

X射线荧光光谱法测定矿物及试剂中 氧化锆和氧化铪

童晓民,赵宏风,张伟民
(东北大学分析化验中心,辽宁沈阳 110004)

摘要:采用四硼酸锂和硝酸锂作为熔剂熔融制备样品,同时加入 Nb 和 Ta 两种元素,分别作为 Zr 和 Hf 的内标,通过讨论各种谱线重叠干扰校正效果,分析比较各种内标校正方式,选择了二次干扰曲线法并依据一定顺序校正谱线重叠干扰和加内标元素校正基体效应,建立了测定氧化锆试剂及其矿物中含量范围较宽的氧化锆和氧化铪的 X 射线荧光光谱分析方法。对 3 个 ZrO₂ 含量差别较大的样品分别制样测定 10 次,相对标准偏差(RSD)为:ZrO₂ 为 0.098%,0.14%,0.78%;HfO₂ 为 0.71%,0.64%,3.52%。本方法 ZrO₂ 检出限为 0.0051%,HfO₂ 为 0.0084%。通过模拟样品分析,本法测量值与理论加入值相一致;用于实际样品分析,测量值与化学值相吻合。

关键词:X 射线荧光光谱;内标;干扰曲线;二次曲线;氧化锆;氧化铪

中图分类号:O657.34

文献标识码:A

自然界中锆和铪元素往往是伴生存在的,它们的化学性质又极其相似,所以在其化学含量分析中,一般要求同时测定或测定它们的含量。X 射线荧光光谱测定锆和铪已有国家标准方法^[1],其测定范围:ZrO₂ 为 0.0016%~8.7%,HfO₂ 为 0.0034%~3.0%。另有文献[2-4]测定了锆英石中含量为 60%左右的氧化锆和 1%左右的氧化铪。对于地质样品中微量、痕量氧化锆和氧化铪的测定,早期文献一般采用化学分离富集结合 X 射线荧光光谱法^[5-6],近几年,随着新一代 X 射线荧光光谱仪灵敏度的提高,大量采用了直接粉末压片法^[7-10]。本文在相对更宽的含量范围内进行测定(ZrO₂ 校准曲线含量范围 0.0095%~99.99%;HfO₂ 校准曲线含量范围 0.0002%~5.91%),以提高分析方法的适用性,本方法尤其适合于锆铪矿物的选矿流程分析,以及氧化锆化学试剂的分析。另外,对于 Hf 的谱线选择,有文献采用 L₁ 为分析线^[6],有采用 L₂ 为分析线^[2,5],但都未进行有效的谱线重叠校正。实际

上,Zr-K 的二次线与 Hf-L₁ 重叠,Zr-K₂ 的二次线与 Hf-L₁ 也重叠,并且一般样品中 ZrO₂ 含量是 HfO₂ 的几十倍至几百倍(某些铪矿及铪的化学试剂除外),仅用脉冲高度分析器很难消除 Zr 元素的干扰,所以,文献[3]建议使用 L₂,但 Hf-L₂ 灵敏度较低。本文采用 Hf-L₁ (灵敏度最高)为分析线,通过干扰曲线法有效地去除了 Zr 的干扰,再配以内标校正,使得 Hf 的分析也满足要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器及测量条件

3080E3 型 X 射线荧光光谱仪(日本理学); XRF990 系统软件。

工作条件:电压 40 kV;电流 40 mA;光栏 30 mm;粗狭缝;其它测量条件见表 1。

1.2 主要试剂

Li₂B₄O₇ (分析纯);LiNO₃ 溶液:200 mg/mL;LiBr 溶液:200 mg/mL;ZrO₂ (质量分数为 99.99%);Nb₂O₅

收稿日期:2008-08-07

作者简介:童晓民(1969-),男,副研究员,主要从事 X 射线荧光光谱及化学分析测试工作;Tel:024-83687675,Email:tong1969@163.com

(质量分数为 99.99%) ; Ta₂O₅ (质量分数为 99.99%) ; SrCO₃ (光谱纯) ; ZrO₂ 标准溶液 : 2.000 mg/mL ; Hf 标准溶液 : 1.000 mg/mL。

1.3 标准样品制备

用 ZrO₂ (质量分数为 99.99%)、ZrO₂ 标准溶液 (ZrO₂ 固体称取量在 0.010 0 g 以下时使用)、Hf 标准溶液以及水系沉积物标样 GBW07310、GBW07301、GBW07407、钽钛铁矿标样 BH0104、

包头稀土矿标样 R-716, 按一定比例混合配制校准曲线所需 24 个标准样品, 具体数值见表 2, 并且使混合物加合总量为 0.200 0 g。在使用标准溶液配制标准样品时, 准确移取所需标准溶液于空铂金坩埚内, 先置于低温电炉上烘干, 然后放入 1 000 马弗炉中灼烧 20 min, 取出冷却到室温, 以下按实验方法操作。

