

X射线荧光光谱法测定碳酸锶产品中的主次组分含量

王小欢^{1,2}, 董亚萍^{1*}, 孟庆芬¹, 边绍菊¹, 冯海涛¹, 刘鑫¹

1. 中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008

2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 Mg, Ca, Sr, Ba 同为碱土金属, 性质相似, 准确分析 SrCO₃ 产品中的 Sr, Ca, Mg, Ba 难度大, 分析繁杂。文章采用人工合成配制系列标准样, 以硼酸镶边垫底的粉末压片法制样, 建立了准确分析 SrCO₃ 产品中主次组分的定量分析曲线, 可同时测量 SrCO₃ 产品中的 Sr, Ba, Ca, Mg, Si, Fe, Al, S 等组分。由于 SrCO₃ 产品中 Sr 含量高, 按照仪器给定的测量条件进行测量产生谱峰饱和现象, 造成计数率溢出, 分析误差较大, 文章对 Sr 的分析条件进行了分析, 提出通过降低 Sr 的测定功率来降低计数率, 达到测量目的; 粉末压片制样分析 SO₄ 时, 随着测量次数的增加, SO₄²⁻ 的结果呈递增趋势, 在文中提出了解决方法; 同时对自成特性很差的 SrCO₃ 产品的压片条件进行了讨论。使用经验系数法校正基体效应, 经对配制的合成样进行检验, 测量值与标准值结果吻合。方法的检出限和准确度满足分析要求, 除 SO₄²⁻ 的 RSD < 9.0%, 其他主次元素 RSD < 2.5%。

关键词 X射线荧光光谱; 粉末压片; SrCO₃

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)08-2268-04

引言

SrCO₃ 是一种重要的 Sr 盐, 广泛应用于磁性材料、医学和化学制剂、颜料、涂料、陶瓷、电解锌、烟火及各种类型的显示器等领域^[1-5]。我国从 20 世纪 70 年代中期才开始实现 SrCO₃ 的工业化生产, 进入 21 世纪以来其生产规模快速扩增, 逐渐向大型化、规模化、专业化、精细化、现代化方向发展。各企业 SrCO₃ 产品质量检测主要以化工行业标准^[6,7]为依据, 由于 Sr, Ca, Mg, Ba 性质相似, 彼此间的干扰严重, 分析结果误差较大, 为此寻求一种新的、快速、精度较高的分析方法显得尤为重要。

X 射线荧光光谱分析具有试样制备简单、分析速度快、精密度高、重现性好, 成本低、一次可给出多种组分信息等优点, 作为一种实时、在线分析, 能够准确及时给出检测结果; 且随着计算机技术的发展, X 射线荧光光谱仪在研究、分析等领域的应用越来越广泛^[8,9]。本文利用 X 射线荧光光谱仪, 以自制标样模拟不同级别的 SrCO₃ 产品, 经过测量, 能够准确检测产品中 Sr, Ca, Mg, Ba, Si, Fe, Al, S 等元素的含量。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

1.1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪: Axios PW4400, 4.0 kW, 铽靶 X 光管, SuperQ4.0 软件(荷兰帕纳科公司); 水冷机: BLK-8-Y5 型(北京众创创业科技发展有限公司); 40 吨压样机: ZHY-40 型(北京众创创业科技发展有限公司); 分析天平: Sartorius B T224S, 万分之一天平(Sartorius 公司); 干燥箱: GZX-9030MBE 型(上海迅博事业公司)。

1.1.2 测量条件

根据 SrCO₃ 产品质量要求^[10], 对产品中 Sr, SO₄, BaO, CaO, MgO, SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ 的含量进行检测。为了得到较高的测量精密度和较低的检测限, 在测量过程中得到尽可能高的计数率和好的峰比, 为此对各元素分析测量条件进行了优化选择, 测量条件见表 1。

