

文章编号: 0254 - 5357(2011)06 - 0772 - 05

X 射线荧光光谱法测定富含硫砷钒铁矿石中的主次量元素

张莉娟, 徐铁民, 李小莉, 安树清, 韩伟, 张楠, 刘义博

(中国地质调查局天津地质调查中心, 天津 300170)

摘要: 以钴(钴玻璃粉形式)作内标元素,准确测定全铁含量;加入保护剂硝酸铵和稳定剂碳酸锂,使硫转化为硫酸盐,有效地防止硫的挥发损失。通过条件实验,确立了样品熔融温度和钴玻璃粉的用量。选择经筛选的仪器测定条件,用 X 射线荧光光谱法同时测定铁矿石中 TFe、SiO₂、CaO、MgO、Al₂O₃、TiO₂、P、S、Mn、V₂O₅、As、K₂O、Na₂O、Cu、Ni 等 15 种主次量元素。采用干扰曲线法对几乎完全重叠的 Ti Kβ 谱线与 V Kα 谱线进行谱线重叠校正,用理论 α 系数法校正基体效应。建立的方法可以准确测定全铁和质量分数高达 5.29% 的 S。采用多种标准物质和人工配制标准物质制作工作曲线,可以测定质量分数为 5.00% 的 V₂O₅ 及 0.1% 的 As,测定值与标准值符合较好,除低含量钠外方法精密度(RSD) < 3.5%,分析误差符合实验质量要求。本法可以快速、准确地测定含砷的钒钛铁矿及含硫高的铁矿石中的主次量元素,满足了日常生产对铁矿石中硫和钒的测定要求。

关键词: X 射线荧光光谱法; 铁矿石; 钴玻璃粉; 硫; 砷; 五氧化二钒

Quantification of Major and Minor Components in Iron Ores with Sulfur, Arsenic and Vanadium by X-ray Fluorescence Spectrometry

ZHANG Li-juan, XU Tie-min, LI Xiao-li, AN Shu-qing, HAN Wei, ZHANG Nan, LIU Yi-bo

(Tianjin Institute of Geology and Mineral Resources, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

Abstract: A method for the determination of 15 elements of TFe, SiO₂, CaO, MgO, Al₂O₃, TiO₂, P, S, Mn, V₂O₅, As, K₂O, Na₂O, Cu and Ni in high sulfur, arsenic iron ore by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF) was developed. Co in the form of cobalt glass powder was selected as the internal standard element for Fe determination. NH₄NO₃ served as the oxidant and Li₂CO₃ as the protective agent and were used for preventing the sulfur from volatilizing. Multi-kinds of standard references and artificial preparation iron ores were used for calibration. The almost overlapping spectral lines of Ti Kβ and V Kα were corrected by using the interfering curve method and the matrix effects were corrected by the theoretical alpha coefficient. The established method was possible to determine the TFe, the mass fraction of 5.29% S, 5.00% of V₂O₅ and 0.1% of As. The results were in accordance with certified values of standard reference materials. The RSDs met the requirements of lab qualify control, except the low content Na with RSD of < 3.5%. The established method is a fast way to accurately obtain major and minor components in high S, As and V contents iron ores which is satisfied by the requirements of routine analysis.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; iron ores; cobalt glass powder; sulfur; arsenic; vanadium pentoxide

收稿日期: 2010 - 12 - 21; 接受日期: 2011 - 04 - 28

作者简介: 张莉娟, 工程师, 从事 X 射线光谱分析研究。E-mail: zhanglij19@yahoo.com.cn。

测定铁矿石的传统方法是化学法^[1]。随着我国铁矿石贸易的快速增长,常规化学法检测铁矿石已经不能满足实际检测的需求,用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定铁矿石日显重要。早期 XRF 法测定铁矿石主要采用稀释法,通过干扰曲线法校正^[2-16],但是测定全铁的效果不好。文献^[17]尝试用烧失量校正法,测定全铁的效果不理想。引入钴作为内标元素,可以稳定测定铁矿石中的全铁(TFe)^[18-28]。铁矿石中其他元素的测定也有报道,例如用硝酸锂作保护剂可以测定铁矿石中的硫^[29]和砷^[30]。

