

文章编号: 0254 - 5357(2013)06 - 0915 - 05

较低稀释比熔融制样 X 射线荧光光谱法分析铬铁矿

曾江萍, 吴磊, 李小莉, 王娜, 张莉娟
(国土资源部天津地质调查中心, 天津 300170)

摘要: 铬铁矿属难熔矿物, 目前对铬铁矿的分析以化学分析为主, 方法成熟, 但操作复杂且步骤繁琐; 而应用 X 射线荧光光谱法进行分析测定, 一般都采用较高稀释比熔融制样, 不利于低含量元素的测定。本文选用四硼酸锂 + 偏硼酸锂作为混合熔剂, 与样品以 20 : 1 的稀释比熔融制样, 利用波长色散 X 射线荧光光谱测定铬铁矿中多种元素 (Cr、Si、Al、TFe、Mg、Ca、Mn) 的方法。采用多种铬铁矿标准物质和人工配制标准样品制作工作曲线, 理论 α 系数及康普顿散射内标法校正元素间的吸收 - 增强效应, 方法精密度 (RSD, $n = 10$) 为 0.2% ~ 5.3%。方法检出限低, 如锰元素的检出限可低至 60 $\mu\text{g/g}$; 镁元素的检出限为 225 $\mu\text{g/g}$, 比文献采用高稀释比 XRF 测定的方法检出限 (250 $\mu\text{g/g}$) 要低。本方法通过选择有效的熔剂和较低的稀释比解决了铬铁矿的制样问题, 熔剂的用量减少, 称样量增加, 提高了低含量元素分析的准确度, 相应地降低了分析成本。

关键词: 铬铁矿; X 射线荧光光谱法; 熔融制样; 20 : 1 稀释比

中图分类号: O578.46; O657.34

文献标识码: B



铬铁矿是冶金工业中应用极为广泛的矿物原料, 主要用来生产铬铁合金、不锈钢和金属铬, 在耐火材料、化工和铸石等行业也有广泛的应用。在工业上, 经常把铬铁矿、铬尖晶石、富铬尖晶石、硬铬尖晶石等类似矿物, 统称为铬铁矿。目前, 自然界已发现的含铬矿物约有 40 余种, 但只有尖晶石族铬铁矿系列 (铬尖晶石) 的矿物具有工业价值。铬铁矿的成分对其应用具有决定性的影响, 其中铬铁含量比值 (Cr/Fe) 是评价铬铁矿的重要指标, 各组分的含量数据也是研究矿床、评价矿石质量和考虑综合利用的重要信息, 因此, 准确分析铬铁矿中各组分的含量具有重要的意义。

铬铁矿属于难溶矿物之一, 常规的铬铁矿分析方法采用化学分析方法, 试样预先要经碱熔或酸溶, 但大量的铬会干扰其他组分的测定, 分析误差较大。碱熔需要离子交换除铬, 操作麻烦; 酸溶需要除氯化酰铬, 不仅手续过于繁琐, 且对人体和环境有损害^[1-5]。也有应用电感耦合等离子体质谱法^[6]及电感耦合等离子体发射光谱法^[7]对铬铁矿进行分析,

虽然可以同时测定多种元素, 但样品前处理方面仍然需要碱熔将试样制成溶液, 比较麻烦。X 射线荧光光谱 (XRF) 比较适合于铬铁矿的分析, 其中采用熔融法制样具有熔融样品能力强、用时短、准确度高等特点^[8-9]。采用熔融法不仅可以有效地消除样品的粒度效应和矿物效应影响带来的分析误差, 而且分析结果还可与化学分析方法相媲美。

利用 XRF 法测定铁矿石的研究已有很多^[10-12], 测定钽钛磁铁矿和钛铁矿等^[13-16]也有报道, 但是分析铬铁矿^[17-18]的研究并不多。XRF 常用的熔剂有四硼酸锂、偏硼酸锂以及两者的混合熔剂, 选择合适的熔剂对能否完全熔融样品至关重要, 并且采用的稀释比对熔融片的质量也有很大影响。文献^[17]利用 $m_{\text{熔剂}} : m_{\text{样品}}$ 为 40 : 1 的稀释比测定了铬铁矿中主次量组分, 由于稀释倍数较大, 不利于低含量组分的测定。本文在此基础上, 利用四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂以及加入碳酸锂的方法, 在 20 : 1 的较低稀释比熔融制样的情况下, 实现了利用 XRF 法对难熔矿物铬铁矿中 Cr、Si、Al、TFe、Mg、Ca、Mn 等元素的准确分析。

