陈景伟, 宋江涛, 陈朝阳. X 射线荧光光谱法测定重晶石中的硫酸钡方法研究[J]. 岩矿测试,2017,36(4):382 – 387.
CHEN Jing-wei, SONG Jiang-tao, CHEN Zhao-yang. Method Research on Determination of Barium Sulfate in Barite by X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis,2017,36(4):382 – 387.
【DOI: 10.15898/j.cnki.11 – 2131/td.201608040115】

X 射线荧光光谱法测定重晶石中的硫酸钡方法研究

陈景伟[1], 宋江涛[1], 陈朝阳[2]
(1. 山东省第四地质矿产勘查院, 山东 潍坊 261021;
2. 济南大学, 山东 济南 250022)

摘要: 应用 XRF 可快速测定重晶石中钡元素的总量,但当测定硫酸钡含量时,由于样品中的碳酸钡计入钡量造成硫酸钡的测定结果不准确,铜、铅、锌等有色金属元素对熔样坩埚会造成损害,需要进行酸处理除去碳酸钡、铅等干扰。而样品经酸处理后不同样品的剩余量不同,造成熔剂与样品的比例不确定,也不能准确测定硫酸钡的含量,因此保证熔剂与样品比例一致是解决该问题的关键。本文优化了样品前处理、熔片制样和仪器工作条件,将一定量样品以 10% 盐酸和 10% 硝酸溶解,过滤除去碳酸钡、硫酸钙及铜、铅、锌等有色金属元素,未溶解样品在 700℃ 下灼烧后以氧化铝补充到原取样量,实现了熔剂与样品比例一致,再以硝酸铵作氧化剂,溴化锂和碘化铵作脱模剂,1075℃ 熔融制片,即可用 XRF 准确测定硫酸钡的含量。本方法的相对标准偏差(RSD)小于 0.4%,检出限为 72 μg/g,较 ICP – OES 等方法的检测周期短、干扰元素少,提高了测试效率和分析质量。

关键词: 重晶石; 硫酸钡; 酸处理; 氧化铝; 玻璃熔片制样; 波长色散 X 射线荧光光谱法
中图分类号: P578.71; O657.34 **文献标识码:** B

重晶石是重要的含钡矿物,主要用于油气钻井中泥浆的加重剂,也是制备含钡化工产品的重要矿物原料[1]。硫酸钡是评价重晶石质量的主要指标,含量范围在 46% ~96% 之间。重晶石常与石英、方解石、白云石、菱铁矿、菱锰矿、天青石、萤石、硫化矿物(黄铁矿、方铅矿、闪锌矿、黄铜矿)及其氧化物伴生,一般含二氧化硅、钙、锶、铅等。目前重晶石中硫酸钡的主要测定方法有:硫酸钡重量法、铬酸钡容量法。硫酸钡重量法以称重反应生成的硫酸钡的方式测定硫酸钡量;铬酸钡容量法通过滴定铬酸根离子间接测定硫酸钡量;两种方法检测流程均繁琐、复杂,且容量法分析条件不易控制,铅、锶在两种方法中都会与钡共沉淀,导致硫酸钡的测定结果偏高,样品中含锶时需要用其他方法测定锶进行差减校正。应用电感耦合等离子体发射光谱法(ICP – OES)测定硫酸钡含量的方法已有报道[2],分析流程需要两次高温熔样,两次过滤,流程仍较复杂。采用熔融制样 X 射线荧光光谱法(XRF)测定地质样品中的组分较为快速、简便[3-9],该法用于测定钡含量已有文献报道[10-13],例如仵利萍等[10]和曾小平等[11]以熔融制样 XRF 法测定重晶石中的主次量元素,可以快速测定总钡量,样品中碳酸钡的钡量会计入硫酸钡量,测定方法中未除去碳酸钡,不能准确测定其中的硫酸钡量。因此,采用 XRF 法测定重晶石中的硫酸钡时,样品需要进行酸处理以除去碳酸钡、铅等干扰,但样品经酸处理后不同样品的剩余量不同,造成熔剂与样品的比例不确定,仍然不能准确测定硫酸钡的含量。