铁矿石的种类复杂,除了普通铁矿外,还有常见的含砷铁矿,含硫较高的铁矿、钒钛磁铁矿等。本文采用干扰曲线法对几乎完全重叠的 Ti K β 谱线与 V K α 谱线进行谱线重叠校正,同时用理论 α 系数校正基体效应,以获得钒元素准确的分析结果。采用加入保护剂 NH₄NO₃,利用其熔点低的特性,在 700 °C 预氧化之前,使硫以氧化物形式存在于熔融体中,保证低价态的 S 变成高价态的 S;加入稳定剂 Li₂CO₃,使之转化为硫酸盐,可有效地防止 S 的挥发损失。同时通过加入内标元素和严格控制熔样温度,准确测定 TFe 和质量分数高达 5.29% 的 S。通过人工配制标准物质制作标准曲线,可以测定质量分数达到 5.00% 的 V₂O₅ 及 0.1% 的 As。在建立的标准曲线上,能够同时测定 TFe、SiO₂、CaO、MgO、Al₂O₃、TiO₂、P、S、Mn、V₂O₅、As、K₂O、Na₂O、Cu、Ni 15 种元素,满足了铁矿石日常检测的需求。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

PW4400 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳克公司):功率 4.0 kW,最大激发电压 60 kV,最大电流 125 mA,Rh 靶端窗 X 射线管,SuperQ 4.0 D 软件。各元素的 XRF 测量条件见表 1。

熔样机:智能高频熔样设备(成都多林电器有限公司)。

铂-黄合金坩锅。

1.2 主要试剂

NH₄NO₃(分析纯);Li₂CO₃(分析纯)。

脱模剂:400 g/L 的 LiBr 溶液。

混合熔剂:Li₂B₄O₇-LiBO₂-LiF(质量比为 4.5:1:0.5),分析纯,经 700 °C 灼烧 1 h,冷却后放入干燥器备用。

内标试剂:Co₂O₃(高纯),预先干燥后用于制备钴玻璃粉。钴玻璃粉的制法:将混合熔剂和高纯 Co₂O₃按质量比 9:1 混匀,在熔样机上熔融成熔片,然后粉碎至 74 μ m(200 目)以下。

表 1 分析元素测定条件^①

Table 1 Determination conditions of analyzed elements

元素	晶体	准直器/ μ m	探测器	2 θ /(°)		滤片	PHA ^①	
				谱峰	背景		LL	UL
Fe	LiF 200	150	Duplex	57.518	1.3392	Al 200	15	72
Na	PX1	550	Flow	27.8868	1.8094	无	35	65
Mg	PX1	550	Flow	23.095	2.0044	无	35	65
Al	PE 002	550	Flow	144.9922	-4.3152	无	35	75
Si	PE 002	550	Flow	109.1638	2.262	无	35	75
P	Ge 111	550	Flow	141.0066	2.7022	无	35	75
S	Ge 111	550	Flow	110.671	2.0224	无	35	65
K	LiF 200	150	Flow	136.6876	1.8894	无	33	66
Ca	LiF 200	150	Flow	113.133	1.3988	无	33	68
Mn	LiF 200	150	Duplex	62.977	1.5806	无	15	72
Ti	LiF 200	150	Flow	86.1726	-1.1748	无	36	63
V	LiF 200	150	Duplex	76.9622	-0.904	无	31	74
Cu	LiF 200	150	Duplex	45.008	1.6722	Al 200	20	69
Ni	LiF 200	150	Duplex	48.6534	0.9266	Al 200	18	70
As	LiF 200	1150	Scint	33.9780	0.622	Al 200	18	78
Co	LiF 200	150	Duplex	52.7882	1.0168	Al 200	16	71
Br	LiF 200	150	Scint	29.9378	1.0738	Al 750	20	70
Rh	LiF 200	150	Scint	18.4432		无	26	78

