

文章编号: 0254 - 5357(2014)02 - 0224 - 06

锆英砂样品中锆钆谱线饱和厚度的计算及应用

李小莉¹, 安树清¹, 于兆水², 张 勤²

(1. 天津地质调查中心, 天津 300171;

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: 应用熔融制样 X 射线荧光光谱法测定锆英砂中的锆, 通常采用 Zr K α 线, 而采用 Zr L α 线作为分析线对熔融片来说并未达到饱和厚度, 因此 Zr 的线性差, 测定结果误差大。本文采用波长色散 X 射线荧光光谱法测定锆英砂样品中锆钆硅铝钙钛铁镁钠钪磷锰等 12 种组分。重点研究了锆分析谱线的选择, 通过理论计算熔融片中 Zr K α 线的饱和厚度为 6638 μm , 而 Zr L α 线的饱和厚度为 20 μm 。由于熔融制备样片厚度为 2500 μm , 在熔融片中 Zr K α 线远未达到饱和厚度, 因此测定锆时应用 Zr L α 谱线取代文献中应用的 Zr K α 谱线。采用 Zr L α 线, 校准曲线的标准偏差(RMS)为 0.39, 而 Zr K α 线的 RMS 为 1.03, ZrO₂ 分析结果的准确度和精密度有了显著的提高。对于锆, Hf L α 和 Hf L β 线饱和厚度分别为 971 μm 、1444 μm , 由于 Hf L α ₁ 谱线与 Zr K α 二次谱线重叠, 因此测定钆时应用 Hf L β 线作为分析线。实验还对四硼酸锂 - 偏硼酸锂混合熔剂、熔样比例和熔样温度等实验条件进行了优化, 使用理论 α 系数和经验系数法校正基体效应, 各元素计算的检出限与实际能报出的结果基本一致, 方法精密度(RSD)为 0.1% ~ 10.9%, 各元素的测定值与化学法测定值相符, 表明通过饱和厚度的计算确定的锆和钆测定谱线具有可行性。

关键词: 锆英砂; 锆; 钆; X 射线荧光光谱法; 熔融片制样; 谱线饱和厚度

中图分类号: O614.412; O614.413; O657.34

文献标识码: A

含锆耐火材料由于具有良好的耐高温特性和良好的化学稳定性而越来越受人们的高度重视。含锆耐火材料通常采用湿化学分析^[1-2]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP - AES)测定锆英石中主次量元素^[3], 都存在操作复杂、分析时间长的不足。而 X 射线荧光光谱法可同时测定锆英砂中的 ZrO₂、HfO₂、SiO₂、Al₂O₃、CaO、TiO₂、Fe₂O₃、MgO、Na₂O、Cr₂O₃、P₂O₅、MnO 等 12 种组分, 采用 Zr L α 作为分析线, 锆的测定范围为 0.187% ~ 65.90%。对低含量锆(0.0016% ~ 5%)的测定, 以往发表的文献多采用 Zr K α 作为分析线^[4], 由于锆的含量低, Zr K α 在这个含量范围基本呈线性, 测定快速准确。而对高含量的锆(5% ~ 65%), 测试时采用 Zr K α ^[5-14] 作为分析线, 由于锆的计数太高, 容易产生漏计现象, 通过使用过滤片^[5]或衰减器^[6-12]的方法, 或使用 Zr K β 作为分析线^[15-16], 可以解决了计数率溢出、无法检测的问题。元素钆的测定多采用 Hf L α ^[4-11, 15] 作为分析线, 而文献[13]则采用 Hf L β 作为分析线,

Hf L β ₁ 与 Zr K β ₂ 发生重叠, 因此文献[14]建议使用 Hf L β ₂ 作为分析线。事实上使用 Zr K α 、Zr K β 作为分析线测定熔融片中的锆, 由于熔融片的厚度(2500 μm)远未达到 Zr K α 线的饱和厚度(6638 μm)^[14, 17]及 Zr K β 线的饱和厚度(8786 μm), 随着锆含量的增加, 测定的误差越明显^[7]。

