

熔融制样 X 射线荧光光谱法测定岩盐中的主量成分

李可及

(中国地质科学院矿产综合利用研究所, 四川 成都 610041)

摘要:以 XRF 分析岩盐,需解决标准物质缺乏和 Cl 在分析过程中的损失问题,选择合适的前处理方法以保证结果重现性。经实验发现用于粉末压片法的人工标准物质中氯化钠、硫酸钙等组分经 X 射线照射后呈现向样片表面扩散的趋势,其中氯化钠进一步分解,难以建立稳定的工作曲线;熔融制样则不存在这一问题,具备定量基础。本文选择熔融制样作为前处理方法,将光谱纯盐类、氧化物与土壤、水系沉积物国家标准物质以不同比例混合,配制人工标准物质建立工作曲线。熔融制样条件为:取样量 0.6000 g,四硼酸锂+偏硼酸锂(12:22)混合熔剂 10.000 g,熔融温度 1000℃,预熔时间 300 s,熔样时间 300 s,静置时间 30 s,所得样片平整通透,因样品中所含 Cl 具有脱模效果无需补充脱模剂。本方法测定主量元素的精密度(RSD)均小于 1.5%,与经典方法相比减少了分析时间与试剂消耗,可作为岩盐主量成分分析的备选方法。

关键词:岩盐;主成分;X 射线荧光光谱法;熔融制样;含氯脱模剂

中图分类号: O657.34 **文献标识码:** B

岩盐作为一种重要的化工原料,在工农业等领域用途广泛,其主要成分氯化钠(NaCl)含量可达 80% 以上,伴生杂质包括:芒硝($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)、石膏($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、光卤石($\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)以及钙镁碳酸盐、黏土等,准确定量其元素组成对于岩盐开发利用具有重要的意义^[1]。岩盐中常量阴离子(Cl^- 、 SO_4^{2-})的测定以化学分析为主,Ca、Mg 测定视含量可选择 EDTA 容量法、火焰原子吸收光谱法(FAAS)或电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES),Na、K 以 FAAS 或 ICP-OES 测定均可,但 Na 存在易受污染、试剂空白较高等问题。X 射线荧光光谱法(XRF)在该领域应用不多,重点关注痕量元素的检测^[2-3],但 XRF 线性范围宽、基体及谱线重叠效应校正简便等优点为其在岩盐分析领域的应用奠定了基础,但岩盐标准物质目前尚为空白,给 XRF 工作曲线的建立有一定影响。

岩盐 XRF 分析前处理方法相关研究开展较少,以 XRF 分析岩盐,不仅要克服现有标准物质空白的问题,还需要关注分析过程中 Cl 的变化,选择合适的前处理方法保证结果重现性。待测样品分别经压片、熔融处理后上机分析,分析目标元素的响应强度

确定前处理方法,同时,根据目标元素性质及样品实际情况、分析要求等进一步优化熔融制样参数。在此基础上设计了含量点位分布均匀的工作曲线,将光谱纯盐类、氧化物与土壤、水系沉积物国家标准物质混合以配制人工标准物质,其中钠、镁、钾、钙、硫、氯等主量元素以光谱纯盐类或氧化物的形式引入,铝、硅、铁等次量元素通过标准物质加入。人工标准物质经熔融处理后按预设仪器条件扫描建立工作曲线,经基体及谱线校正后实现岩盐样品中多种主量元素的 XRF 同步分析。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Axios max X 射线荧光光谱仪(荷兰 PANalytical 公司),陶瓷薄铍端窗(75 μm)超尖锐铑靶 X 射线管,功率 4 kW,SuperQ 5.1 软件。样品均在真空条件下测量,其他测量条件见表 1。

TNRY-01C 全自动熔样机(洛阳特耐实验设备有限公司),铂金坩埚(Pt 95% + Au 5%,天津银鹏发展金属制品有限公司)。

收稿日期: 2015-02-06; 修回日期: 2016-05-04; 接受日期: 2016-05-20

基金项目: 国土资源部公益性行业科研专项(201211056)

