

文章编号: 0254-5357(2014)06-0834-05

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

褚 宁, 李卫刚, 蒋晓光, 张彦甫, 毕孝瑞
(鲅鱼圈出入境检验检疫局, 辽宁 营口 115007)

摘要: 白云石属碳酸盐矿物,应用熔融制样 X 射线荧光光谱法测定其中主次量组分钙、镁、硅、铁、铝时,由于白云石灼烧减量大,在试料片制备过程中,如果以干基试料制备试料片,除灼烧减量外还有少量其他组分被分解出的大量 CO_2 带走,导致试料损失,测定结果偏低;如果以灼烧基试料制备试料片,由于灼烧后的试料极易吸收空气中的水分和 CO_2 ,同样使测定结果偏低。基于质量守恒原理,本文直接以灼烧减量测量后的灼烧基试料质量作为试料量(即灼烧减量测定所称量的干基试料量扣除灼烧减量的量),以四硼酸锂为熔剂,5% 碘化铵溶液为脱模剂,试料与熔剂的稀释比为 1:10,于 1050°C 熔融 15 min 以上制备的试料片透彻、玻璃化程度高。以白云石标准物质和标准样品作为标准试料,制作各组分的标准曲线的相关系数在 0.9940 ~ 0.9994 之间;方法检出限为 0.011% ~ 0.48%;标准物质和标准样品的测定值与认定值基本一致,各组分的相对标准偏差(RSD, $n=11$) 在 0.5% ~ 1.7% 之间,方法具有较好的重现性。本方法以 1050°C 灼烧后的试样作为试料制备 XRF 分析样片,最大限度地降低了灼烧减量因素(空气中的水分和 CO_2) 对测定结果的影响,适用于白云石及其煅烧物中钙、镁、硅、铁、铝等组分的同时测定。

关键词: 白云石; 主次量成分; 熔融制样; 波长色散 X 射线荧光光谱法; 样品基态; 灼烧减量

中图分类号: O657.34; P619.234

文献标识码: B

白云石属碳酸盐矿物,分子式为 $\text{Ca}(\text{MgCO}_3)_2$,是一种重要的钙镁资源,可用于冶金、化工、建材、耐火材料、农业和食品等领域^[1-2]。我国国家标准 GB/T 3286—1988《石灰石、白云石化学分析方法》和建材行业标准 JC/T 440—1991《玻璃工业用白云石化学分析》规定了白云石中主次量成分 CaO 、 MgO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 含量的测定方法,这些方法化学试剂用量大、操作步骤繁杂、分析周期长。

随着 X 射线荧光光谱(XRF)分析技术的发展,该技术已应用于白云石、石灰石等岩石及矿物成分分析,如应用于分析白云石中的主次量成分一般采用压片法制备试料片^[3-7]或熔融法制备试料片^[8-14]。压片法因为样品粒级重复性差、粒度效应大,应用受限;熔融法能消除粒度效应,降低共存元素间的基体效应影响,便于应用。文献[8-13]采用熔融法以干基试料制备试料片,进行灼烧减量校正;文献[14]采用熔融法以灼烧基试料制备试料片。由于白云石灼烧减量大,以干基试料制备试料

片时,除灼烧减量外还有少量其他组分被分解出的大量 CO_2 带走,导致试料损失,使测定结果偏低;而以灼烧基试料制备试料片时,由于灼烧后的试料极易吸收空气中的水分和 CO_2 ,影响样品称量的准确性,使测定结果偏低。本文应用 XRF 分析白云石中的主次量组分钙、镁、硅、铁、铝,在已有研究的基础上,直接以灼烧减量测量后的灼烧基试料质量作为试料量(即灼烧减量测定所称量的干基试料量扣除灼烧减量的量),从而最大限度地避免以干基试料制备试料片中试料损失和以灼烧基试料制备试料片中试料吸收空气中水分和 CO_2 的影响,保证了测定结果的准确性。