本文使用饱和厚度计算公式, 计算了 Zr K α 、Zr K β 、Zr L α 和 Hf L α 、Hf L β 谱线达到饱和厚度时锆英石熔融片的厚度, 从理论上探讨使用 Zr L α 线作分析线, 而不使用 Zr K α 线以提高方法精密度和准确度的可行性, 同时对四硼酸锂 - 偏硼酸锂熔剂及熔样温度进行选择, 应用 X 射线荧光光谱法分析锆英石中多种主量和微量元素取得了满意的结果。

1 实验部分

1.1 仪器和测量条件

Axios X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司): 4.0 kW 高功率, 最大激发电压 60 kV, 最大电流 125

收稿日期: 2013 - 10 - 13; 接受日期: 2013 - 11 - 04

作者简介: 李小莉, 高级工程师, 主要从事 X 射线荧光光谱分析及方法研究。E-mail: zanghonghua97@qq.com。

mA,高透过率,SST超尖锐长寿命陶瓷端窗(75 μm)铯靶X光管,De L1 optipex GX270计算机,SuperQ 5.0B软件,68个位置(直径32 mm)的样品交换器、PLX3高频熔样机。

使用多个锆英石标准样品,对待分析元素的测量条件进行选择(包括分析谱线、准直器、X光管过滤片、脉冲高度选择器等),各元素的测量条件见表1。

表1 待测元素的测量条件

Table 1 Measurement condition of elements by XRF

| 元素 | 分析线 | 晶体 | 准直器 (μm) | 探测器 | 电压 (kV) | 电流 (mA) | 2θ(°) | | 时间(s) | | PHA | |
|-----------------|-----|--------|-------------|------|------------|------------|----------|--------------------|-------|----|-----|----|
| | | | | | | | 峰值 | 背景 | 峰值 | 背景 | LL | UL |
| Br | Kα | LiF200 | 150 | SC | 60 | 60 | 29.9382 | 31.0000 | 10 | 4 | 25 | 75 |
| Zr | Kα | LiF200 | 150 | SC | 60 | 60 | 22.5162 | 24.5160 | 20 | 10 | 34 | 63 |
| Zr ₁ | Lα | Ge111 | 300 | F-PC | 30 | 120 | 136.8074 | 139.1386 | 30 | 10 | 26 | 78 |
| Cr | Kα | LiF200 | 300 | F-PC | 60 | 60 | 69.3696 | 70.9738 | 30 | 10 | 12 | 73 |
| Hf | Lβ | LiF200 | 300 | F-PC | 60 | 60 | 39.9064 | 39.9064 | 24 | 10 | 22 | 68 |
| Mn | Kα | LiF200 | 300 | F-PC | 60 | 60 | 62.9852 | 64.6068 | 20 | 10 | 13 | 72 |
| Al | Kα | PE002 | 300 | F-PC | 30 | 120 | 145.0788 | 147.6044 | 24 | 10 | 22 | 78 |
| Fe | Kα | LiF200 | 150 | F-PC | 60 | 60 | 57.5006 | 55.5006 | 20 | 10 | 15 | 72 |
| Ca | Kα | LiF200 | 150 | F-PC | 30 | 120 | 113.1490 | 112.1480 | 24 | 10 | 30 | 73 |
| K | Kα | LiF200 | 300 | F-PC | 30 | 120 | 136.7600 | 134.0000 | 30 | 14 | 31 | 74 |
| P | Kα | Ge111 | 300 | F-PC | 30 | 120 | 141.0076 | 142.9758 | 30 | 16 | 35 | 65 |
| Ti | Kα | LiF200 | 300 | F-Pe | 40 | 90 | 86.1766 | 85.0466 | 30 | 10 | 28 | 69 |
| Si | Kα | PE002 | 300 | F-Pe | 30 | 120 | 109.1236 | 111.4796 | 20 | 10 | 20 | 75 |
| Zn | Kα | LiF200 | 150 | SC | 60 | 60 | 41.7644 | 42.7858 | 20 | 10 | 20 | 7 |
| Na | Kα | PX1 | 700 | F-PC | 30 | 120 | 27.7390 | 30.0268 26.2994 | 40 | 20 | 35 | 65 |
| Mg | Kα | PX1 | 700 | F-PC | 30 | 120 | 22.9710 | 24.4462 21.0692 | 40 | 10 | 35 | 65 |