1.2 标准样品及监控样品的制备

1.2.1 标准样品的制备

按照表 2 给出的含量范围, 称取经干燥处理的高纯 SrCO₃, SrSO₄, BaCO₃, CaCO₃, 碱式 MgCO₃, SiO₂,

收稿日期: 2008-10-12, 修订日期: 2009-01-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(40673022)和中国科学院西部之光人才培养计划联合学者项目(科发人教字 2006378)资助

作者简介: 王小欢, 1983 年生, 中国科学院青海盐湖研究所硕士研究生 e-mail: chemistry1223@163.com

Table 1 Measurement condition for analytical elements

元素	谱线	晶体	准直器	检测器	滤光片	电压/ kV	电流/ mA	Angle(2)	Off set Bg-2	PHA	
										LL	UL
S	K	Ge111	300 μm	Flow	None	30	100	110.564 6	- 1.812 4	27	76
Al	K	PE002	300 μm	Flow	None	30	100	144.839 4	3.032 4	22	78
Ba	L	LiF200	300 μm	Flow	None	30	100	87.173 2	- 0.876 2	33	64
Ca	K	LiF200	300 μm	Flow	None	30	100	113.106 2	- 1.017 0	31	63
Fe	K	LiF200	300 μm	Duplex.	None	60	50	57.472 4	- 0.755 2	15	67
Mg	K	PX1	400 μm	Flow	None	30	100	22.681 0	- 2.014 0	13	76
Si	K	PE002	300 μm	Flow	None	30	100	109.019 6	- 1.965 8	32	73
Sr	K	LiF200	300 μm	Scint.	None	30	100	25.089 0	- 0.827 2	22	76

注： LL 为脉冲高度分析器低限，UL 为脉冲高度分析器高限

Table 2 Content range of elements

化合物	/ %	化合物	/ %
SrCO ₃	100.0 ~ 51.85	MgCO ₃	12.17 ~ 0.20
SrSO ₄	4.79 ~ 0.13	SiO ₂	4.98 ~ 0.049
BaCO ₃	13.97 ~ 0.31	Fe ₂ O ₃	0.51 ~ 0.01
CaCO ₃	10.97 ~ 0.31	Al ₂ O ₃	0.77 ~ 0.02

Fe₂O₃, Al₂O₃ 试剂, 混合均匀, 配制成系列混合标样。

根据现有仪器设备条件, 采用粉末压片法制样, 压制成 Ø32 mm 的测试片, 保存在干燥器中备用。

1.2.2 监控样品的制备

从配制的标样中选取一个中等含量的样品作为监控样, 每隔一天重新压制一个该监控样做漂移校正。

1.3 标准曲线的建立及校正

自制标准样品在 SuperQ 分析软件中进行测量, 根据被测元素的计数率和准确含量按照文献[11]进行线性回归。考虑到基体效应的影响, 回归曲线线性采用 经验系数法进行校正^[12-14]。

2 结果和讨论

2.1 压片条件实验

SrCO₃ 是一种自成特性很差的粉末样品, 需加入粘结剂^[15], 在本实验中选取添加 10% 的硬脂酸作为粘结剂, 选择不同压力压片制样, 实验结果见表 3。

Table 3 Result of pressed powder sample

实验序号	设计压力/t	压片时间/s	取样间隔时间 /s	添加 粘 结 剂	成片 效果	成片率
1#	20	90	0	无	极差	0
2#	20	90	0	硬脂酸	差	+
3#	5, 10, 20	20	120	硬脂酸	好	+++
4#	5, 10, 15, 20	30	120	硬脂酸	很好	++++

注： 卸压后到从模具中取出压片所间隔的时间； + 越多表示成片率越高

由试验结果可知, 添加粘结剂的压片效果比不添加的好; 采取逐级增压方式压制的样品比一次加压的效果好。根据实验结果, 本实验选 4# 实验条件压片。

2.2 灵敏度

按所设计的实验条件, 由公式(1) 计算各元素的最低检出限, 结果见表 4。

$$L_D = \frac{3\sqrt{I_b}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{T}} \quad (1)$$

