

熔融制样-X射线荧光光谱法测定产铀岩石中钨、钼、铌、钽、铁、磷、钒的标准方法

袁建, 刘香英, 夏晨光, 刘高辉

核工业北京地质研究院, 北京 100029

摘要:在铀矿石或者产铀岩石样品中, 钨、钼、钽、钨、铁、磷、钒的含量往往较高。采用熔融制样-X射线荧光光谱法测定产铀岩石中高含量钨、钼、钽、钨、铁、磷、钒样品, 通过人工配制工作标准, 扩大了元素校准曲线的定量范围, 采用理论 α 系数和经验系数法校正基体效应。采用此方法分析国家一级标准物质, 各元素的测定值与标准值吻合; 本方法的测量结果与ICP-MS法测量结果也基本一致。因此认为该方法可以用于产铀岩石中高含量钨、钼、钽、钨、铁、磷、钒的测定。此外该方法还可以满足硅酸盐样品、铀矿石、磷矿石等相似基体样品的测量要求。

关键词:熔融制样; X射线荧光光谱法; 产铀岩石; 钨; 钼

中图分类号: O657.34 **文献标志码:** A **文章编号:** 0253-9950(2017)05-0362-06

doi: 10.7538/hhx.2017.39.05.0362

Standard Method for Determination of W, Mo, Nb, Ta, Fe, P, V in Uranium-Productive Rock by X-Ray Fluorescence Spectrometry

YUAN Jian, LIU Xiang-ying, XIA Chen-guang, LIU Gao-hui

Beijing Research Institute of Uranium Geology, Beijing 100029, China

Abstract: The content of W, Mo, Nb, Ta, Fe, P, V are usually high in uranium ore or uranium-productive rock. The research focus on determining the high content samples of W, Mo, Nb, Ta, Fe, P, V by X-ray spectrofluorimetry method, through extending the calibration curve's quantitative range of these elements by artificial standard materials, the preparing method is fusion for $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and LiBO_2 -mixed flux, the correct method are theoretical α coefficients and the empirical coefficient. The validity of the method is substantiated by analyzing the national standard materials, the results are basically in accordance with reference contents. Additionally, the results which got by X-ray method are in accordance with the results of ICP-MS method. So this method is used to analyze high concentration of W, Mo, Nb, Ta, Fe, P, V about uranium-productive sample. This method also can analyze the silicate, uranium ore, and phosphate rock samples and other samples which are match the matrix of this method.

收稿日期: 2016-12-06; **修订日期:** 2017-05-01

基金项目: 中国地质调查局项目“地质调查标准化建设与标准研制更新”(No. 12120113021900)

作者简介: 袁建(1984—), 男, 河北唐山人, 工程师, 从事地质样品分析测试和标准物质研究, E-mail: chinaanalysis@yeah.net

Key words: fused bead; X-ray fluorescence spectrometry; uranium-productive rock; Nb; Ta

铌、钽、钼、钨等元素常与铀、钍、钎和放射性元素共生,因此在铀矿石和产铀岩石中铌、钽、钼、钨的含量往往很高,准确测定伴生元素非常重要,而铌、钽等稀有金属具有熔点高、强度高、抗腐蚀等特性,因此多是采用分离富集的方法进行检测,但是该方法流程较长,费时费力。测定方法一般选用经典化学法或电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定^[1-3]。目前国内实验室分析岩石类样品中铌、钽、钼、钨、钒主要应用 ICP-MS 法,应用的国家标准为硅酸盐岩石化学分析方法第 29 部分:稀土等 22 个元素的测定(GB/T 14506.29—2010)、硅酸盐岩石化学分析方法第 30 部分:44 个元素的测定(GB/T 14506.30—2010)等,而测定铁、磷主要根据国家标准硅酸盐岩石化学分析方法第 28 部分:16 个主次要元素的测定(GB/T 14506.28—2010)。硅酸盐岩石标准方法适用性广,测定元素多,得到了很好的应用,尤其是在国家 1:5 万和 1:20 万化探填图工作中发挥了巨大作用,各个实验室目前也是按照该标准方法对硅酸盐岩石及相似基体的样品进行测定,国外目前还没有单独针对铌、钽、钼、钨、钒测定的标准方法。但是硅酸盐岩石化学分析标准方法只是针对于样品中低含量铌、钽、钼、钨、钒的测定(一般低于 100 $\mu\text{g/g}$),而对高含量铌、钽、钼、钨、钒的测定目前国内外还没有标准方法。由于铀矿石及产铀岩石中铌、钽、钼、钨、钒的含量往往较高,因此制定针对铀矿石及产铀岩石中高含量的铌、钽、钼、钨、铁、磷、钒的国家标准方

