

技术方法

# X射线荧光光谱法测定石灰岩白云岩中的氯和硫

夏传波

(山东省地质科学研究院,山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室,山东 济南 250013)

**摘要:**采用粉末压片制样-X射线荧光光谱法测定石灰岩、白云岩中的氯和硫。对多个标准样品SK $\alpha$ 特征谱线进行角度扫描,发现各谱线峰2 $\theta$ 值相差不大,同时标准样品数据点线性关系较好,表明矿物效应影响不大,可以使用粉末压片法制备样片。氯和硫的方法相对标准偏差(RSD,  $n=10$ )分别为6.48%和1.03%,采用国家一级标准物质验证,测定结果与认定值基本相符。

**关键词:**X射线荧光光谱分析;石灰岩;白云岩;氯;硫

**中图分类号:**O657.34

**文献标识码:**B

**引文格式:**夏传波.X射线荧光光谱法测定石灰岩白云岩中的氯和硫[J].山东国土资源,2016,32(5):79-82.XIA Chuanbo.Determination of Chlorine and Sulfur in Limestones and Dolomites by X-Ray Fluorescence Spectrometry[J].Shandong Land and Resources, 2016,32(5):79-82.

## 0 引言

石灰岩和白云岩为用途广泛的工业原材料,主要用于冶金、建筑、化工、农业、医药等领域。石灰岩和白云岩中硫的测定一般采用燃烧碘量法,氯的测定采用氯化银比浊法<sup>[1]</sup>。此外,岩石矿物中氯的测定方法还有比色法<sup>[2]</sup>、离子选择性电极法<sup>[3]</sup>、原子吸收光谱法<sup>[4]</sup>和离子色谱法<sup>[5]</sup>等,硫的测定有高频燃烧-红外吸收法<sup>[6]</sup>等,这些方法中,一般每项成分需要单独测定,手续繁琐、分析周期长,过于复杂的前处理操作过程会使氯易受到污染。电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)可以进行石灰岩、白云岩中硫等多组分的同时测定<sup>[7-9]</sup>,但同样需要酸溶或碱熔进行样品前处理。

X射线荧光光谱法具有试样制备简单、检测速度快、分析精度高、可以进行多元素同时测定、绿色环保等特点,已经广泛用于石灰岩和白云岩主次量元素的同时测定<sup>[10-11]</sup>,但X射线荧光光谱法测定石灰岩、白云岩中氯的文献还较少,对硫的测定采用熔片法制样<sup>[12-13]</sup>,能消除样品的粒度效应和矿物效应,降低元素间基体效应,但由于稀释作用,会降低含量样品的灵敏度;而采用粉末压片法制

样<sup>[14-16]</sup>,更加快速简便,绿色环保,能在更大程度上发挥X射线荧光光谱法的优势。粒度效应和矿物效应是粉末压片法的重要影响因素,文献[17]表明样品粒度在200目以下时,对荧光分析的影响可以忽略,而矿物效应对XRF测定石灰岩、白云岩中硫的影响的探讨还较少。

该文采用粉末压片法制样-X射线荧光光谱法测定石灰岩、白云岩中的氯和硫,对硫测定时的矿物效应问题进行了初步探讨,方法快速简便、污染少、准确度和精密度均能满足要求,氯、硫可以与其他主次痕量元素在同一个方法中同时完成测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和测试条件

ZSX Primus II型波长色散X射线荧光光谱仪(日本理学公司),功率4 kW,端窗铑靶X光管,最大工作电压60 kV,最大工作电流130 mA,真空光路(小于10 Pa),视野光栏 $\Phi 30$  mm,中文版ZSX分析软件。BP-A型粉末压片机(北京北方丹仪器仪表有限公司)。各组分的测量条件见表1。