作者简介: 李可及,工程师,主要从事 X 射线荧光光谱及贵金属火试金方法分析。E-mail: xorlarrin@163.com。

表1 XRF 仪器测量条件

Table 1 Measurement parameters of XRF instrument

通道	谱线	晶体	准直器 (μm)	探测器	管电压 (kV)	管电流 (mA)	$2\theta(^{\circ})$	背景($^{\circ}$)	PHD		
									LL	UL	
Na	K α	PX1	700	Flow	25	144	27.75	25.96	29.56	20	75
Mg	K α	PX1	700	Flow	30	120	22.96	20.88	25.09	25	75
Ca	K α	LiF200	300	Flow	40	90	113.13	115.30	-	30	70
K	K α	LiF200	300	Flow	40	90	136.71	140.41	-	30	70
S	K α	Ge111	300	Flow	25	144	110.68	108.16	-	30	70
Cl	K α	Ge111	300	Flow	25	144	92.83	91.04	-	30	70
Si	K α	PE002	300	Flow	30	120	109.10	111.02	-	20	75
Al	K α	PE002	300	Flow	30	120	144.92	143.55	-	22	78
Fe	K α	LiF200	300	HiperScint	40	90	57.51	58.38	-	15	78

注: Na、Mg 设置两点背景,其余元素设置单点背景。

1.2 材料与主要试剂

水系沉积物国家标准物质 GBW07301a、GBW07302a、GBW07304a、GBW07308、GBW07311、GBW07323,土壤成分分析标准物质 GBW07427、GBW07453。

氯化钠、七水硫酸镁、氧化钙、硫酸钾(4N级,国药集团化学试剂有限公司),使用前于 550 $^{\circ}\text{C}$ (氧化钙于 850 $^{\circ}\text{C}$)焙烧 2 h,自然冷却后放入干燥器内备用。

四硼酸锂 + 偏硼酸锂(12 : 22)混合熔剂(成都开飞高能化学工业有限公司)。

氯化铷、氯化铯、溴化钾、碘化钾均为实验室基准物质,根据盐类矿产综合评价指标要求(Rb₂O 0.02%,Cs₂O 0.01%,I⁻ 0.005% ~ 0.01%,Br⁻未说明)^[1]分别称取 0.8489、0.3800、0.8936、0.3924 g 以上盐类,以蒸馏水溶解并定容至 50 mL,母液中 Rb、Cs、Br、I 各待测元素浓度(g/L)依次为:12、6、12、6。移取一定体积的母液至 10 mL 比色管中,以蒸馏水定容即可获得不同浓度的工作溶液,用于粉末压片人工标准物质中痕量元素的加标工作。

1.3 实验方法

粉末压片流程:按预设比例称取 6.0000 g 盐类及氧化物,倒入 25 mL 碳化钨碾磨罐内,加 0.5000 ~ 2.0000 g 土壤或水系沉积物标准物质,以玻璃棒搅匀,加 0.5 mL 工作溶液,于 100 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内干燥 2 h,取出自然冷却后加入碳化钨碾磨球先以 25 Hz 频率振动 0.5 min 破碎板结成块的盐类,后以 15 Hz 频率振动 30 min 混匀。出料于 35 t 压力下压制成型^[2]。

熔融制样流程:按预设比例称取盐类、氧化物及标准物质合计 0.6000 g,加入盛有 10.000 g 混合熔剂的铂黄坩埚内,以玻璃棒搅匀,放入 1000 $^{\circ}\text{C}$ 的熔样机中,以如下程序熔融制样:预熔时间 300 s,熔样时间 300 s,静置 30 s。待样片自然冷却后上机分析。对于吸水性较强的盐类,可同时测定灼烧减量,

