

X 射线荧光光谱法分析地质样品中硅酸盐的应用技巧

陈德强 (广东省地质局第五地质大队, 广东 肇庆 526000)

摘要: 在勘察地球化学分析领域, X 射线荧光光谱法因其操作简单、绿色环保, 并且能够同时测定多个元素, 所以被广泛应用于该领域。在大量的地质样品检测过程中, 一旦分析者选择不恰当的测量条件或者是不合理的校正标准曲线, 那么都会导致测量结果产生误差, 甚至是出现数据不符合逻辑的情况。对此本文主要分析地质样品中硅酸盐元素在测试过程中易发生的技术问题, 通过利用 X 射线荧光光谱法分析硅酸盐中铁元素, 剖析在不同的回归标准曲线下测量结果的不同及相关的因素。

关键词: X 射线荧光光谱法; 测量条件; 标准曲线; 地质样品

Abstract: In the field of investigation and geochemical analysis, X-ray fluorescence spectrometry is widely used in this field because of its simple operation, green environmental protection, and can simultaneously determine multiple elements. In the process of detecting a large number of geological samples, once the analysts choose inappropriate measurement conditions or unreasonable calibration standard curve, it will lead to errors in the measurement results, or even data is not logical. In this regard, this paper mainly analyzes the technical problems that are easy to occur in the testing process of silicate elements in geological samples. Through the analysis of iron elements in silicates by X-ray fluorescence spectrometry, the difference of measurement results and related influencing factors under different regression standard curves are analyzed.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; measurement conditions; standard curve; geological samples

X 射线荧光光谱法对于技术测定而言具有十分重大的意义, 主要有两个重要意义, 一是这种测定技术能够精准、准确和自动化分析地质样品中多种元素中的主量元素和微量元素。二是这种技术在测定中往往使用粉末压片法, 则这种技术不会对地质样品进行酸碱的分解处理, 因此也就不会对环境造成污染, 是一种绿色的分析技术。X 射线荧光光谱法相较于其他的仪器设备更具有精确性和准确性, 能够有效分析不同材料的主量元素、微量元素和部分的微量元素, 在后续的勘察地球化学分析领域等相关领域中应用较为广泛。现如今, X 射线荧光光谱法能够同时分析 40 余种元素, 相关学者的大量研究报告和相关文献也表明, X 射线荧光光谱法对大多数元素的分析已经十分纯熟, 尤其是在样品制备方法、测量条件选择、元素间的增强等方面, 但对于使用 X 射线荧光光谱法对少数的元素测量条件的选择、标准曲线的合理分段、校正项的正确选择方面的问题, 则研究文献相对较少, 需要根据元素的实际情况进行具体的分析。在应用 X 射线荧光光谱法测量硅酸盐种的铁元素时, 需要灵活的使用一次回归曲线和二次回归曲线。

1 相关技术在地质分析里的应用

目前, X 射线荧光法在许多地质样品分析检测中应用的非常广泛。现下, X 射线荧光法已经可以应用到对铌钽矿、锆石矿中的 Zr、Ta、Nb 的定量研究中, 同时在闪锌矿、硅酸盐的单矿物成分检测中也有着非常重要的作用。X 射线荧光法也可用于对痕量元素和超量元素的检测, 目前, 采用较多的分析方法是共沉淀法、化学预富集法、离子交换树脂填充法等, 我国研究人员针对

纤维素微孔萃取法和离子交换树脂法也已开展了深入的研究。这种方法也极大的应用在野外现场勘测中, 有效提升勘测效率, 在 20 世纪 70 年代我国科研人员已经研发出了多种便携式野外勘测技术, 这类勘测技术的广泛应用, 提升了经济效益与社会效益, 也可以推动 X 射线荧光法在现代科学不断发展的同时得到极大的推动。

