

文章编号: 0254-5357(2009)02-0179-03

熔融玻璃片制样 - X 射线荧光光谱测定页岩中主量元素

周建辉¹, 白金峰²

(1. 河北地勘局唐山实验测试所, 河北 唐山 063000;

2. 中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000)

摘要: 熔融片法制样, 用 X 射线荧光光谱法测定页岩样品中硅、铝、铁、钙、钾、镁、钠 7 个主量元素, 以页岩、岩石、水系沉积物、土壤国家一级标准物质作为校准样品, 使用理论 α 系数和经验系数相结合的方法校正基体效应。方法精密度 (RSD, $n=12$) $\leq 1.50\%$ 。分析结果与化学法进行对照基本一致。

关键词: 主量元素; 熔融玻璃片; X 射线荧光光谱法; 页岩

中图分类号: O657.34; P588.2 **文献标识码:** B

Determination of Major Elements in Shale Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fused Glass Disc Sample Preparation

ZHOU Jian-hui¹, BAI Jin-feng²

(1. Tangshan Laboratory, Hebei Geology and Mineral Exploration Bureau, Tangshan 063000, China;

2. Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Chinese Academy of Geological Sciences, Langfang 065000, China)

Abstract: A method for the determination of major elements including Si, Al, Fe, Ca, K, Mg and Na in shale samples by X-ray fluorescence spectrometry with fused glass disc sample preparation was reported in this paper. The shale, rock, sediment and soil National Standard Reference samples were used as the calibration standards. The matrix effect was corrected with theoretical alpha coefficient and empirical coefficient methods. The precision of the method is $\leq 1.50\%$ RSD ($n=12$). The method has been applied to the determination of these major elements in shale samples and the results are in agreement with those by chemical methods.

Key words: major element; fused glass disc; X-ray fluorescence spectrometry; shale

传统的化学分析方法^[1]测量硅酸岩中主量元素, 操作过程繁琐, 分析周期长, 分析结果受分析人员及各种试剂因素影响较大。X 射线荧光光谱法具有制样简单、分析速度快、重现性好等特点, 能同时进行多元素分析, 在地质样品分析中应用广泛^[2-9]。

页岩属硅酸盐类, 是地球表面分布最广泛的一类沉积岩, 页状或薄片状层理。结构中除含有黏土矿物 (如高岭石、蒙脱石、水云母、拜来石等) 外, 还含有许多碎屑矿物 (如石英、长石、云母等) 和自生矿物 (如铁、铝、锰的氧化物与氢氧化物等), 化学成分复杂。如黑色页岩含较多的有机质; 碳质页岩含有大量已碳化的有机质, 常见于煤系地层的顶底板; 油页岩含一定数量的沥青, 黑棕色, 浅黄褐色等, 层理发育, 燃烧有沥青味; 硅质页岩含有较多的玉髓、蛋白石等, SiO_2 含量在 85% 以上; 铁质页岩含有少量铁的氧化物、氢氧

化物等, 多呈红色或灰绿色, 在红层和煤系地层中较常见; 钙质页岩中 CaCO_3 含量为 10% ~ 30%; 此外, 还混入一定砂质成分的称为砂质页岩。

本文将页岩样品在 105℃ 下烘 2 h, 使用熔融玻璃片 - X 射线荧光光谱法测定样品中 7 个主量元素, 得到了满意的分析结果。

1 实验部分

1.1 仪器和测量条件

PW 2440 X 射线荧光光谱仪 (荷兰帕纳科公司), 4 kW 高功率、薄铍窗 (75 μm)、超尖锐端窗铍靶 X 光管, 奔腾 IV550 计算机, superQ 3.0 软件, PW2540 VRC 样品交换器 (最多可放 144 个样品), 惠普 990cdi 打印机。GGB-1 型高频感应熔样机 (国家地质实验测试中心)。

收稿日期: 2008-04-24; 修订日期: 2008-05-28

基金项目: 河北省国土厅地勘基金项目资助 (冀国土资勘便字 [2007] 015 号)

