

# 铌酸钾锂的 X 射线荧光光谱分析

卓尚军 陶光仪 殷之文 吉 昂

(中国科学院上海硅酸盐研究所 上海 200050)

**摘 要** 提出了一种用 X 射线荧光光谱分析铌酸钾锂中  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的方法。采用 de Jongh 校正方程, 将  $\text{Li}_2\text{O}$  当作消去组分, 所得  $\text{Li}_2\text{O}$  的结果与 ICP-AES 法一致。同时建立了非破坏分析校正曲线。

**主题词** X 射线荧光光谱 定量分析 铌酸钾锂

## THE ANALYSIS OF LITHIUM POTASSIUM NIOBATE USING X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

Zhuo Shangjun, Tao Guangyi, Yin Zhiwen and Ji Ang

(Shanghai Institute of Ceramics, The Chinese Academy of Sciences Shanghai 200050)

**Abstract**  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  in lithium potassium niobate crystals were determined using X-ray fluorescence analysis, in which the de Jongh equation was employed and  $\text{Li}_2\text{O}$  was regarded as elimination component. The results of  $\text{Li}_2\text{O}$  agree with those from ICP-AES. Calibration lines for non-destructive analysis were also established.

**Keywords** X-ray fluorescence spectrometry Quantitative analysis Lithium potassium niobate

铌酸钾锂晶体是一种具有潜在应用价值的材料, 材料科学家们正在试图人工生长出大尺寸的铌酸钾锂单晶。以  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  计的摩尔比的变化将会导致不同的晶相, 而得到性能不同的晶体。所以, 准确的成分分析是必不可少的, 特别是在研究阶段, 晶体生长的原料、余料、晶体的不同部位以及不同晶相的化学组成, 都能给从事晶体生长的研究人员提供非常有价值的信息。曾有人用 ICP-AES 对铌酸锂和铌酸钾锂进行元素分析<sup>[1,2]</sup>, 这种方法必须将样品处理成液体溶液, 所以必须破坏样品。另外, 测量高含量的元素并不是 ICP-AES 法的长处。本文采用 X 射线荧光光谱法直接测定了铌酸钾锂晶体生长的原料、余料和晶体中  $\text{K}_2\text{O}$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的含量, 用平衡项处理的方法得到  $\text{Li}_2\text{O}$  的含量, 并用晶体块样作标准建立了非破坏测量铌酸钾锂晶体的方法。所谓平衡项是指 100% 减去直接测量组分后剩余的部分。

对于锂这样的超轻元素, 目前的 X 射线荧光光谱是没法直接测量的。但是, 在选用数学校正方程时, 若采用 de Jongh 方程<sup>[3]</sup>, 则可以将不能直接测定的轻元素组分当作消去组分处理。用此方法测定烧失量 (LOI) 或烧增量 (GOI) 被证明是有效的<sup>[3,4]</sup>。在 Philips 公司的 Super Q 定量分析软件中, 提供了

可供选择的 de Jongh 校正模式。在本文处理中, 即将  $\text{Li}_2\text{O}$  当作消去组分。

### 1 试验部分

#### 1.1 仪器与试剂

Philips PW2400X 射线荧光光谱仪, 铯靶。

四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂: 12 : 22。

#### 1.2 试验方法

(1) 制样 采用熔融制样的方法。混合熔剂 6.8g 加  $\text{SiO}_2$  0.2g 以利于玻璃体的形成, 样品量为 0.15 或 0.4g。由于没有现成的标样, 可用光谱纯  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  合成两套标样, 标样数据见表 1。

(2) 测量 测量谱线选  $\text{KK}\alpha$  和  $\text{NbK}\alpha$ , 激发的管压/管流分别为 50kV/50mA 和 60kV/40mA。并在测量  $\text{NbK}\alpha$  时加 300 $\mu\text{m}$  铜滤光片。

### 2 结果与讨论

#### 2.1 标准曲线

样品中  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  的含量较高, 虽然加了  $\text{SiO}_2$  作玻璃成型剂, 如果稀释比不够, 仍有可能产生偏析而使样品不均匀。所以分别以两种不同的稀释比配制了两套标样, 测量条件相同。从表 1 中列出的 RMS 可

以看出, 两种稀释比都能满足测量精度要求。所以在测量未知样时可根据具体情况选择任何一套标样。

表 1 合成标样组成及校正曲线回归的 RMS

标样	编号	Li <sub>2</sub> O w(%)	K <sub>2</sub> O w(%)	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> w(%)
第一套 0.4g 样品	1-KLN-1	0.52	25.92	73.55
	1-KLN-2	0.93	15.05	84.02
	1-KLN-3	1.48	5.05	93.50
	1-KLN-4	3.00	10.00	87.00
	1-KLN-5	4.97	20.19	74.83
	RMS(%)	—	0.087	0.031
第二套 0.15g 样品	2-KLN-1	4.27	15.53	80.20
	2-KLN-2	6.40	9.47	84.13
	2-KLN-3	1.53	22.82	75.65
	2-KLN-4	0.78	11.00	88.22
	2-KLN-5	2.50	18.01	79.49
	RMS(%)	—	0.081	0.040