法对于铀矿找矿和勘探工作意义重大。

X 射线荧光光谱法(XRF)具有自动化程度高、样品前处理简单、测试速度快、多元素同时测量等优点,目前已被广泛应用于地质样品中主次量元素的测量,应用 X 射线荧光光谱法测定地质样品中铌、钽、钼、钨、钒的报道也有一些^[4-5]。但是应用 X 射线荧光光谱法测定高含量铌、钽、钼、钨、钒的报道却很少。采用熔融制样-波长色散 X 射线荧光光谱法(WDXRF)测定产铀岩石中高含量的铌、钽、钼、钨、铁、磷、钒,选用国家一级标准物质及人工混合标准样品,以扩大各元素的线性范围,采用理论 α 系数和经验系数校准方法校正^[6-8],以建立能够测定产铀岩石中高含量的铌、钽、钼、钨、铁、磷、钒的标准方法。

1 实验方法

1.1 主要试剂与仪器

混合熔剂: $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-LiBO}_2$ (质量比 67:33),加拿大 Classise 公司生产。脱膜剂:10% NH_4Br 溶液;铌、钽、钼、钨、钒光谱纯物质(纯度达到 99.9%以上)。光谱纯物质购于阿拉丁试剂网。

分析天平,精度 0.000 1 g,瑞士梅特勒托利多公司;PANalytical Axios^{max} 波长色散 X 射线荧光光谱仪,荷兰帕纳科公司;4 kW 端窗铍靶陶瓷光管,电压 20~60 kV,电流 10~160 mA;The OX 电加热熔样机,铂-金专用坩埚($\omega(\text{Pt})=95\%$, $\omega(\text{Au})=5\%$),加拿大 Classise 公司。

元素测量条件列于表 1。

表 1 分析元素测定条件

Table 1 Determination conditions of analyzed elements

分析元素	分析谱线	晶体	准直器	探测器	电压/kV	电流/mA	测量角度	PHA(LL) ¹⁾	PHA(UL) ¹⁾
Nb	K_{α}	LiF200	300 μm	SC ²⁾	60	60	22.45	24	78
Ta	L_{α}	LiF200	300 μm	SC	60	60	45.62	33	61
W	L_{α}	LiF200	300 μm	SC	60	60	44.40	35	58
Mo	K_{α}	LiF200	300 μm	SC	60	60	22.13	25	75
Fe	K_{α}	LiF200	300 μm	SC	60	60	55.20	35	64
P	K_{α}	Ge111	300 μm	F-PC ³⁾	30	120	143.56	33	66
V	K_{α}	LiF200	300 μm	F-PC	60	60	78.10	33	62

注:1) PHA 为脉冲高度分析器,LL 为下限,UL 为上限

2) SC 表示闪烁计数器

3) F-PC 表示正比流量计数器

1.2 样品制备

准确称取 6.000 0 g 混合熔剂(偏硼酸锂和四硼酸锂)+0.600 0 g 样品于铂金坩埚中,混合均匀,滴加两滴脱膜剂,将坩埚置于 The OX 电融样机上,在 1 050 °C 下将样品熔融均匀,倾倒入铸模中,取出样品,贴上标签,放于干燥器内保存,防止吸潮和污染。整个过程需要 20~25 min,每次能制备 6 个样片。

1.3 标准物质选择及工作标准配制

选用中国地质科学研究院堪察与堪探物理研究所提供的国家一级标准物质 GBW 04130、GBW 07105、GBW 07108、GBW 07111、GBW 07112、GBW 07136、GBW 07211、GBW 07404。此外,由于铌、钽、钼、钨、钒在常规地质样品中为微量元素,含量通常较低,为了扩大适用范围,满足测定高含量铌、钽、钼、钨、钒等元素的产铀岩石样品的测定要求,用国家一级标准物质与铌、钽、钼、钨、钒的光谱纯物质相混合,配制的混合标准物质使铌、钽、钼、钨、钒、铁、磷的含量形成梯度,以满足产铀岩石样品中不同含量的铌、钽、钼、钨、钒、铁、磷的测定。校准样品中各成分的含量范围列于表 2。

表 2 校准样品各成分的含量范围

Table 2 Content of components in calibration standard samples

组分	w/%	组分	w/%
Nb	0.02~2	Fe	0.042~18
Ta	0.02~2	P	0.012~9.1
W	0.01~2	V	0.02~2
Mo	0.02~2		