1 实验部分

1.1 仪器和测量条件

S4 型波长色散 X 射线荧光光谱仪(德国布鲁克公司),端窗 RH 靶陶瓷光管,真空光路。仪器测量条件见表 1。

收稿日期: 2014-03-14; 修回日期: 2014-11-02; 接受日期: 2014-11-12

基金项目: 出入境检验检疫行业标准计划项目(2012B072); 辽宁检验检疫局科研项目(LK15-2008)

作者简介: 褚宁,博士,工程师,主要从事矿产品检测及方法研究。E-mail: n_chu2009@sina.com。

DY501 型电热熔融自动熔铸制样设备(上海宇索公司),DC - B15/12 型智能箱式高温炉(北京独创公司),AB204 - S 型电子分析天平(瑞士梅特勒公司)。

铂金坩埚(30 mL,95% Pt + 5% Au),铂金模具(上端内径 42 mm,下端内径 40 mm,高 3 mm,95% Pt + 5% Au)。

表 1 仪器测量条件

Table 1 Measurement conditions of the XRF instrument

分析项目	分析谱线	晶体	准直器(°)	峰位(°)	电流(mA)	电压(kV)	测量时间(s)
CaO	Ca K α_1	LiF200	0.23	113.091	10	50	20
MgO	Mg K α_1	XS - 55	0.46	20.787	111	27	20
SiO ₂	Si K α_1	PET	0.46	109.023	111	27	20
Fe ₂ O ₃	Fe K α_1	LiF200	0.46	57.529	50	60	20
Al ₂ O ₃	Al K α_1	PET	0.23	144.650	111	27	12

1.2 标准试料和主要试剂

标准试料:白云石国家标准物质 GBW 07217、GBW 07217a、GBW 07216、GBW 07216a;冶金行业标准样品 YSBC28721 - 93、YSBC28722 - 93、YSBC28724 - 93、YSBC11703 - 95、BH191 - 4、BH0119 - 2Wa,其中 BH191 - 4 为重庆钢铁研究所研制,BH0119 - 2Wa 为武汉钢铁研究所研制。

熔剂:四硼酸锂(分析纯),在 550℃下灼烧 4 h,稍冷,置于干燥器中冷却至室温,备用。

脱模剂:碘化铵溶液(5%)。

载气:氩 - 甲烷混合气体(V: V=9: 1)。

1.3 实验方法

1.3.1 灼烧减量的测定

分别称取(1.0 ± 0.0001) g 干基试料于已灼烧恒重的铂金坩埚中,将坩埚置于 300℃ 以下的高温炉中,逐渐升高炉温至 1050℃,灼烧至恒重,计算灼烧减量。

1.3.2 试料片的制备

以铂金坩埚中测定灼烧减量后的灼烧基试料为试料,试料与熔剂按稀释比 1: 10 精确加入四硼酸锂熔剂,混匀后,往坩埚中加入约 1 mL 碘化铵溶液,将坩埚置于电热板上,焙干,再将坩埚放入 1050℃ 的自动熔铸设备中熔融 15 min 以上,倒入已预热的模具中,取出冷却,待试料片和模具自动剥离后,将试料片保存于干燥器中,待测。

1.3.3 标准曲线的建立

按照 1.3.2 节方法制备标准试料片,在表 1 给

定的测量条件下,测量各待测成分的 X 射线荧光强度,采用理论 α 系数法,以强度与对应的成分含量制作标准曲线。

1.3.4 分析结果的计算

按下列公式计算白云石中待测元素氧化物的含量 $w(\%)$:

$$w = C_i \times (100 - LOI)/100$$

式中:LOI—试料的灼烧减量(%); C_i —试料片中待测元素氧化物 i 的含量(质量分数,%)。

2 结果与讨论

2.1 样品基态和样品称量

2.1.1 样品基态

按照 1.3.1 节和 1.3.2 节实验步骤,分别以干基白云石标准试料及其 1050℃ 灼烧基标准试料制备试料片,测量试料及熔剂与制备的试料片的质量损失(即试料的灼烧减量),结果见表 2。由表 2 可见,干基试料及熔剂与制备的试料片的灼烧减量大于干基试料灼烧减量的认定值,其差值大于 1%。因为,白云石[CaMg(CO₃)₂]在 750℃ 温度下部分分解为 CaCO₃ 和 MgO,而 CaCO₃ 在 900℃ 以上可以全部分解为 CaO^[15]。1050℃ 远高于白云石分解温度,以干基试料制作试料片时,白云石直接分解出大量 CO₂,少量物料被分解出的 CO₂ 带走。而 1050℃ 灼烧基试料及熔剂与制备的试料片的灼烧减量在国家标准 GB/T 3286.8—1998《石灰石、白云石化学分析方法 灼烧减量的测定》规定允许差之内,究其原因系 CaMg(CO₃)₂、MgCO₃ 和 CaCO₃ 分解成 MgO 和 CaO 的温度不同所致。据此,本文选择 1050℃ 灼烧后的试样作为试料制备 XRF 测量样片,以避免试料片制备过程中灼烧减量因素对测量结果准确度的影响。

表 2 不同基态样品的灼烧减量

Table 2 Loss on ignition of the different basic states of samples

灼烧减量 (%)	YSBC28724 - 93		BH191 - 4		YSBC11703 - 95	
	干基	1050℃灼烧基	干基	1050℃灼烧基	干基	1050℃灼烧基
认定值	43.02	0	43.95	0	46.46	0
测量值	44.05	0.17	45.00	0.18	47.55	0.22
偏差	1.03	0.17	1.05	0.18	1.09	0.22

2.1.2 样品称量

白云石在 1050℃ 灼烧的最终产物为 CaO 和 MgO,而 CaO 和 MgO 极易吸收空气中的水分和

CO₂,生成 Ca(OH)₂、Mg(OH)₂、CaCO₃、MgCO₃,影响称量的准确性;而白云石在空气中极难吸收空气中的水分和 CO₂,为保证样品称量的准确性,本方法直接以灼烧减量测量后的灼烧基试料质量作为试料量,即灼烧减量测定所称量的干基试料量扣除灼烧减量的量,从而最大限度地降低空气中水分和 CO₂对试料称量的影响。

2.2 试料片制备

2.2.1 熔剂与稀释比

X 射线荧光光谱分析的常用熔剂有四硼酸钠、四硼酸锂、四硼酸锂 + 偏硼酸锂和四硼酸锂 + 碳酸锂,白云石属碱式碳酸盐矿物,选用酸性熔剂四硼酸锂比较合适,稀释比试验结果见表 3。

白云石中的 SiO₂、Fe₂O₃、Al₂O₃ 含量相对较低^[10-11],如果试料与熔剂稀释比过大,会影响这些元素的检出限;如果试料与熔剂稀释比过小,不但要求熔融温度增高、熔融时间增长,同时又难以制备均匀的试料片。由表 3 熔融效果可见,试料与四硼酸锂的稀释比为 1:10 时较合适,制备试料片的流动性和玻璃化程度好。

表 3 稀释比试验结果

Table 3 Experimental results of the dilution proportion

试料与熔剂 (四硼酸锂)的稀释比		熔融效果
1:5	流动性差,玻璃化程度差	
1:8	流动性较好,玻璃化程度一般	
1:10	流动性和玻璃化程度好	
1:12	流动性和玻璃化程度好,低量组分测量误差大	
1:15	流动性和玻璃化程度好,低量组分测量误差大	

2.2.2 脱模剂及用量

以碘化铵作为脱模剂,在试料和熔剂中分别加入 0.5、0.8、1.0 和 1.5 mL 的 5% 碘化铵溶液,实验显示 0.5 mL、0.8 mL 的脱膜剂用量过小,脱膜困难;

当脱膜剂用量达到 1.0 mL 时,制样成功率达 100%;当脱膜剂用量超过 1.5 mL 时,熔融液体的浸润性较差,样品铺不开。故选择脱膜剂用量为 1.0 mL。

2.2.3 熔融时间

在 1050℃ 条件下,白云石试料分别熔融 8、12、15、20 min。实验结果表明,8 min、10 min 时试料未完全熔融;而 15 min 以上试料完全熔融,制备出的试料片透彻、玻璃化程度高。