表 1 分析元素的测量条件

Table 1 Measuring conditions for elements

分析元素 Element	分析线 Line	分析晶体 Crystal	2 (°)		t/s		测器 Detector	脉冲高度 分析器 PHA	衰减器 ABS
			峰值 Peak	背景 Back ground	峰值 Peak	背景 Back ground			
Zr	K	LiF220	32.10	32.95	10	4	SC	100~300	1/3
Zr	K	LiF220	32.10	32.95	20	20	SC	100~300	1/1
Hf	L ₁	LiF220	66.90	67.85	40	40	SC	100~300	1/1
Nb	K	LiF220	30.45		10		SC	100~300	1/3
Ta	L ₁	LiF220	64.65		20		SC	100~300	1/1
Sr	K	LiF220	35.85	36.60	20	4	SC	100~300	1/1
Rh	K	LiF220	24.95		10		SC	100~300	1/1

表 2 标准样品含量表

Table 2 The table of standard samples contents

编号 No.	ZrO ₂	HfO ₂	编号 No.	ZrO ₂	HfO ₂	编号 No.	ZrO ₂	HfO ₂	编号 No.	ZrO ₂	HfO ₂
1	99.99	—	7	60.01	2.36	13	8.02	0.295	19	0.343	0.531
2	99.00	0.236	8	50.01	2.95	14	5.00	0.590	20	0.227	0.413
3	96.00	0.590	9	40.00	4.13	15	3.02	0.354	21	0.140	0.177
4	90.00	1.18	10	30.02	4.72	16	2.05	0.472	22	0.100	0.059
5	80.00	5.90	11	20.01	5.31	17	1.01	0.118	23	0.042	0.001 2
6	70.01	3.54	12	10.00	1.77	18	0.520	0.236	24	0.009 5	0.000 2

注：“—”表示无化学含量值。

Note: ‘-’ no corresponding value by chemical method.

1.4 实验方法

依次准确称取 (4.000 0 + 0.000 2) g Li₂B₄O₇、(0.200 0 + 0.000 2) g 试样、(0.100 0 + 0.000 2) g Nb₂O₅、(0.040 0 + 0.000 2) g Ta₂O₅ 于铂金坩埚内, 用铂丝搅拌均匀。用滴管滴加 2 滴 LiBr 溶液 (含 LiBr 约 30 mg), 再用刻度吸管吸取 3.0 mL LiNO₃ 溶液均匀加入其中, 将其高温熔融成 X 射线荧光光谱分析所需的玻璃熔片, 于确定好的最佳工条件下进行测定。

2 结果与讨论

2.1 谱线选择和校准曲线分段

— 24 —

对于要分析的元素 Zr 和 Hf, 本文分别选择它们最灵敏的 K 线的 L₁ 线作为分析线。当试样中 ZrO₂ 含量较高时, 探测器 SC 计数率会很高而超出计数线性范围, 故需采取措施将其降下来; 而当 ZrO₂ 含量较低时, 又希望有足够高的计数率。另外, 本文测定的 ZrO₂ 含量范围也较宽, 仅使用一段校准曲线会造成少量及微量 ZrO₂ 的测定误差较大, 因此, 将 ZrO₂ 的校准曲线分两段: 高段 ZrO₂ 从 99.99% ~ 5.00%, 使用衰减器; 低段从 5.00 ~ 0.0095%, 不加衰减器; HfO₂ 校准曲线不分段。

2.2 谱线重叠干扰校正

在本实验体系中,对测定元素谱线构成重叠干扰而需要进行校正的有以下几种:Nb-K 谱线的背景峰对 Zr-K 的干扰(主要对 ZrO₂ 低含量段影响较大),Sr-K₁ 对 Zr-K 的干扰,Zr-K ()对 Hf-L₁ 的干扰。对于谱线重叠干扰,本文通过建立一系列干扰曲线方程,相应的用干扰曲线法进行校正。测定的谱线对分别为:Nb-K-Zr-K, Sr-K-Zr-K, Zr-K-Hf-L₁。由于在校准曲线中 ZrO₂ 的测定是分段的,而上述所要建立的干扰曲线方程都与 Zr-K 谱线测量有关联,因此,干扰曲线方程也需按 ZrO₂ 的校准曲线分段范围进行分段计算和处理。首先,干扰曲线方程的公式为: $I_{ij} = aI_j^2 + bI_j + c$,其中, I_{ij} 为干扰元素在分析元素分析线 2 角位置上贡献的净强度; I_j 为干扰元素 j 谱线 2 角位置的净强度; a, b, c 为方程系数。其次,干扰曲线方程有一次曲线($a = 0$)和二次曲线($a \neq 0$)等形式,它们的校正效果有时是不同的,本文比较了这些一次曲线和二次曲线的相关系数,数据表明,二次干扰曲线相关性明显优于一次干扰曲线,因此,本文都选择二次干扰曲线形式。最后,本实验中的测量谱线存在相互重叠情况,所以必须严格遵守一定的校正顺序,即:第一步,配制一系列具有不同 Nb 含量的玻璃熔片(不含 Zr 和 Sr),以此建立 Nb-K 背景对 Zr-K 的干扰曲线方程(本文称其为 A 方程);第二步,配制一系列具有不同 Sr 含量的玻璃熔片(不含 Zr),先通过 A 方程得到 Nb-K 背景在 Zr-K 上贡献的强度,并予以扣除,随后,建立 Sr-K₁ 对 Zr-K 的干扰曲线方程(本文称其为 B 方程);第三步,配制一系列具有不同 Zr 含量的玻璃熔片(不含 Hf),先通过 A 方程和 B 方程得到 Nb-K 背景与 Sr-K₁ 在 Zr-K 上贡献的强度之和,并扣