式中: m : 单位含量计数率; I_b : 背景计数率; T : 峰值和背景的总体计数时间。

Table 4 Test time and CSE and detection limits for elements

元素	测定时间/s	精度/ %	检出限/(μg · g ⁻¹)
Sr	22	0.007	107.6
SO ₄	4	0.088	0.62
BaO	18	0.042	52.0
CaO	8	0.064	36.91
MgO	6	0.088	31.74
SiO ₂	6	0.059	0.62
Fe ₂ O ₃	6	0.31	11.41
Al ₂ O ₃	4	0.14	36.91

2.3 精密度

从制备的标样中随机选择一样片反复测量 11 次, 结果见表 5。由表中的数据可知, 主含量元素 RSD < 0.30%, 微量元素 RSD < 2.5%, SO₄ 的 RSD < 9.0%。

Table 5 Results of precision test(n= 11)

元素	Max	Min	平均值 X	标准偏差	RSD
	/ %	/ %	/ %	/ %	/ %
Sr	46.44	46.09	46.22	0.12	0.26
SO ₄	1.03	0.81	0.92	0.08	8.85
BaO	3.33	3.32	3.33	0.005 1	0.15
CaO	2.13	2.09	2.11	0.017	0.81
MgO	1.26	1.24	1.25	0.005 1	0.41
SiO ₂	0.92	0.89	0.90	0.012	1.29
Fe ₂ O ₃	0.077	0.072	0.074	0.001 6	2.16
Al ₂ O ₃	0.28	0.27	0.28	0.003 2	1.16

2.4 准确度

对未知的样品进行测量, 以考察分析结果的准确度, 测量结果见表 6。

Table 6 A comparison of analytical results

编号	测量方法	Sr / %	SO ₄ / %	BaO / %	MgO / %	CaO / %	SiO ₂ / %	Fe ₂ O ₃ / %	Al ₂ O ₃ / %
HCB Y09	XRF 方法	41.55	1.13	4.75	2.34	3.13	1.80	0.23	0.35
	标准值	41.41	1.18	4.78	2.39	3.15	1.85	0.23	0.35
	相对误差	0.34	-3.99	-0.52	-1.88	0.67	-2.65	-0.88	-1.14
HCB Y11	XRF 方法	36.07	1.50	7.42	3.45	4.21	2.88	0.17	0.45
	标准值	36.31	1.55	7.48	3.48	4.23	3.02	0.16	0.36
	相对误差	-0.65	-3.22	-0.78	-0.86	-0.38	-4.66	4.40	23.90
HCB Y12	XRF 方法	33.58	1.70	8.25	3.91	4.89	3.61	0.18	0.46
	标准值	33.95	1.84	8.29	3.90	4.87	3.56	0.19	0.46
	相对误差	1.07	7.68	-0.52	0.33	0.49	1.49	-4.74	-0.22
HCB Y13	XRF 方法	32.11	1.88	8.80	4.21	5.08	3.92	0.44	0.55
	标准值	32.33	1.99	8.86	4.23	5.13	3.93	0.43	0.57
	相对误差	-0.67	-5.52	-0.75	-0.28	-0.82	-0.26	1.38	-2.81

由表 6 可知, 主含量组分 Sr 的相对误差在 1% 以内, 表明建立的定量分析曲线可以满足 SrCO₃ 产品主含量的分析要求, 同时 SrCO₃ 产品中主要杂成分的分析结果也满足要求。上述样品中的 HCB Y11 中 SiO₂, Fe₂O₃, Al₂O₃ 的相对误差较大, 特别是 Al₂O₃ 达到 23.9%, 其他样片的分析误差都很小, 可以排除是分析曲线的问题, 造成原因可能是样品本身的问题, 包括称样误差、制样过程中试样与粘结剂混合不均匀带来的误差等。

