

熔融制样—波长色散X射线荧光光谱法同时测定 砂岩型铀矿中主量及铀、钍成分

方蓬达^{1,2}, 张莉娟^{1,2*}, 王家松^{1,2}, 王力强^{1,2}

(1. 中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170; 2. 华北地质科技创新中心, 天津 300170)

摘要: 目前, 砂岩型铀矿成分的测定, 一般主量元素采用常规化学法, 铀、钍含量采用 ICP-AES 测定。本文采用熔融制样, 用 Axios max 型波长色散 X 射线荧光光谱仪一次性测定砂岩型铀矿中主量及铀、钍成分。利用玻璃熔片法可以有效地消除砂岩型铀矿样品的非均匀性及颗粒度等矿物效应。采用混合熔剂 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{--LiBO}_2\text{--LiI}$ ($m/m/m = 66.67/32.83/0.50$) 在 $1\ 050^\circ\text{C}$ 熔融制样, 用铀矿石、岩石、砂岩等国家一级标准物质制成标准样片绘制工作曲线, 用理论 α 系数法校正基体效应。方法经与标准物质检验对照, 结果与标样值符合, 其准确度、精密度均达到地质行业标准的求求。

关键词: 熔融制样; X 射线荧光光谱仪; 砂岩型铀矿; 主量及铀、钍成分

中图分类号: 0657.3

文献标识码: A

文章编号: 1672-4135(2021)02-0035-05

砂岩型铀矿是一种赋存于沉积盆地中的核能源矿产, 以品位低、矿量大、可用低成本的原地地浸法开采和对环境污染小为特征, 是当前世界上最重要的铀矿床类型之一。砂岩型铀矿的主量元素在地质环境样品中含量不同, 共生元素也不尽相同, 因此选择合适的分析方法对结果的精密度和准确度具有重要的意义。

X 射线荧光光谱法是根据 X 射线管发出的高能 X 射线照射样片, 激发样片中的化学原子发射出不同的特征 X 射线, 从而进行定性、定量分析的方法。相较于经典化学分析方法, 该方法制样简单, 分析速度快, 且分析精密度更好, 更易于在实际工作中掌握和推广, 为砂岩型铀矿的品位计算及综合评价等工作提供了更高效的科学支撑。

自 1975 年以来, 随着分析方法与仪器的进展, 国外在铀矿普查、勘探和开采工作中大量使用 X 荧光分析技术。国内分析领域也逐渐引进这些先进仪器与分析技术^[1-11], 八十年代, 就有张鸿文探索使用 X 荧光法测定矿石中铀^[12], 并对测量时的灵敏度和检出限方面进行了研究。2010 年, 青海省核工业地质局的逯克思采用压片制样进行了 X 射线荧光光谱法对岩

石中铀和钍的测定^[13], 同年, 核工业北京化工冶金研究院的任定高, 孙立梅等人也采用压片制样建立了碳酸盐型铀矿石中铀元素的 X 射线荧光测定法^[14]。2015 年, 贾冰涛、谢冬香等人曾在第十三届华东六省一市地学科技论坛上发表过一篇《熔融制样 X 荧光光谱法测定铀矿地质样品中 21 种主次要元素》的论文^[15], 文中详述了利用 X 射线荧光光谱仪, 借助熔融法测定了铀矿地质样品中 21 种元素含量的试验过程。2016 年, 核工业 230 研究所的柳金良, 张鑫等人采用混合熔剂熔融制样^[16], 建立了同时测定铀钍矿中 U, Mo, SiO_2 , Fe_2O_3 , Al_2O_3 等的 X 射线荧光光谱法。2017 年, 自然资源部放射性与稀有稀散矿产综合利用重点实验室的江玲, 邓秀文等人对岩石矿物中铀分析方法进展进行了研究^[17], 对各种分析方法的前景进行了展望。

本文通过实验, 综合对比了大量 X 射线荧光光谱法测定铀矿石的方法^[18-33], 在这些方法的基础上, 从实际工作的角度对实验条件进行了优化, 在制作工作曲线时, 除了使用铀矿石国家一级标准物质外, 还使用了一部分岩石和砂岩的国家一级标准物质, 扩展了元素含量范围, 使之更适用于砂岩型铀矿中

收稿日期: 2020-12-28

资助项目: 中国地质调查局项目“地质调查标准化与标准制修订(2019-2021)(DD20190472)”