除之,即可建立 Zr-K ()对 Hf-L₁ 的干扰曲线方程(本文称其为 C 方程)。未知样品谱线重叠强度校正顺序与上述 A, B, C 三个干扰曲线方程建立的顺序相同。

2.3 基体效应校正

X 射线荧光涉及的内标校正基体效应可以使用 Rh 靶 rayleigh 或 compton 散射线(本实验中使用了 Nb 元素, Nb-K₂ 与 Rh compton 峰重叠,所以试验只用了 Rh rayleigh 线)、背景散射线及外加内标元素等方式。本文加入 Nb₂O₅ 和 Ta₂O₅ 分别作 ZrO₂ 和 HfO₂ 的内标进行基体效应和样品烧失量不同的校正,并计算了上述三种内标校正方式及未基体校正的校准曲线的相关系数。数据表明,外加 Nb₂O₅ 和 Ta₂O₅ 作内标基体校正效果最好, Rh 靶 rayleigh 线作内标次之,背景内标最差(其校准曲线相关性不如未作基体校正的曲线,在 ZrO₂ 高含量段尤为明显)。

2.4 检出限的计算

检出限的计算公式为: $L_D = \frac{3S_{R0}}{m}$, 其中: $m = \frac{[I_p - I_B]/I_C}{w_i}$, $S_{R0} = \frac{1}{I_C} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \cdot \sqrt{I_B}$ 。式中 S_{R0} 为空白值的标准偏差; m 为灵敏度(比值/%) ; w_i 为质量分数; I_p 为谱峰强度; I_B 为背景强度; I_C 为内标线强度; t 为背景测量时间。

通过测量与计算,本实验中 ZrO₂ 检出限为 0.005 1%, HfO₂ 为 0.008 4%。

2.5 方法的精密度

分别取有代表性的 3 个未知样品,按实验方法各制备 10 个熔片,测量与计算精密度,结果见表 3。

表 3 精密度试验(n=10)
Table 3 Results of precision test

样品编号 No.	组分 Component	平均值(w/ %) Average	标准偏差 SD	相对标准偏差(%) RSD
1	ZrO ₂	98.65	0.096	0.098
	HfO ₂	1.06	0.0075	0.71
2	ZrO ₂	63.46	0.089	0.14
	HfO ₂	0.82	0.0053	0.64
3	ZrO ₂	1.67	0.013	0.78
	HfO ₂	0.054	0.0019	3.52

2.6 模拟样品分析

通过配制与实际要分析的未知样品具有类似

组成的混合物,并测定其中 ZrO_2 与 HfO_2 含量来检验本方法的可靠性,结果见表 4。

表 4 ZrO_2 与 HfO_2 的配制理论值与实际测定值比较

Table 4 Comparison of theoretic and experimental values of ZrO_2 and HfO_2

w/ %

样品编号 No.	组分 Component	理论值 Theoretic value	测定值 Found
1	ZrO_2	95.05	95.20
	HfO_2	1.48	1.53
2	ZrO_2	82.50	82.62
	HfO_2	4.72	4.64
3	ZrO_2	60.50	60.39
	HfO_2	1.77	1.73
4	ZrO_2	22.50	22.48
	HfO_2	0.89	0.92
5	ZrO_2	1.52	1.48
	HfO_2	0.118	0.112
6	ZrO_2	0.060	0.062
	HfO_2	0.059	0.063