本文优化了样品前处理条件、XRF 分析中熔片条件和仪器工作条件等因素,取一定量样品以 10% 的盐酸和 10% 的硝酸溶解过滤除去碳酸钡、硫酸钙及铜、铅、锌等有色金属元素,未溶解的样品在

收稿日期: 2016 – 08 – 04; **修回日期:** 2017 – 01 – 10; **接受日期:** 2017 – 07 – 15
作者简介: 陈景伟,高级工程师,从事地质实验测试及实验室管理工作。E-mail: chenjingwei68@sina.com。

700℃下灼烧,灼烧后将样品量以氧化铝补充到初始取样量,以重晶石国家标准物质、岩石国家标准物质、高纯硫酸钡及人工混合的校准样品制作标准曲线,实现了 XRF 熔片法准确测定重晶石中的硫酸钡,对需要样品前处理 XRF 测定组分的分析方法提供了解决方案。

1　实验部分

1.1　仪器及工作条件

Axios 顺序扫描式波长色散 X 射线荧光光谱仪(荷兰 PANalytical 公司),陶瓷薄铍端窗(75 μm)超尖锐铑靶 X 射线管,SuperQ 4.0 定量分析软件。

已有文献对 XRF 法测定钡的分析参数作了系统的研究[10-13],本实验根据钡元素的性质,选择低电压,高电流;粗准直器;无滤光片;背景点选择在长波侧。重晶石中钡及主要元素的测量条件见表 1。

SQP 电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司,北京)。

HMS-Ⅱ-MXZ 型高频熔样机(成都多林电器有限公司),可同时熔融 2 个样品,铂黄合金坩埚。

表 1　XRF 仪器测量条件

Table 1　Measurement parameters of XRF instrument

元素	谱线	晶体	准直器(μm)	探测器	滤光片	管电压(kV)	管电流(mA)	2θ(°)		脉冲高度分析器		测量时间(s)	
								峰值	背景	LL	PL	峰值	背景
Rh	Kα-C	LiF 200	150	Scint.	Al(200 μm)	60	60	18.4386	-	26	78	20	10
Sr	Kα	LiF 200	300	Scint.	Al(200 μm)	60	60	25.1190	0.6602	22	78	20	10
Ba	Lα	LiF 200	300	Flow	None	40	90	87.1708	1.3070	33	66	20	10
S	Kα	Ge 111	300	Flow	None	30	120	110.6960	1.6632	35	65	20	10
Ca	Kα	LiF 200	300	Flow	None	30	120	113.1450	-1.0626	32	73	20	10
Fe	Kα	LiF 200	15	Flow	None	60	60	57.5264	-0.9716	15	68	20	10
Ti	Kα	LiF 200	300	Flow	None	40	90	8601904	-1.1912	28	71	20	10