① PHA 为脉冲高度分析器,LL 为下限,UL 为上限;Br 为校正 Al 的干扰元素;除 Rh 选用 KAc 谱线,其他元素均选用 K α 谱线。

1.3 样品制备

准确称取 7.000 g 混合熔剂、0.1000 g LiCO₃(高含硫矿物可加 0.5000 g 的 Li₂CO₃)、0.4000 g 样品、0.3500 g 钴玻璃粉和 1.000 g NH₄NO₃于铂-黄合金坩锅中,搅拌均匀,加入 400 g/L 的 LiBr 溶液 5 滴,将坩锅置于熔样机中,设置预氧化温度为 700 °C,时间 5 min,升温至 1150 °C 熔融,摇摆 7 min,熔融均匀后手动倒入已加热的坩锅中静置冷却。待熔融物充分冷却后,取出熔片,贴上标签待测。

1.4 标准物质的选择

选用铁矿石国家一级、二级和部级标准物质共 18 个作为校准样品,见表 2。校准样品中各成分的含量范围见表 3。

1.5 基体效应及谱线重叠干扰的校正

基体效应是 XRF 分析中普遍存在的问题,熔融制样法虽可以有效地消除粉末样品所固有的粒度效应和矿物效应,并能部分抵消基体元素的吸收、增强效应;但基体效应依然是分析误差的一个主要来源,须采用数学

校正方法来校正基体干扰。本法对于 TFe 的测定用 Co K α 线作内标,其余组分用理论 α 系数校正基体效应。

表 2 实验用标准物质^①

Table 2 Standard reference materials in experiment

标准物质编号	矿物种类	标准物质编号	矿物种类
GBW 07219	烧结矿	W 88307b	球团矿
GBW 07222a	菱铁矿	YSBC 11701	磁铁矿
GBW 07223a	赤铁矿	YSBC 19717	钒钛磁铁矿
GBW 07224	钒钛磁铁矿	W 88304a	菱铁矿
GBW 07225	钒钛磁铁矿	W 88306d	烧结矿
GBW 07226a	钒钛磁铁矿	混合标准 1	铁矿 + 黄铁矿
GBW 07227	钒钛磁铁矿	混合标准 2	铁矿 + 黄铁矿
YSBC 28740	赤铁矿	混合标准 3	铁矿石 + V ₂ O ₅
WK 88303	磁铁矿精矿	混合标准 4	铁矿石 + V ₂ O ₅

①混合标准 1 为 3.8 g GBW 07218a + 0.2 g GBW 07267;混合标准 2 为 3.6 g GBW 07218a + 0.4 g GBW 07267;混合标准 3 为 3.9 g GBW 07222a + 0.1 g V₂O₅;混合标准 4 为 3.8 g GBW 07222a + 0.2 g V₂O₅。

表 3 校准样品中各成分的含量范围

Table 3 Content of components in calibration standard samples

组分	含量范围 w _B /%	组分	含量范围 w _B /%
TFe	13.2 ~ 69.9	Mn	0.011 ~ 1.022
SiO ₂	0.16 ~ 36.33	P	0.01 ~ 0.37
TiO ₂	0.013 ~ 12.96	S	0.01 ~ 5.29
Al ₂ O ₃	0.10 ~ 11.47	V ₂ O ₅	0.059 ~ 5.00
CaO	0.10 ~ 11.95	Cu	0.013 ~ 1.40
MgO	0.10 ~ 8.32	Ni	0.0198 ~ 1.50
K ₂ O	0.09 ~ 0.92	As	0.027 ~ 0.10
Na ₂ O	0.06 ~ 0.28		

样品通过熔剂的高倍稀释,经高温熔融后消除了复杂的矿物结构效应,降低了共存元素间的基体效应影响,但由于 V、Cr、Ti 的含量比较高,试样中仍存在谱线重叠干扰,当拥有较多标准样品时,可以采用经验系数法在回归分析时获得经验的谱线重叠系数,以此对谱线重叠进行校正。所用公式为:

$$w_i = aI + b - L_j w_j \quad (1)$$

式(1)中: w_i 、 w_j 分别为测定元素 i 和干扰元素 j 的含量; a 、 b 为标准曲线常数; I 为测定元素的强度; L_j 为重叠影响系数,以校准样品的 w_i 、 w_j 、 I 的数据进行回归分析得到 a 、 b 、 L_j 。