用以校正标准含量。熔融制样法工作曲线中各待测成分含量范围见表 2。

表2 人工标准物质元素含量范围

Table 2 Concentration ranges of components in synthetic calibration materials

组分	含量(%)	组分	含量(%)
Na	6.599 ~ 20.130	Cl	10.110 ~ 30.330
Mg	0.125 ~ 6.620	SiO ₂	9.950 ~ 27.630
K	0.786 ~ 15.300	Al ₂ O ₃	1.823 ~ 3.687
Ca	1.191 ~ 17.796	Fe ₂ O ₃	0.487 ~ 1.463
SO ₄	9.188 ~ 35.119		

2 结果与讨论

2.1 粉末压片与熔融制样方法对比

对压片连续分析($n = 50$)发现以下趋势(见图 1)。Na、Mg、K、S 荧光强度随分析次数增加而增加(Na 的变化趋势见图 1a),而 Cl 则出现先增后降(见图 1b)的现象。相同条件下重复制样,连续分析 75 次亦呈现相同的趋势。参考相关文献[4]结论,推测以上组分在分析过程中受 X 射线照射后存在向样片表面扩散的行为,其中氯化物进一步受辐射分解,以 Cl₂的形式挥发损失,故 Cl 强度呈先增后降的趋势。

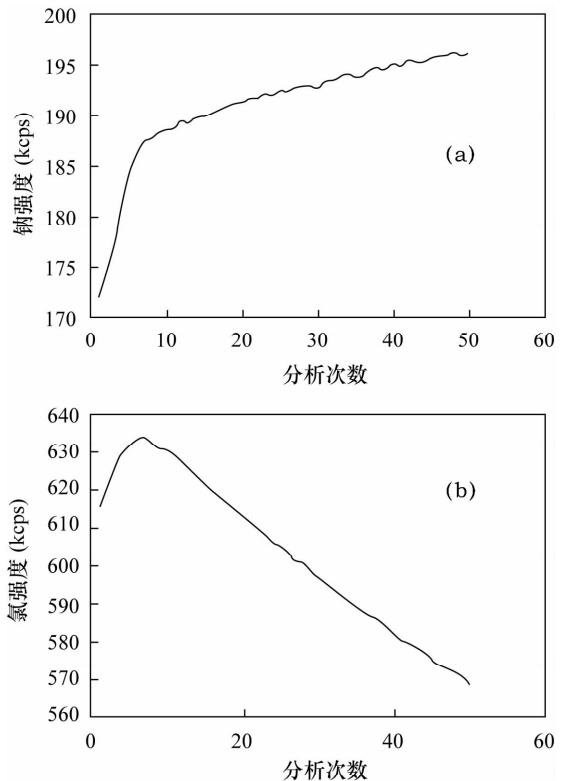


图1 Na、Cl 荧光强度随分析次数变化趋势

Fig. 1 Fluorescence intensities of Na and Cl versus number of analysis

但对 GBW07449(Cl 含量 4%) 压片及含氯熔片的分析则未出现上述趋势,连续分析($n=50$)Cl 强度变化(以 RSD 计)分别为 0.163%、0.133%,说明 Cl 的存在形态影响了其在 XRF 分析过程中的表现,以不同形式存在的 Cl 表现不一致,实际样品中多种含氯化物可能共存,比例不定,以光谱纯盐类作为人工标准物质中 Cl 单一来源的做法并不可取,岩盐标准物质暂为空白,因此前处理方法未选择粉末压片。

由于熔融过程中的挥发损失、稀释效应以及含溴/碘脱模剂对熔样机的污染,使得选择熔融制样作为前处理方法时无法兼顾样品中痕量元素 Rb、Cs、Br、I 的测定。Cl 在熔融制样过程中挥发损失,上一段中对含氯熔片的分析虽已证明了其在 XRF 分析过程中的稳定性,但确定 Cl 挥发损失量与含量成正比才是实现定量分析的关键。将氯化钠与 GBW07364 以不同比例混合熔融,分析 Cl 含量与强度间的关系,线性相关系数 $R^2=0.9997$,线性良好,兼之有 XRF 通过熔融制样分析萤石的先例^[5],证明 Cl 与 F 同为卤族元素,虽均不溶于硼酸锂盐,但仍具备定量分析的基础,以熔融制样作为岩盐 XRF 分析前处理方法是可行的。