注:元素Zn和Br分别用于扣除对Na和Al的谱线重叠干扰;Na、Mg为两点扣背景;SC为闪烁计数器,F-PC为流气计数器,Duplex为串联F-PC和封闭正比计数器;PHA为脉冲高度分析器,LL为下甄别阈,UL为上甄别阈。

1.2 标准样品的选择和制备

由于标准样品较少(仅有几个日本锆英石标准样品),而且待分析元素的含量范围又宽,使用两个标样按一定比例混合或在岩石标准样品加入一定量的ZrO₂及HfO₂光谱纯试剂(预先在1000℃高温炉灼烧2h)制备人工标准,使标准样品形成各组分既有一定的含量范围,又有一定梯度的标准系列。这套标准样品中各组分的含量范围见表2。

表2 标准样品中各组分的含量范围

Table 2 Concentration range of elements in calibration samples

| 元素 | 含量范围(%) | 元素 | 含量范围(%) |
|--------------------------------|-------------|--------------------------------|-------------|
| ZrO ₂ | 0.187~65.90 | Fe ₂ O ₃ | 0.049~5.88 |
| TiO ₂ | 0.07~3.806 | Cr ₂ O ₃ | 0.01~2.92 |
| MgO | 0.01~0.3.42 | HfO ₂ | 0.62~2.09 |
| Al ₂ O ₃ | 0.08~82.36 | K ₂ O | 0.016~3.37 |
| SiO ₂ | 0.20~88.89 | Na ₂ O | 0.02~3.83 |
| CaO | 0.037~7.54 | P ₂ O ₅ | 0.002~0.167 |

1.3 样品制备

称取已在105℃烘过的粒度小于75 μm的样品

(0.3500±0.0002)g,称取(7.000±0.002)g四硼酸锂-偏硼酸锂混合试剂(质量比22:12)于铂黄合金(95%Pt+5%Au)坩埚内,混匀,加入硝酸锂饱和溶液5滴及40%溴化锂溶液10滴,置于PLX3熔样机中,在700℃预氧化3min,升温至1200℃熔融5min,自动摇动10min,驱赶气泡,混匀,静止1min,自动把铂黄合金坩埚内的熔融物倒入加热至1150℃的铂黄合金铸模内,冷却2min,自动剥离,制成的熔片贴上标签,置于干燥器内待测。

1.4 基体效应校正

熔融玻璃片消除了颗粒度、不均匀性和矿物效应,减小了基体效应,但元素间的影响仍然存在。本法使用经验系数、理论α系数和经验系数相结合的方法及散射线内标法来校正基体效应。帕纳科公司5.0B软件所用的综合数学校正公式为:

$$C_i = D_i - \sum L_{im} Z_m + E_i R_i (1 + \sum_{j \neq i}^N a_{ij} \cdot Z_j) \quad (1)$$

式中: C_i 为校准样品中分析元素*i*的含量(在未知样品分析中,为基体校正后分析元素*i*的含量); D_i 为元素*i*校准曲线的截距; L_{im} 为干扰元素*m*对分

析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数; Z_m 为干扰元素 m 的含量或计数率; E_i 为分析元素 i 校准曲线的斜率; R_i 为分析元素 i 计数率 (或与内标线的强度比值); α_{ij} 为校正基体效应的因子; Z_j 为共存元素的含量; N 为共存元素的数目; i 为分析元素; j 为共存元素。

2 结果与讨论

2.1 熔剂的选择

用于 XRF 熔融法中的主要熔剂是四硼酸锂 ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) 和偏硼酸锂 (LiBO_2) 以及两者的混合物。其中纯四硼酸锂的熔点最高 (930°C), 它的熔融温度高, 可用作处理各种材料, 特别是处理难熔的高温材料。但是由于其黏度大、流动性差, 熔融时间长, 在熔融前需要和样品充分混合, 以免熔融时因凝聚而使熔解不完全 (有时为了降低黏度而加入一些碳酸锂^[5,8,10])。此外, 熔片较易开裂和发生析晶, 而偏硼酸锂为弱碱性, 它的熔点最低 (845°C), 吸湿性很小, 熔片易保存。四硼酸锂和偏硼酸锂的混合物既保存了四硼酸锂单一熔剂的优点又克服了其缺点, 有效地防止了析晶和开裂。四硼酸锂 - 偏硼酸锂混合熔剂的比例组合有多种, 偏硼酸锂的比例越高, 熔点越低, 开裂和发生析晶的可能越小。其中以四硼酸锂 - 偏硼酸锂 (质量比为 66:34 或 12:22) 应用最广。

