

CN19500707

CNIC-00860

SMI-0008

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

X 射线荧光分析法测定碳酸锂中稀土氧化物

DETERMINATION OF RARE EARTH OXIDES IN Li_2CO_3
BY X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

(In Chinese)



原子能出版社

中国核情报中心

China Nuclear Information Centre



韦孟伏:四川材料与工艺研究所助理研究员,
1983年毕业于四川大学物理系。

Wei Mengfu, Researcher of Sichuan Institute of
Material and Technology. Graduated from
Physics Department of Sichuan University in
1983.

CNIC-00860

SMI-0008

X 射线荧光分析法测定碳酸锂中稀土氧化物

韦孟伏 徐新冕

(四川材料与工艺研究所)

摘 要

通过轻元素的非相干散射机制的研究, 将非相干散射和特征线以散射归一化相结合计算的表观浓度用于修正 Lucas-Tooth 和 Pyne 的强度校正模型, 利用线性方程组最小二乘回归分析方法以及实验室标准样品, 建立了 Li_2CO_3 中少量 Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Tm_2O_3 和 Lu_2O_3 的 X 射线荧光分析方法。该法的测定精密度均优于 4.0%, 最佳的可达 1.4%。这种定量分析方法具有准确、简便、快速和多元素同时测定等优点。

DETERMINATION OF RARE EARTH OXIDES IN Li_2CO_3 BY X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS

(In Chinese)

Wei Mengfu Xu Xinmian

(SICHUAN INSTITUTE OF MATERIAL AND TECHNOLOGY)

ABSTRACT

The mechanism of light elements incoherent scatter has been studied. By combining the incoherent scatter intensity with character line intensity to calculate the appearance concentration, the Lucas-Tooth and Pyne intensity correction model is corrected. By using this model and least-square method of regression of linear equations, the x-ray fluorescence analysis method is used for determining Sc_2O_3 , Y_2O_3 , La_2O_3 , Tm_2O_3 and Lu_2O_3 in Li_2CO_3 which are standard samples in the laboratory. The precision of the method is better than 4.0%, and the best is up to 1.4%. Advantages of the method are accurate, easy to control, fast and various elements can be simultaneously determined.

在早期的 X 射线荧光分析技术中,人们认为散射辐射不仅不能用来分析元素,反而对 X 射线荧光强度的正确测定,亦即对元素的定量分析起干扰作用^[1]。自 1958 年 Andexmann 等提出散射辐射法直至 1979 年 Nielson 发表的评论文章表明,这种方法通常只适用于半定量分析^[2]。最近,Harvey 将康普顿散射用于基体吸收校正,实现了地质样品中微量元素的定量分析^[3]。

在本研究工作中,采用散射归一化定义的表现浓度修正了 Lucas-Tooth 和 Pyne 强度校正模型^[4],利用线性方程组最小二乘法计算该模型的最佳估计经验系数,从而方便地测定并计算出碳酸锂中稀土氧化物的含量。

1 方法原理

根据 Lucas-Tooth 和 Pyne 的强度校正模型

$$C_i = B_i + C_i^{pp} \cdot (K_{i0} + \sum_{j=1}^{i-1} K_{ij} C_j^{pp}) \quad (1)$$

式中: C_i ——元素 i 的含量;

B_i ——背景校正值;

K_{i0} ——经验系数;

K_{ij} ——经验系数;

C_i^{pp} ——元素 i 的表现浓度;

C_j^{pp} ——元素 j 的表现浓度。

表现浓度按下式定义:

$$C_i^{pp} = C_i^* \cdot \frac{I_{i0}}{I_{i0}^*} \quad (2)$$

式中: C_i^* ——标样中 i 元素的含量;

I_{i0} ——试样中 i 元素的荧光强度;

I_{i0}^* ——标样中 i 元素的荧光强度。

(1) 式适用于对试样中所有成分进行全分析。而 Li_2CO_3 中的稀土氧化物分析则属于部分分析,因此,当 (1) 式应用于 Li_2CO_3 中稀土氧化物的分析时,应当进行必要的修正。

众所周知,低能 X 射线与物质的相互作用主要是光电效应和散射。散射主要分为相干和非相干两种,轻元素主要是非相干散射,重元素则以相干散射为主。所以,对于轻基体中少量重元素的分析,如果调节好仪器的工作条件,非相干散射峰一定十分明显。怎样利用这种非相干散射峰来分析 Li_2CO_3 中的稀土氧化物呢?