2.2 熔融制样条件优化

2.2.1 稀释比

因本实验中各待测元素在样品中均有一定含量,因此并未追求低稀释比。为避免 $MgCl_2$ 受热分解,岩盐样品干燥温度仅为 $90\sim 95^\circ C$,无法完全除去样品中水分(岩盐总水分的测定需在 $500\sim 550^\circ C$ 灼烧^[1]),适当加大稀释比有利于抵消这部分灼烧减量的影响。若稀释比与熔融温度均较低,而样品中 Cl 含量又较高时,Cl 挥发损失量与含量间可能不成正比。Cl 挥发损失量与含量成正比应是建立在 Cl 未充分包裹熔体的基础上,与其所覆盖的熔体表面积相关,当熔体被 Cl 完全包裹后,单位时间内挥发量为一定值,与含量不再成线性关系,即失去了定量基础,在本课题组以氟化锂为研究对象的实验中这一趋势亦有体现^[6]。故最终确定当取样量为 0.6000 g 时,熔剂用量为 10.000 g。

在实际样品分析过程中发现,部分元素含量较预想偏低,在该稀释比条件下响应强度较低,影响准确度与精密度,因此本文中稀释比仍有进一步优化的必要。此外还需注意的是,铂金坩埚使用一段时间后内壁可能出现磨损,Cl 分析结果受影响,Cl 以外的元素则不受。

2.2.2 熔融温度与时间

Cl 在熔融过程中挥发损失,选择较低的熔融温度可减少挥发,但样品可能熔融不完全。因人工标准物质与实际样品间存在差异,故选择 Cl 含量相对较高的 GBW07449 为实验对象开展单因素实验,以 Cl 响应强度为判据优化熔融温度与时间。设定预熔时间 300 s,熔样时间 300 s,依次考察 $950^\circ C$ 、 $1000^\circ C$ 、 $1050^\circ C$ 条件下的 Cl 响应强度。结果表明, $950^\circ C$ 样品熔融不完全, $1000^\circ C$ 、 $1050^\circ C$ 样品均熔融完全, $1050^\circ C$ 条件下 Cl 强度略低于 $1000^\circ C$,因此熔融温度确定为 $1000^\circ C$ 。随后考察了预熔时间分别为 120、180、240、300 s 条件下 Cl 响应的变化,在以上时间段内样品均可熔融完全,120s 与 180 s 条件下 Cl 强度接近,而后随时间延长 Cl 强度有所下降。基于以上实验结果,取 120 s 与 180 s 中值设定预熔时间为 150 s,熔样时间 300 s,熔融温度 $1000^\circ C$ 。在处理某批次样品时,发现 150 s 乃至 240 s 的预熔时间均无法完全熔融样品,为保证实验条件前后一致,故将预熔时间延长至 300 s。

2.2.3 脱模剂

Br、I 是熔融制样中脱模剂的关键组分,而 F 的脱模效果则不甚明显,同为卤族元素,使用 Cl 作为脱模剂的研究相对较少^[7-9]。以 GBW07364(Cl 含量 0.0087%) 为实验对象熔融制样,对比氯化钠与碘化铵的脱模效果,观察实验现象及样片形状发现 Cl 脱模效果优于 I,同时在文献[10-11]亦有使用 LiCl 作为脱模剂的先例,表明氯化物在一定条件下亦可作为脱模剂使用。鉴于本实验中样品主成分为氯化钠,因而无须额外加入脱模剂。