1.2　主要试剂

盐酸、硝酸、氯化铵、三氧化二铁、氧化镁、氧化铝、硝酸铵、溴化锂、碘化铵(分析纯)。

四硼酸锂+偏硼酸锂混合熔剂(分析纯,质量比 67∶33),600℃灼烧 2 h,冷却后置于干燥器中备用。

1.3　实验方法

准确称取在 105℃干燥 2 h 的样品 0.2000 g,置于 50 mL 烧杯中,加 10 mL 10% 的盐酸、4 mL 10% 的硝酸,盖上表面皿,于低温电热板上加热微沸 30 min(随时加水控制体积 10 mL),取下,用水吹洗表面皿及杯壁,冷却至室温,用慢速滤纸定量过滤,将全部未溶解的样品移至定量中速滤纸上,水洗至无氯离子,将沉淀连同滤纸一起置于 50 mL 瓷坩埚中,置于高温炉中低温烘干后升温灰化,于 700℃灼烧 30 min,取出,冷却至室温,转移到称量皿称量灼烧物质量,以氧化铝补加到 0.2000 g,置于原坩埚中,称取 6.0000 g 四硼酸锂+偏硼酸锂混合熔剂(质量比 67∶33)和 0.5 g 硝酸铵于坩埚中,搅匀,转移到铂黄合金坩埚中,加饱和溴化锂溶液 0.4 mL,于高频熔样机上 650℃预氧化 3 min,1075℃熔融 2 min,加碘化铵 20 mg,摇动熔融 4.5 min,再加碘化铵 20 mg,摇动熔融 1.5 min 后倒入已预热的铂金合金模具中,冷却后倒出,1 h 后置于 XRF 仪器进样交换器中测定。

1.4　校准样品

以 7 个重晶石国家标准物质 GBW07811 ~ GBW07817、2 个岩石国家标准物质 GBW07111 和 GBW07132、高纯硫酸钡以及人工配制的校准样品做标准系列,所选的标准物质不经酸处理,全样熔片,以标准物质中的全钡量换算为全硫酸钡量。

2　结果与讨论

2.1　样品前处理方法研究

2.1.1　样品酸处理方法的选择

重晶石矿石中除含有硫酸钡外,伴生矿物可能含有碳酸钡、硫酸钙、铅、锌等成分,影响硫酸钡的测定结果,毛香菊等[2]以 10% 的盐酸溶解样品、过滤除去干扰组分,ICP-OES 法测定重晶石选矿样品中的硫酸钡,其结果与重量法一致。对于 XRF 法测定重晶石中的硫酸钡,应除去样品中的碳酸钡以及铜、铅、锌等对铂黄合金坩埚造成腐蚀的组分,熔融过程中预氧化难以消除其影响,样品前处理应考虑将这些组分尽量除去,以满足对样品熔融的要求。

硫酸钡不溶于酸,选择盐酸、盐酸+氯化铵、盐酸+硝酸体系处理样品,以硫化物型重晶石标准物质

GBW07816 和多金属矿标准物质 GSO－2 考察样品的处理效果,以选定的处理方法溶解样品,过滤后的滤液定容、摇匀后以火焰原子吸收光谱法测定滤液中的铜、铅、锌,计算方法的溶出率,结果见表 2。表 2 结果表明:单独使用盐酸或盐酸 + 氯化铵、盐酸 + 硝酸均可以较好地溶解铅;盐酸、盐酸 + 氯化铵体系对铜、锌的溶解效果不佳,盐酸 + 硝酸体系对铜、铅、锌的溶出效果均较好。本法选择以 10% 盐酸 10 mL + 10% 硝酸 4 mL 体系前处理样品。

表 2　样品前处理方法及铜铅锌的溶出率

Table 2　Sample pretreatment methods and dissolution rate of Cu, Pb, Zn

样品编号	前处理方法	溶出率(%)		
		Pb	Cu	Zn
GBW07816	10% 盐酸 10 mL	97.56	–	40.96
GSO－2	10% 盐酸 10 mL	99.08	40.95	41.78
GBW07816	10% 盐酸 10 mL + 0.5 g 氯化铵	99.76	–	67.82
GSO－2	10% 盐酸 10 mL + 0.5 g 氯化铵	100.0	41.9	40.14
GBW07816	10% 盐酸 10 mL + 1 g 氯化铵	99.76	–	86.17
GSO－2	10% 盐酸 10 mL + 1 g 氯化铵	99.96	29.52	46.01
GBW07816	10% 盐酸 10 mL + 10% 硝酸 2 mL	99.94	–	96.01
GSO－2	10% 盐酸 10 mL + 10% 硝酸 2 mL	100.0	89.52	95.31
GBW07816	10% 盐酸 10 mL + 10% 硝酸 4 mL	99.92	–	99.73
GSO－2	10% 盐酸 10 mL + 10% 硝酸 4 mL	100.0	91.43	98.84