锆英石样品为弱酸性, 选用四硼酸锂 - 偏硼酸锂混合熔剂 (质量比 12:22), 在其他熔样条件相同的情况下, 熔融制备样片。经试验, 选用四硼酸锂 - 偏硼酸锂混合熔剂 (质量比 12:22) 为熔剂制备的熔融样片均匀, 不结晶。

2.2 熔样比和温度的选择

分别使用四硼酸锂 - 偏硼酸锂混合熔剂 (质量比 12:22) 与样品的质量比为 10:1、15:1 和 20:1 的熔样比例及 1100°C 、 1150°C 和 1200°C 温度, 在其他条件完全相同的条件下熔融制备试样片, 实验结果表明, 选用 20:1 的熔样比例和温度 1200°C 制备的熔融片质量最佳。

2.3 锆和钬饱和厚度的计算

使用熔融片制样 XRF 法测定锆英石中的锆, 通常选用 $\text{Zr K}\alpha$ ^[4-14] 和 $\text{Zr K}\beta$ ^[15-16] 作为分析线, 但由于锆含量高, 为防止漏记, 选用铜 $300\ \mu\text{m}$ X 光管过滤片。本文用相同数量的标准样品熔融玻璃片在同一台仪器上, 分别选用 $\text{Zr K}\alpha$ 和 $\text{Zr L}\alpha$ 测量这些标准样品并建立校准曲线, 校准曲线参数见表 3。

由表 3 可知, 使用相同的标准样品熔融片, 用 $\text{Zr L}\alpha$ 线较用 $\text{Zr K}\alpha$ 线不但校准曲线线性好, 而且校

准曲线的标准偏差 (RMS) 明显好于 $\text{Zr K}\alpha$ 线。这主要是由于 X 射线荧光透射试样的厚度与 X 射线的能量和基体有关。

表 3 校准曲线参数

Table 3 Parameters of calibration curve

| 谱线 | 截距 | 斜率 | 标准偏差 (RMS) |
|---------------|----------|---------|------------|
| Zr K α | -0.01878 | 0.99331 | 1.02881 |
| Zr L α | -0.01450 | 2.20147 | 0.38932 |

X 射线能穿透的最大厚度称为临界厚度 (即再增加熔片的厚度 $\text{Zr K}\alpha$ 线的荧光强度不再增加的厚度), 根据 Beer - Lambert 定律有:

$$I_t/I_0 = \exp(-\mu\rho t) \quad (1)$$

式中: I_0 为入射的 X 射线的原始强度, I_t 为 X 射线穿透 t 厚度衰减后的强度。令 $I_t/I_0 = 0.01$ 即样品所产生 X 射线荧光在到达试样表面时强度的 99% 被吸收 (又称 99% 的临界厚度)。则有:

$$\ln(0.01) = -\mu\rho t$$

$$t = 4.6052/\mu\rho \quad (2)$$

由于帕纳科 Axios 型 X 射线荧光光谱仪的出射角为 40° , 则有饱和厚度 (t')

$$t' = (4.6052 \times \sin 40^\circ)/(\mu\rho) = 2.9602/(\mu\rho) \quad (3)$$

式中: μ 为基体对 X 射线荧光的总质量吸收系数 ($\mu = \sum \mu_j c_j$, μ_j 为试样中 j 元素对元素分析线的质量吸收系数, c_j 为试样中 j 元素的质量分数); ρ 为试样密度。