理论上非相干散射峰的强度 I_{nc} 可表示为^[5]

$$I_{nc} = \frac{a + b\mu_{a,i}}{\mu_{a,i}} \quad (3)$$

式中: a ——包含入射辐射的常数;

b ——包含入射辐射的常数;

$\mu_{s,i}$ ——样品中波长为 λ 的质量吸收系数,

试样中荧光元素 i 的强度 $I_{i,s}$ 可表示为^[5]

$$I_{i,s} = \frac{QC_i}{\mu_{s,i}} \quad (4)$$

式中: Q ——包含入射辐射强度的常数。

在参考文献[5]中,把(3)式的常数 b 看成一个很小的数,于是得出如下结论

$$\frac{I_{i,s}}{I_{i,m}} = KC_i \quad (5)$$

式中: K 为比例常数。

(5) 式表明, 荧光元素特征线强度同非相干散射峰强度之比与基体无关。但通过实验验证, 我们认为(5)式成立必须附加一个条件, 即在若干待测成分的相对含量几乎恒定不变的情况下, (5)式才能成立。

(5) 式的可借鉴之处是它基本消除了基体效应, 并且与含量发生了关系。将(3)、(4)两式代入(5)式得到(6)式

$$C_i = \frac{I_{i,s}}{I_{i,m}} (A + B\mu_{s,i}) \quad (6)$$

式中: A, B 均为常数。

我们定义散射归一化强度 I_i 的表示式为

$$I_i = \frac{I_{i,s}}{I_{i,m}} = \frac{C_i}{A + B\mu_{s,i}} \quad (7)$$

同样,

$$I_i^* = \frac{I_{i,s}^*}{I_{i,m}^*} = \frac{C_i^*}{A + B\mu_{s,i}^*} \quad (8)$$

用(7)、(8)两式的散射归一化强度取代(2)式中的试样和标样的荧光强度后可得

$$C_i^{sp} = C_i \cdot \frac{A + B\mu_{s,i}^*}{A + B\mu_{s,i}} \quad (9)$$

式中: $\mu_{s,i}^*$ 和 $\mu_{s,i}$ 分别为标样和试样的质量吸收系数。从(9)式可以看出: 通过(7)、(8)两式定义后已修正了基体效应, 同时, 由于散射概念的引入, 实现了 Li_2CO_3 中的稀土氧化物分析。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2.1.1 试剂: Li_2CO_3 , 分析纯; Sc_2O_3 , 99.9%; Y_2O_3 , 99.9%; La_2O_3 , 99.9%; Tm_2O_3 , 99.9%; Lu_2O_3 , 99.9%。

2.1.2 仪器: 国营 262 厂制造的 FJ-2810 型能量色散 X 射线荧光分析系统, 铑靶, 硅锂探测器及数据采集和处理系统。

2.2 实验室标样制备

按实验需要在分析天平上分别称取 2.1.1 所述的 6 种化合物，并混合研磨 20~30min，制成均匀混合物。然后，取适当量装入 $\phi 15$ 的圆柱形模具内，施加 10 t 压力。保压两分钟后，即压制成片状试样，每片质量大于 300 mg。重复上述步骤，获得实验所需“标样”若干片待用。