2 结果与讨论

2.1 制样条件的选择

在制片过程中,首先在铂-黄合金坩锅中加入保

护剂 NH₄NO₃,然后倒入熔剂和样品,使得样品与坩锅间用 NH₄NO₃ 隔开,在测定含硫高的矿物时,可有效保护坩锅不受腐蚀。

熔片时加入大量保护剂 NH₄NO₃ 和定量加入保护剂 Li₂CO₃,选择在 1050 °C 和 1150 °C 分别做条件试验。通过熔片比较,在 1150 °C 铁矿石的熔片非常透彻,熔片非常均匀;而在 1050 °C 温度下,铁矿石的熔片不够透彻,肉眼可见不均匀现象。从回归曲线来看,在 1050 °C 的条件下,TFe 的线性较差,其 RMS 为 0.7589;在 1150 °C 下建立的标准曲线,TFe 的线性良好,其 RMS 为 0.2521。因此选用 1150 °C 作为熔样温度。

在钴玻璃粉的用量上,分别选用 0.15 g、0.35 g、0.55 g、0.75 g、0.95 g 进行实验,结果测得其 RMS 值分别是 0.6333、0.2746、0.3357、0.3432、0.3632。因此选用称取 0.35 g 钴玻璃粉。

2.2 方法检出限

按照下式计算方法检出限(L_D)。

$$L_D = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \quad (2)$$

式(2)中, m 为单位含量计数率; I_b 为背景计数率; t_b 为背景测量时间。

表 4 方法检出限

Table 4 Detection limits of elements

组分	检出限 L_D /%	组分	检出限 L_D /%
TFe	0.0061	MnO	0.003
SiO ₂	0.0333	P	0.0038
TiO ₂	0.192	S	0.032
Al ₂ O ₃	0.0346	V ₂ O ₅	0.015
CaO	0.027	Cu	0.0037
MgO	0.0015	Ni	0.0058
K ₂ O	0.0278	As	0.002
Na ₂ O	0.052		

2.3 方法精密度

采用本法所述的熔融法制样,取钒钛铁矿标准物质 GBW 07226 制备 10 个样片,按表 1 的测定条件对 10 个样片进行测量,计算方法精密度。由表 5 可知,多数主量组分的相对标准偏差(RSD, $n = 10$) < 3.5%,测量精密度较好。

2.4 方法准确度

取两个未参加回归的铁矿石标准物质 GBW 07223a 和 YSBC 11701-94 作为试样,按本方法进行测定,从表 6 可知,结果测定值与标准值吻合较好。

表 5 方法精密度

Table 5 Precision tests of the method

组分	测定平均值 $w_B/\%$	RSD/%	组分	测定平均值 $w_B/\%$	RSD/%
TFe	50.80	0.161	MnO	0.32	0.399
SiO ₂	5.51	0.376	P	0.21	0.273
TiO ₂	12.29	0.275	S	0.474	3.437
Al ₂ O ₃	5.08	0.347	V ₂ O ₅	0.56	0.524
CaO	1.42	0.571	Cu	0.020	1.928
MgO	3.52	0.251	Ni	0.0184	1.53
K ₂ O	0.185	3.571	As	0.107	1.173
Na ₂ O	0.125	9.96			

表 6 分析结果对照^①

Table 6 Comparison of analytical results

组分	GBW 07223a		YSBC 11701-94	
	标准值	测量值	标准值	测量值
TFe	61.73	61.63	44.73	44.87
SiO ₂	9.82	9.63	18.22	18.20
TiO ₂	0.068	0.069	-	-
Al ₂ O ₃	0.48	0.48	0.75	0.70
CaO	0.11	0.11	7.14	7.17
MgO	0.055	0.057	4.18	4.11
K ₂ O	0.056	0.054	-	-
MnO	0.035	0.035	0.20	0.20
P	0.024	0.021	0.013	0.011
S	0.036	0.032	1.50	1.51
V ₂ O ₅	0.56	0.56	-	-
Cu	0.061	0.056	-	-
Ni	-	-	0.0198	0.0184
As	-	-	0.105	0.107