注:“－”表示标准物质无标准值,未计算溶出率。

2.1.2　样品与熔剂稀释比的选择

样品的熔融程度是影响方法准确度的重要因素[14－15],样品充分熔融,方法的精密度、准确度高。仵利萍等[10]以样品与熔剂 1∶30 的稀释比制作熔片测定重晶石中的总钡量,熔片效果较好。本文以样品与熔剂的稀释比为 1∶10、1∶15、1∶20、1∶30、1∶40,各稀释比制作 6 个玻璃样片进行实验,上机测定钡的谱线强度,计算标准偏差,结合熔片质量情况确定最佳稀释比。结果表明:样品与熔剂稀释比为 1∶30 时样片清亮,熔融物流动性好,6 个样片的钡强度标准偏差小,因此本实验选择样品与熔剂稀释比为 1∶30。

2.1.3　样品量对分析结果的影响

样品经稀酸处理后,碳酸盐、硫化物等易溶于酸的物质被溶解分离除去,样品量减少,不同样品剩余量不同。剩余样品按原样品量与熔剂 1∶30 的比例熔融后测定,标准物质硫酸钡的测定值偏高;剩余样品以熔剂补加到原取样量再按样品量与熔剂 1∶30 的比例熔融测定,标准物质测定结果偏低。证明样品经酸处理后,不能直接加熔剂熔融后 XRF 法测定其中的组分,其原因为样品经处理后样品量减少,熔剂与样品比例不确定,导致分析结果出现较大偏差。

研究以化学性质稳定的氧化物将剩余样品补充到样品的初始取样量。选取的氧化物在样品熔融过程中应无挥发,对钡的基体效应小,贮存过程中不发生吸水潮解、反应等现象。氧化铝、三氧化二铁、氧化镁是可选择的补加剂,过高的铁组分会增加熔融体的黏度,不宜单独使用,选择以三氧化二铁 + 氧化镁(质量比 70∶30)混合物、氧化铝为补加剂,熔融制片测定,标准物质测定值见表 3。结果表明:将灼烧物量补加到初始取样量后,样品与熔剂比例一致,标准物质的检测结果基本满足规范要求。三氧化二铁是钡元素的基体校正组分,三氧化二铁 + 氧化镁(70∶30)混合物补加到不同样品中的量不同,硫酸钡测定结果的准确度较氧化铝为补加成分的结果略差,因此选择以氧化铝为补加成分。

表 3　不同补加成分的标准物质中硫酸钡的测定值

Table 3　Analytical results of $BaSO_4$ in standards materials adding different ingredients

标准物质编号	补加剂	$BaSO_4$含量			
		标准值(%)	测量值(%)	相对误差(%)	允许相对误差(%)
GBW07811	三氧化二铁 + 氧化镁(70∶30)	42.32	42.23	－0.21	1.37
GBW07815	三氧化二铁 + 氧化镁(70∶30)	67.04	66.83	－0.31	0.84
GBW07816	三氧化二铁 + 氧化镁(70∶30)	18.87	18.66	－1.11	2.39
GBW07811	氧化铝	42.32	42.41	0.21	1.37
GBW07815	氧化铝	67.04	66.91	－0.19	0.84
GBW07816	氧化铝	18.87	19.02	0.79	2.39

2.1.4　熔片温度的选择

仵利萍等[10]于 1050～1150℃、曾小平等[11]于 1050℃熔融重晶石样品,熔片效果较好。熔片温度过低,熔融物流动性差,样片效果差,所制样片中有微小不熔颗粒,分析结果精密度差;熔片温度过高,熔融物挥发严重,黏度增大而粘连坩埚,造成不易脱埚。实验证明当温度为 1075℃时,钡的谱线强度值相对稳定,测量值的标准偏差和相对标准偏差小且趋于稳定;当高于此温度,熔融物挥发量大,熔融物黏度高,不易脱埚。因此,本实验选择熔片温度为 1075℃。