2.3 标准曲线制作

我国冶金行业标准 YB/T 5278—2007《白云石》和建材行业标准 JC/T 649—1996《平板玻璃用白云石》对白云石产品的化学成分提出了要求,CaO ≥ 30.0%、MgO ≥ 18.0%、SiO₂ ≤ 3.0%、Fe₂O₃ ≤ 1.2%、Al₂O₃ ≤ 1.0%,本法选用能覆盖其化学成分要求的白云石标准物质和标准样品作为标准试料(见表 4)制作标准曲线,各待测组分的标准曲线的相关系数在 0.9940~0.9994 之间,标准偏差在 0.03%~0.51%之间,方法检出限为 0.011%~0.48%(见表 5)。

表 4 白云石标准试料中各成分含量

Table 4 Components content of dolomite standard test portion

标准试料片 编号	含量(%)						灼烧减量
	CaO	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃		
YSBC28721-93	34.80	17.75	1.51	0.185	0.31		44.70
YSBC28722-93	29.80	21.06	2.09	0.209	0.285		45.80
YSBC28724-93	29.10	20.78	5.47	0.21	0.31		43.02
YSBC11703-95	30.45	21.51	1.12	0.165	0.105		46.46
BH191-4	28.57	19.84	5.01	0.56	1.05		43.95
BH0119-2Wa	37.59	15.38	0.25	0.459	0.11		45.88
GBW 07217	30.60	20.73	0.96	0.376	0.295		46.30
GBW 07217a	32.11	20.37	0.021	0.224	0.017		46.89
GBW 07216	36.55	16.59	0.092	0.226	0.027		46.23
GBW 07216a	35.02	17.88	0.049	0.495	0.024		46.32

表 5 白云石标准曲线相关系数、标准偏差和检出限

Table 5 The related coefficients of dolomite standard curves, standard deviations and detection limits

分析项目	测量范围(%)		曲线回归方程	相关系数	标准偏差 (%)	检出限 (%)
	干基含量	灼烧基含量				
CaO	28.57~36.55	50.97~69.46	y=4.605x+2.219	0.9940	0.51	0.45
MgO	15.38~21.51	28.42~40.18	y=0.2839x+0.1705	0.9994	0.09	0.48
SiO ₂	0.25~5.47	0.46~9.60	y=1.059x+0.3118	0.9986	0.14	0.051
Fe ₂ O ₃	0.17~0.56	0.31~1.00	y=0.1682x+0.0006	0.9986	0.10	0.015
Al ₂ O ₃	0.10~1.05	0.19~1.87	y=1.145x+0.1033	0.9976	0.03	0.011

2.4 方法精密度和准确度

分别对 1 个白云石标准物质 QD10-111(待发布的国家标准物质,由济南高新开发区泉东标准物质研究所研制)和 1 个白云石标准样品 BH191-4 进行 11 次独立测定,每次独立测定进行 2 次平行试验,取其平均值,计算方法精密度。各组分的相对标准偏差(RSD, $n=11$)为 0.5%~1.7%,方法具有较好的重现性(见表 6)。

表 6 方法精密度分析结果

Table 6 Analytical results of precision tests of the proposed method

分析项目	QD10-111 标准样品				BH191-4 标准样品			
	认定值	本法测定 平均值(%)	标准偏差 (%)	RSD (%)	认定值	本法测定 平均值(%)	标准偏差 (%)	RSD (%)
CaO	30.80	30.69	0.15	0.5	28.57	28.79	0.17	0.6
MgO	20.79	20.69	0.16	0.8	19.84	19.97	0.12	0.6
SiO ₂	0.99	0.96	0.017	1.7	5.01	5.09	0.035	0.7
Fe ₂ O ₃	0.32	0.32	0.0050	1.2	0.56	0.54	0.0070	1.3
Al ₂ O ₃	0.23	0.22	0.0038	1.7	1.05	1.03	0.013	1.3

分别对 2 个白云石标准物质 QD10-113 和 QD10-114(待发布的国家标准物质,由济南高新开发区泉东标准物质研究所研制)进行了 5 次独立测定,每次独立测定进行 2 次平行试验,取其平均值,测定结果见表 7。标准物质的测定值与其认定值基本相符,各组分的相对偏差($n=5$)为 0.78%~4.83%,方法具有较高的准确性。