收稿日期:2015-10-12;修订日期:2015-12-13;编辑:陶卫卫

作者简介:夏传波(1981—),男,山东济南人,工程师,主要从事岩矿分析工作;E-mail: chuanbo007@126.com

1.2 样品制备

将塑料压样环置于平板压样模具上,称取 5.0 g 经 105℃ 烘干的样品倒入圆环内拨平压实,在粉末

压样机上 30 MPa 压力下,保持 10s,制成样片,放入干燥器中待测。制样过程中应戴橡胶手套,特别注意清洁模具,防止氯的污染。

表 1 分析元素的测量条件及硫元素扫描条件

| 元素 | 分析线 | 分析晶体 | 准直器 | 探测器 | 电压<br>U/kV | 电流<br>i/μA | 2θ ( ° ) |          | PHA    |        |
|----|-----|------|-----|-----|------------|------------|----------|----------|--------|--------|
|    |     |      |     |     |            |            | 峰值       | 背景       | LL     | UL     |
| Cl | Kα  | Ge   | S4  | PC  | 55         | 60         | 92.840   | 94.250   | 120    | 300    |
| S  | Kα  | Ge   | S4  | PC  | 55         | 60         | 110.732  | 116.700  | 130    | 300    |
| 元素 | 分析线 | 分析晶体 | 准直器 | 探测器 | 电压         | 电流         | 起始角度/(°) | 结束角度/(°) | 步长/(°) | 时间/步/s |
| S  | Kα  | Ge   | S4  | PC  | 55         | 60         | 107.000  | 114.000  | 0.020  | 2.0    |

1.3 标准样品的选择

选用国家一级标准物质岩石 GBW07108, GBW07114, GBW07120;石灰岩 GBW 03105-GBW 03108, GBW07214-GBW07215;白云石 GBW07216-GBW07217;碳酸盐岩 GBW07127-GBW07136 等标准样品,制样方法同 1.2 节,标准样品中 Cl,S 组分含量范围为 Cl:24~343 μg/g,S:36~4 726 μg/g。

2 结果与讨论

2.1 氯硫的多次测定

实验发现,与测定其他元素不同的是,Cl,S 测定结果均随着测定次数的增加而缓慢增大,仅第一次测定的数值是准确的,如表 2 所示为标准样品 GBW07114 静态测定 10 次的结果,这与文献[18]报道的土壤、水系沉积物中 Cl 的测定是一致的,其原因可能是抽真空时,水分散失导致 Cl 向样片表面的累积或空气对样品的轻微污染。亦有文献[19]认为是压制样片使用的镶边和垫底材料(如聚乙烯、硼酸等)中含有 Cl 导致多次测定数值的增大。该文是采用塑料环压片,经过试验并未发现塑料环片对 Cl,S 测定的影响。

表 2 同一样片中 Cl 和 S 的测定值与测量次数的关系

| 测定次数 | Cl/(μg/g) | S/(μg/g) |
|------|-----------|----------|
| 1    | 119.0     | 115.1    |
| 2    | 125.3     | 127.5    |
| 3    | 131.7     | 133.0    |
| 4    | 137.3     | 138.7    |
| 5    | 141.4     | 140.8    |
| 6    | 143.7     | 145.1    |
| 7    | 147.2     | 147.9    |
| 8    | 149.1     | 149.4    |
| 9    | 151.8     | 148.7    |
| 10   | 155.0     | 150.5    |
| 认定值  | 120.0     | 110.0    |