1.1 矿物里主微量元素高精密度检测

对有关矿物里主微量元素展开相关探究不但需要消耗很大人力物力以及时间, 并且使用起来非常麻烦, 可是使用相关技术对其展开分析可以很好的达到相关精度, 并且也可以很大程度使得检测过程变得不繁杂, 而且表现也非常好。在这之后, 对硅酸盐展开分析使用相关方法已经慢慢成为国内国家相关研究工作重中之重。非常多科研人员对其展开了探究, 并且从始至终检测了相关岩石里三十多种元素, 并且也对相关熔融制样条件展开继续深入的检测。所以, 用相关方法对主微量元素展开检测, 并且联系化学法检测岩石, 现如今已经在我们国家很多单位得到使用。通过很多批次硅酸盐岩石相关规定数值对其展开分析之后得到数据显示, 相关精密以及精准程度都有着很好的表现, 其满足相关部门质量管理规范需求, 当前正在准备制定相关方法来检测该类物质里化学成分标准方式。

1.2 X 射线荧光光谱法在矿石矿物分析中的应用

这一方法层级被使用到处理铌钽、锆石以及相关矿物里 Nb、Ta、Zr、Hf 定量研究, 并且有非常好表现。现如今, 这一技术在非常多矿物分析里也起到重要作用。比如说对于硅酸盐单矿物以及闪锌等等很快的检测。另

外,使用这一技术对岩石、土层以及水系沉积物等粉末状标准物体展开均匀性检测,有着非常多的好处,并且其是一个相对非常可靠方式。

2 测量条件的选择

火成岩、沉积岩、变质岩的主要成分就是硅酸盐类矿物,他是主要的造岩矿物,也是在工业生产中必要的原材料。为了能够在地质工作和工业生产中更了解岩石内部成分的含量变化,以及元素在地壳移动时的变化规律、元素的集中和分散规律、岩浆的来源和可能存在于岩浆中的矿物,要经常对样品成分进行分析,来解决矿体岩相分带、并阐明岩石的成因和岩石矿物的定名以及他们在工业生产中的合理综合应用。X射线荧光法具有很多优点,例如制作方便快捷、分析速度很快、成本低等,广泛应用于硅酸盐组份含量分析之中。

运用X射线荧光光谱法分析地质样品中硅酸盐,一般需要对地质样品取样的重量在400~1000mg之间,但如果在条件有限的情况下,不具备满足实验分析的样品数量时,在采用X射线荧光光谱法检测技术过程中有两种特殊的方法。第一种特殊方法是薄样法,即是将样品研磨成精细的粉末,然后将这些粉末均匀大铺洒在有机胶带上,利用X射线荧光光谱法进行分析。第二种特殊方法是将硼酸与40mg的硅酸盐岩石样品进行充分的混合,并搅拌均匀,然后制成直径在10mm左右的薄片,利用X射线荧光光谱法对其中的元素进行分析。以上这两种特殊的方法,制作而成的样品中颗粒大小和矿物结构都与实际的硅酸盐岩石有所差别,最终可能会对测定的准确性有一定程度上的影响。对此,为了消除这种影响,本文采取了半微量的方法,即准备硅酸盐岩石样品30mg,通过四硼酸锂将样品熔融成粉碎状态,然后将甲基纤维素加入至粉碎样品中,并压制成薄饼,再用X射线荧光光谱法对其进行分析。具体测量条件的选择如下:

样品的制备主要由两部分组成,第一部分是熔融,第二部分是压饼。首先要称出20mg的硅酸盐地质样品和210mg的四硼酸锂,准备一个10mL石墨坩埚,将硅酸盐地质样品和四硼酸锂放入其中用细玻璃棒充分的搅拌均匀。然后将搅拌均匀的物质放入高温炉中进行加热,并确保炉内温度达到1100℃,熔融10min的时间。此时进入第二个部分,将熔融物冷却过后放入碳化硼研钵中加以磨细,为确保其充分黏合再加入45mg的粉末状甲基纤维素,使其粘合牢固,再细细磨匀,并将甲基纤维素作为衬底,把试料压成1.91cm的直径大小的薄片。在熔融过程中,玻璃片可能会粘附或者浸润坩埚,要选择合适脱模剂,来防止融片粘在坩埚上或者发生破碎,这样的熔融样品会有一定的流动性可以很容易与坩埚剥离。但是使用熔融法制样在一定程度上消除了矿物效应和粒度效应,也减少了基体效应,但是受矿样内各成分

含量的变化影响,各元素的工作曲线可能不都是线性拟合,大部分元素的工作曲线要添加影响元素进行校正才能得到最终的工作曲线。有的硅酸盐可能存在着吸水性强含有结晶水等问题,在进行熔融过程时很容易产生大量气泡,无法彻底赶净。所以在实验过程中要摇晃均匀,进行多次熔融凝固,这样才能更利于之后的上机测量。