作者简介: 方蓬达(1989-), 男, 工程师, 毕业于天津大学, 主要从事岩石矿物分析研究, E-mail: 562469833@qq.com; *通讯作者: 张莉娟(1978-), 女, 高级工程师, 主要从事岩石矿物分析研究, E-mail: 343391065@qq.com。

组分的测定。

1 实验部分

1.1 仪器及试剂

X射线荧光光谱仪:荷兰帕纳科 Axios max 波长色散型,端窗铑靶 X 射线管,功率 4 Kw。

熔样机:Classise TheOx 型全自动电加热熔片机,加拿大 Classise 公司。

熔样坩埚:铂-金合金坩埚(95% Pt + 5% Au),铂-黄金合金铸模盘(95% Pt + 5% Au)(天津市耀安金属制品有限公司)。

天平:感量:0.1 mg。

熔剂:四硼酸锂(Li₂B₄O₇)、偏硼酸锂(LiBO₂)、碘化锂(LiI)以质量比 66.67/32.83/0.50 混合熔剂。(加拿大 Classise 公司)。

硝酸铵(NH₄NO₃):分析纯,天津渤化化学试剂有限公司。

标准物质:GBW04101 ~ GBW04109(核工业北京化工冶金研究院);GBW04130(核工业北京地质研究院);

GBW03112 ~ GBW03114(中材地质工程勘察研究院测试中心);

GBW07103 ~ GBW07108; GBW07120 ~ GBW07122 ; GBW07725(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)。

1.2 仪器工作条件及实验步骤

各元素的测量条件见表 1。实验步骤如下:准确称取 1.0 g 硝酸铵,8.0 g 混合熔剂(四硼酸锂(Li₂B₄O₇)、偏硼酸锂(LiBO₂)、碘化锂(LiI)质量比为 66.67/32.83/0.50)和经 105℃ 烘干的样品(加工样品

表 1 分析元素测量条件
Table 1 Determination conditions of analyzed elements

元素	分析线	晶体	准直器/μm	探测器	电压/Kv	电流/mA	谱峰 2θ/°	背景 2θ/°	PHA LL/UL	峰位测量时间/S	干扰谱线
Si	K _α	PE002	550	Flow	30	120	109.122	2.432 4	24/78	30	
Al	K _α	PE002	550	Flow	30	120	144.989	2.445 4	22/78	20	CaK _α
Fe	K _α	LiF200	150	Dupl	60	60	57.526	0.956 6	36/72	20	
Ca	K _α	LiF200	150	Flow	30	120	113.139	-0.951 4	32/73	30	
Mg	K _α	PX1	550	Flow	30	120	23.098	1.222 6	19/78	30	CaK _α
K	K _α	LiF200	150	Flow	30	120	136.725	-1.004 4	31/74	30	
Na	K _α	PX1	550	Flow	30	120	27.924	2.371 2	16/78	40	ZnL _α
Ti	K _α	LiF200	150	Flow	40	90	86.177	-0.537 2	31/66	30	
P	K _α	Ge111	550	Flow	30	120	141.029	1.934 4	25/78	20	
Mn	K _α	LiF200	150	Dupl	60	60	62.978	-0.758 4	30/72	20	CrK _α
U	L _α	LiF200	150	Scint	60	60	27.337	0.459 4	22/78	30	
Th	L _α	LiF200	150	Scint	60	60	27.342	0.996 0	21/78	20	BiL _α
Br	K _α	LiF200	150	Scint	60	60	30.409	0.496 2	20/78	10	
Rh	K _{αc}	LiF200	150	Scint	60	60	18.038		27/78	10	

注:Flow为流气正比计数器;Scint为闪烁计数器;Dupl为封闭正比计数器。

的粒径应小于 74 μm)0.8 g,置于铂-黄金合金坩埚中,混合均匀,将合金坩埚及铂-黄金合金铸模盘置于 TheOx 型全自动电加热熔片机上,在设置好的熔片程序下进行熔融(650℃ 下预氧化 15 min,1 050℃ 下熔融 8 min后,熔片机自动将熔融物倾入已经加热好的铂-黄金合金铸模盘中),冷却后,玻璃状样片与铸模自然剥离,取出样片,贴上标签,放于干燥器中,待测。