2.2 硫的矿物效应

矿物效应是影响粉末压片-X 射线荧光光谱法测定地质样品中 S 元素准确度的重要因素。由于矿物效应,在建立校准曲线时个别标准样品点离散性很大,无法通过基体校正进行消除,这可能导致较大的测量误差。李国会等<sup>[20]</sup>发现不同价态硫的 X 射线谱(SKα 和 SKβ)2θ 会发生接近 0.1°的位移,Kα/Kβ 谱线强度比不一致,因此建议当样品中硫的价态复杂时,应采用熔融法制样,并加入适量氧化剂,才能保证准确度。詹秀春等<sup>[18]</sup>对影响 S 测定准确度的因素,包括可能的污染、价态影响、背景内标校正、铑靶的 Lα 瑞利散射及基体校正等进行了研究,从侧面证实矿物效应是影响 S 分析准确度的主要因素。王玮亚等<sup>[21]</sup>进一步研究发现 K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 ZnS 的 2 种纯物质除了在 SKα 特征谱线峰存在 0.09°差别外,S 灵敏度强度还存在很大差异,K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 与 ZnS 这 2 种物相的差别,是影响 S 荧光强度的主要因素。单华珍等<sup>[22]</sup>通过角度校正法和慢扫描峰面积法进行矿物效应的校正,基于当元素处于不同的矿物相中时,其特征谱线能量的改变将导致测量谱线 2θ 角度改变的原理,在测量标样和未知样时,对每个待测元素的 2θ 角度进行测量,以校正可能存在的角度偏移。

碳酸盐岩中总硫的含量一般为 0.02%~2.0%,硫的存在形态主要包括单质硫、硫酸盐硫和硫铁矿硫等几种<sup>[8]</sup>,使用粉末压片法测量亦有可能存在矿物效应。该文在建立 S 校正曲线时发现标准样品数据点并未出现较大的离散性,通过加入 CaO,SiO<sub>2</sub> 基体校正可以消除,校准曲线的相关系数在 0.99 以上。然后,对多个标准样品中 S 的 Kα 谱线按照表 1 条件进行角度扫描,结果见表 3。测定结果表明多

个标准样品中 SKα 特征谱线峰 2θ 相差不大,最大偏差仅为 0.024°。

为了进行对比,分别对水系沉积物标准样品 GBW07364,GBW07366 进行了 SKα 角度扫描,文献 [23]表明这 2 个样品中 S 分别主要以硫酸盐和硫化物形式存在,其 SKα 特征谱线峰 2θ 偏差可达 0.074°。这可能表明在石灰岩、白云岩中硫的存在形式差别不大,故而没有严重矿物效应,使用粉末压片法测量是完全可行的。

| 表 3 不同标准样品的特征谱线峰角度 |          |              |
|--------------------|----------|--------------|
| 样品类别               | 样品       | 特征谱线峰 2θ/(°) |
| 泥质灰岩               | GBW07108 | 110.756      |
| 白云岩                | GBW07114 | 110.746      |
| 灰岩                 | GBW07133 | 110.746      |
| 白云岩                | GBW07217 | 110.768      |
| 白云岩                | GBW07216 | 110.744      |
| 石灰岩                | GBW03107 | 110.766      |
| 水系沉积物              | GBW07364 | 110.706      |
| 水系沉积物              | GBW07366 | 110.780      |

2.3 基体校正谱线重叠校正

使用理学公司提供的校正曲线和基体校准一体的回归方法进行谱线重叠干扰校正和基体校正。数学校正公式如下:

$$W_i = (aI_i^3 + bI_i^2 + cI_i + d)(1 + K_i + \sum A_{ij}F_j) + \sum B_{ij}F_j + \sum D_{ijk}F_jF_k + C_i \quad (1)$$

式中:  $W_i$  为标准样品中待测元素  $i$  的认定值或待测元素  $i$  基体校正后的含量;  $I_i$  为待测元素荧光净强度或内标比强度;  $a, b, c, d$  为校准曲线系数;  $K_i, C_i$  为分析元素的校正系数;  $A_{ij}$  为基体校正系数;  $B_{ij}, D_{ijk}$  为共存元素  $j$  和  $k$  的谱线重叠干扰校正系数和交叉重叠校正系数;  $F_j, F_k$  为共存或重叠元素  $j$  和  $k$  的测定值或荧光强度。