2.3 方法精密度

选择一含量适中的实际样品,取平行样($n=6$),经上述流程处理后上机分析,计算方法精密度。Na、Cl、Ca、 SO_4 等主量组分 RSD 均小于 1.5%,精密度良好; Al_2O_3 、K 因含量较低,精密度相对较差($>7.0\%$),但低含量元素的分析可与痕量元素分析(Li、Rb、Cs 等)合并,因此工作量并未额外增加。

3 分析方法比较

方法建立后,选取 5 份岩盐样品测定,所得结果与 FAAS、EDTA 容量法、硝酸银容量法、重量法等经典分析方法对比见表 3。该批次岩盐样品中 Mg、K 含量较低,由于稀释比较大,XRF 分析结果不甚理想;Na 因 FAAS 分析前需稀释 50~100 倍,测定结

表3 本方法与岩盐经典分析方法的比较

Table 3 Comparison of analytical results of salt rock samples obtained by this method and traditional methods

实际样品 编号	Na 含量(%)		Mg 含量(%)		K 含量(%)		Ca 含量(%)		Cl 含量(%)		SO ₄ 含量(%)	
	XRF	FAAS	XRF	FAAS	XRF	FAAS	XRF	EDTA 容量法	XRF	硝酸银容量法	XRF	重量法
1	33.23	31.22	0.12	0.066	0.01	0.032	4.64	4.52	50.88	48.85	10.52	9.77
2	37.8	41.86	0.06	0.018	0.07	0.085	1.29	1.30	57.55	55.11	3.13	2.62
3	27.17	26.85	0.39	0.26	0.04	0.033	8.89	8.81	41.7	40.34	19.15	19.12
4	28.53	28.92	0.29	0.20	0.06	0.04	7.48	7.69	43.2	42.25	17.22	17.53
5	38.86	38.00	0.05	0.01	0.02	0.038	0.37	0.37	59.38	57.63	0.86	0.94

的偏差不能说明准确度问题, Ca、Cl、SO₄与经典方法的结果吻合。综上, 本方法对岩盐样品主量成分分析结果较为准确, 次量元素数据可供参考, 便于后续 ICP-OES 或 FAAS 分析, 与经典方法相比节省了分析时间与试剂消耗, 具有一定实用价值。

4 结论

本方法选择熔融制样作为岩盐样品 XRF 分析前处理方法, 同时指出由于氯化物在 X 射线照射后表现不一, 通过粉末压片无法获得稳定可靠的工作曲线。以实际样品为实验对象优化了熔融制样条件, 实验中发现岩盐样品无须添加脱模剂即可脱模, 印证了含氯脱模剂的有效性, 其在特定条件下或可替代常用含溴/碘脱模剂。混合岩盐与其典型伴生盐类及土壤、水系沉积物国家标准物质配制人工标准物质以解决岩盐标准物质欠缺的影响, 最终形成分析方法。实际样品分析结果表明, 本方法对岩盐中 Na、Ca、Cl、SO₄ 分析结果与经典方法相近, 在减少试剂消耗的同时节省了实验时间, 可作为岩盐主量成分分析的备选方法; 次量元素的分析精度相对较差, 需以 ICP-OES 或 FAAS 补充结果。

5 参考文献

[1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京:地质出版社, 2011:447-449.
The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis. Rock and Mineral Analysis (Fourth Edition; Vol. II) [M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011:447-449.

[2] 宋江涛, 赵庆令. 粉末压片制样-波长短色散 X 射线荧光光谱法测定卤水中的溴[J]. 岩矿测试, 2011, 30(4):494-496.
Song J T, Zhao Q L. Determination of Bromine in Brine Samples by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Pressed Powder Preparation[J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(4):494-496.

[3] 陈景伟, 宋江涛, 赵庆令, 等. 薄膜吸附制样-波长短色散 X 射线荧光光谱法测定卤水中的溴[J]. 岩矿测试, 2015, 34(5):570-574.
Chen J W, Song J T, Zhao Q L, et al. Determination of Bromine in Brine by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Film Adsorption Pretreatment[J]. Rock and Mineral Analysis, 2015, 34(5):570-574.