2 结果与讨论

2.1 标准物质的选择

考虑到砂岩型铀矿中主、次成分的含量与铀矿石还是有很多差异,而砂岩型铀矿的国家一级标准物质 GBW04130 ~ GBW04136 很难买到,因此在建

立工作曲线时增加了粘土成分标准物质 GBW03101 ~ GBW03103,砂岩成分标准物质 GBW03112 ~ GBW03114,岩石成分标准物质 GBW07103 ~ GBW07108, GBW07120 ~ GBW07122 和含铀砂岩 GBW07725 以扩展工作曲线的元素含量范围。

标准样片采用 1.1 中选取的国家一级标准物质按上述方法制备,工作曲线中各成分的含量范围见表 2。

2.2 校准与校正

通过测量校准系列样片,基体效应校正和谱线重叠干扰校正采用数学方法进行回归,计算公式为:

$$W_i=(aI_i^2+bI_i+c)(1+\sum a_{ij}W_j)+\sum B_{ik}W_k$$

式中:

表2 校准样品各成分的含量范围
Table 2 Content of components in calibration
standard samples

组分	含量范围/%	组分	含量范围/%
SiO ₂	5.01 ~ 98.51	Na ₂ O	0.021 ~ 8.53
Al ₂ O ₃	0.68 ~ 18.82	TiO ₂	0.020 ~ 2.37
TFe ₂ O ₃	0.093 ~ 14.80	P ₂ O ₅	0.004 1 ~ 4.13
CaO	0.054 ~ 51.10	MnO	0.001 6 ~ 0.21
MgO	0.046 ~ 18.74	U	0.14×10 ⁻⁶ ~ 3.29
K ₂ O	0.061 ~ 5.01	Th	0.34×10 ⁻⁶ ~ 0.15

W_i —校准物质中分析元素*i*的认定值(或未知样品中分析元素*i*基体校正后的含量);

$a、b、c$ —分析元素*i*的校准曲线常数;

I_i —校准物质(或未知样品中)分析元素*i*的X射线强度(或内标强度比);

a_{ij} —共存元素*j*对分析元素*i*的影响系数(理论*a*系数);

W_i —共存元素*j*的含量;

B_{ik} —干扰元素*k*对分析元素*i*的谱线重叠干扰校正系数;

W_k —干扰元素*k*的含量(或X射线强度)。

校准物质分析元素*i*的推荐值经理论*a*系数校正基体校正得表观含量。分析元素的测量强度和表观含量,用公式(3)回归计算求得校准曲线常数*a、b、c*。

铀、钍元素则以强度与Rh、Ka线康普顿散射强度之比值与推荐值回归分析进行校准。

对有谱线重叠干扰的元素,则需进行谱线重叠干扰校正。

2.3 方法检出限

根据分析元素的测量时间,按下列公式计算各元素检出限*D.L*,计算结果见表3。

表3 方法检出限
Table 3 Detection Limit of the method

组分	方法检出限/%	组分	方法检出限/%
SiO ₂	0.91	Na ₂ O	0.019
Al ₂ O ₃	0.24	TiO ₂	0.018
TFe ₂ O ₃	0.083	P ₂ O ₅	0.003 2
CaO	0.072	MnO	0.001 5
MgO	0.061	U	0.002 5
K ₂ O	0.053	Th	0.002 8

$$D.L=\frac{3\sqrt{2}}{m}\sqrt{\frac{I_B}{T}}$$

式中:

I_B —背景的计数率;

m —1 ug/g元素含量的计数率;

T —计数时间。

2.4 方法精密度

基于国家标准物质GBW04105、GBW04106,采用本方法制备12个熔融片,分别进行测定,依照GB/T6379.2-2004《测定方法与结果的准确度(正确度和精密度)第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法》和GB/T6379.4-2006《测定方法与结果的准确度(正确度和精密度)第4部分:确定标准测量方法正确度的基本方法》的要求,将检测结果进行统计(表3),按确定的制样条件和测量条件进行独立测定,计算精密度,精密度测定结果详见表4,与《地质矿产实验室测试质量管理规范第3部分:岩石矿物样品化学成分分析》(DZ/T 0130.3-2006)中规定的允许误差相比,都在允许误差范围内,表明此方法精密度较好。

