

原著 | Fernand Claisse [加]
Jimmy S. Blanchette [加]

硼酸盐熔融的物理与化学

——献给X射线荧光光谱学工作者

卓尚军 译



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

硼酸盐熔融的物理与化学

——献给 X 射线荧光光谱学工作者

Fernand Claisse [加] 著
Jimmy S. Blanchette [加]

卓尚军 译

 华东理工大学出版社

本书为 Fernand Claisse Inc. 出版公司授权的独家简体中文译本,翻印必究

图书在版编目(CIP)数据

硼酸盐熔融的物理与化学:献给 X 射线荧光光谱学工作者/(加)克拉斯,(加)布兰切特著;卓尚军译. —上海:华东理工大学出版社,2006. 11

ISBN 7-5628-1994-7

I. 硼... II. ①克... ②布... ③卓... III. 硼酸盐-熔融-研究 IV. O613. 8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 112200 号

著作权合同登记号:“图字:09-2006-620 号”

Translation from the English language edition:

Physics and Chemistry of Borate Fusion—For X-ray Fluorescence Spectroscopists

By Fernand Claisse and Jimmy S. Blanchette

All Rights Reserved. Authorized translation from the English language

Edition published 2004 by Fernand Claisse Inc.

硼酸盐熔融的物理与化学

——献给 X 射线荧光光谱学工作者

Fernand Claisse [加] Jimmy S. Blanchette [加] 著 卓尚军 译

出版	华东理工大学出版社	开本	890 mm×1240 mm 1/32
社址	上海市梅陇路 130 号	印张	1
邮编	200237	字数	98 千字
电话	(021)64250306	版次	2006 年 11 月第 1 版
网址	www. hdlgpress. com. cn	印次	2006 年 11 月第 1 次
印刷	常熟华顺印刷有限公司	印数	1-3050 册
ISBN 7-5628-1994-7/O·173		定价:16.00 元	

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换)

Following an invitation from Dr Shanjun Zhuo to attend an X-Ray Conference in China in 2005, I was impressed by the great interest for X-Ray Fluorescence Analysis shown by my Chinese colleagues. I dedicate to them this book of mine, which is the only one of its kind in the world and which I am proud of, hoping that they will be among the first to benefit from reading it, and will continue adding their own contribution to the advancement of that science.

Fernand Claisse
sep. 2006

自从 2005 年卓尚军博士邀请我参加中国的 X 射线会议后, 我的中国同行们对 X 射线荧光分析的极大兴趣给我留下了深刻的印象。谨将这本书献给我的中国同行们。此书是该领域的唯一一本书, 我为之自豪。希望我的中国同行们是第一批由阅读此书而获益的人, 并希望他们在学科的发展过程中不断作出自己的贡献。

Fernand Claisse
2006 年 9 月

译 者 序

X射线荧光光谱(XRF)分析法是一种重要的化学成分分析手段,可用于各类材料中主量、少量和痕量元素的分析,具有可分析元素范围广(${}^4\text{Be}\sim{}^{92}\text{U}$);可分析浓度范围宽($10^{-4}\%\sim 100\%$);自动化程度高;可直接分析固体、粉末和液体试样;能多元素同时分析;分析精度高以及可作非破坏分析等特点,因而被广泛应用于生产、环保和科研等各个方面。

X射线荧光光谱仪在我国应用非常广泛,近几年我国每年进口数百台X射线荧光光谱仪用于生产过程控制、产品质量控制、地质和矿产分析、科学研究等领域,同时,每年还有数百台国产的小型能量色散X射线荧光光谱仪被用于各种领域。而X射线荧光光谱定量分析中,样品处理是否恰当对检测准确度影响很大。熔融制样法是准确度和重复性都最好的方法,也是技术要求较高的一种制样方法,我国广大的X射线荧光光谱学工作者非常需要能提供指导作用的著作。

本书是由熔融制样法的创始人,即本书的第一作者 Claisse 博士和他的同事撰写的世界上第一本探索硼酸盐熔融的物理与化学的著作。作者将积累了近50年的制备硼酸盐熔片的实践经验和理论探索浓缩在本书中。书中对X射线荧光光谱分析中普遍关心的熔剂及其选择、氧化剂及其选择、氧化物在熔剂中的溶解度、脱模剂在样品中的分布、脱模剂的作用机理、易挥发元素的熔融、合金及其他难熔样品的熔融等问题从物理和化学理论上进行了探索。书中列举了大量实例,相信一定能使读者受益。