2.3 数据处理

2.3.1 谱图解析

通过对谱分析软件的某些技术处理，可将该分析软件运用于解析本实验中有关特征线的净强度。其中， Li_2CO_3 的非相干散射是散射角为 90° 的散射线。

2.3.2 经验系数的确定

(1) 式中， B_i 是背景校正值。在我们的解谱软件中已扣除了背景，因此，实际计算时 (1) 式变为

$$C_i = C_i^{pp} \cdot (K_{i0} + \sum_{j=1}^{i-1} K_{ij} C_j^{pp}) \quad (10)$$

为了判定 i 组分的含量，必须先求出与 i 组分有关的 $n+1$ 个经验系数。由于客观存在误差，且制备的又只是实验室标样，因此我们采用线性方程组最小二乘法处理 $2n-3n$ 个“标样”，以确定这些经验系数的最佳逼近值。

若测量 m 个“标样”，比照 (7)、(8) 式求得散射归一化强度 I_{im}, I_{im} ，再由 (2) 式分别得到 C_i^{pp}, C_i^{pp} ，于是 (10) 式变为

$$C_{im} = C_i^{pp} (K_{i0} + \sum_{j=1}^{i-1} K_{ij} C_j^{pp}) \quad (11)$$

将 (11) 式两边除以 C_i^{pp} 后，写成矩阵表达式

$$C_i = \Phi_i H_i \quad (12)$$

(12) 式中的三个矩阵分别为

$$C_i = \begin{bmatrix} C_{i1} & / & C_{i1}^{pp} \\ C_{i2} & / & C_{i2}^{pp} \\ \vdots & & \vdots \\ C_{im} & / & C_{im}^{pp} \end{bmatrix}$$

$$\Phi_i = \begin{bmatrix} 1 & C_{11}^{pp} & C_{21}^{pp} & \cdots & C_{(n-1)1}^{pp} & C_{n1}^{pp} \\ 1 & C_{12}^{pp} & C_{22}^{pp} & \cdots & C_{(n-1)2}^{pp} & C_{n2}^{pp} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 1 & C_{1(m-1)}^{pp} & C_{2(m-1)}^{pp} & \cdots & C_{(n-1)(m-1)}^{pp} & C_{n(m-1)}^{pp} \\ 1 & C_{1m}^{pp} & C_{2m}^{pp} & \cdots & C_{(n-1)m}^{pp} & C_{nm}^{pp} \end{bmatrix}$$

$$H_i = \begin{bmatrix} K_{i1} \\ \vdots \\ K_{in} \end{bmatrix}$$

(12) 式的最小二乘法解是^[6]

$$\Phi^T \cdot C_i = \Phi^T \Phi_i H_i \quad (13)$$

(13) 式中, Φ^T 是 Φ_i 的转置矩阵。

将上列有关计算公式进行计算机程序化, 可方便地通过“标样”求出经验系数矩阵, 然后求出未知样品的含量。

3 结果和讨论

3.1 经验系数矩阵实验

按 2.2 制备的试样, 在管压脉冲计数为 750 的情况下, 每个试样测量 2min, 通过解谱得出相应特征谱线的强度 I (见表 1~3), 并利用表 1~3 的数据, 求出相应的经验系数矩阵 (见相应的表后)。