2.5 样品分析

为了更好地验证方法的准确度和可行性,本文

表4 方法精密度试验结果
Table 4 Results of test for precision

GBW04105(单位:%)															
组分	12次测定值												平均值	SD	RSD
SiO ₂	56.96	56.91	56.88	56.97	56.82	56.86	56.85	56.76	56.79	56.87	56.94	56.85	56.87	0.065	0.11
Al ₂ O ₃	16.96	16.89	16.88	16.84	17.11	16.85	16.86	16.96	16.98	16.95	17.12	16.96	16.95	0.093	0.55
Fe ₂ O ₃	3.65	3.59	3.68	3.69	3.81	3.63	3.73	3.67	3.69	3.71	3.75	3.69	3.69	0.057	1.54
CaO	4.84	4.81	4.87	4.89	4.91	4.87	4.89	4.92	4.93	4.88	4.89	4.94	4.89	0.037	0.76
MgO	1.21	1.19	1.23	1.22	1.19	1.17	1.21	1.22	1.17	1.23	1.19	1.21	1.2	0.021	1.75
K ₂ O	0.14	0.13	0.15	0.14	0.14	0.15	0.13	0.15	0.14	0.16	0.13	0.14	0.14	0.009	6.62
Na ₂ O	8.54	8.54	8.49	8.63	8.62	8.46	8.35	8.36	8.61	8.51	8.55	8.64	8.52	0.098	1.15
TiO ₂	0.735	0.741	0.738	0.741	0.748	0.751	0.745	0.741	0.748	0.754	0.749	0.752	0.75	0.006	0.81
P ₂ O ₅	0.755	0.751	0.758	0.764	0.759	0.765	0.745	0.751	0.748	0.751	0.758	0.761	0.76	0.006	0.84
MnO	0.081	0.079	0.079	0.083	0.085	0.078	0.079	0.081	0.082	0.082	0.085	0.084	0.08	0.002	2.98
U	0.426	0.427	0.43	0.435	0.43	0.432	0.429	0.433	0.435	0.432	0.429	0.438	0.43	0.003	0.79
GBW04106(单位:%)															
Th	0.156	0.157	0.157	0.158	0.156	0.157	0.157	0.158	0.158	0.157	0.157	0.159	0.16	0.001	0.54

采用铀矿石国家标准物质 GBW04101~GBW04106 进行测定并与标准值进行对比,采用本文方法分析的结果见表5。数据表明,六个样品的主量及铀、钍元素测定结果与标准值基本一致,能够满足《地质矿产实验室测试质量管理规范第3部分:岩石矿物样品化学成分分析》(DZ/T 0130.3-2006)中规定的允许误差要求。

3 结论

大多数砂岩型铀矿的主要成分是石英、粘土基质及辅助矿物(如氧化物、硫化物或碳酸盐),因此在进行样品熔融时,最好加入一些硝酸铵来防止硫化物对铂-黄金合金坩埚的腐蚀。方法经一级国家标

准物质验证,符合 DZ/T 0130《地质矿产实验室测试质量管理规范》的相关要求。此方法结合 ICP-MS,基本就覆盖了砂岩型铀矿的主量和微量元素,在实际生产中,不但提高了对砂岩型铀矿的检测效率、也减少化学试剂的使用量,在源头上减少了环境污染,为砂岩型铀矿的品位计算及综合评价等提供了更高效的科学支撑。

参考文献:

[1] 钱皮恩,杨君豪.用X射线荧光法测定矿石中的铀[J].国外放射性地质,1976,(02):77-80+85.

[2] 张鸿文.X荧光法测定矿石中铀的灵敏度和检出限[J].放射性地质,1980,(05):474-477+402.

[3] 沃德,靳香林.对铀矿勘探中所用分析方法的评价[J].放射性地质,1982,(04):380-384+307.

[4] 王锡奎.X射线荧光分析中背景-峰值法的研究[J].核科学与工程,1983,(02):184-188.

[5] 肖德明,甘璇玑,张鸿文.X射线荧光光谱法测定地质样品中的铀和钍[J].分析化学,1983,(10):750-753.

[6] Galson D A, Atkin B P, Harvey P K, 等.低含量铀、钍和钾的X射线荧光光谱法测定[J].国外铀矿地质,1984,(02):97-101.

[7] 李记欣.X射线荧光光谱法测定铀矿石中的铁、钛、钙、硫、磷、硅、铝和铀一两步校正程序初探[J].分析化学,1984,(03):194-197.

[8] 李记欣.X射线荧光光谱法在铀矿冶分析中的应用[J].铀矿冶,1986,(02):25-29.

[9] 张鸿文,甘璇玑,肖德明.低含量铀、钍的X射线荧光光谱法测定[J].分析测试通报,1986,(05):19-23.