试样片由四硼酸锂 - 偏硼酸锂混合熔剂 (质量比 12:22) 7.000 g、锆英石样品 0.3500 g 熔融制备, 样片直径 38 mm, 厚度 2.5 mm, 试样片的密度为 $2.5924\ \text{g}/\text{cm}^3$ 。锆英石样品各组分平均含量见表 4。

将上述值代入式 (3), 对 $\text{Zr K}\alpha$ 、 $\text{Zr K}\beta$ 、 $\text{Zr L}\alpha$ 、 $\text{HfL}\alpha$ 和 $\text{HfL}\beta$ 线计算得出饱和厚度 (t') 分别为

表 4 锆英石样品中各组分平均含量

Table 4 The average concentrations of different elements in the zircon sample

| 元素 | 平均含量 (%) | 元素 | 平均含量 (%) |
|-------------------------|----------|-------------------------|----------|
| Al_2O_3 | 10.10 | Cr_2O_3 | 1.011 |
| SiO_2 | 28.47 | MgO | 0.477 |
| P_2O_5 | 0.027 | Fe_2O_3 | 2.01 |
| K_2O | 0.024 | ZrO_2 | 48.11 |
| CaO | 2.075 | HfO_2 | 0.85 |
| TiO_2 | 4.965 | Na_2O | 1.847 |

6638 μm 、8786 μm 、20 μm 、971 μm 、1444 μm ,而熔融片厚度为2500 μm ,没有达到Zr K α 线的饱和厚度(6638 μm),但远大于Zr L α 线的饱和厚度(20 μm)和Hf L β 线的饱和厚度(1444 μm),故测量锆英石熔融片中的ZrO₂时,选用Zr L α 作为分析线,校准曲线的线性关系优于Zr K α 线。这就从理论上解释了用熔融片制样测量锆英石样品中ZrO₂为什么要选用Zr L α 线的原因。由于Hf L α ₁谱线与Zr K α 二次谱线重叠,并且一般样品中ZrO₂含量是HfO₂的几十倍至几百倍,仅用脉冲高度分析器很难消除Zr元素的干扰^[7],因此测定钪时选用Hf L β 线作为分析线,但须扣除Zr K β ₂对Hf L β ₁的重叠干扰^[14]。

2.4 方法技术指标

2.4.1 方法检出限

各分析元素理论检出限(LOD)按下式进行计算(对于95%的置信度):

$$\text{LOD} = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t}}$$

式中: m 为单位含量的计数率; I_b 为背景计数率; t 为峰值和背景的总测量时间(s)。

计算出来的理论检出限与实际能报出的结果有较大差别。这是因为 I_b 和 m 都与样品的基体有关,即样品的基体不同,待测元素的检出限也不同,而且 m 还会受到谱线重叠干扰影响。所以若用理论检出限的计算公式计算检出限,没考虑上述因素,则计算出的元素检出限与实际能报出的结果会有较大差异。

为了克服上述缺点,选用含量接近于检出限的几个标准物质,各制备一个样片,按表1的测量条件分别测定12次,计算出标准物质中含量最低的元素所对应的12次测定的相对标准偏差 σ ,计算的 3σ 即为本方法的检出限(表5)。采用此法计算的检出限与实际能报出的结果基本一致。

表5 方法检出限

Table 5 Detection limits of the method

| 元素 | 检出限 ($\mu\text{g/g}$) | 元素 | 检出限 ($\mu\text{g/g}$) |
|--------------------------------|----------------------------|---------------------------------|----------------------------|
| Al ₂ O ₃ | 597.5 | Cr ₂ O ₃ | 29.2 |
| SiO ₂ | 147.5 | MnO | 20.7 |
| P ₂ O ₅ | 67.6 | Fe ₂ O ₃ | 30.9 |
| K ₂ O | 41.9 | ZrO ₂ ⁽¹⁾ | 200.1 |
| CaO | 53.6 | ZrO ₂ ⁽²⁾ | 388.6 |
| TiO ₂ | 60.1 | HfO ₂ | 45.4 |