作者简介: 周建辉 (1972-), 男, 河北唐山市人, 工程师, 长期从事岩矿分析工作。E-mail: zhou.jianhui2007@163.com。

分析元素的测量条件见表1。

表1 分析元素的测量条件^①

Table 1 Measurement conditions of elements by XRF

元素	分析线	晶体	准直器/ μm	探测器	电压 U/kV	电流 I/μA	2θ/(°)		I/s		PHA	
							峰值	背景	峰值	背景	LL	UL
Si	Kα	PE 002	550	F-PC	30	120	109.1126	111.5096	16	8	24	78
Al	Kα	PE 002	550	F-PC	30	120	144.8840	147.4972	16	8	22	78
Fe	Kα	LiF 200	150	Duplex	60	60	57.5276	58.4032	18	10	15	76
Mg	Kα	PX1	550	F-PC	30	120	22.9754	25.2448	20	16	31	78
Ca	Kα	LiF 200	150	F-PC	30	100	113.1486	112.1842	18	10	32	73
Na	Kα	PX1	550	F-PC	30	120	27.2486	29.3368	30	20	31	78
K	Kα	LiF 200	550	F-PC	30	120	136.7086	135.6384	20	10	31	74

① PHA 为脉冲高度分析器,LL 为下甄别阈,UL 为上甄别阈;PX1 为两点扣背景;Duplex 为串联F-PC 和封闭正比计数器。

1.2 样品制备

称取在 105℃ 烘干的 (0.5000 ± 0.0002) g 页岩样品和 (4.500 ± 0.001) g Li₂B₄O₇ - LiBO₂ - LiF 混合熔剂 (质量比为 4.5 : 1 : 0.4) 于 20 mL 瓷坩埚,做烧失量,然后转移至铂黄合金 (95% Pt + 5% Au) 坩埚兼铸模内,混匀,加入 LiNO₃ 饱和溶液 1 mL 和 20 mg/mL LiBr 溶液 5 滴,再置于高频感应熔样机上,打开电源,在微机控制下选择需要的程序进行全自动操作。本程序在 700℃ 下熔融保持 3 min,使还原性物质全部氧化,然后自动升温至 1100℃,自旋摇动时间保持 6 min,使坩埚内熔融物充分混匀,驱赶气泡,降温速度设置为 3 min,冷却时间保持 3 min。冷却后,熔融玻璃片 (Φ 35 mm) 自动剥离,贴上标签,置于干燥器内,待测。

1.3 校准样品的选择和制备

选用页岩标准物质 GBW 03104,但由于校准样品较少,故又选用岩石成分标准物质 GBW 07103 ~ GBW 07114、水系沉积物标准物质 GBW 07302 ~ GBW 07312、土壤标准物质 GBW 07401 ~ GBW 07408,共计 32 个。这套校准样品基本上覆盖了页岩样品中各元素的含量范围 (见表 2)。

表2 校准样品中各元素的含量范围

Table 2 Concentration range for elements in calibration samples

组分	w _B /%	组分	w _B /%
SiO ₂	0.62 ~ 90.36	MgO	0.12 ~ 21.80
Al ₂ O ₃	0.10 ~ 29.26	Na ₂ O	0.03 ~ 4.81
Fe ₂ O ₃	0.21 ~ 18.76	K ₂ O	0.038 ~ 5.20
CaO	0.24 ~ 51.10		

1.4 基体效应及谱线重叠干扰的校正

页岩样品经混合熔剂熔融后,消除了颗粒度和矿物效应,减少了基体效应;但仍要进行元素间基体效应的校正^[2-6]。

1.4.1 元素间基体效应的校正

对于 SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO、K₂O、Na₂O 等组分,使用经验系数和理论 α 系数相结合的方法来校正元素间的基体效应。帕纳科公司 superQ 3.0 软件所用的综合数学校正公式^[10]为:

— 180 —

$$C_i = D_i - \sum_{j=1}^N L_{im} Z_m + E_i R_i (1 + \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \frac{\beta_{ij}}{1 + \delta_{ij} \cdot C_j} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \gamma_{ijk} \cdot Z_j \cdot Z_k) \quad (1)$$