2 结果与讨论

2.1 制样条件的选择

熔融制样过程中,要加入 10% 溴化铵溶液作为脱膜剂,选择加入一滴、二滴、三滴、四滴(每滴约 0.5 mL)做条件试验,发现当加入一滴时,玻璃片容易发生爆裂,说明加入量不足;加入四滴时容易产生月牙形状玻璃片,说明脱膜剂加入过量,影响样品流动性;加入二滴和三滴时都能形成透明的玻璃片,因此选用加入两滴脱膜剂。

铌、钽属于难溶元素,一般采用碱熔法前处理,但是碱熔法流程长、空白高、化学试剂用量大,也不利于环境和身体健康,而偏硼酸锂和四硼酸锂混合熔剂高温熔样法可以快速将样品熔于同一

尺寸的玻璃片中,省时省力,目前熔融制样方法已经广泛用于各个分析实验室。本方法的熔样温度设定为 1 050 °C,这是因为温度太低可能会造成铌和钽熔融不完全,因此熔样温度略高于通常的 1 000 °C。通过对熔样时间的研究发现,熔融时间低于 20 min,则样片中有未完全熔融的样品颗粒,样片有局部呈现不透明。熔样时间在 20 min 以上能够保证获得透明的样片,因此熔样时间选定为 22 min^[9]。

2.2 校准与校正方法

背景校正、基体效应校正和谱线重叠干扰校正采用仪器分析软件进行计算,帕纳科公司 Super Q 软件^[10]所用的综合数学校正公式为:

$$C_i = D_i - \sum L_m Z_m + E_i R_i \left(1 + \sum_{j \neq i}^N \alpha_{ij} \cdot Z_j + \sum_{j \neq i}^N \frac{\beta_{ij}}{1 + \delta_{ij} C_i} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \gamma_{ijk} \cdot Z_j \cdot Z_k \right) \quad (1)$$

式中: C_i 为校准样品中分析元素 i 的含量; D_i 为元素 i 校准曲线的截距; L_m 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 的计数率; Z_j 、 Z_k 为共存元素的含量; N 为共存元素的数目; α 、 β 、 δ 、 γ 为基体效应的校正因子; i 为分析元素; m 为干扰元素; j 和 k 为共存元素。

Nb、Ta、Mo、W、Fe、P、V 均采用经验系数进行校正。

对有谱线重叠干扰的元素,进行谱线重叠干扰校正,表 3 列出了干扰谱线。

表 3 各成分的谱线重叠干扰

Table 3 Interference lines of the elements

组分	干扰谱线	组分	干扰谱线
Nb	Y K _{β1} , Th L _{β2} , U L _{β2}	Fe	/
Ta	W L _{α1} , Cu K _α	P	/
W	Zn K _α , Ta L _{α1} , U L _{α1}	V	Ti K _{β1} , Ba L _{β3}
Mo	Y K _{β1} , U L _{β1} , Nb K _{β1}		

2.3 方法检出限

根据分析元素的测量时间,按照公式(2)计算元素的检出限(LLD),计算结果列于表 4。

$$LLD = \frac{3\sqrt{2}}{W} \cdot \sqrt{\frac{I_b}{t}} \quad (2)$$

式中: W 为单位含量的计数率; I_b 为背景计数率; t 为峰值及背景的总测量时间。

表4 方法检出限

Table 4 Detection limit of elements

组分	检出限/%	组分	检出限/%
Nb	0.004	Fe	0.006
Ta	0.004	P	0.006
W	0.006	V	0.004
Mo	0.006		

2.4 方法准确度

采用上述制样和测量方法对国家一级标准物质 GBW 07107、GBW 07129、GBW 07155、GBW 07212、GBW 07238、GBW 07239 进行了测量,结果列于表 5。表 5 结果表明,实际测量值均在标准值的不确定度范围内,说明该方法测量结果准确,可以满足实验室定量分析要求。