此外,在采用X射线荧光光谱法对硅酸盐地质样品进行应用分析时,还应当做好探测器的选择。X射线荧光光谱法能够同时对地质样品中的几十种元素进行检测,但不同的元素在测量的过程中也要选择合适的测量条件,才能保证测量数据的精准。探测器要与晶体配合使用,主要加强探测效果,提高测量元素的能量线性和能量分辨率,且具有较高的信噪比、良好的高技术率等优势,因此,选择合适的探测器可以提高分析元素的灵敏度。

整体的测量条件选择如下:

Si元素:分析线谱为Ka、靶为Rh,电压为50kV,电压为40mA,晶体为PET,探测器为F。Ai元素:分析线谱为Ka、靶为Rh,电压为50kV,电压为40mA,晶体为PET,探测器为F。K元素:分析线谱为Ka、靶为Rh,电压为50kV,电压为40mA,晶体为LiF200,探测器为F。Ca元素:分析线谱为Ka、靶为Rh,电压为50kV,电压为40mA,晶体为LiF200,探测器为F。Ti元素:分析线谱为Ka、靶为Rh,电压为50kV,电压为40mA,晶体为LiF200,探测器为F。P元素:分析线谱为Ka、靶为Rh,电压为50kV,电压为40mA,晶体为Ge,探测器为F。Fe元素:分析线谱为Ka、靶为Rh,电压为50kV,电压为40mA,晶体为LiF200,探测器为F。Mn元素:分析线谱为Ka、靶为Rh,电压为50kV,电压为40mA,晶体为LiF200,探测器为F。Mg元素:分析线谱为Ka、靶为Rh,电压为50kV,电压为40mA,晶体为ADP(弯晶),探测器为F。Na元素:分析线谱为Ka、靶为Rh,电压为50kV,电压为40mA,晶体为ADP(弯晶),探测器为F。

3 标准曲线的选择

当需要检测的地质样品中以土壤、水系沉淀物和岩石为主时,X射线荧光光谱法要根据不同的金属元素建立相应的标准曲线。而铷、铯等元素可以直接应用一次回归曲线,但不同的元素也要根据实际情况选择一次回归曲线或者二次回归曲线,同时要合理分段。

3.1 X射线荧光光谱法校正标准曲线应根据实际简化

目前,有部分参考文献中的相关内容在公式算法上的说明较为复杂,对于初学者来说很难理解,但就实际情况而言,觉得大多数的元素的计算公式并不是很难,基本不用做各种校正的计算。因此,在实际应用的过程中,可以结合情况将X射线荧光光谱法分析校正曲线计

算简单化。

3.2 标准曲线的合理分段

就实验研究表明,绝大部分的重元素谱线都会受到其他基本元素的吸收增强,其受影响的效应几乎小到可以忽略不计。实际上,大多数的元素的标准曲线都会以一次线的形态呈现,当然,也可以表述为二次项系数为零,并具有良好的回归性的二次线。但对于某些元素来说也会出现一种非正常弯曲的标准曲线,这种曲线的出现主要是由于当一个元素以二次方程的抛物线形式呈现时,其在回归时发生了标准曲线超过测量含量范围抛物线的顶点,并出现了再次回转的现象。

4 硅盐酸标准曲线分析

铁元素是硅盐酸岩石中原子量最大的元素之一,因此本文主要分析硅盐酸岩石样品中铁元素的曲线。地质样品中硅酸盐中的铁元素在直接采用二次方程曲线的情况下,会呈现的曲线形态即是非正常弯曲曲线,非正常弯曲曲线的测量结果会出现严重的误差,即使获取数据结果也是无效结果。由此可见,硅盐酸中铁元素的标准曲线在不同含量阶段的二次项系数是不同的,低含量的二次项系数比较大,而高含量阶段的二次项系数则偏小。

因此,面对这种情况,可以对标准曲线进行合理的分段,将低含量段和中含量段按照一次方程曲线进行回归,将高含量段按照二次方程回归曲线进行计算,这样的话就会获得两个都符合要求的标准曲线,且测量得出的结果也更具真实性和准确性。