[4] Alexander P. X-ray Induced Alteration of Specimens as Crucial Obstacle in XRF Spectrometry of Fluorine in Rocks and Soils[J]. X-ray Spectrometry, 2013, 42(1):19-32.

[5] 陆晓明, 吉昂, 陶光仪. X 射线荧光光谱法测定萤石中的氟、钙及二氧化硅[J]. 分析化学, 1997, 25(2):178-180.
Lu X M, Ji A, Tao G Y. Determination of Fluorine, Calcium and Silicon Dioxide in Fluorite by X-ray Fluorescence Spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1997, 25(2):178-180.

[6] 李可及, 肖颖. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定氟碳铈矿流程样品[J]. 稀土, 2016, 37(2):144-148.
Li K J, Xiao Y. Determination of Bastnaesite Process Samples by Fusion X-ray Fluorescence Spectrometry [J]. Chinese Rare Earths, 2016, 37(2):144-148.

[7] Wiedenbeck M, Bédard L P, Bugoi R, et al. GGR Biennial Critical Review: Analytical Developments Since 2012 [J]. Geostandards and Geoanalytical Research, 2014, 38(4):467-512.

[8] West M, Ellis A T, Potts P J, et al. 2014 Atomic Spectrometry Update-A Review of Advances in X-ray Fluorescence Spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29:1516-1563.

[9] Classie F, Blanchette J S 编著. 卓尚军译. 硼酸盐熔融的物理和化学[M]. 上海:华东理工大学出版社, 2006:52-61.
Classie F, Blanchette J S (Editor). Zhuo S J (Translator). Physics and Chemistry of Borate Fusion [M]. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2006:52-61.

- [10] Nakayama K, Nakamura T. Undersized (12.5 mm Diameter) Glass Beads with Minimal Amount (11 mg) of Geochemical and Archeological Silicic Samples for X-ray Fluorescence Determination of Major Oxides[J]. X-Ray Spectrometry, 2012, 41(4): 225 – 234.
- [11] Ichikawa S, Onuma H, Nakamura T. Development of Undersized (12.5 mm Diameter) Low-dilution Glass Beads for X-ray Fluorescence Determination of 34 Components in 200 mg of Igneous Rock for Applications with Geochemical and Archeological Silicic Samples[J]. X-Ray Spectrometry, 2016, 45(4): 34 – 47.

Determination of Major Components in Rock Salt by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sampling

LI Ke-ji

(Institute of Multipurpose Utilization of Mineral Resources, Chinese Academy of Geological Sciences, Chengdu 610041, China)

Abstract: Analyzing rock salt with X-ray fluorescence spectrometry, the problems of reference materials shortage and chlorine loss during analysis need to be addressed, and it's important to select an appropriate sample pretreatment method to ensure reproducibility. It was found out that after been exposed to X-ray irradiation, sodium chloride, calcium sulfate and other components in synthetic calibration materials for pressed pellets method showed a tendency of diffusion towards pellet surface, what's more, the decomposition of sodium chloride made it difficult to obtain a stable calibration curve. As for fusing bead method, the reproducibility problem mentioned above didn't exist, so a fusing method for the determination of rock salt by XRF was developed. Synthetic calibration materials were prepared by mixing spectrum pure salts/oxides with sediment/soil reference materials. The following fusing conditions were set: a melting step at 1000 °C for 300 s, and an agitating step for another 300 s, then the glass disk was released from the crucible after air-cooling, and no extra release agent was added as samples containing chlorine. Analytical results of major components in salt rock were obtained with good precision with relative standard deviations < 1.5%, and were consistent with those obtained by traditional methods, with shorter analysis time and less reagent consumption, which offered an alternative method for salt rock major components routine analysis.

Key words: rock salt; major components; fusion sampling; X-ray Fluorescence Spectrometry; chlorine release agent