2.4 检出限

根据表 1 测量条件测定标准物质 GBW07114,按照公式(2)计算各元素的检出限  $L_D$ 。

$$L_D = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{T_b}} \quad (2)$$

式中:  $L_D$  为检出限;  $m$  为元素单位含量的计数率;  $I_b$  为背景计数率(cps);  $T_b$  背景的测量时间(s)。经计算 Cl, S 两元素的检出限分别为: 6.6 μg/g, 1.8 μg/g。

2.5 精密度和准确度

选取一个石灰岩样品,按该方法制成 10 个样品片,在选定的实验条件下对各样片测定 1 次,计算方法精密度,结果见表 4。由表 4 可见:Cl, S 测定结果的相对标准偏差 ( $RSD, n = 10$ ) 分别为 6.48% 和 1.03%,方法具有较高的精密度。

| 表 4 方法精密度 |  |                |               |       |
|-----------|--|----------------|---------------|-------|
| 组分        | 10 次平行测定数据 w/(μg/g)                                  | 测量平均值 w/(μg/g) | 标准偏差 w/(μg/g) | RSD % |
| Cl        | 35.4 37.7 35.8 33.4 37.5<br>31.1 33.7 32.4 34.6 32.2 | 34.4           | 2.229         | 6.48  |
| S         | 85.4 86.5 85.6 86.1 87.2<br>85.9 84.7 84.2 85.0 85.3 | 85.6           | 0.880         | 1.03  |

应用所建立的方法对多个国家一级标准样品进行测定,测定结果见表 5。从表 5 数据可以看出,该方法中 Cl, S 的测定值与认定值基本相符。

| 表 5 方法准确度 |           |     |          |      |
|-----------|-----------|-----|----------|------|
| 样品        | Cl/(μg/g) |     | S/(μg/g) |      |
|           | 认定值       | XRF | 认定值      | XRF  |
| GBW07108  | 78        | 71  | 370      | 354  |
| GBW07120  | 24        | 31  | 36       | 31   |
| GBW07131  | 343       | 344 | 1322     | 1504 |
| GBW03107  | 160       | 158 | 441      | 509  |

3 结语

该文采用粉末压片制样-X 射线荧光光谱法测定石灰岩、白云岩中的氯和硫。方法简单、快速,对环境污染较少,具有较高的精密度和准确度。由于 Cl, S 容易污染,在测定过程中需要注意:使用新压制样品片并尽快测量且只能测定一次,压制过程中避免手汗及呼气对氯的污染,压成的样品片应在干燥器中存放,Cl, S 与其他元素同时测定时应选择优先测量,样品测量时间不能随意变更,保证样品预抽真空时间基本一致。

参考文献:

[1] 岩石矿物分析编委会.岩石矿物分析(第 4 版第 2 分册)[M].北京:地质出版社,2011:195-196.  
[2] 聂全新,陶文靖,胡兰.土壤中氯的比色测定[J].安徽地质,2014,24(3):215-224.  
[3] 刘敬东,齐锋.离子选择性电极测定岩石矿物中的氯[J].化学分析计量,2000,9(3):22-23.  
[4] 姚永生.火焰原子吸收光谱法间接测定石灰石中氯含量[J].冶金分析,2011,31(1):58-61.