收稿日期: 2013 - 04 - 25; 接受日期: 2013 - 05 - 21

作者简介: 曾江萍, 工程师, 主要从事 X 射线光谱分析及电感耦合等离子体质谱分析研究。E-mail: zengjiangping@163.com。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

Axios X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司),工作条件:4 kW 高功率,最大激发电压 60 kV,最大电流 125 mA,SST 超尖锐长寿命陶瓷端窗(75 μm)

铯靶 X 光管,高透过率,SuperQ 4.0D 软件。样品交换器一次最多可放 64 个样品(直径 32 mm),各元素的 XRF 测量条件见表 1。

国产智能高频熔样机(成都多林电器有限公司)。铂黄金合金坩埚。

表 1 元素的测量条件

Table 1 Measuring condition of elements by XRF

元素	分析线	分析晶体	准直器/ μm	探测器	电压 U/kV	电流 i/mA	2θ/(°)		t/s		PHA	
							峰值	背景	峰值	背景	LL	UL
Cr	Kα	LiF200	150	F-PC	60	60	69.389	70.509	20	10	15	69
Al	Kα	PE002	550	F-PC	30	120	145.079	140.504	26	12	22	78
Fe	Kα	LiF200	150	F-PC	60	60	57.501	55.501	20	10	15	72
Ca	Kα	LiF200	150	F-PC	30	120	113.149	112.148	30	10	30	73
Si	Kα	PE002	550	F-PC	30	120	109.202	111.365	30	14	24	78
Mn	Kα	LiF200	150	F-PC	60	60	62.979	64.638	30	10	15	72
Mg	Kα	PX1	550	F-PC	30	120	22.988	24.720	36	12	36	66
								21.121				

注:PHA 为脉冲高度分析器,LL 为下限,UL 为上限。

1.2 主要试剂

四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂(质量比为 1:1),分析纯,在 600℃ 灼烧 2 h,冷却后放干燥器中备用。

碳酸锂(分析纯),105℃ 烘 2 h,放干燥器中备用。

硝酸锂溶液(500 g/L)。

溴化锂饱和溶液。

1.3 试样制备

准确称取(0.3000 ± 0.0002) g 样品、6.000 g 混合熔剂和 0.5000 g 碳酸锂置于铂黄金合金坩埚中,用玻璃棒搅拌均匀,加入 500 g/L 硝酸锂溶液 5 滴和溴化锂饱和溶液 10 滴。将坩埚置于熔样机中,在 650℃ 预氧化 5 min,使还原性物质充分氧化,保护坩埚免受腐蚀,然后升温至 1150℃ 熔融,摇摆 7 min,熔融均匀后手动倒入已加热的坩埚盘中成型,熔融物充分冷却后自动剥离,贴上标签待测。标准样品的制备方法同上。

1.4 标准物质的选择

选用国家标准物质铬铁矿 GSB D33001-94、GSB D33001.2-94、GSB D33001.3-94、GSB D33001.4-94、GSB D33001.5-94、GBW 07201、GBW 07202、GBW 07818、GBW 07819、GBW 07820、GBW 07821 以及使用超基性岩标准物质 GBW 07102 与选用的铬铁矿标准物质按一定比例混合制备 4 个人工标准样品,

使各元素形成既有一定含量范围又有适当梯度的标准系列。各组分含量范围见表 2。

表 2 校准曲线各元素的含量范围

Table 2 The content range of elements in calibration curves

元素	含量范围 w/%	元素	含量范围 w/%
Cr	3.44 ~ 39.55	Mg	5.92 ~ 21.78
Si	0.51 ~ 16.09	Ca	0.093 ~ 1.19
Al	0.71 ~ 7.08	Mn	0.078 ~ 0.22
TFe	5.50 ~ 17.58		