表 1 Li_2CO_3 中五种稀土氧化物配制含量和实测特征谱线强度结果

试样号	Sr_2O_3		Y_2O_3		La_2O_3		Tm_2O_3		Lu_2O_3		Li_2CO_3^3	
	C%	I^1	C%	I	C%	I	C%	I	C%	I	C%	I^2
1	0.47	1.45	0.45	5.46	0.66	1.03	0.41	1.22	1.07	4.28	96.5	8.95
2	0.68	2.38	1.04	13.20	0.52	0.99	0.48	1.55	0.82	3.37	96.5	9.17
3	0.80	2.88	0.61	7.70	0.39	0.78	0.82	2.85	0.52	1.86	96.8	9.36
4	0.90	3.43	1.42	17.21	0.66	1.11	0.92	3.12	1.82	8.05	94.3	9.01
5	0.77	2.70	1.18	13.98	1.07	1.66	1.37	4.31	0.54	1.83	95.1	8.82
6	0.78	2.90	1.20	15.81	1.09	1.83	1.40	4.81	0.55	2.03	96.7	9.69
7	0.35	1.15	0.99	12.70	0.80	1.38	1.01	3.50	1.28	5.56	95.6	9.34
8	0.59	2.35	0.77	9.63	0.88	1.52	1.03	3.68	2.19	11.00	94.5	9.82
9	1.10	4.11	0.59	6.70	1.38	1.94	0.81	2.47	1.04	4.04	95.1	8.73
10	0.85	3.02	1.36	15.76	0.89	1.41	1.15	3.57	1.42	5.71	94.3	9.52
11	0.80	2.81	1.34	15.43	1.12	1.71	0.93	3.07	1.25	5.02	94.8	8.87
12	0.73	2.69	0.69	9.10	0.92	1.56	0.46	1.66	0.33	1.15	96.9	9.71
13	1.01	4.09	1.26	16.70	0.51	1.01	1.25	4.33	0.61	2.50	95.4	9.54

注: 1) Li_2CO_3 中还包含其它轻元素杂质, 下同。

2) 实测强度是双样的算术平均值, 下同。

3) Li_2CO_3 的强度是非相干散射峰的强度, 下同。

$$A_{(i,j)} = \begin{bmatrix} 0.1444 & -0.0019 & 0.0009 & -0.0015 & -0.0027 & -0.0001 & -0.0004 \\ 0.7931 & -0.0018 & 0.3207 & -0.0089 & 0.0191 & -0.0358 & -0.0009 \\ 0.6389 & 0.0003 & 0.0331 & 0.0680 & -0.0073 & -0.0121 & 0.0026 \\ 1.4535 & -0.0056 & 0.0315 & 0.0439 & -0.01550 & -0.0726 & -0.0020 \\ 0.9273 & -0.0000 & 0.0487 & 0.0115 & 0.0249 & -0.0455 & 0.0005 \\ 1.0302 & -0.0011 & -0.0076 & -0.0040 & -0.0110 & -0.0075 & -0.0000 \end{bmatrix}$$

表2 Li_2CO_3 中三种稀土氧化物的配制含量和实测特征谱线强度结果

试样号	Y_2O_3		La_2O_3		Ln_2O_3		Li_2CO_3	
	C %	I	C %	I	C %	I	C %	I
1	1.69	12.02	0.55	7.55	0.78	5.58	97.0	7.12
2	0.65	9.19	0.72	9.10	0.65	6.18	98.0	7.02
3	1.64	20.64	0.81	8.41	0.91	6.80	96.6	5.82
4	1.04	13.23	0.86	9.47	0.46	3.80	97.6	6.16
5	0.43	5.40	0.99	10.74	0.42	3.53	98.2	6.15
6	0.75	8.71	1.20	12.53	0.87	7.17	97.2	6.13
7	0.64	8.43	1.32	15.20	0.50	4.48	97.5	6.96
8	2.56	30.26	2.60	21.7	1.76	14.67	93.1	6.84

$$A_{(i,j)} = \begin{bmatrix} 0.50056 & 0.08346 & -0.00824 & 0.01422 & 0.00085 \\ 0.50565 & 0.06399 & -0.03569 & 0.04877 & 0.0029 \\ 0.48817 & 0.04634 & 0.02793 & -0.00855 & 0.00369 \\ 0.50690 & -0.00947 & -0.00857 & -0.01046 & 0.00612 \end{bmatrix}$$