表 7 方法准确度分析结果

Table 7 Analytical results of accuracy test of the proposed method

分析项目	QD10-113 样品			QD10-114 样品		
	认定值 (%)	本法测定 平均值(%)	相对偏差 (%)	认定值 (%)	本法测定 平均值(%)	相对偏差 (%)
CaO	30.79	30.55	0.78	34.74	34.39	1.01
MgO	20.73	20.50	1.11	17.16	16.96	1.17
SiO ₂	2.12	2.05	3.30	1.45	1.38	4.83
Fe ₂ O ₃	0.275	0.272	1.09	0.404	0.398	1.49
Al ₂ O ₃	0.203	0.199	1.97	0.296	0.290	2.03

3 结语

白云石灼烧减量,灼烧后的白云石极易吸收空气中的水分和 CO₂而影响其中钙、镁等主次量组分的准确测定,本文直接以灼烧减量测量后的灼烧基试料质量作为试料量(即灼烧减量测定所称量的干基试料量扣除灼烧减量的量)最大限度地避免了降低了灼烧减量因素(空气中的水分和 CO₂)对测定结果的影响。以四硼酸锂为熔剂,5%碘化铵溶液为脱模剂,试料与熔剂的稀释比为 1:10,于 1050℃

下制备的试料片玻璃化程度高,满足了应用 X 射线荧光光谱法分析白云石的需求,方法快速、结果准确,适用于白云石及其煅烧物中钙、镁、硅、铁、铝等组分的同时测定。

4 参考文献

[1] 马鸿文,曹瑛,蒋芸,吴秀文,刘玉芹.中国金属镁工业的环境效应与可持续发展[J].现代地质,2008,22(5):829-837.

[2] 刘昌寅,褚强.白云岩的开发与应用[J].中国矿业,1993,(4):17-21.

[3] Cavallo G, Zorzin R. Preliminary data on the yellow ochers at the mine of Via Tirapelle in Verona (Italy) [J]. *X-Ray Spectrometry*, 2008, 37(4):395-398..

[4] Marey M H H. Microanalysis of blue pigments from the Ptolemaic temple of Hathor (Thebes), Upper Egypt: A case study [J]. *X-Ray Spectrometry*, 2012, 44(9): 1271-1278.

[5] 乔蓉,郭钢.X 射线荧光光谱法测定白云石、石灰石中氧化钙、氧化镁和二氧化硅[J].冶金分析,2014,34(1):75-78.

[6] 李宗超.X 射线荧光光谱法分析轻烧白云石粉中的硅、钙、镁[J].中国化工贸易,2014(4):282-283.

[7] 李国会,樊守忠、曹群仙,潘宴山.X 射线荧光光谱法直接测定碳酸盐岩石中主次痕量元素[J].岩矿测试,1997,(1):45-50.

[8] 袁秀茹,余宇,赵峰,刘江斌,陈月源.X 射线荧光光谱法同时测定白云岩中氧化钙和氧化镁等主次量组分[J].岩矿测试,2009,28(4):376-378.

[9] 刘江斌,曹成东,赵峰,陈月源,谈建安,党亮,余宇.X 射线荧光光谱法同时测定石灰石中主次痕量组分[J].岩矿测试,2008,27(2):149-150.

[10] 谭莉莉,李柳应,王志.X 射线荧光光谱法测定石灰石、生石灰、白云石及轻烧白云石中 CaO、LOI 等 12 种成分[J].冶金分析,2012,32(增刊):745-749.

[11] 刘凯,王明慧,马巧玉.X 射线荧光光谱法分析石灰石、白云石类原料中成分[J].冶金分析,2003,23(6):56-58.

[12] 孟德安,马慧侠.X 射线荧光光谱法测定白云石中 12 种元素的含量[J].理化检验(化学分册),2014,50(1):76-79.

[13] ISO 12677: 2003. Chemical Analysis of Refractory Products by XRF—Fused Cast Bead Method [S].