式(1)中,C_i—校准样品中分析元素*i*的含量(在未知样品分析中,C_i为基体校正后分析元素*i*的含量);D_i—元素*i*的校准曲线的截距;L_{im}—干扰元素*m*对分析元素*i*的谱线重叠干扰校正系数;Z_m—干扰元素*m*的含量或计数率;E_i—分析元素*i*校准曲线的斜率;R_i—分析元素*i*的计数率(或与内标线的强度比值);Z_j、Z_k—共存元素的含量;C_j—共存元素*j*的含量;N—共存元素的数目;α、β、δ、γ—校正基体效应的因子;i—分析元素;j和k为共存元素。

1.4.2 谱线重叠干扰的校正

谱线重叠干扰校正系数,使用多个校准样品,由公式(1)通过线性回归求得。

2 结果与讨论

2.1 熔样比

在页岩样品中,主元素含量(质量分数)变化范围大。为了准确测定页岩样品中 7 个主元素,对混合熔剂与样品的熔样比(*m*_{熔剂} : *m*_{样品})进行了试验。熔样比大,熔融物流动性差,熔片脱锅困难;熔样比小,熔融物流动性好,融片脱锅容易,但降低了轻元素的测量强度。本文选用 9 : 1 的熔样比,既能制得均匀的玻璃片,又考虑了轻元素的测量强度。

2.2 检出限

根据表 1 中各分析元素的测量时间和检出限的计算公

式(95% 的置信度): $L_D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}}$ (*m* 为单位含量的计数率;I_b 为背景计数率;t_b 为峰值和背景的总测量时间,单位为 s) 计算本法的检出限。

用检出限理论计算公式计算出来的检出限与实际能报出的结果有较大差别。这是因为熔片制样本身存在 10 倍的稀释效应;另外 I_b 和 *m* 都与样品的基体有关,即样品的基体不同,所测元素的检出限也不同,而且 *m* 还会受到谱线重叠干扰的影响。

为了克服上述缺点,选用国家标准物质 GBW 07106、GBW 07114、GBW 07308、GBW 07310,各制备一个样片,按表 1 的测量条件各重复测定 12 次,计算出标准物质中含量最低的元素所对应的标准偏差(σ),以 3 倍标准偏差即为本法的检出限 (见表 3)。采用此法计算出来的检出限与实际能报出的结果基本相同。

2.3 精密度

采用熔融片,将页岩标准物质 GBW 03104 重复制备 12 个样片,按表 1 的测量条件对 12 个样片进行测量,然后再将其中的 1 个样片重复测定 12 次,将所得的结果进行统计,由表 4 的结果可知,主量组分的相对标准偏差(RSD) ≤ 1.50%。

表 3 各元素的方法检出限

Table 3 Detection limits of the method for elements

元素	$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$		元素	$L_D/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	
	理论值	本法测定值		理论值	本法测定值
Si	24.2	637	Mg	16.3	500
Al	17.5	500	K	18.3	174
Fe	5.0	300	Na	33.5	190
Ca	21.4	480			

表 4 精密度试验^①

Table 4 Precision test of the method

组分	方法精密度		仪器精密度		组分	方法精密度		仪器精密度	
	$w_1/\%$	RSD/%	$w_2/\%$	RSD/%		$w_1/\%$	RSD/%	$w_2/\%$	RSD/%
SiO ₂	69.70	0.23	69.50	0.20	MgO	0.65	0.95	0.68	0.90
Al ₂ O ₃	14.90	0.41	14.80	0.30	K ₂ O	3.68	0.45	3.80	0.29
Fe ₂ O ₃	5.61	0.28	5.70	0.25	Na ₂ O	0.21	1.50	0.19	1.45
CaO	0.20	0.50	0.24	0.38					