表3 Li_2CO_3 中二种稀土氧化物的配制含量和实测特征谱线强度结果

试样号	La_2O_3		Tm_2O_3		Li_2CO_3	
	C %	I	C %	I	C %	I
1	0.355	6.199	0.916	12.85	98.7	8.867
2	0.700	13.68	0.508	8.644	98.9	9.343
3	0.925	16.57	0.601	8.884	98.5	8.430
4	1.05	18.27	0.691	9.405	98.3	8.283
5	1.25	16.63	0.979	9.958	97.8	6.646
6	1.28	20.51	0.828	10.26	97.9	7.871
7	0.989	15.27	1.478	16.38	97.5	8.372

$$A_{(i,j)} = \begin{bmatrix} -0.000001 & 0.4654 & 0.0391 & 0.0057 \\ -0.00001 & 0.2171 & -0.0293 & 0.0083 \\ 0 & -0.0167 & -0.0099 & 0.0103 \end{bmatrix}$$

3.2 内精度实验

按 2.2 制备了 3 种样品, 其配制值分别为: (1) Sc_2O_3 0.63%, Y_2O_3 0.42%, La_2O_3 0.46%, Tm_2O_3 0.57%, Lu_2O_3 0.58%, Li_2CO_3 97.3%。(2) Y_2O_3 0.36%, La_2O_3 0.38%, Lu_2O_3 0.81%, Li_2CO_3 98.5%。(3) La_2O_3 0.814%, Tm_2O_3 0.805%, Li_2CO_3 98.4%。在两周内对这几个试样分别进行了六次测量, 实测结果列于表 4~6。

表 4 Li_2CO_3 中五种稀土氧化物内精度实验结果

序号	Sc_2O_3	Y_2O_3	La_2O_3	Tm_2O_3	Lu_2O_3	Li_2CO_3
1	0.62	0.42	0.46	0.57	0.57	97.2
2	0.63	0.43	0.47	0.56	0.55	97.2
3	0.64	0.42	0.46	0.59	0.57	97.2
4	0.65	0.42	0.47	0.58	0.57	97.2
5	0.65	0.43	0.43	0.60	0.57	97.1
6	0.61	0.44	0.47	0.58	0.59	97.2
平均值	0.63	0.43	0.47	0.58	0.57	
RSD*	2.6	2.0	1.6	2.5	2.3	

* RSD 表示相对标准偏差, 下同。

表 5 Li_2CO_3 中三种稀土氧化物内精度实验结果

序号	Y_2O_3	La_2O_3	Lu_2O_3	Li_2CO_3
1	0.356	0.376	0.827	98.5
2	0.344	0.382	0.805	98.5
3	0.354	0.396	0.831	98.5
4	0.342	0.376	0.819	98.5
5	0.346	0.390	0.811	98.5
6	0.355	0.375	0.824	98.5
平均值	0.345	0.383	0.820	
RSD	1.3	2.3	1.2	

表 6 Li_2CO_3 两种稀土氧化物内精度实验结果

序号	La_2O_3	Tm_2O_3	Li_2CO_3
1	0.804	0.809	98.4
2	0.798	0.801	98.4
3	0.807	0.798	98.4
4	0.819	0.818	98.3
5	0.819	0.814	98.4
6	0.820	0.818	98.3
平均值	0.811	0.810	98.3
RSD	1.2	1.1	

表4~6结果表明,其配制值与实测值吻合,精密度均优于3.0%。

3.3 外精度实验

按2.2制备3种样品,每种样品均压制成6个试样,进行外精度实验。其3种样品的配制值分别为:(1)Sc₂O₃ 0.44%, Y₂O₃ 0.51%, La₂O₃ 0.37%, Tm₂O₃ 0.52%, Lu₂O₃ 0.53%, Li₂CO₃ 97.6%。(2) Y₂O₃ 0.72%, La₂O₃ 0.654%, Lu₂O₃ 0.646%, Li₂CO₃ 98.0%。(3) La₂O₃ 1.13%, Tm₂O₃ 1.04%, Li₂CO₃ 97.8%。在两周内对这批试样分别进行测量,每种样品一天最多只测一个试样,实测结果列于表7~9。