[14] 马秀艳,邢文青,罗惠君.熔融制样-X 射线荧光光谱法测定石灰石、白云石中主要成分[J].冶金分析,2012,32(增刊):753-757.

[15] 蒋晓光,王岭,储刚,胡小静,李卫刚,刘名扬,王艳君,林忠,盛向军,陈宇.X 射线衍射法(XRD)分析煅烧白云石中的物相组成[J].中国无机分析化学,2012,2(1):31-33.

Determination of Calcium, Magnesium, Silicon, Iron and Aluminum in Dolomite by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation

CHU Ning, LI Wei-gang, JIANG Xiao-guang, ZHANG Yan-fu, BI Xiao-rui

(Bayuquan Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Yingkou 115007, China)

Abstract: A method has been developed for the determination of calcium, magnesium, silica, iron and aluminum in dolomite by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry. Dolomite is a carbonate mineral with a large portion of loss on ignition. In the process of test glass disc preparation, if dry-base sample powder is used, a small amount of test components evaporates with the large amount of carbon dioxide, and causes lower determination results; if the ignited test portion is used, because of moisture and carbon dioxide in air being easily absorbed by the ignited sample powder, the determination results are also be low. To avoid these influences, the mass of the ignited test portion was directly used as the amount of test portion, and fused under 1050°C with fusion agent lithium tetraborate for glass disc preparation. 5% ammonium iodide solution was used as the releasing agent, and the dilution proportion of test portion and fusion agent was 1:10. Dolomite reference standard materials and samples were used for calibration. The related coefficients of all components were in the range of 0.9940 – 0.9994, and the limits of detection were in the range of 0.011% – 0.48%. Accuracy and repeatability of the proposed method were good, the results of determination were in good agreement with certified values and the relative standard deviation (RSD, $n = 11$) was in the range of 0.5% – 1.7%. This method is suitable for simultaneous determination of calcium, magnesium, silica, iron and aluminum in dolomite and its ignited residue.

Key words: dolomite; primary and secondary content of components; fusion sample preparation; Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry; basic state of sample; loss on ignition

《色谱》2015 年征订启事

国内刊号: CN 21 – 1185/O6

邮发代号: 8 – 43

国际刊名 CODEN 编码: SEPUER

国际标准刊号: ISSN 1000 – 8713

国外代号: DK21010

广告经营许可证号: 8 – 43

《色谱》是中国唯一的色谱专业期刊,主要报道色谱学科的基础性研究成果,色谱及其交叉学科的重要应用科研成果及最新研究进展。适于科研院所及分析测试领域等从事色谱基础和应用技术研究的科研人员、色谱及其相关学科的硕士及博士研究生、色谱器件及仪器的开发人员阅读。

《色谱》已被美国《医学索引》(Medline)、美国《化学文摘》(CA)、美国《剑桥科学文摘》(CSA)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)、波兰《哥白尼索引》(IC)、《日本科学技术文献数据库》(JICST)和英国皇家化学学会系列数据库中的《分析化学文摘》(AA)、《工业化学灾害》(CHI)、《质谱学通报(增补)》(MSB – S)等收录。连续多年入选 CA 千刊表。

《色谱》在国内也具有较高的影响力。曾连续入选百种中国杰出学术期刊,是中国科学院优秀期刊、中国科协优秀期刊、中国科技核心期刊、中国科技精品期刊、中文核心期刊、中国科协精品科技期刊工程项目及中国中科院科学出版基金择优支持期刊。近几年在中国科学技术信息研究所的影响因子等评价指标一直名列化学学科期刊前茅。2014 年公布的影响因子为 1.377,连续第五年名列全国化学类核心期刊第一名。

《色谱》每月 8 日出版。单价 20 元,全年 240 元。请在全国各地邮局订阅,邮发代号 8 – 43;也可直接与《色谱》编辑部联系订购,联系人:卫晓鸾。网址:www.chrom – China.com。

《色谱》编辑部地址:大连市中山路 457 号;电话:(0411)84379021;E – mail:sepu@dicp.ac.cn。