① w_1 为 12 个样片测量 1 次得到的平均值;
 w_2 为其中 1 个样片连续测定 12 次得到的平均值。

2.4 准确度

对 GBW 07306、GBW 07113 和 GBW 07405 等标准物质采用本法与化学法进行验证,结果与标准值吻合(见表 5)。

3 结语

使用熔融玻璃片制样,经验系数和理论 α 系数相结合校正基体效应,用 X 射线荧光光谱仪测定页岩样品中 7 个主量元素,方法灵敏、准确。

在消除人为因素和化学试剂等引起分析数据波动方面,X 射线荧光光谱分析方法明显优于化学法,分析速度快,绿色环保,具有良好的推广应用价值。

4 参考文献

[1] GB/T 14506.1-28-93,硅酸盐化学分析方法[S].
[2] 张勤,樊守忠,潘宴山,李国会. X 射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J]. 岩矿测试,2004,23(1):19-24.
[3] 李国会,王晓红,王毅民. X 射线荧光光谱法测定大洋多金属结核中多种元素[J]. 岩矿测试,1998,17(3):197-201.
[4] 才书林,李洁,郭玉林. 大洋底多金属结核样品中主次微量元素的 X 射线荧光光谱测定[J]. 分析试验室,1991,10(5):11-14.

表 5 准确度试验

Table 5 Accuracy test of the method

样品 编号	分析 方法	$w_B/\%$						
		SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
1	荧光法	16.50	11.02	11.15	23.32	8.78	3.72	1.30
	化学法	16.53	10.92	10.98	23.46	8.65	3.69	1.25
2	荧光法	26.35	6.68	4.68	20.26	10.26	4.22	2.21
	化学法	26.30	6.77	4.59	20.16	10.32	4.18	2.28
3	荧光法	29.12	19.02	8.12	17.34	6.52	3.26	1.24
	化学法	29.30	18.94	8.22	17.22	6.58	3.18	1.22
4	荧光法	37.90	5.45	1.06	20.64	6.39	2.28	1.09
	化学法	37.78	5.36	1.06	20.58	6.42	2.32	1.12
5	荧光法	40.40	10.35	1.03	16.24	5.84	3.28	2.25
	化学法	40.34	10.25	1.01	16.32	5.76	3.20	2.31
6	荧光法	45.42	11.52	1.45	12.36	4.32	3.36	2.17
	化学法	45.66	11.46	1.48	12.35	4.30	3.42	2.15
7	荧光法	50.43	14.20	6.35	8.84	4.36	3.54	2.28
	化学法	50.60	14.13	6.29	8.90	4.32	3.52	2.22
8	荧光法	56.84	17.90	7.52	5.26	1.02	2.12	0.78
	化学法	56.69	18.04	7.67	5.24	1.04	2.10	0.76
9	荧光法	60.01	18.00	8.06	2.87	3.26	2.35	2.42
	化学法	60.19	17.83	7.94	2.88	3.32	2.28	2.49
10	荧光法	64.12	16.12	3.09	1.72	3.56	3.08	1.23
	化学法	63.93	16.22	3.14	1.68	3.49	3.14	1.25
11	荧光法	66.89	18.31	7.30	0.33	1.30	2.05	0.68
	化学法	67.16	18.40	7.21	0.35	1.26	2.13	0.74
12	荧光法	73.95	11.50	3.55	0.62	1.01	3.26	2.41
	化学法	73.62	11.68	3.60	0.60	0.98	3.28	2.37

[5] 裴立文,陶光仪,吉昂. 大洋锰结核中主次及痕量元素的 X 射线荧光光谱分析[J]. 分析化学,1991,19(9):1057-1061.
[6] 欧阳伦熬. X 射线荧光光谱法测定多种铁矿和硅酸盐中主次量组分[J]. 岩矿测试,2005,24(4):303-306.
[7] 张爱芬,马慧侠,李国会. X 射线荧光光谱法测定铝土矿中主次痕量组分[J]. 岩矿测试,2005,24(4):307-310.
[8] 于波,严志远,杨乐山,王瑞敏,李小莉. X 射线荧光光谱法测定土壤和水系沉积物中碳和氮等 36 个主次痕量元素[J]. 岩矿测试,2006,25(1):74-79.
[9] Kikkert J. Practical geochemical analysis of samples of variable component using X-ray fluorescence spectrometry [J]. Spectrochimica Acta,1983,33(56):802-809.
[10] 荷兰帕纳科公司. PW 2440 X 射线荧光光谱仪使用手册[Z].