- [5] 张媛媛,林学辉,贺行良,等.离子色谱法同时测定海洋沉积物中的氯和硫[J].分析科学学报,2015,31(2):249-252.
- [6] 陈金凤,钟坚海,刘明健,等.高频燃烧红外吸收法测定石灰石、白云石中碳和硫含量[J].检验检疫学刊,2014,24(1):11-15.
- [7] 陈和平,沙艳梅,赵学沛,等.电感耦合等离子体发射光谱法多向观测同时测定碳酸盐中常量和微量元素[J].岩矿测试,2009,28(4):367-369.
- [8] 全洗强,王群英,张随成.ICP-AES 法测定碳酸盐岩中的总硫及其硫的形态[J].分析试验室,2014,33(1):100-103.
- [9] 伦会荣,李小明.电感耦合等离子体法测定灰岩中的钙镁钾钠铝钛铁锰[J].山东国土资源,2013,29(10-11):109-112.
- [10] 李国会,樊守忠,曹群仙,等.X 射线荧光光谱法直接测定碳酸盐岩石中主次痕量元素[J].岩矿测试,1997,16(1):45-50..
- [11] 袁家义,张文玲,白雪冰,等.灰岩和白云岩的 X 射线荧光光谱分析[J].山东国土资源,2003,19(5):43-51.
- [12] 吴章海.X 射线荧光光谱法测定石灰石中的硫含量[J].河北冶金,2013,(211):66-67.
- [13] 孟德安,马慧侠.X 射线荧光光谱法测定白云石中 12 中元素含量[J].理化检验-化学分册,2014,50(1):76-79.
- [14] 刘江斌,曹成东,赵峰,等.X 射线荧光光谱法同时测定石灰石中主次痕量组分[J].岩矿测试,2008,27(2):149-150.
- [15] Chanchal Sarbajna, Smeer Durani, S.Nayak, etc. Determination of U, S, V, Cu, Zn, Sr, Mo and Ce in Carbonate Rocks by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry and Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry[J]. Atomic Spectroscopy, 2013, 34(1): 31-38.
- [16] 黄燕华,张娜.X 射线荧光光谱法测定灰岩中 14 中主次量元素[J].化学分析计量,2014,23(6):81-84.
- [17] 乔蓉,郭刚.X 射线荧光光谱法测定白云石、石灰石中氧化钙、氧化镁和二氧化硅[J].冶金分析,2014,34(1):75-78.
- [18] 詹秀春,陈永君,郑妙子,等.地质样品中痕量氯溴和硫的 X 射线荧光光谱法测定[J].岩矿测试,2002,21(1):12-18.
- [19] 杜淑兰.X 射线荧光光谱法测定地质样品中的氯[J].吉林地质,2010,29(4):106-119.
- [20] 李国会,马光祖,罗立强,等.X 射线荧光光谱分析中不同价态硫对测定硫的影响及地质试样中全硫的测定[J].岩矿测试,1994,13(4):264-268.
- [21] 王祎亚,詹秀春,樊兴涛,等.粉末压片-X 射线荧光光谱法测定地质样品中痕量硫的矿物效应佐证实验及其应用[J].冶金分析,2010,30(1):7-11.
- [22] 单华珍,卓尚军,盛成,等.粉末压片法波长色散 X 射线荧光光谱分析铁矿石样品的矿物效应校正初探[J].光谱学与光谱分析,2008,28(7):1661-1664.
- [23] 程志中,刘妹,张勤,等.水系沉积物标准物质研制[J].岩矿测试,2011,30(6):714-722.

## Determination of Chlorine and Sulfur in Limestones and Dolomites by X-Ray Fluorescence Spectrometry

XIA Chuanbo

(Shandong Geological Sciences Institute, Key Laboratory of Metallogenic Process and Resource Utilization of Metallic Minerals of Shandong Province, Shandong Jinan 250013, China)

**Abstract:** X-ray fluorescence spectrometry was applied to determine chlorine and sulfur in limestones and dolomites with pressed power pellet sample preparation. The angle scanning of  $SK\alpha$  spectra for different CRMs was studied. It was found that the  $2\theta$  angles did not change seriously, and at the same time, the CRMs data points showed a good linear relationship between each other. These maybe indicate that the mineralogical effect can be ignored and it was feasible to prepare the samples using pressed pellets. The relative standard deviation (RSD,  $n=10$ ) for chlorine and sulfur was 6.48 % and 1.03 % respectively. The proposed method was used to determine several CRMs, the results were in good agreement with the certified values.

**Key words:** X-ray fluorescence spectrometry; limestones; dolomites; chlorine; sulfur