[10] 肖德明,刘飞跃.岩石样品中某些微量元素的X射线荧光光谱测定[J].铀矿地质,1987,(03):170-174+169.

[11] 杨乡珍.铀和钍的连续测定[J].国外铀金地质,1988,(04):70-75.

[12] 张鸿文.地质样品中低量铀的X射线荧光光谱法测定[J].放射性地质,1980,(01):81-84.

[13] 逮克思.X射线荧光光谱法测定岩石中铀和钍[J].分析试验室,2010,29(S1):33-35.

[14] 任定高,孙立梅,谢树军,等.碳酸盐型铀矿石中铀的X-射线荧光法测定[J].湿法冶金,2010,29(03):206-

表5 有证标准物质分析结果比较

Table 5 Comparison of analytical results of certified reference materials									
待测元素	GBW04101				GBW04102				
	测定值	标准值	相对误差	RE	测定值	标准值	相对误差	RE	
	%	%	%	%	%	%	%	%	
SiO ₂	81.35	81.31	0.05	0.41	89.82	89.75	0.08	0.34	
Al ₂ O ₃	6.26	6.29	-0.45	2.64	3.09	3.1	-0.24	3.39	
Fe ₂ O ₃	1.73	1.74	-0.43	4.06	2.11	2.1	0.36	3.84	
CaO	0.84	0.81	3.19	5.02	0.40	0.38	5.92	6.07	
MgO	0.32	0.31	3.76	6.37	0.16	0.16	2.60	7.39	
K ₂ O	2.86	2.82	1.24	3.50	0.36	0.34	4.66	6.23	
Na ₂ O	0.51	0.51	-0.98	5.65	0.026	0.024	7.99	10.86	
TiO ₂	0.17	0.16	6.77	7.39	0.12	0.11	7.58	8.01	
P ₂ O ₅	0.10	0.095	2.37	8.26	0.22	0.21	5.16	6.96	
MnO	0.049	0.047	4.26	9.53	0.066	0.064	3.26	8.96	
U	3.26	3.29	-0.99	3.33	0.070	0.068	2.82	8.85	
待测元素	GBW04103				GBW04104				
	测定值	标准值	相对误差	RE	测定值	标准值	相对误差	RE	
	%	%	%	%	%	%	%	%	
SiO ₂	50.52	50.42	0.20	0.78	5.12	5.01	2.11	2.87	
Al ₂ O ₃	13.36	13.39	-0.26	1.91	1.47	1.5	-2.00	4.24	
Fe ₂ O ₃	1.92	1.89	1.72	3.96	2.95	2.94	0.17	3.45	
CaO	13.81	13.75	0.44	1.88	27.98	27.92	0.22	1.26	
MgO	0.58	0.56	4.32	5.52	19.79	19.74	0.27	1.56	
K ₂ O	0.12	0.11	7.58	8.01	0.28	0.26	6.09	6.63	
Na ₂ O	7.21	7.22	-0.08	2.50	0.03	0.024	5.56	10.86	
TiO ₂	0.12	0.12	0.69	7.87	0.07	0.067	7.09	8.88	
P ₂ O ₅	4.15	4.13	0.50	3.08	0.04	0.04	7.50	9.84	
MnO	0.14	0.13	7.69	7.73	0.04	0.036	2.55	10.05	
U	0.22	0.22	0.64	6.89	0.07	0.073	-4.11	8.73	
待测元素	GBW04105				GBW04106				
	测定值	标准值	相对误差	RE	测定值	标准值	相对误差	RE	
	%	%	%	%	%	%	%	%	
SiO ₂	56.93	56.84	0.15	0.68					
Al ₂ O ₃	16.90	17	-0.60	1.69					
Fe ₂ O ₃	3.70	3.67	0.82	3.21					
CaO	4.93	4.86	1.34	2.91					
MgO	1.22	1.18	3.18	4.54					
K ₂ O	0.14	0.13	3.85	7.73					
Na ₂ O	8.56	8.53	0.29	2.34					
TiO ₂	0.78	0.75	3.67	5.12					
P ₂ O ₅	0.78	0.76	2.63	5.10					
MnO	0.081	0.080	1.25	8.56					
U	0.434	0.430	0.87	5.89					
Th					0.157	0.156	0.80	7.43	

- Key words:** Melting sample preparation; X-ray fluorescence spectrometer; sandstone-type uranium ore; main quantity and composition of uranium and thorium