表7 Li₂CO₃中五种稀土氧化物外精度实验结果 %

序号	Sc ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Li ₂ CO ₃
1	0.47	0.51	0.36	0.52	0.52	97.5
2	0.44	0.49	0.38	0.54	0.54	97.5
3	0.45	0.51	0.35	0.54	0.53	97.5
4	0.44	0.51	0.38	0.50	0.51	97.5
5	0.46	0.49	0.37	0.53	0.54	97.4
6	0.44	0.51	0.38	0.52	0.52	97.5
平均值	0.45	0.50	0.37	0.53	0.53	
RSD	3.3	2.1	2.2	2.9	2.4	

表8 Li₂CO₃中三种稀土氧化物外精度实验结果 %

序号	Y ₂ O ₃	La ₂ O ₃	Lu ₂ O ₃	Li ₂ CO ₃
1	0.772	0.663	0.654	98.0
2	0.707	0.641	0.661	98.0
3	0.711	0.659	0.667	98.0
4	0.702	0.646	0.633	98.0
5	0.703	0.657	0.603	98.0
6	0.724	0.647	0.665	98.0
平均值	0.720	0.652	0.656	
RSD	3.7	1.4	2.1	

表9 Li₂CO₃两种稀土氧化物外精度实验结果 %

序号	La ₂ O ₃	Tm ₂ O ₃	Li ₂ CO ₃
1	1.13	1.07	97.8
2	1.15	1.06	97.8
3	1.13	1.03	97.8
4	1.16	1.09	97.7
5	1.13	1.03	97.8
6	1.16	1.09	97.7
平均值	1.14	1.06	97.8
RSD	1.4	2.6	

表7~9的结果表明,外精度实验值与配制值吻合,其精密度均优于4.0%。

3.4 讨论

3.4.1 颗粒度效应

将粉末样品压制成片状试样,其颗粒度效应是引起测量误差的一个主要因素,实验过

程中,我们发现若将样品充分研磨后再压片,即可基本上消除颗粒度的影响。

3.4.2 工作条件与测量误差

对同一压片试样进行多次测量时,由于分析线的计数服从正态分布,因而产生统计误差。一般地说,每次测量结果都会有一定的差异,然而,若仔细地选择适当的工作条件,使非相干散射峰的计数率提高,就可以明显地降低散射归一化强度的统计误差。

4 结 论

通过散射归一化强度计算表观浓度,并对 Lucas-Tooth 和 Pyne 强度校正模型进行修正,方便地实现了 Li_2CO_3 中数种稀土氧化物的定量分析。充分地发挥了 X 射线荧光分析准确、简便、快速和多元素同时测定的特长。

参 考 文 献

- [1] 张家骅编著. 放射性同位素 X 射线荧光分析. 北京: 原子能出版社, 1981, 20~21.
- [2] Nielson K K. *Advances in X-Ray Analysis*. 1971, 22: 303
- [3] Harvey P K. *X-Ray spectrometry*. 1992. 21: 3
- [4] 特希昂 R. X 射线荧光定量分析原理. 冶金部钢铁研究总院, 152~153
- [5] 伯廷 E F. X 射线光谱分析的原理和应用. 北京: 国防工业出版社, 1983. 341~347
- [6] 蒋尔雄. 线性代数. 北京: 人民教育出版社, 1979. 463~468

(京)新登字 077 号

图书在版编目 (CIP) 数据

X 射线荧光分析法测定碳酸锂中稀土氧化物 =
EDTERMINATION OF RARE EARTH OXIDES IN
Li₂CO₃ BY X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS/韦孟
伏等著. —北京: 原子能出版社, 1994. 7

ISBN 7-5022-1248-5

I. X… I. 韦… II. 锂化合物-稀土化合物-X 射线分
析 IV. ①TL25②TG115.22

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (94) 第 08768 号



原子能出版社出版发行

责任编辑: 张铁清

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 1/16·印张 1/2·字数 14 千字

1994 年 7 月北京第一版·1994 年 7 月北京第一次印刷

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-1248-5



9 787502 212483 >

P.O.Box 2103

Beijing, China

China Nuclear Information Centre