5 校正项选择

本文制备的样品经过了熔融、稀释之后,基本消除了压饼样品中颗粒大小和矿物结构对于数据分析结果的影响,从而也大大降低了基体效应。通过应用X射线荧光光谱法分析,基体效应对铁元素的影响比较大,对于硅酸盐样品中其他元素基本没有影响,在标准的浓度范围内的分析结果也比较准确。因此,本文主要针对基体效应影响较大的铁元素进行校正项的选择。铁元素作为硅酸盐样品中原子量最大的元素,基体对于这一元素的增强效应基本可以忽略不计,而主要起到了吸收的效应,也就是效应的反应与压饼样品在质量上的吸收系数有一定的关系。通过实验发现,主要影响样品质量吸收系数的物质有三种,分别是30mg硅酸盐样品、210mg四硼酸锂和45mg甲基纤维素,因此,校正项的选择以调整这三种物质的重量为主。主要分为各种组成对FeKa的质量吸收系数和样品薄片对于FeKa的质量吸收系数。

一是各种组成对FeKa的质量吸收系数,具体校正情况如下:

氧化物依次为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 MgO 、 CaO 、 TiO_2 、 MnO 、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、甲基纤维素,薄片u的取值依次为65.92、59.93、226.9、51.13、55.36、223.5、234.8、54.23、74.08、56.15、15.52、14.65。

二是样品薄片对于FeKa的质量吸收系数。

样品依次为998、997、100、106、112、169、172、461、886、460,薄片取值依次为22.32、22.61、21.76、22.42、23.12、20.54、20.79、20.36、22.87、21.60。

根据以上两组数据,尤其是第二组数据呈现了各个样品测试薄片的质量吸收系数,因此,选取BCR的薄片为标准,并对其余样品的强度数据加以校正,经过强度校正后铁元素的测定值数据如下:

样品依次为998、997、100、106、112、169、172、461、886、460。

Fe_2O_3 化学湿法:12.45、11.86、10.26、14.56、9.36、12.16、7.15、9.69、3.80。

Fe_2O_3 未校正偏差依次为12.32、11.58、11.24、10.16、13.63、10.22、12.94、7.75、9.40、3.10。其中, $\pm$ 偏差以此为0.13、0.28、0.62、0.10、0.93、0.86、0.78、0.60、0.29、0.70。

Fe_2O_3 未校正偏差依次为13.24、12.43、11.90、11.08、10.43、14.22、9.48、12.02、7.25、9.93、3.51、5.19。其中, $\pm$ 偏差以此为0.03、0.02、0.04、0.22、0.17、0.34、0.12、0.14、0.10、0.24、0.29、0.07。

6 结束语

针对地质样品中硅盐酸的元素测量存在的问题,为了得到准确的分析数据,首先要确定元素最佳优化的测量条件;然后进一步建立标准的曲线,曲线的建立要从科学实际的角度出发,每条元素的标准曲线要在标准的含量范围之内;其次对于硅盐酸中元素校正项的选择,即使是理论上对测量有干扰的元素,也要重视其实际含量是否构成了干扰,对于成分与标准差别较大的样品,尽量不进行基本的校正。由于地质样品的品种繁多,不同的地质样品中的硅盐酸的元素含量也变化较大,且使用粉末压片法也会产生一定的粒度效应和矿物效应,最终导致对测量数据分析结果有一定程度的影响,因此,这一问题还需在可靠技术保障的加持下进一步研究讨论。

参考文献:

- [1] 陈静,高志军,陈冲科,等.X射线荧光光谱法分析地质样品的应用技巧[J].岩矿测试,2015,34(1):91-98.
- [2] 刘江斌,赵峰,余宇,等.X射线荧光光谱法同时测定地质样品中铋钨钨钨铈铈铈铈等稀有元素[J].岩矿测试,2010,29(1):74-76.
- [3] 张勤,李国会,樊守忠,等.X射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物等样品中碳、氮、氟、氯、硫、溴等42种主次和痕量元素[J].分析试验室,2008,27(11):51-57.
- [4] 商英,王彬果,赵靖,等.X射线荧光光谱法测定钾长石、钠长石中多种组分[J].中国无机分析化学,2012,2(2):27-29.