹,王留芳,陈静. 蓝晶石 矿中氟钠镁铝硅铁钛钾钙元素的 X 射线荧光光谱分 析[J]. 岩矿测试,2013,32(6):909-914.
 Wang M Y, Li P C, Li Y H, Li Y, Wang L F, Chen J. Analysis of Fluorine, Sodium, Manganese, Aluminum, Silicon, Iron, Titanium, Kalium and Calcium in Cyanite Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis,2013,32(6):909-914.
- [12] 张振华,曹峰,赵朔. 熔融制样测定硅酸盐样品中的 主、次成分[J]. 化学工程师,2013,27(4):35-38.
 Zhang Z H, Cao F, Zhao S. Determination of Major and Minor Elements in the Samples of Silicate Rocks by Melting Flake[J]. Chemical Engineer,2013,27(4):35-38.
- [13] 李迎春,周伟,王健,屈文俊. X 射线荧光光谱法测定 高锶高钡的硅酸盐样品中主量元素[J]. 岩矿测试, 2013,32(2):249-253.
 Li Y C, Zhou W, Wang J, Qu W J. Determination of Major Elements in Silicate Samples with High Content Strontium and Barium by X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32 (2): 249-253.
- [14] 王祎亚,许俊玉,詹秀春,屈文俊. 较低稀释比熔片制 样 X 射线荧光光谱法测定磷矿石中 12 种主次痕量组 分[J]. 岩矿测试,2013,32(1):58-63.
 Wang Y Y, Xu J Y, Zhan X C, Qu W J. Determination of Twelve Major, Minor and Trace Components in Phosphate Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry with a Lower-dilution Ratio of Fused Bead Sample Preparation [J]. Rock and Mineral Analysis,2013,32(1):58-63.
- [15] 赵合琴,郑先君,魏丽芳,魏明宝.X射线荧光光谱分析中样品制备方法评述[J].河南化工,2006,23
 (10):8-11.
 Zhao H Q,Zheng X J,Wei L F,Wei M B. Review on Sample

Preparation for X-ray Fluorescence Spectrometry Analysis [J]. Henan Chemical Industry,2006,23(10):8-11.

[16] Claisse F, Blanchette JS编著.卓尚军译.硼酸盐熔融的物理与化学[M].上海:华东理工大学出版社, 2006.

Claisse F, Blanchette J S (author). Zhuo S J (translator). Physics and Chemistry of Borate Fusion [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2006.

Determination of Major Elements in Perlite by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sampling Preparation

LI Peng-cheng, WANG Mei-ying, LI Yan-hua, ZHANG Ming-wei, LIU Chun-xia, WANG Ji-yan, LIU Mian, CHEN Chong-ke, LU Kun, LI Zhen

(Key Laboratory of Analysis and Exploration of Precious Metals, Ministry of Land and Resources,

Henan Province Rock & Mineral Testing Centre, Zhengzhou 450053, China)

Abstract: Chemical composition, an important quality index for perlite, has great influence on the expansion characteristics of perlite. At present, the component analysis of perlite is mainly traditional chemical methods such as capacity, weight, Spectrophotometry and Atomic Absorption Spectrometry. These methods are not only complicated, but it is also impossible to determine the analysis results of all target elements simultaneously. The X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) method for determining major elements of Si, Al, Fe, Ca, Mg, Ti, K and Na in perlite has been established with fusion sampling preparation and is described in this paper. The perlite samples were fused with lithium tetraborate-lithium metaborate (mass ratio of 67:33) as the fusing reagent, the mixed solvent dilution ratio was 1: 10 and the fusing temperature was 1050°C. The results show that these experimental conditions satisfy the requirements of analysis and overcome the problem of lower measurement results of silicon due to uneven expansion when fusing perlite samples at high temperature. After the instrument parameters were optimized, working curves were established and the matrix effect was corrected by using various national standard materials and self-made perlite management samples. The determination values obtained by using the XRF method are in good agreement with those measured by traditional chemical methods. The method detection limit is lower than 0.05% and the method precision degree (RSD, n = 12) is lower than 1.5%. Compared with classical analysis methods, the XRF method has many advantages such as high efficiency, is environmentally-friendly, has high precision and accuracy, and is simple to conduct. The results show that the major elements in perlite can be determined rapidly and simultaneously by the XRF method with one time fusion sampling preparation.

Key words: perlite; major elements; lithium tetraborate-lithium metaborate (mass ratio of 67 : 33); fusion sampling; X-ray Fluorescent Spectrometry