

工作简报

X射线荧光光谱法测定地质样品中的铀和钍

肖德明 甘璇玑 张鸿文

(北京铀矿地质研究所)

由于X荧光光谱仪研制的进展,已有可能使用这种仪器对地质样品中低量铀和钍进行直接快速测定... 此法是仅次于中子活化分析的较好的仪器分析法... 在地质样品中使用峰背比法... 以X光管辐射的散射线作内标,对基体效应可作一定的校正. 本文拟定了测定含量范围为1—20000ppm的铀和钍分析法.

实 验 部 分

(一) 仪器和工作条件

仪器: 飞利浦PW1400全自动X荧光光谱仪.

工作条件: 见表1.

(二) 分析步骤

1. 当铀、钍含量小于0.1%时: 将6克左右160—180目粉末样品装入φ40mm 50μ聚丙烯薄膜封装的样品盒内,铺平并用约200克重的钢柱自然压实. 然后根据汇编的程序进行测量,由打字机打出含量,最后再对铁的影响进行校正.

2. 当铀、钍含量大于0.1%时: 称取0.5克样品和4.5克四硼酸锂,放入φ30mm的黄金

表1 仪器工作条件 (Rh或Mo靶管)

Table with 14 columns: 分析元素, 分析谱线, 分析晶体, 2θ, 管压 (kV), 管流 (mA), 探测器, 光栏 (mm) (粉末法, 熔融法), 准直器, 光路, 脉冲高度分析器 (基线%, 上限%), 计数时间 (秒) (粉末法, 熔融法). Rows include U, Tb, Rb, Sr, Fe, B, B with various parameters.

sulfate, dibutyl naphthalene sulfonate, petroleum sulfonate and di (2-ethylhexyl)-sulfosuccinate. The relationship between the reproducibility and stability of the electrode and the thickness of the membrane as well as the concentration of the active substance has also been studied.

铂金平底坩埚中混匀。于1100℃马弗炉中熔融15分钟后，取出摇匀赶走气泡后让其自然冷却成型，供测量用。

## 结果与讨论

### (一) X光管和分光晶体的选择

UL III和ThL III分别为0.722Å和0.761Å。由表2可见，Mo和Rh靶是较好的激发源。增加测量时间可降低检出限。

表2 不同靶材的检出限 (60kV40mA)

靶材	Be窗		分光晶体	检出限 (ppm)					
	厚 (mm)	直径 (mm)		40秒		100秒		200秒	
				U	Th	U	Th	U	Th
Rh	0.45	14.5	LiF220			3.04	2.04	2.15	1.44
			LiF200	2.50	2.08	1.45	1.31	1.04	0.93
Mo	1.0	14.5	LiF220			1.92	1.81	1.32	1.25
			LiF200	1.44	1.34	0.91	0.84	0.64	0.60
Ag	0.3	10.0	LiF200			5.40	4.50	4.04	3.25

用X光管辐射的散射射线作内标来校正基体效应时，关键是要找到合适的背景测量点。文献<sup>[3,5]</sup>指出使用LiF(220)会产生(110)、(330)等晶面的寄生反射，即在ZrK<sub>α</sub>和PbL<sub>β</sub>线之间会存在“鬼线”，使背景值测不准。我们用Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>试样扫描证实了这一点。为了避免这问题，实验采用LiF(200)为分光晶体，并以闪烁计数器和气流正比计数器串联用，提高了谱线分辨率与降低铀、钍的检出限。

### (二) 背景点的选择

采用X光管辐射散射射线作内标的峰背比法，可对样品的基体效应做一定的校正<sup>[5]</sup>。正确选用背景点作内标是一重要问题<sup>[1,2]</sup>，我们实验表明，当铀、钍含量小于0.1%选用35°为背景点时，其工作曲线K值较好，并能校正Nb、Sb、Rb、Sr等对U、Th的影响，当铀、钍含量大于0.1%时，选用16°为背景点，工作曲线K值好，且能校正Fe对U、Th的影响。

### (三) 谱线干扰与基体效应的校正

使用LiF(200)晶体时，当Rb和Sr含量大于0.03%，就对UL<sub>α1</sub>谱线有干扰。当PbO、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量分别大于0.5%和0.005%时，会使Th结果偏高，需要进行校正。

峰背比法对大多数岩石样品基体效应能较满意地补偿。但是地质样品基体变化太大，所以还必须考虑较强的吸收增强效应。岩石样品中铁是最重的主要元素，它对UL<sub>α1</sub>、ThL<sub>α1</sub>线的吸收系数较大，同时本实验是采用不含铁的人工标准，因此还需要对铁影响作定量校正。

先用已知U、Th、Fe含量的样品，模拟出一条经验校正曲线，即 $\alpha = ax^3 + bx^2 + cx + d$ 。(x为Fe含量)采用下面校正公式：

$$C_{U \text{ 或 } Th} = \frac{I_{U \text{ 或 } Th}}{B} \times E + D/\alpha$$

式中：C为U或Th的百分含量，I为U或Th的粗峰值强度，单位为计数/秒，B为35°处背景点

强度,单位为计数/秒, $E$ 为工作曲线斜率的倒数, $D$ 为工作曲线的截距(为负值), $\alpha$ 为Fe的校正系数。

实际工作中,测出U、Th、Fe含量后,进一步再对U、Th含量进行校正。

实验还表明,当 $Nb_2O_5 < 4\%$ ,  $Sb_2O_3 < 0.5\%$ 时,均对U、Th没有影响。 $ZrO_2 < 7\%$ ,对Th没影响。当 $ZrO_2 > 1\%$ 时使U结果偏低。 $PbO > 0.5\%$ 时也会使U结果偏低。这些都要进行校正。