2.1.5　硝酸铵用量的选择

样品中含有还原性物质会对坩埚造成腐蚀,加入氧化剂可以防止还原性物质对坩埚的损坏,由于取样量小,样品经过了稀酸处理、高温灼烧,样品中的还原

性物质较少,氧化剂的加入量不必太多。以硝酸铵作氧化剂,过多的硝酸铵会增大熔融物的黏度,需提高碘化铵的加入量以利于脱模。实验选择加入 0.25、0.50、0.75、1.0 g 硝酸铵,根据熔片情况确定硝酸铵最佳加入量。实验结果表明:硝酸铵加入量小于 0.50 g时熔融物的流动性较好;但加入量为 0.25 g 时熔好的样片脆性较大,冷却过程中部分样片会出现爆裂现象;加入量大于 0.75 g 时高温熔融物流动性差、黏度大、脱模剂需要量大,熔片效果变差。因此,本实验选择硝酸铵选择加入量为 0.50 g。

2.2　基体效应校正

基体效应[16]是试样中元素间吸收、增强效应和物理化学效应对待测元素特征 X 射线强度的影响。经验系数法是目前 XRF 分析中准确定量分析的重要基体校正方法,本方法选择经验系数法进行校正。以 Fe_2O_3、SiO_2、CaO 含量对钡含量进行校正后,硫酸钡的曲线离散度等参数明显改善,GBW07811 的硫酸钡的测量误差 <0.24%,故选择参与基体校正。

2.3　方法技术指标

2.3.1　方法检出限

根据 XRF 法检出限计算公式:$\frac{3\sqrt{2}}{m}\sqrt{\frac{I_b}{t_b}}$(式中:$m$ 为单位含量的计数率,94.3642;I_b 为背景计数率,1.5345;t_b 为峰值和背景总计数时间,60 s),计算得到硫酸钡检出限为 72 μg/g,满足对重晶石中硫酸钡的检测要求。本法检出限略高于 ICP - OES 法,但远低于重晶石 10% 的边界品位,完全可以满足重晶石中硫酸钡的测定要求。

2.3.2　方法精密度

按实验方法对标准物质 GBW07815 重复制备 12 个样片,按确定的测量方法测定硫酸钡,计算平均值为 66.94%,相对标准偏差(RSD)为 0.36%,与仵利萍等[10]采用熔融制样 XRF 法报道的氧化钡的精密度(RSD 为 0.36%)相近,优于毛香菊等[2]采用 ICP - OES 法的精密度(RSD 为 0.39% ~4.1%)。这些对比表明本方法重现性较好,满足 DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室质量管理规范》的要求。

2.4　与经典化学方法的比对

选取不同硫酸钡含量的重晶石样品 10 件,以本法及硫酸钡重量法(由国土资源部保定矿产资源监督检测中心检测)测定,进行方法比对。测定结果(表 4)表明:本法与硫酸钡重量法结果相符,表明适用于重晶石中硫酸钡的测定。

表 4　本方法与经典化学分析方法比较

Table 4　A comparison of analytical results by this method and traditional chemical methods

样品编号	重量法测定值(%)	本法测定值(%)	平均值(%)	相对偏差(%)	允许相对偏差(%)
1	11.40	11.21	11.31	0.84	4.38
2	59.12	58.97	59.05	0.13	1.39
3	34.58	35.64	35.11	-1.51	2.26
4	67.44	68.70	68.07	-0.93	1.16
5	71.16	71.52	71.34	-0.25	1.09
6	51.80	52.84	52.32	-0.99	1.59
7	5.52	5.69	5.61	-1.52	5.85
8	44.29	44.28	44.29	0.01	1.87
9	61.02	60.73	60.88	0.24	1.34
10	87.49	87.32	87.41	0.10	0.77