注:ZrO₂⁽¹⁾为Zr K α 线的检出限,ZrO₂⁽²⁾为Zr L α 线的检出限。

2.4.2 方法精密度

取某一待测样品,制成与标准样品一致的12个熔融片,用编制好的SuperQ测量程序进行测量,统计结果列于表6。方法精密度(RSD)为0.1%~10.9%。

表6 方法精密度

Table 6 Precision tests of the method

| 元素 | 方法精密度($n=12$) | | 元素 | 方法精密度($n=12$) | |
|--------------------------------|-----------------|--------|--------------------------------|-----------------|--------|
| | 含量(%) | RSD(%) | | 含量(%) | RSD(%) |
| ZrO ₂ | 37.88 | 0.1 | Fe ₂ O ₃ | 0.051 | 2.3 |
| TiO ₂ | 0.25 | 1.3 | Cr ₂ O ₃ | 1.45 | 0.1 |
| MgO | 3.45 | 0.2 | HfO ₂ | 1.44 | 0.1 |
| Al ₂ O ₃ | 0.017 | 8.4 | K ₂ O | 0.009 | 10.9 |
| SiO ₂ | 0.15 | 4.4 | Na ₂ O | 0.087 | 8.0 |
| CaO | 1.3283 | 0.2 | P ₂ O ₅ | 0.41 | 1.6 |

2.4.3 方法准确度

利用已建立的定量校准程序,测量未参加回归的单位内控标准样品(JRRM701、SARM-13),表7的分析结果表明,测定值与采用化学法(重量法及络合滴定法)测定值相符。

表7 方法准确度

Table 7 Accuracy tests of the method

| 元素 | JRRM701 样品 元素含量(%) | | SARM-13 样品 元素含量(%) | |
|--------------------------------|-----------------------|-------|-----------------------|-------|
| | 化学法 | 测定值 | 化学法 | 测定值 |
| | Na ₂ O | 1.421 | 1.390 | - |
| MgO | 0.477 | 0.512 | (0.044) | 0.056 |
| Al ₂ O ₃ | 0.61 | 0.68 | 10.10 | 9.98 |
| SiO ₂ | 28.47 | 28.10 | 32.56 | 32.80 |
| P ₂ O ₅ | 0.027 | 0.035 | 0.23 | 0.236 |
| K ₂ O | 0.024 | 0.025 | 0.021 | 0.023 |
| CaO | 2.075 | 2.086 | 0.14 | 0.135 |
| TiO ₂ | 4.96 | 4.99 | 0.295 | 0.284 |
| Cr ₂ O ₃ | 1.011 | 1.064 | - | - |
| Fe ₂ O ₃ | 2.01 | 2.08 | 0.19 | 0.21 |
| ZrO ₂ | 48.11 | 47.80 | 64.01 | 64.44 |
| HfO ₂ | 0.85 | 0.84 | 1.29 | 1.32 |

3 结语

本文采用熔融片制样X射线荧光光谱法测定锆英石样品中Na₂O、MgO、Al₂O₃、SiO₂、P₂O₅、K₂O、CaO、TiO₂、Cr₂O₃、Fe₂O₃、ZrO₂和HfO₂等12种化合物,方法较简便、快速、准确。通过对锆英石熔融片中锆和钪元素谱线饱和厚度的计算,重点研究了元素锆,从理论上阐明用熔融片制样X射线荧光光谱法分析锆英石样品中的锆要选用Zr L α 线而不选用

Zr K α 线的理由,为熔融片分析锆英石时选用 Zr L α 线提供了理论依据,解决了采用 Zr K α 谱线检测计数率过溢、高含量锆无法检测的问题。通过回归计算,Zr L α 线校准曲线的标准偏差(RMS)为0.39,而 Zr K α 线的 RMS 为1.03,ZrO₂分析结果的准确度和精密度有了显著的提高。饱和厚度的计算也可应用到熔融片中其他高含量重元素的测定。