2.5 SO₄ 的测量

表 5 数据显示 SO₄ 的变异系数较大, 进行探究实验发现对同一个样片不间断测量多次, 随着次数的增加, SO₄ 的结果呈递增趋势, 结果见表 7。造成原因可能是在 X 射线照射下, 随测量次数的增加, 样片温度上升会使 SO₄ 在表面富集, 故测量结果的变异系数较大。

Table 7 Results of SO₄

测量次数	1	2	3	4	5	6	7
含量 / %	0.81	0.85	0.88	0.93	0.96	1.00	1.03

2.6 Sr 测量条件的设置

X 射线荧光分析原则是: 长波长元素, 采取低压高电流; 短波长元素, 采取高压低电流; 测量功率为总功率的 90%。Sr 元素的仪器给定测量条件为 60 kV 和 60 mA, 但在此条件下测量产生谱峰饱和现象, 谱图见图 1。表明样品中的 Sr 计数率过高, 造成计数率溢出, 分析结果误差较大。

对高含量 Sr, 按照仪器设定的电流电压无法准确检测。通过实验发现, 降低 Sr 的测定功率可以降低计数率, 相关数据见表 8, 综合考虑各方面的因素, 将 Sr 的测定条件设置为 30 kV 和 100 mA。

3 结论

(1) SrCO₃ 产品属于自成特性很差的粉末样品, 采用粉

末压片法; 制样需要添加粘结剂, 粘结剂用量为 10%; 采取逐渐增加压力制样可以得到成样性良好的测试样片。

(2) 分析硫酸根时, 随着测量次数的增加, 其分析结果越来越大。为了准确测量硫酸根, 应采取即压片即测量, 不要放置, 测量值以第一次测量数据为准。

(3) 利用 X 射线荧光光谱仪检测高含量组分时应该考虑 X 射线计数率溢出的问题, 通过更改电压电流, 可以降低计数率, 避免出现峰饱和现象。

(4) 本方法用来分析 SrCO₃ 产品中各组分含量, 结果准确, 测量结果满足分析要求。

(5) 本方法具有简单、快速、灵敏、准确的特点, 可以作为 SrCO₃ 产品质量管理的有效检测手段。

Table 8 Counting rate of Sr at different power

功率/ kW	电压/ kV	电流/ mA	计数率/ Kcps	仪器状态
3.6	60	60	4 557.8	计数率溢出
3.0	50	60	4 328.6	计数率溢出
2.0	50	40	1 883.9	正常
3.0	30	100	787.94	正常
2.0	20	100	55.412	正常