当U、Th $> 0.1\%$ 时,基体和矿物结构效应变得明显。直接粉末法已不能完全适用各种类型样品的分析,因而要采用熔融法。这样不再需要进行基体校正了(见表4)。

(四) 粒度和装填密度的影响

实验表明,当粒度小于160目时,背景和峰值强度值都趋于稳定,不再存在粒度效应。当装填样品10克以上时,测量值开始稳定。为减少样品用量,用6克并自然压实,其密度与850毫克/平方厘米相当,测量值也很稳定。

(五) 精密性与准确度

方法精密性见表3。对各种地质样品的大量分析结果表明,本法与其它方法结果符合得较好。能满足科研与生产的需要。部分分析结果对照见表4。

结 论

使用X光管辐射的散射线作内标,可对地质样品的基体效应进行一定的校正。直接粉末法可分析0.0001~0.1%的铀和钍。铀、钍含量大于0.1%以上用熔融法。本法测定低含量铀和钍是一种简便、快速、精确度和准确度较好的分析方法。从制样到出结果,一个样品只需7~8分钟。

表3 方法精密性

U (%)	相对标准偏差 (%)	Th (%)	相对标准偏差 (%)
0.0004	11.00	0.0006	6.14
0.0045	1.09	0.0028	2.80
0.0410 (熔融法)	1.29		

表4 分析结果对照

序号	样品号	U (%)			Th (%)		
		化学法	X荧光粉末法	X荧光熔融法	化学法	X荧光粉末法	X荧光熔融法
1	W-337	0.0001	0.0001		0.0002	0.0002	
2	BMR-4	0.0001*	0.0002		<0.0004	0.0004	
3	810721	0.0004	0.0004		0.0018	0.0018	
4	BMR-11	0.0006*	0.0004		0.0015	0.0011	
5	BMR-1	0.0007*	0.0006		0.0023	0.0020	
6	BMR-5	0.0013*	0.0013		0.0038	0.0036	
7	800749	0.0024	0.0027		0.0024	0.0023	
8	800389	0.0045	0.0039		0.0046	0.0049	
9	80054	1.115	1.383	1.153	0.0009	0.0008	
10	762880	0.0450	0.0437		1.690	1.435	1.610

\* 澳大利亚矿产资源局标样及原结果。

参 考 文 献

- [1] G.W.James and L.R.Hathaway, *Exploration for Uranium Ore Deposits*, International Atomic Energy, Vienna, 311, 1976.
- [2] G.W.James, *Anal. Chem.*, 49, 987 (1977).
- [3] R.J.Hart, D.L.Reid, J.S.Stuckless and H.J.Welke, *Chem. Geology*, 29, 345 (1980).
- [4] N.H.Clark and J.G.Pyko, *Anal. Chim. Acta*, 58, 234 (1972).
- [5] C.E.Feafher and J.P.Willis, *X-Ray spectrom.*, 5, 41 (1976).

(收稿日期: 1981年12月28日)

**Determination of Uranium and Thorium in Geological Materials  
By X-ray Fluorescence Spectrometry**

Xiao Deming    Gang Xuanji    Zhang Hongwen  
(*Beijing Uranium Geology Research Institute*)

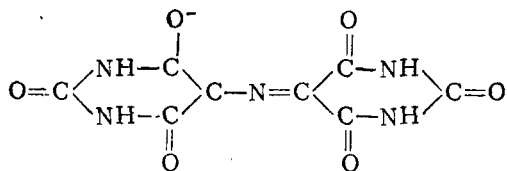
ABSTRACT

A direct determination of uranium and thorium in ores and rocks for various matrix by XRF is described. The concentration range detectable for both U and Th in this method covers over from 0.0001 to 0.1%. Accuracy and precision of the method are comparable to those of the wet chemical analysis. The matrix effect in XRF is corrected by the peak-to-background ratio method. The lower limits of detection (200sec) for uranium and thorium are 1.04 ppm and 0.93 ppm respectively. Total counting time is 6 to 7 minutes.

**关于“Murexide”的正确译法**

编辑同志:

Murexide是许伐辰巴赫早期研究和应用的金属指示剂<sup>[1]</sup>。它是 Purpuric acid 的铵盐。此酸的阴离子为:



常期以来,国内有关络合滴定的专、译著<sup>[2-4]</sup>都将此化合物,或 Murexide 一词译作“紫脲酸铵”。近年贵刊一些文章<sup>[5,6]</sup>亦是如此。但根据中国科学院编译出版委员会名词室编订的“英汉化学化工词汇”(再版本,科学出版社,1962):

P.775, Murexide (= Ammonium Pur-

purate)骨螺紫,红紫酸铵  $\text{C}_8\text{H}_4\text{O}_6\text{N}_5\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
P.975; Purpuric acid 红紫酸 [紫尿酸是  
Violuric acid]

P.1301; Violuric acid 紫脲酸

$\text{CO}(\text{NHCO})_2\text{C}:\text{NOH}$

因此, Murexide 应译作骨螺紫或红紫酸铵。将它译作“紫脲酸铵”是不妥的,望贵刊给予正名。

缪证明

参 考 文 献

- [1] G.Schwarzenbach et al., *C. A.*, 40, 5859(1946).
- [2] 陈执中, 氨羧络合剂及其在分析化学上的应用, 第5页, 科学出版社, 1958.
- [3] R.蒲希比教授, 陈永兆等译, 络合滴定及其应用, 第14页, 科学出版社, 1961.
- [4] 许伐辰巴赫著, 马立人等译, 络合滴定法, 第32页, 科学出版社, 1960.
- [5] 董绍俊, 宋长余, 分析化学, 9(4), 405(1981).
- [6] 郭 渡, 汪尔康, 分析化学, 10(5), 227(1982).