卓尚军

2006年5月

前 言

制备硼酸盐熔片的熔融技术发展至今已近 50 年 (Claisse, F. Department of Mines, Quebec, Canada, P. R. 327, 1956; The Norelco Report 4(3), 95, 1957), 但是, 在一定程度上它仍是一种机理不是非常清楚的技艺, 这种技艺被相对较少的使用者完全有效地用于范围很广的样品类型。在制备熔片的过程中所遇到的实际问题常常被回避或忽略, 而没有真正解决, 同时 X 射线荧光光谱分析工作者还在继续问一些关于基本事实的问题, 如:

对氧化锶该使用何种组成的熔剂?

为什么熔片有时会粘在坩埚上?

为什么黏附只发生在模具的边缘?

我们知道能帮助熔片从模具剥离的其他化合物吗?

氟化锂是脱模剂还是助熔剂?

为什么硫有时失去, 而有时保留在熔片中?

为什么硫化物不溶于熔片?

.....

还有另一个令作者 (F. Claisse) 好奇, 想问自己的问题: “有几位作者对熔融技术的发展作出过重要贡献, 他们使熔融技术变得如此有效, 至少对某些材料是如此, 以至于熔融技术已经被广泛应用于全世界的工业和研究实验室。但即使这些熔融技术的使用者遍布全世界的实验室, 即使他们中有些人是化学家, 为什么他们满足于那种菜谱式的方法? 为什么他们不寻求科学的解释以更深入地了解熔融过程?” 本书首次尝试在科学的基础上解释熔融, 希望他们现在有足够的机会显示他们比编写本书时做得更好。

本书共分四篇。

第一篇论述了作者作为一个物理学家的个人观点,他是世界上第一个书面提出成功制备出用于 X 射线荧光光谱分析的玻璃熔片的人(F. Claisse, 1956 年)。本篇所阐述的理论基于矿物化学的基本知识,作者希望它们能经受考验。作者的观点基于两个重要的概念,酸度和中和,它们已经表明能很好地应用于熔融。熔融技术的使用者们在试图解决某一特定问题时,有时会不知所措,并最后接受一些简单的理论,这些理论能预测他们从一开始就该如何做。

第二篇包括一些基本指南,指导如何为 XRF 分析氧化物样品制备熔融片,包括一步法熔融硫化物和金属制备熔片的一些改进(不考虑偶尔出现的风险)。借此机会还针对 ICP 和其他一些需要液体水溶液的分析技术加入了一点如何制备溶液的指导。

第三篇致力于论述熔融前在坩锅中预氧化金属样品的步骤,这是硼酸盐熔融的一个重要而前景很好的新应用。在第二篇中介绍的处理非氧化物材料的技术有时是有风险的,而且难以应用。在本篇所介绍的预氧化技术是好得多的解决方案,采用熔融技术使在合金中经常发现的不均匀现象得以消除,分析准确度明显改善。

第四篇介绍了一篇论文,2004 年在加拿大安大略省伦敦市西安大略大学举办的一个关于各种类型的基体效应校正的角色和有效性的学术会议上,著者宣读了这篇论文。介绍了一个新的程序,能由测量的 XRF 净强度计算试样组成。它可应用于各种类型的样品,而对熔融片(熔片)则有一些特别的优点。最佳的样品制备技术与最佳的试样组成计算相结合的时候,应该能得到最准确的分析结果。本书提供了一个特别的机会来告知熔融用户该程序的优点。

作者要特别感谢:

加拿大魁北克路政部门实验室的 Roland Dumont 先生,他制

备了熔片并进行了 XRF 测量,特别是那些用于阐明脱模剂的理论的熔片。

Jimmy Blanchette 先生,作者以前的同事。他经常和作者一起讨论在本书第一篇中所阐明的理论,并用熔融实验证明这些理论。他还是本书第三篇的作者。

Rangin Wang 先生,来自加拿大 Sudbury Ontario 的 INCO,他用特别难熔的化合物制备了用于确定其溶解度曲线的熔片。

加拿大蒙特利尔市 McGill 大学的 Tariq Ahmedali 教授,感谢他仔细阅读和编辑了文稿,并提供了宝贵的评论。

Trevor Ahmedali 先生,他提供了一些插图。

无数熔融制样方法的忠实用户,他们的很多关于熔融方面的求助极大地鼓舞了作者更努力地工作,在熔融科学中寻求不断的改进。

Fernand Claisse
Jimmy Blanchette
Québec, Canada
2004 年 6 月

目 录

第一篇 硼酸盐熔融中的物理与化学问题

第 1 章 硼酸盐熔融	(3)
1.1 一般说明	(3)
1.2 硼酸盐熔融的简短历史回顾	(4)
1.3 熔融片较其他制样具有的优势	(5)
1.4 本书内容概述	(7)
第 2 章 了解熔剂	(8)
2.1 氧化硼	(8)
2.2 $B_2O_3 - Li_2O$ 体系	(9)
2.3 四硼酸锂熔剂	(12)
2.4 偏硼酸锂熔剂	(12)
2.5 组成介于 LiT 和 LiM 之间的熔剂	(13)
2.6 组成在 LiT - LiM 范围外的熔剂	(14)
2.7 四硼酸钠熔剂	(14)
2.8 偏磷酸钠熔剂	(14)
2.9 偏磷酸锂熔剂	(16)
第 3 章 样品和熔剂	(17)
3.1 氧化物	(17)
3.2 硫化物、硫酸盐和硫	(18)
3.3 碳酸盐、硝酸盐、氢氧化物和水合物	(19)
3.4 复合氧化物	(20)

3.5	金属	(20)
3.6	卤素	(21)
3.7	小结	(22)
第 4 章	酸度——氧化物的钝性	(23)
4.1	氧化物的酸度等级	(23)
4.2	酸度指数——估算简单氧化物酸度的 新工具	(24)
4.3	复合氧化物的酸度指数	(25)
4.4	氧化物样品的酸度指数	(25)
第 5 章	中和——熔融中的源动力	(27)
5.1	能量最低原理	(27)
5.2	中和的概念	(28)
第 6 章	熔片中氧化物的溶解度	(29)
6.1	溶解度的定义和单位	(29)
6.2	简单氧化物的溶解度与酸度指数(A. I.)的 关系	(30)
6.3	溶解度曲线的扩展	(31)
6.4	碱性氧化物	(32)
6.5	酸性氧化物	(33)
6.6	过渡元素氧化物	(33)
6.7	复合氧化物和混合氧化物	(35)
6.8	原子大小的影响	(37)
6.9	小结	(38)
第 7 章	对坩埚和模具的黏附	(41)
7.1	为何熔融玻璃会黏附在坩埚和模具上	(41)
7.2	模具中黏附的异常现象	(43)
7.3	强黏附的发生	(44)
第 8 章	熔片的结晶	(45)
8.1	现象观察	(45)

8.2	结晶机理	(46)
8.3	应用于 LiT 和 LiM	(47)
8.4	应用于其他锂的硼酸盐	(48)
8.5	溶于 Li 熔剂中的氧化物的影响	(49)
8.6	熔片的爆裂	(50)
第 9 章	脱模剂	(52)
9.1	现象观察	(52)
9.2	卤化物作为脱模剂的效率	(54)
9.3	脱模剂对 XRF 谱线强度的影响	(55)
9.4	LiBr 在熔片中的分布模型	(55)
9.5	LiF 在熔片中的分布模型	(57)
9.6	模型的应用	(58)
9.7	卤化铵脱模剂	(60)
9.8	关于氟化物挥发性的争论	(60)
9.9	碘酸盐可作脱模剂吗	(60)
9.10	脱模剂和氧化铜	(61)
第 10 章	其他	(62)
10.1	熔片与湿润空气的反应	(62)
10.2	熔融过程中碱金属的损失	(62)
10.3	熔融过程中卤族元素的损失	(63)
10.4	钠原子在熔片中的迁移	(64)
10.5	熔片中的颜色	(65)

第二篇 熔融操作

第 1 章	工具和材料	(69)
1.1	坩埚和模具	(69)
1.2	样品	(70)
1.3	熔剂	(71)

1.4 脱模剂	(71)
第 2 章 熔融步骤	(73)
2.1 熔融前氧化物样品的准备	(73)
2.2 熔融	(73)
2.3 需要氧化的样品的制备	(74)