## 2.2 Li<sub>2</sub>O 的测定结果

锂是不能用 X 射线荧光光谱直接测量的元素, Li<sub>2</sub>O 的浓度往往只能通过其他方法测定后, 作为固定浓度输入到计算程序中参加基体校正。测量 Li<sub>2</sub>O 的方法通常有 FAAS 法、ICP-AES 法等, 这类方法都需要液体进样, 而将样品处理成为合适的液体溶液是一个较繁琐的过程。

本法用 X 射线荧光光谱的方法得到 Li<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的含量, 其中后两种组分是直接由 X 射线荧光光谱法测定的, 而 Li<sub>2</sub>O 含量则是通过数学处理得到的。采用 de Jongh 方程进行数学校正, 将不能直接测定的轻元素组分 Li<sub>2</sub>O 当作消去组分处理。在 Philips 公司的 Super Q 定量分析软件中, 提供了可供选择的 de Jongh 校正模式。在该软件中, 将 100% 减去测定组分和已知组分后剩余的部分称为平衡项 (Balance), 本文处理中, 即将消去组分 Li<sub>2</sub>O 当作平衡项。表 2 列出了几个实测样品的结果及与 ICP-AES 法结果的比较。从表中可以看出, 两种方法的结果是一致的。

表 2 铌酸钾锂中 Li<sub>2</sub>O 测定结果的质量分数 (%)

方法	9706-1	9706-2	9801-1	9801-2
ICP-AES	0.65	1.17	2.99	1.33
XRF	0.63	1.20	2.89	1.29

显然, Li<sub>2</sub>O 的误差可能来自 K<sub>2</sub>O 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 的误差累积, 也可能来自样品中的杂质或水分。一般情况下, 作为晶体的铌酸钾锂, 其他杂质或水分的含量应该是很低的。如果杂质或水分的含量不可忽略, 要使上述平衡项法仍然有效, 必须同时测定杂质或水分的含量。另外, 实际样品中 K<sub>2</sub>O 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 之和超过 95%, 如果 Li<sub>2</sub>O 的含量很低时仍然使用平衡项法, 有可能使 Li<sub>2</sub>O 的结果的相对误差异常偏大, 此时则不适宜用上述方法来求 Li<sub>2</sub>O 的含量。

## 2.3 非破坏分析

能进行非破坏分析是 X 射线荧光光谱的一大优势。但如果没有合适的标样, 测量的准确度就很难保证。可将部分样品在粉碎之前即对其中的 K $\alpha$  和 Nb $\alpha$  及其背景进行强度测量, 同时选定并测量一个用于校正仪器漂移的监控样。在破坏分析得到其浓度值后, 即将它们当作校正标样, 得到可用于非破坏分析的校正曲线。虽然非破坏分析的误差可能大于破坏分析, 但在样品珍贵的情况下, 能提供非常有价值的参考信息, 而且速度非常快(几十秒钟)。

## 2.4 测量条件

由于铌的 K 吸收限能量为 18.99keV, 在激发 Nb $\alpha$  时用的是铯靶, 而铯的 K $\alpha$ 1 线能量为 20.22keV, 使得激发效率很高而容易使所用计数器饱和, 所以本文在测量铌时用了 300 $\mu$ m 铜滤光片。如果用其他 X 光管激发, 则可以不用滤光片。

本文仅用 X 射线荧光光谱, 用熔融法对铌酸钾锂中 Li<sub>2</sub>O、K<sub>2</sub>O 和 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 进行了定量分析。采用 de Jongh 校正方程, 将 Li<sub>2</sub>O 当作消去组分, 所得 Li<sub>2</sub>O 的结果与 ICP-AES 法一致。用破坏分析数据建立的非破坏分析校正曲线可用于铌酸钾锂晶体的非破坏快速成分分析。

## 参 考 文 献

- 1 Ashino T, Takada K. Anal Sci, 1993, 9(5):737
- 2 Ashino T, Makabe K, Takada K. J Anal Chem, 1994, 349(10-11):772
- 3 De Jongh W K. X-ray Spectrom, 1979, 8(2):52
- 4 Giles H L, Hurley P W, Webster H W M. X-ray Spectrom, 1995, 24(4):205

收稿日期:1999-03-17

欢 迎 来 稿      欢 迎 订 阅      欢 迎 刊 登 广 告