4 参考文献

- [1] GB/T 4984—2007,含锆耐火材料化学分析方法[S].
- [2] YS/T 568—2008,氧化锆、氧化钪化学分析方法[S].
- [3] 张永盛.感耦等离子体发射光谱法测定锆英石中主次痕量元素[J].岩矿测试,1994,13(2):121-124.
- [4] 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钪量[S].
- [5] 田琼,黄健,陈广文,钟志光.X射线荧光光谱法测定锆英砂中主次成分[J].冶金分析,2009,29(11):24.
- [6] 郑颖,张孟星.X射线荧光光谱法测定锆矿石中锆硅铁钛铝钙[J].分析测试技术与仪器,2012,18(3):187-190.
- [7] 童晓民,赵宏凤,张伟民.X射线荧光光谱法测定矿物及试剂中氧化锆和氧化钪[J].冶金分析,2009,29(6):23-27.
- [8] 宋霞,王静.锆刚玉耐火材料的X射线荧光光谱分析法[J].光谱实验室,2006,23(6):1314-1317.
- [9] 胡坚,郭红丽,杜军卫,宋霞.锆英石质耐火材料的X射线荧光光谱分析法[J].耐火材料,2002,36(1):46-47.
- [10] 王本辉,吴嘉旋,徐晓莹,胡坚.X射线荧光光谱法测定硅铝锆质耐火材料中主次成分[J].分析仪器,2011,28(2):38-41.
- [11] 李国会,徐国令,李小莉.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,2003,22(3):217-224.
- [12] 苏亚勤,熊朝东,刘燕.X射线荧光光谱法测定锆钪粉体中的Y₂O₃[J].分析科学学报,2005,21(3):347-348.
- [13] 陈永军,赵宗铃,万俊生.锆石单矿物XRF法分析方法[J].岩矿测试,1986,5(4):304-308.
- [14] 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,1994,14(6):113-116.
- [15] 王本辉,郭红丽,胡坚.X射线荧光光谱法测定氧化锆质耐火材料中主次成分[J].冶金分析,2010,30(1):39-42.
- [16] 李小明,赵会芹,刘兰英.X射线荧光光谱法测定稳定氧化锆中主次量元素[J].山东冶金,2005,27(3):48-49.
- [17] Asakura H, Ikegami K, Murata M, Wakita H. Determination of components in refractories containing zirconia by X-ray fluorescence spectrometry[J]. X-Ray Spectrometry, 2000,29(6):418-425.

Line Saturation Thickness Calculation for Zirconium and Hafnium in Zircon Sand Samples and Its Application

LI Xiao-Li¹, AN Shu-Qing¹, YU Zhao-Shui², ZHANG Qin²

(1. Tianjin Geological Survey Center, Tianjin 300171, China;

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

Abstract: For the determination of Zr in Zircon sand, the spectral line of Zr K α is mainly used. However, the spectral line of Zr K α does not reach the saturation thickness for the fused bead, which leads to poor linearity and large errors in the results. The determination of ZrO₂, HfO₂, SiO₂, Al₂O₃, CaO, TiO₂, Fe₂O₃, MgO, Na₂O, Cr₂O₃, P₂O₅, and MnO in Zircon sand samples has been developed with fused bead by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometer. In this article, a detailed description of the study for the selection of the Zr spectrum line is given. Through theoretical arithmetic, the saturation thickness of the Zr K α is 6638 μm , which is far beyond the thickness of the fused bead of 2500 μm while the saturation thickness of the Zr L α is only 20 μm , which is within the range of the bead. Therefore, the Zr L α is much more suitable than Zr K α , as mentioned in published articles. The RMS of Zr K α is 1.03 while the RMS of Zr L α is 0.39. The accuracy and the precision of the ZrO₂ are greatly improved. The respective saturation thickness for Hf L α and Hf L β is 971 μm and 1444 μm . The Hf L α ₁ line is overlapped by the second line of Zr K α , hence, the Hf L β line is selected as the analysing line. The mixed flux of Li₂B₄O₇ and LiBO₂, the proportion of the flux and sample and the temperature of the fused sample are all optimized. The matrix effect was corrected by the theoretical α coefficient and empirical coefficient. The calculated detection limits of the respective elements coincide with the measured results. The precision of the method (RSD) is 0.1% – 10.9%. The results are in agreement with the certified values obtained by chemical methods, which showing that the measured spectral line determined through calculation of saturated thickness of Zr and Hf has certain feasibility.

Key words: zircon sand; Zr; Hf; X-ray Fluorescence Spectrometry; fused bead; saturation thickness of spectral line