表5 分析结果与参考值比较

Table 5 Comparison of analytical results and proposed values in samples

标准物质	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$					$w/\%$		
	W	Mo	Nb	Ta	V	Fe	P	
GBW 07107	标准值	0.79±0.14	0.35±0.09	14.3±1.6	0.9±0.1	87±4	5.44±0.11	0.069±0.003 4
	实测值	/	/	/	/	/	5.33	0.067
GBW 07129	标准值	0.13±0.03	0.18±0.08	0.34±0.09	0.04±0.02	4.0±1.3	0.05±0.04	0.010±0.003
	实测值	/	/	/	/	/	0.04	0.012
GBW 07155	标准值	200±20	-	300±25	573±45	-	0.266±0.016	0.152±0.005
	实测值	207	-	320	553	-	0.250	0.155
GBW 07212	标准值	-	-	-	-	-	2.25±0.05	2.65±0.05
	实测值	-	-	-	-	-	2.30	2.61
GBW 07238	标准值	3 600±300	15 100±300	-	-	-	14.91±0.26	-
	实测值	3 627	15 216	-	-	-	14.87	-
GBW 07239	标准值	1 000±100	1 100±100	-	-	-	10.26±0.08	-
	实测值	1 158	1 172	-	-	-	10.32	-

注:“/”表示浓度低于检测限,“-”表示未检测

此外,为了进一步验证方法的准确度,还对电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)与X射线荧光光谱法测定产铀岩石中的 Nb、Ta、Mo、W、Fe、P、V 的结果进行了比对,其中 Nb、Ta、Mo、W、V

采用 ICP-MS 法测定,Fe、P 采用 ICP-OES 法测定,比对结果列于表 6。由表 6 数据可知,X 射线荧光光谱法测量数据与 ICP-MS 和 ICP-OES 法测量数据基本一致,因此可认为该方法测量数据可靠,可用于日常分析实验工作。

表6 X射线荧光光谱法与 ICP 法结果比较

Table 6 Comparison of X-ray fluorescence spectrometry method results and ICP method results

样品	测量方法	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$					$w/\%$	
		W	Mo	Nb	Ta	V	Fe	P
Sample-1	ICP 法	2 229	773	2 143	7 400	3 055	6.25	0.287
	X 荧光法	2 218	753	2 069	7 365	3 089	6.19	0.279
Sample-2	ICP 法	351	1 357	2 071	1 267	1 644	4.45	0.240
	X 荧光法	342	1 296	2 121	1 241	1 599	4.32	0.229
Sample-3	ICP 法	302	769	2 779	855	8 565	4.13	0.298
	X 荧光法	296	775	2 810	835	8 512	4.01	0.289
Sample-4	ICP 法	903	360	942	296	146	6.20	0.113
	X 荧光法	899	352	935	284	139	6.11	0.109
Sample-5	ICP 法	241	124	569	319	113	4.69	0.108
	X 荧光法	229	119	548	315	105	4.51	0.103

2.5 方法精密度

对拟定的分析方法进行方法精密度协作试验,首先选择确定供精密度、准确度试验的代表性样品,代表性样品来自不同矿区的铀矿石或产铀

岩石样品,样品中铌、钽、钼、钨、铁、磷、钒的含量要有一定跨度(涵盖高中低不同含量),最终选择5个代表性样品作协作试验。试验样品中铌、钽、钼、钨、铁、磷、钒含量范围列于表7。

表7 精密度实验样品含量范围
Table 7 Content of components of samples for precision

样品编号	$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$					$w/\%$	
	Nb	Ta	Mo	W	V	Fe	P
X-1	5 000~8 000	1 000~3 000	1 000~3 000	500~1 000	2 000~4 000	5~8	0.1~0.3
X-2	1 000~3 000	800~2 000	800~1 500	100~500	1 000~3 000	4~7	0.1~0.3
X-3	2 000~4 000	500~1 300	500~1 200	100~400	5 000~15 000	3~6	0.1~0.4
X-4	500~1 500	100~400	200~500	600~1 500	150~350	4~8	0.05~0.2
X-5	300~1 000	200~600	100~300	100~300	100~250	3~7	0.05~0.2

为了保证精密度实验数据准确,首先对比对样品进行了均匀性检验,采用单因素方差分析的方法(F 检验)对5个样品进行了检验,每个样品分成11个独立的子样,每个子样测双份,计算样品的均匀性,结果列于表8。此法是通过组间方

差和组内方差的比较来判断各组测量值之间有无系统误差,如果二者的比小于统计检验的临界值(即 $F < F_{0.05}$ 临界值)则认为样品是均匀的。通过表8的结果可知,样品 F 值均小于临界值,说明样品均匀性良好。

