

X射线荧光光谱法测定碳酸盐岩样品中的主量元素

胡晓燕

(中国科学院地球化学研究所 矿床地球化学国家重点实验室, 贵州 贵阳 550002)

目前, 国内外广泛使用 X射线荧光光谱法来测定火成岩、沉积岩等地质样品的主微量元素。用熔融制片, 使用 X射线荧光光谱法分析地质样品具有快速、简便、成本低的优点, 同时合理的测量方法还能得到准确的分析结果。

与一般硅酸盐岩石相比, 碳酸盐岩样品中富 CaO 及 CO_2 , 在熔片过程中由于大量的 CO_2 在熔融制片时损失, 致使玻璃熔片中稀释比变小, 故各元素含量的加和大都在 100% 以上, 易超出总量加和误差上限 101.5%。此外, 碳酸盐岩样品中钾、钠含量相对比硅酸盐岩石中的低。针对碳酸盐岩的这些特点, 使用 Axios X射线荧光光谱仪, 选用 GBW07106 (玄武岩)、GBW07108 (泥质灰岩)、GBW07120 (石灰岩) 等 15 个标样, 用熔融制片法建立了测定碳酸盐岩样品的测量方法。

1 仪器及工作条件

使用的分析仪器为荷兰帕纳科公司 (原飞利浦分析仪器公司) 生产的 Axios X射线荧光光谱仪, 工作条件为: 功率 4.0 kW, 最大激发电压 60 kV, 最大电流 125 mA, 高透过率铑靶 X光管, 64 个位置的样品自动交换器。Dell OPTIPLEXG270 计算机, Microsoft Windows XP 操作系统及 SuperQ 4.0 分析软件, HP-deskjet 5652 彩色打印机。

熔样设备为上海宇索电子科技有限公司生产的 DY501 型电热熔融设备。该设备可同时熔融 4 个样品。样品前处理熔样条件设定为: 熔融温度 1150 °C (熔融时间为 6 min), 摇摆温度为 1000 °C (时间为 5 min), 静置 1 min, 冷却 2 min (弱风)。

2 试样的制备及标样

2.1 试样制备

选用分析纯的复合熔剂 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (生产单位: 洛阳耐光材料研究院科技实业公司), 为了制成高质量的样片, 分析元素又有较大的 X射线强度, 并兼顾不同含量元素的测定, 熔样比为 1:10。制片时用万分之一的电子天秤准确称取 0.7000 g 样品 (经 105 °C 烘干) 和 7.0000 g 复合熔剂。按上述步骤在 DY501 型电热熔融设备上制作玻璃片, 将制好的玻璃片放入干燥剂中以备测量时使用。

2.2 标样

选用的 15 件标样的主量元素含量如表 1 所示, 这些标样中各主量元素的含量范围宽, 并具有梯度变化的特点, 符合线性拟合的要求。

3 测量条件

由于测定的元素含量范围较宽, 为了得到尽可能高的计数率和高的峰背比以及好的测量精度, 又要保证在测量高含量样品时, 不会因计数率太高发生漏计, 对各分析元素的测量条件进行了仔细的选择, 测量条件见表 2 所示。

3.1 基体效应和谱线重叠的校正

因测定的元素含量变化很大, 样品虽经无水混合熔剂熔融, 消除了不均匀性和颗粒度效应, 但元素间的吸收—增强效应仍然存在。为了得到准确的分析结果, 用 SuperQ 4.0 分析软件程序计算的理论 a 系数代入公式进行基体校正, 扣除谱线重叠干扰。

作者简介: 胡晓燕, 女, 1974 年生, 博士, 从事实验地球化学、矿床地球化学研究。E-mail: huxiaoyan@mails.gucas.ac.cn

表 1 标样主量元素含量表

标样 (w%)	SO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	MnO	P ₂ O ₅	TiO ₂
GBW07301	58.41	14.85	7.35	4.14	4.61	3.48	2.77	0.12	0.34	0.97
GBW07304	71.29	12.04	6.54	0.68	0.22	0.32	2.46	0.052	0.14	1.06
GBW07105	44.64	13.83	13.4	7.77	8.81	3.38	2.32	0.17	0.95	2.37
GBW07106	90.36	3.52	3.22	0.08	0.3	0.061	0.65	0.02	0.22	0.26
GBW07107	59.23	18.82	7.6	2.01	0.6	0.35	4.16	0.02	0.16	0.66
GBW07108	15.6	5.03	2.52	5.19	35.67	0.08	0.78	0.06	0.05	0.33
GBW07121	54.48	17.72	6.04	0.65	1.39	7.16	7.48	0.12	0.018	0.48
GBW07122	63.06	16.1	4.51	0.84	2.47	3.06	5.17	0.08	0.36	0.8
GBW07111	59.68	16.56	5.72	2.81	4.72	4.05	3.5	0.09	0.34	0.77
GBW07112	35.69	14.14	23.26	5.25	9.86	2.11	0.15	0.19	0.028	7.69
GBW07113	72.78	12.96	3	0.16	0.59	2.57	5.43	0.14	0.045	0.3
GBW07114	0.62	0.1	0.04	21.8	30.02	0.03	0.038	0.01	0.006	0.02
GBW07120	6.65	0.68	0.21	0.71	51.1	0.03	0.15	0.003	0.01	0.04
GBW07121	66.27	16.33	3.12	1.63	2.66	5.3	2.6	0.06	0.17	0.3
GBW07122	49.62	13.76	14.8	7.2	9.6	2.07	0.48	0.21	0.08	0.92

表 2 测量条件表

Channel	Line	X-crystal	kV	mA	Angle (2θ)
Fe	KA	LiF 200	60	60	57.5318
Mn	KA	LiF 200	60	60	62.9938
Ti	KA	LiF 200	40	90	86.1758
Ca	KA	LiF 200	30	120	113.143
K	KA	LiF 200	30	120	136.7296
P	KA	Ge 111	30	120	140.9696
Si	KA	PE 002	30	120	109.0748
Al	KA	PE 002	30	120	144.9044
Mg	KA	PX1	30	120	22.9264
Na	KA	PX1	30	120	27.6902

3.2 测量和计算步骤

(1) 调出程序, 输入各分析元素的测量条件, 检测 2θ 角度和 PHD 设定测量精度并计算出测量时间, 对于含量低的元素如 Na, K, Mn 等元素需增加测量时间以获得较好的测量精度和较高的检测限。

(2) 输入标准样品名称及各元素氧化物的含量。测量标准样品中元素分析线的强度。

(3) 调回归分析程序, 计算出标准样品中各

待测量元素的表现含量。然后由标准样品中分析元素的净强度和表现含量回归计算校准曲线常数 a , b 及各分析元素的谱线重叠校正系数 β_{ik} , 并存贮这些系数。

(4) 调定量分析程序, 输入标准化试样名称和未知样品名称。先测标样, 后测未知样。

4 讨论

用 GBW07108 制作 10 件样品进行精密度、准确度和检出限的测量, 经检测使用该方法测量碳酸岩主量元素的测量精度为 1% ~ 3%。该方法测量一件样品所需时间约 36 min, 比原有测量硅酸盐样品的 fuserock 方法所需时间 (10 min) 长。此方法在保证高含量元素测量精度及检测限的前提下, 通过增大 Na, K, Mn 等低含量元素的测量时间, 提高了这些低含量元素的检测限。同时有针对性地解决了碳酸岩样品熔样法测量结果总量偏高的问题。