① 为了保证数据的代表性,对于标准物质中元素含量低于仪器检出限的数据,表 6 中没有列出。

3 结语

采用加入保护剂 NH_4NO_3 和稳定剂 Li_2CO_3 , 可以起到对铁矿中的硫有效地抑制挥发作用,使之转化为不易挥发的硫酸盐。采用加入钴玻璃粉替代纯 Co_2O_3 , 有效地降低了高含量 Co 对 Fe 及 Mn 元素谱线的干扰,也使得熔融的玻璃片更加均匀。干扰曲线法结合理论 α 系数校正谱线重叠干扰和基体效应,效果良好。本法可以对含砷的钒钛铁矿及含硫高的铁矿中的主次量元素进行快速、准确的测定,满足了日常生产对铁矿石中硫和钒的测定要求。

4 参考文献

- [1] 冶金工业部信息标准研究院原材料室, 中国标准出版社第五编辑室. 冶金用金属矿产品——原料及其试验方法标准汇编 [M]. 北京: 中国标准出版社, 2005: 127-761.
- [2] Lee R F, Meconchie D R. Comprehensive major and trace

elements analysis of geological material by X-ray fluorescence using low dilution fusion [J]. *X-ray Spectrometry*, 1982, 11(2): 55-63.

- [3] 江海涛, 高祥祺. X 荧光光谱法在进口铁矿全分析中的应用 [J]. 分析实验室, 1991, 10(5): 39-41.
- [4] El-Taher A. Elemental content of feldspar from Eastern Desert, Egypt, determined by INAA and XRF [J]. *Applied Radiation and Isotopes*, 2010, 68: 1185-1188.
- [5] 李国会. X 射线荧光光谱法测定铬铁矿中主次量元素 [J]. 岩矿测试, 1998, 18(2): 131-134.
- [6] 李升, 李锦光. X 射线荧光光谱-玻璃熔融制样法分析铁矿中主成分和微量成分 [J]. 光谱实验室, 1999, 16(4): 345-347.
- [7] 高文红, 陈学琴, 张桂华, 王文生. X 荧光玻璃熔片法分析铁矿石 [J]. 理化检验: 化学分册, 2002, 38(2): 72-73.
- [8] 陆晓明, 吉昂. X 射线荧光光谱法测定铁矿石中铁硫砷铜等十五个元素 [J]. 岩矿测试, 2002, 21(Z1): 77-78.
- [9] 张鹏飞. X 射线荧光光谱法测定铁矿石中各组分 [J]. 冶金分析, 2003, 23(3): 53-55.
- [10] 林忠, 蒋晓光, 李卫刚, 郑江, 胥建民, 刘邦杰. 波长色散 X 射线荧光光谱法测定铁矿石中铁硅钙铝磷镁锰钛 [J]. 理化检验: 化学分册, 2003, 39(4): 207-208.
- [11] 欧阳伦熬. X 射线荧光光谱法测定多种铁矿和硅酸盐中主次量组分 [J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 303-306.
- [12] 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.
- [13] 丁仕兵, 曲晓霞, 岳春雷. X 射线荧光光谱法测定铁矿石中全铁 [J]. 冶金分析, 2006, 26(3): 96-97.
- [14] 边立槐, 田桂英, 杨觐. 元素钡对 X 射线荧光光谱法测定铁矿中全铁的修正作用 [J]. 光谱实验室, 2007, 24(5): 784-786.
- [15] 吴静, 王富仲, 许增平. 熔融制样 X 射线荧光光谱法测定铁矿石中主次成分 [J]. 冶金分析, 2009, 29(9): 40-43.
- [16] 崔黎黎. X 射线荧光光谱法测定铁矿石中主次成分 [J]. 冶金分析, 2009, 29(12): 21-24.
- [17] 胥成民, 刘邦杰. 铁矿的 X 射线荧光光谱分析 [J]. 理化检验: 化学分册, 1999, 35(2): 61-62.
- [18] 李超. XRF 法测定铁矿石中 TFe、SiO₂ 和 P [J]. 光谱实验室, 2005, 22(2): 360-361.
- [19] 苏峥. X 射线荧光光谱法在铁矿石分析中的应用 [J]. 河北冶金, 2005, 147(3): 44-45.
- [20] 王必山, 孙雪松, 郭峰. X 射线荧光光谱法测定铁矿石中的含铁量 [J]. 安徽冶金, 2006(1): 47-48.