表8 样品均匀性检验结果
Table 8 Examination of homogeneity of samples

样品编号		$w/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$					$w/\%$	
		Nb	Ta	Mo	W	V	Fe	P
XRF-1	平均值	6 912	1 971	2 001	697	2 943	5.99	0.280
	F (实际值)	2.58	1.51	2.45	0.73	2.56	1.80	1.68
XRF-2	平均值	2 097	1 275	1 400	331	1 671	4.53	0.233
	F (实际值)	1.54	1.77	0.99	2.46	2.76	2.30	1.68
XRF-3	平均值	2 713	813	741	265	8410	4.07	0.291
	F (实际值)	0.94	2.51	1.23	1.94	2.26	1.36	2.21
XRF-4	平均值	887	246	335	862	172	6.27	0.110
	F (实际值)	2.56	1.35	1.95	2.45	1.71	2.77	2.02
XRF-5	平均值	554	278	129	186	119	4.73	0.104
	F (实际值)	1.22	0.97	1.84	1.12	1.86	1.68	1.10

注: $F_{0.05}$ 临界值=2.85

按照 GB/T 6379.2—2004《测定方法与结果的准确度 第二部分:确定标准方法重复性与再现性的基本方法》的要求,邀请了8个实验室依据提供的分析方法(草案),对5个代表性样品分别进行3次独立测定。重复性样品事先抽取,任意排列,分发到参加精密度协作试验的实验室,给参加

试验的实验室只提供样品类别和测定元素的含量范围。将检测数据汇总,统计分析计算方法的重复性限和再现性限,结果列于表9。此处仅列举了具体的数据,还应当补充8个实验室精密度测量结果的评判,评估测量方法的重复性和再现性,进一步证明方法的可靠性。

表9 X射线荧光光谱法测定铌、钽、钼、钨、铁、磷、钒7个元素量的精密度

Table 9 Results of precision of X-ray fluorescence spectrometry determine Nb, Ta, Mo, W, Fe, P, V

元素	含量范围或水平 M	重复性限	再现性限
Nb	552~6 958 $\mu\text{g/g}$	4.834 1+0.005 9M	19.409 4+0.022 7M
Ta	255~1 999 $\mu\text{g/g}$	2.931 5+0.007 8M	12.121 8+0.034 4M
Mo	122~2 064 $\mu\text{g/g}$	0.789 6+0.012 5M	8.275 3+0.037 7M
W	183~869 $\mu\text{g/g}$	3.927 7+0.008 0M	22.474 2+0.011 0M
TFe	4.07%~6.24%	0.012 4+0.002 1M	-0.169 7+0.052 8M
P	0.11%~0.29%	0.000 7+0.005 5M	0.002 1+0.017 1M
V	118~8 320 $\mu\text{g/g}$	3.280 2+0.007 3M	12.939 0+0.017 9M

3 结论

通过实验研究,研制了熔融制样-X射线荧光光谱法测定 Nb、Ta、Mo、W、Fe、P、V 的分析方法,该方法成功解决了铀矿石或产铀岩石中高含量铌、钽、钼、钨、钒前处理复杂、费时费力的问题,大大提高了工作效率。当然,在日常检测的地质样品中还会有其他元素含量高的样品,由于标准物质的限制,对于其它矿化元素含量较高的样品,还需要大量的工作进行探讨研究。

参考文献:

- [1] 郝冬梅,张翼明,许涛,等. ICP-MS法测定稀土铌钽矿中铍、铀、铌、钽、锆、钍量[J]. 稀土,2010,31(5): 67-69.
- [2] 阙松娇. 化探样品中 W、Mo、Nb、Ta 的分离富集和 ICP 直读光谱分析[G]// 一九八六年度岩矿测试科研及试验成果汇编. 北京:中国地质科学院,1987: 12-18.
- [3] 崔爱瑞,张弘强. ICP-AES 法测定精选铌钽矿中高

含量 Nb_2O_5 , ZrO_2 及稀土总量[J]. 稀土,2009,30(6):71-73.

- [4] 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]. 分析实验室,2008,27(11): 51-57.
- [5] 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,2005,41(8):547-552.
- [6] 梁钰. X射线荧光光谱分析基础[M]. 北京:科学出版社,2007:23-47.
- [7] 吉昂,陶光仪,卓尚军,等. X射线荧光光谱分析[M]. 北京:科学出版社,2003:155-165.
- [8] 罗立强,詹秀春,李国会. X射线荧光光谱仪[M]. 北京:化学工业出版社,2008:71-115.
- [9] 克拉斯·布兰切特著,卓尚军译. 硼酸盐熔融的物理与化学[M]. 上海:华东理工大学出版社,2006: 57-64.
- [10] PANalytical Company Axios^{max} X-ray spectrometer user's guide system and superQ[M]. Netherlands: PANalytical Company, 2012: 134-167.