第三篇 金属和合金的硼酸盐熔融法 ——理论和应用

第 1 章 简介	(77)
1.1 重要的优点	(78)
第 2 章 策略	(80)
2.1 易氧化的金属	(81)
第 3 章 酸氧化	(82)
3.1 一种酸	(83)
3.2 联合使用的酸	(84)
3.3 选择合适的试剂和实验条件	(86)
3.4 卤化物的除去和校正	(87)
第 4 章 强碱氧化	(89)
第 5 章 传统的固体氧化剂氧化	(91)
参考文献	(93)

第四篇 Sherman 方程迭代软件

1 XRF 分析的 Sherman 程序的原理	(97)
2 程序的特点	(98)
2.1 简单而快速的校正	(99)
2.2 未知样的简易计算	(100)
2.3 初始估计值没有限制	(101)

3	高准确度	(101)
4	Sherman 方程能很好地适用于熔融片	(102)
4.1	对烧失量和烧增量的完美解决方案	(103)
4.2	大的灵活性	(104)
4.3	大致称量样品的精确校正	(106)
4.4	一种非常简单的分析技术——“用勺” 分析	(106)
4.5	CaO 煅烧后的潮解问题	(107)
4.6	熔融现象研究的一个实例	(107)
5	结论	(108)
	参考文献	(108)

第一篇

硼酸盐熔融中的
物理与化学问题

第 1 章

硼酸盐熔融

硼酸盐熔融是 X 射线荧光光谱(XRF)分析样品制备的最优技术,采用熔融片获得了 X 射线荧光光谱分析能够达到的最高准确度,而其原理却如同将糖溶于水一样简单。但为了得到可能的最高准确度,在样品制备中仍有一些严格的规则必须遵循。本书不仅一一列举了这些规则,而且用简单的语言描述、解释和说明潜藏其中的物理和化学现象。有了这些知识,分析工作者可以更明智地调整和改进熔融程序,从而变得精通于从任何固体材料中成功制备出熔片,如矿石、炉渣、硫化物矿、残渣、水泥、煤灰、金属和其他许多固体材料。熔融技术可以容易地实现自动化,有经验的分析工作者能在任何尚未探索的熔融领域中策划并完成他自己的实验,并有可能开发出新的熔融方法。

1.1 一般说明

硼酸盐熔融是一种适用于大多数固体材料的样品制备技术。对于光谱、等离子光谱、原子光谱以及所有那些需要快速、完全和重复性好地分解固体样品的领域,有一种相当简单的操作:将样品

和一种熔剂(下文介绍)混合,在铂合金坩埚中加热至混合物熔化,将熔体倒入稀酸,并搅拌至完全溶解。这样所得的溶液将包含原样品中的所有元素,除非样品量超过了样品在熔剂中的最大熔解度。

本书主要关注的 X 射线荧光光谱分析,与以上操作步骤基本是一致。唯一的区别是浇注步骤,液态的混合熔体倒入一个铂合金的模具,冷却后得到一个具有一个平坦光滑的表面的固体熔片。然而,熔片的质量会影响分析的准确度。熔片必须是稳定、均匀且平的一片玻璃,没有任何明显的缺陷。只要加以注意,这些通常都不难做到。本书的主要目的就是帮助读者设计出自己的熔融程序,并且每次都能成功地制备出高精度的玻璃熔片。

1.2 硼酸盐熔融的简短历史回顾

在 1948 年至 1955 年间的早期的 XRF 分析中,所有块状样品在进入光谱仪测量前,必须抛光成平的,或磨细成粉末,或将粉末压成片。采用这种步骤制备样品时,通常有两种明显的误差来源:表面的瑕疵以及(特别是)化学不均匀性。它们都将导致分析结果的低复现性(精度)。

即使在抛光的金属和合金中不均匀性也是存在的,因为这些样品常常含有两个或更多的化学组成不同的相。在像矿石、岩石、水泥这样的固体材料粉末压片中,样品含有几种矿物,每种矿物都具有不同的化学组成、硬度、形状和尺寸。

多数情况下,矿物效应和表面效应的影响是严重的,不可能达到分析要求的精度。除非采取困难而费时的物理或化学方法来降低样品中颗粒的大小,否则只有当样品和标样的组成和粒度相似时的分析才能相互比较。

为了克服这些不希望出现的效应,作者在 1956 年发展了“硼砂珠技术”。这一技术是将固体样品通过与一种熔剂熔融而转变成玻璃片,然后再在 X 射线光谱仪上测量。对于 X 射线光谱分析,玻璃熔片是一种完美的样品,因为在玻璃熔片中颗粒度效应、