2.7 实际样品分析

采用本法分析一系列氧化锆试剂、锆矿石及

氧化锆选矿流程中的产品,并与化学法相对比,结果见表 5。

表 5 实际样品分析结果对照

Table 5 Comparison of analytical results of real samples

w/ %

样品编号 No.	本法 This method		化学法 ^[11] Chemical method
	ZrO_2	HfO_2	$ZrO_2 + HfO_2$
1	99.12	0.65	99.90
2	85.24	3.89	88.81
3	74.68	0.34	74.92
4	64.27	2.11	66.14
5	36.50	0.76	37.06
6	17.34	0.15	17.61
7	3.41	0.039	3.36
8	0.215	<0.01	0.227
9	0.066	<0.01	0.062

注:化学法为测定 ZrO_2 与 HfO_2 的含量,其中样品号 1~6 为重量法^[11],7~9 为光度法。

Note: chemical method for the determination of the sum of ZrO_2 and HfO_2 . No. 1 - 6 are by gravimetric method, and No. 7 - 9 are by spectrophotometry.

3 结语

在本实验中,二次干扰曲线相关性好于一次干扰曲线,并且随着含量的增加(或 X 荧光强度的增加)这种趋势更加明显,这可能是由于本文所涉及的测量谱线能量相对较大(波长较短),在熔片系统中远没有达到临界厚度造成的。另外,使用背景线作内标时仅限于轻基体中低含量(少量、微量、痕量)重元素(波长较短的谱线)的分析测定,当含量较高时背景线作内标校正,其效果反倒

更差。再有,使用 Rh 靶 rayleigh 或 compton 散射射线作内标时,被分析的谱线越靠近它时(如 Mo-K, Nb-K, Zr-K),校正效果越明显。

参考文献:

- [1] GB/T 17416.2-1998 锆矿石化学分析方法 X 射线荧光光谱法测定锆量和铪量[S].
- [2] 陈永君,赵宗铃,万俊生. 锆石单矿物 XRF 法分析[J]. 岩矿测试 (Rock and Mineral Analysis), 1986, 5(4): 304-308.
- [3] 陶光仪,张中义,吉昂. 熔铸锆刚玉耐火材料的 X 射

- 线荧光光谱分析[J]. 光谱学与光谱分析(Spectroscopy and Spectral Analysis),1994,14(6):113-116.
- [4] 李国会,徐国令,李晓莉. X射线荧光光谱法在耐火材料成分分析中的应用[J]. 岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2003,22(3):217-224.
- [5] 张建军,马光祖. 有机共沉淀富集铌钽铅 X射线荧光光谱法测定痕量铌钽[J]. 分析试验室(A analytical Laboratory),1994,13(2):77-78.
- [6] 熊光平,陈文华. 溶剂浸渍滤纸的制备及其在 X射线荧光光谱分析中的应用研究之三地质样品中微量铈铈的测定[J]. 岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),1995,14(1):1-6.
- [7] 梁述廷,刘玉纯,胡浩. X射线荧光光谱法同时测定土壤样品中碳氮等多元素[J]. 岩矿测试(Rock and Mineral Analysis),2004,23(2):102-108.
- [8] 张勤,樊守忠,潘宴山,等. X射线荧光光谱法测定化探样品中主、次和痕量组分[J]. 理化检验:化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis: Part B Chemical Analysis),2005,41(8):547-552.
- [9] 于波,严志远,杨乐山,等. 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(Rock and Mineral Analysis),2006,25(1):74-78.
- [10] 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(A analytical Laboratory),2008,27(11):51-57.
- [11] GB/T 4984 - 2007 含锆耐火材料化学分析方法[S].

Determination of zirconium oxide and hafnium oxide in mineral and reagent by X-ray fluorescence spectrometry

TONG Xiao-min , ZHAO Hong-feng , ZHANG Wei-min
(Chemical Examination Center , Northeastern University , Shenyang 110004 , China)

Abstract : The sample was prepared by melting method with lithium tetraborate and lithium nitrate as fluxing agent. Nb and Ta were added as the internal standard for Zr and Hf , respectively. Through discussing the correction of spectral overlapping interference and comparing the correction mode of each internal standard , the secondary interference curve method was selected and the spectral overlapping interference was corrected according to certain sequence. The matrix effect was calibrated by adding internal standards. Consequently , a determination method for zirconium oxide and hafnium oxide of wide content range in zirconium oxide reagents and minerals by X-ray fluorescence spectrometry was established. Three samples with greatly different contents of zirconium oxide were determined for ten times. The relative standard deviations (RSD) were 0.098 % , 0.14 % and 0.78 % for ZrO_2 , and 0.71 % , 0.64 % and 3.52 % for HfO_2 . The detection limits of ZrO_2 and HfO_2 were 0.005 1 % and 0.008 4 % , respectively. The determination results of simulated sample were consistent with the theoretical values. This method was applied to the determination of actual sample and the results were in good agreement with those obtained by the chemical method.

Key words : X-ray fluorescence spectrometry ; internal standard ; interference curve ; secondary curve ; zirconium oxide ; hafnium oxide