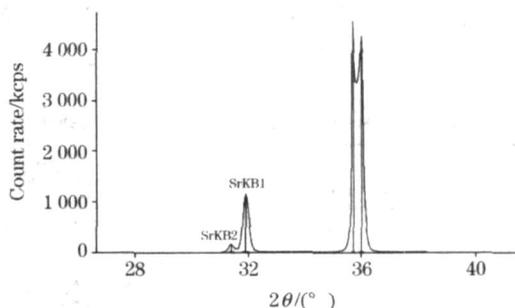


Fig 1 XRF spectrogram of Sr

参 考 文 献

- [1] Erdemoglu M, Canbazoglu M. Hydrometal-Lurgy, 1998, 49: 135.
- [2] George O, Joh E L. Hydrometallurgy, 2000, 57: 23.
- [3] Castillejos A H, dela Cruzdel B E P, Uribe S A. Hydrometallurgy, 1996, 40: 207.
- [4] Martinez L A, Uribe S A. Minerals Engineering, 1995, 8(9): 1009.
- [5] Shi J J, Li J J, Zhu Y F, et al. Anal. Chim. Acta, 2002, 466: 69.
- [6] Mining Research and Design Institute of the Ministry of Chemical Industry(化工部化工矿山设计研究院编). Celestite Ores-Determination of Strontium and Calcium Contents-EDTA Volumetric Method(天青石矿石中锶和钙的含量分析-EDTA法). HG/T 2958.1—1998(1997). Beijing: Standrdiztion Institute of the Minstry of Chemistry of Chemical Industry(北京: 化工部标准化研究所发行), 1988.
- [7] Mining Research and Design Institute of the Ministry of Chemical Industry(化工部化工矿山设计研究院编). Study on Determining SrCO₃ in Celestine Ore(天青石矿石中碳酸锶含量的测定). HG/T 2428.1—1993. Beijing: Standrdiztion Institute of the Minstry of Chemistry of Chemical Industry(北京: 化工部标准化研究所发行), 1983.
- [8] ZHANG Qin, FAN Shourzhong, PAN Yan-shan, et al(张 勤, 樊守忠, 潘宴山, 等). Rockand Mineral Analysis(岩矿测试), 2004, 23(3): 19.
- [9] HUANG Zhao-min, ZHOU Su-lian(黄肇敏, 周素莲). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2007, 27(9): 1873.
- [10] Tanjing Chemical Research and Design Institute of the Ministry of Chemical Industry(化工部化天津化工研究设计院编). Industrial Strontium Carbonate(工业碳酸锶). HG/T 2969—1999. Beijing: Standrdiztion Institute of the Minstry of Chemistry of Chemical Industry(北京: 化工部标准化研究所发行), 1999.
- [11] JI Ang, TAO Guang-yi(吉 昂, 陶光仪). X-Ray Fluorescence Analysis(X射线荧光光谱分析). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2003. 127.
- [12] Raberry S D, Heinrich K F L J. Anal. Chem., 1974, 48: 81.
- [13] Claisse F, Quintin M. Canadian Journal of Analytical Science Spectroscopy, 1967, 12: 129.
- [14] LUO Li-qiang, ZHAN Xiu-chun, LI Guo-hui(罗立强, 詹秀春, 李国会). X-Ray Spectroscopy(X射线荧光光谱仪). Beijing: Chemical Industry Press(北京: 化学工业出版社), 2008. 120.

Determination of Major, Minor Elements in the Samples of SrCO₃ Product by X-Ray Fluorescence Spectrometry

WANG Xiao-huan^{1,2}, DONG Ya-ping^{1*}, MENG Qing-fen¹, BIAN Shao-ju¹, FENG Hai-tao¹, LIU Xin¹

1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining 810008, China

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract In the present paper a method for the determination of strontium, barium, calcium, magnesium, silicon, iron, aluminum and sulfur in the product of strontium carbonate by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder sample preparation was developed, and the standard samples were synthesized by high purity reagent. As the contents of strontium in the product of strontium carbonate were very high, the phenomenon of spectrum-peak-saturated occurred and the count rate was overflowed according to the measuring condition which was automatically given by the software system of X-ray fluorescence spectrometry. As a result, the deviation of the measurement is greater. According to analyzing the measuring condition of strontium, a method was given for reducing the count rate by reducing the measuring power of strontium, thus achieving the goal of measurement. When sulfate was measured with pressed powder sample, the results were enhanced with the increase in measuring number. In light of this situation, a method was proposed to solve the problem. As the self-forming characteristic of the product of strontium carbonate was not so well, it was very difficult to press the sample successfully. So, the condition of squash method involving the kinds of the adhesives, the mixing technique with powder sample and the pressing-time technique was discussed. During making the sample, it was found that the effects of pellet formation were better if the time could be delayed by 120 seconds. Matrix effect was corrected by alpha coefficient method, the accuracy of the method was evaluated by analysis of synthetic sample. Detection limits of 0.623-107.6 mg · g⁻¹ were obtained. The results were in good agreement with certified values with precision of <2.5% RSD.

Keywords X-ray fluorescence spectrometry; Pressed power sample; Strontium carbonate

* Corresponding author

(Received Oct. 12, 2008; accepted Jan. 16, 2009)