3　结论

采用 XRF 法分析重晶石中的硫酸钡时,样品需要前处理导致样品量减少,无法准确测定其中的待测组分。本研究提出了以对钡基体效应小的氧化铝补充到初始取样量的方法,较好地解决了问题,在样品处理过程中,以稀酸溶解过滤除去重晶石中的干扰组分,消除了锶、铅等元素的干扰,提高了 XRF 法的准确度。

本方法在样品灰化后直接熔片即可进行 XRF 测定,而 ICP - OES 法在样品灰化后需要碱熔、过滤、酸溶解钡、上机测定,分析周期较长。总体上,较容量法、重量法、ICP - OES 法的干扰少、分析流程短,提高了分析测试效率。

4　参考文献

[1]　张世洋,张艳,于汶加,等. 中国重晶石供需形势及出口前景[J]. 中国矿业,2014,23(10):17 - 19.
Zhang S Y,Zhang Y,Yu W J,et al. Barite of supply and demand situation in China and export prospects[J]. China Mining,2014,23(10):17 - 19.

[2]　毛香菊,倪文山,肖芳,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定重晶石选矿流程样品中硫酸钡[J]. 冶金分析,2016,36(9):47 - 51.
Mao X J,Ni W S,Xiao F,et al. Determination of barium sulfate in beneficiation process sample of barite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(9):47 - 51.

[3]　Ustundag Z U,Kagan K Y. Multi-element analysis of pyrite ores using polarized energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. Applied Radiation and Isotopes,2007,65:809 - 813.

[4] Hatzistavros V S, Kallithrakas-Kontos N G. X-ray fluorescence mercury determination using cation selective membranes at sub-ppb levels [J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 809: 25 – 29.

[5] 高志军,陈静,陈浩凤,等. 熔融制样 X 射线荧光光谱法测定硅酸盐和铝土矿中主次组分[J]. 冶金分析, 2015, 35(7): 73 – 78.
Gao Z J, Chen J, Chen H F, et al. Simultaneous determination of major and minor components in silicate and bauxite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(7): 73 – 78.

[6] 李小莉,唐力君,黄进初. X 射线荧光光谱熔融片法测定铜矿中的主次元素[J]. 冶金分析, 2012, 32(7): 67 – 70.
Li X L, Tang L J, Huang J C. Determination of major and minor elements in copper ore by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(7): 67 – 70.

[7] 廖海平,付冉冉,任春生,等. 熔融制样 – X 射线荧光光谱法测定硫铁矿矿中主次成分[J]. 冶金分析, 2014, 34(12): 29 – 32.
Liao H P, Fu R R, Ren C S, et al. Determination of major and minor components in pyrite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(12): 29 – 32.

[8] 褚宁,蒋晓光,张彦甫. 熔融制样 – 波长色散 X 射线荧光光谱法测定高硫高磷铜磁铁矿中主次成分[J]. 冶金分析, 2015, 35(12): 10 – 16.
Chu N, Jiang X G, Zhang Y F. Determination of major and minor components in high-sulfur and high-phosphorus copper magnetite by wavelength dispersion X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(12): 10 – 16.

[9] 曾江萍,吴磊,李小莉,等. 较低稀释比熔融制样 X 射线荧光光谱法分析铬铁矿[J]. 岩矿测试, 2013, 32(6): 915 – 919.
Zeng J P, Wu L, Li X L, et al. Determination of chromite by X-ray fluorescence spectrometry with sample preparation of a lower-dilution fusion [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(6): 915 – 919.

[10] 仵利萍,刘卫. 熔融制样 – X 射线荧光光谱法测定重晶石中主次量元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(2): 217 – 221.
Wu L P, Liu W. Determination of major and minor elements in baryte ores by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preperation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2011, 30(2): 217 – 221.

[11] 曾小平,宋武元,吴冰. 熔融制样 – X 射线荧光光谱法测定重晶石中的主要组分[J]. 光谱实验室, 2011, 28(3): 1311 – 1313.
Zeng X P, Song W Y, Wu B. Determination of main componets in baryte by X-ray fluorescence spectrometry with fused sample preparation [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratary, 2011, 28(3): 1311 – 1313.