- [21] 苗国玉,董中华,王学云,梁勇军,侯杜林. 用混合熔剂熔融制样-XRFS法分析铁矿石方法改进的探讨[J]. 理化检验:化学分册,2006,42(5):361-362.
- [22] 袁家义,吕振生,姜云. X射线荧光光谱熔融制样法测定铁矿中主次量组分[J]. 岩矿测试,2007,26(2):158-159.
- [23] 李小莉. X射线荧光光谱法测定铁矿中铁等多种元素[J]. 岩矿测试,2008,27(3):229-231.
- [24] 杨新能,谢冲明. X射线荧光光谱法测定铁矿石中化学成分[J]. 云南冶金,2008,37(6):64-66.
- [25] 李小青. X射线荧光光谱法测定铁矿石的化学成分[J]. 理化检验:化学分册,2008,44(10):57-59.
- [26] 吴静,王富仲,许增平. 熔融制样X射线荧光光谱法测定铁矿石中主次成分[J]. 冶金分析,2009,29(9):46-49.
- [27] 许鸿英,张继丽,张艳萍,冀云柱. X射线荧光光谱分析多矿源铁矿石中9种成分[J]. 冶金分析,2009,29(10):24-27.
- [28] 仵利萍,刘卫. X射线荧光光谱法测定铁矿石的化学成分[J]. 矿产综合利用,2010,22(3):42-45.
- [29] 童晓民,李宏凤,张焱. X射线荧光分析钒钛铁矿中主次量元素[J]. 光谱实验室,2004,21(6):1081-1084.
- [30] 杨红,王新海,周德云,赵蕴智. X射线荧光光谱法测定铁矿石中As含量[J]. 冶金分析,2003,23(5):62-64.

ICASI'2012、CCATM'2012 国际冶金及材料分析测试学术 报告会及展览会征文通知

为促进全球范围内冶金及材料分析测试技术、优化冶金制造流程与产品的过程检测,国际钢铁工业分析委员会、中国金属学会(CSM)及中国机械工程学会(CMES)将于2012年10月31日—11月3日在“国家会议中心(北京)”联合举办ICASI'2012、CCATM'2012国际冶金及材料分析测试学术报告会及展览会。热忱欢迎冶金、材料、矿山、化工、机械、地质、环保、外贸、国防、商检等单位、部门或院校从事冶金分析、无损检测、物理及力学测试等相关工作的技术人员及管理者踊跃投稿,积极参加。

会议时间/地点:2012年10月31日—11月3日,北京·国家会议中心。

征稿范围:征稿范围将涵盖与材料及冶金分析测试相关的综述、研究报告、技术应用报告以及实践工作交流等。包括(不局限于)试样前处理及湿法分析、等离子体光谱、等离子体质谱、原子吸收光谱、原子荧光光谱、火花源光谱、激光光谱、辉光光谱/辉光质谱、X射线荧光光谱、色谱分析、状态分析、材料气体分析、原位统计分布分析、冶金过程在线及环境分析、材料微观解析、失效分析及动态断裂、力学测试、物性分析、无损检测、参考物质/不确定度、实验室能力验证、纳米材料性能检测、实验室管理与质量控制等。

论文提交:论文提交请登录《冶金分析》期刊网站:<http://journal.yejinfenxi.cn>。

论文提交期限为2012年4月30日,注意表明稿件类型为“2012年会论文”。

联系方式:ICASI'2012,CCATM'2012大会组委会。

《冶金分析》编辑部

地址:北京海淀区学院南路76号14信箱,邮编:100081

电话:010-62182398;010-62188330 传真:010-62181163

E-mail: yjfx@analysis.org.cn; yejinfenxi@neschina.com

年会网址: www.icasi-csm.org