[12] 关乃杰,邓玉福,谷珊,等. 二元比例 X 射线荧光光谱法测定 $BaFe_{12}O_{19}$ 中 Fe 和 Ba 的含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(10): 2858 – 2860.
Guan N J, Deng Y F, Gu S, et al. Determination of Fe and Ba in $BaFe_{12}O_{19}$ samples by binary ratio and X-ray fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(10): 2858 – 2860.

[13] 李迎春,周伟,王健,等. X 射线荧光光谱法测定高锶高钡的硅酸盐样品中主量元素[J]. 岩矿测试, 2013, 32(2): 249 – 253.
Li Y C, Zhou W, Wang J, et al. Determination of major elements in silicate samples with high content strontium and barium by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(2): 249 – 253.

[14] 李国会,李小莉. X 射线荧光光谱分析熔融法制样的系统研究[J]. 冶金分析, 2015, 35(7): 1 – 9.
Li G H, Li X L. Systematic study on the fusion sample preparation in X-ray fluorescence spectrometric analysis [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(7): 1 – 9.

[15] 王一凌,曲月华,邓军华. X 射线荧光光谱法熔融制样技术的探讨与应用[J]. 冶金分析, 2010, 30(12): 10 – 13.
Wang Y L, Qu Y H, Deng J H. Discussion and application of sample preparation by fusion in X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(12): 10 – 13.

[16] 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 – 86.
Luo L Q, Zhan X C, Li G H. X-ray Fluorescence Spectrometer [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008: 71 – 86.

Method Research on Determination of Barium Sulfate in Barite by X-ray Fluorescence Spectrometry

CHEN Jing-wei[1], *SONG Jiang-tao*[1], *CHEN Zhao-yang*[2]

(1. The Fourth Exploration Institute of Geology and Mineral Resources of Shandong Province, Weifang 261021, China;
2. University of Jinan, Jinan 250022, China)

Highlights

- The barite sample is filtered by 10% hydrochloric acid and 10% nitric acid to remove the non-ferrous metal elements such as barium carbonate, copper, lead and zinc. The interference of barium sulfate determined by X-ray Fluorescence Spectrometry is eliminated.
- After the addition of alumina trioxide, the remaining sample is added to the initial sample to ensure proportion of the sample is the same as the melting agent.
- Accurate determination of barium sulfate in barite by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry has been achieved.

Abstract: X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) can be used to rapidly determine the total content of barium in barite. However, the barium carbonate included in the total barium will result in inaccurate results of barium sulfate. Moreover, copper, lead, zinc and other non-ferrous metal elements can damage the sample melting pot. Acid treatment is required to remove interference such as barium carbonate and lead. The residue ratio of the different samples after the acid treatment is different to before and the ratio of the flux to sample is uncertain, and thus the content of barium sulfate cannot be accurately determined. Therefore, it is essential to ensure that the melting agent has the same proportion as the sample. The sample pretreatment conditions, melting conditions and equipment conditions were optimized and are described in this paper. 10% hydrochloric acid mixed with 10% nitric acid was used to dissolve the sample. The sample solution was filtered to remove barium carbonate, calcium sulfate and copper, lead, zinc and other non-ferrous metal elements. Alumina oxide was added to undissolved samples after 700℃ calcination to reach the original sample weight, which attains the same proportion of flux and sample. Ammonium nitrate was used as the oxidant, and lithium bromide and ammonium iodide were used as demoulding agents. Samples were melted at 1075℃, and barium sulfate content in the barite was determined by XRF. The relative standard deviation (RSD) of the method is less than 0.4% and the detection limit is 72 μg/g. This method needs less detection time and suffers from less interference elements than determination by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry, improving the test efficiency and analysis quality.

Key words: barite; barium sulfate; acid treatment; alumina; sample preparation of glass melting; Wavelength Dispersion X-ray Fluorescence Spectrometry