1.5 基体效应与谱线重叠校正

使用熔融法制样虽然消除了粒度、矿物效应和减少了基体效应,但由于校准样品中组分的含量变化很大,仍需进行基体效应校正。

所用的数学公式^[10]为:

$$C_i = D_i - \sum L_{ik} Z_k + E_i R_i (1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} Z_j)$$

式中, C_i 为未知样品中分析元素 i 的含量; D_i 为分析元素 i 的校准曲线的截矩; L_{ik} 为干扰元素 k 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数; Z_k 为干扰元素 k 的含量或计数率, E_i 为分析元素 i 校准曲线的斜率; R_i 为分析元素 i 的计数率; n 为共存元素的数目; α 为基体校正因子; i, j 和 k 分别为分析元素、共存元素和干扰元素; Z_j 为共存元素的含量。

2 结果与讨论

2.1 熔剂及熔样比例的选择

铬铁矿属于高铬、高铁样品,熔融时样品的黏度很大。本研究分别以四硼酸锂、四硼酸锂+偏硼酸锂混合溶剂熔融样品进行试验。结果发现,在相同的温度和时间四硼酸锂+偏硼酸锂混合溶剂的熔融效果较好。在碳酸锂的用量上,分别选用0.30、0.40、0.50、0.60、0.75、1.00 g进行实验,结果表明碳酸锂的用量对熔融片的质量影响较大,加入太多使熔融片的脆性大,太少又不能制得透彻的熔片,最终实验选择0.50 g的加入量,有利于制得高质量的熔融片。

以四硼酸锂+偏硼酸锂混合熔剂(质量比1:1)与样品为10:1、15:1、20:1、25:1、30:1的熔样比,在其他条件完全相同的情况下,熔融制备玻璃片,实验发现,熔样比10:1时熔融物的流动性很差,易粘坩,不透明;熔样比15:1时熔融物虽然比10:1的流动性好,但是熔融片还是不够透彻且重现性不好;熔样比20:1、25:1及30:1时,熔融物的流动性好,都能制得高质量的熔片,但25:1及30:1的熔样比由于稀释倍数较大,对于低含量元素测量误差大且熔剂用量加大,故采用20:1的熔样比。

2.2 方法检出限

根据表1的测量条件,按下列公式计算方法检出限(LOD),测定值见表3。

$$LOD = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}}$$

式中, m 为单位含量计数率; I_b 为背景计数率; t_b 为背景计数时间。

由于检出限与样品的基体有关,不同的样品因组分和含量不同,散射的背景强度也不同,因而检出限也不同。因此,计算出的元素检出限与实际能报出的测定下限会有较大差异。为了克服上述缺点,尽量选择一个低含量的标准样品,按表1的测量条件,重复测定12次,计算出各元素所对应的标准偏差 σ ,将其乘以3即为本方法的测定下限(见表3)。采用此法计算出来的元素检出限与实际得出的结果基本一致。本法的检出限低,如锰元素可低至60 $\mu\text{g/g}$,镁元素的检出限为比文献[17]采用高稀释比XRF测定的方法检出限(250 $\mu\text{g/g}$)要低。

2.3 方法精密度

采用本法对铬铁矿标准物质 GSB D33001.4-94、GBW 07819 和 GBW 07818 分别重复制备10个熔融片,按表1的测定条件对10个熔融片进行测

量,计算方法精密度。各组分的相对标准偏差(RSD, $n=10$)为0.2%~5.3%,本法制样的重现性较好(见表4)。

2.4 方法准确度

以未参加回归的标准物质 GBW 07201、GSB D33001.2-94 以及 GBW 07818 进行分析测试,结果见表5。不同含量标准物质的测定结果与标准值均吻合,说明该方法适用于铬铁矿的多元素分析。

表3 方法检出限

Table 3 Detection limits of the method

元素	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		元素	检出限/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	
	理论值	测定值		理论值	测定值
Cr ₂ O ₃	182	1170	MgO	175	225
SiO ₂	231	510	CaO	166	210
Al ₂ O ₃	186	420	MnO	78	60
TFe	55	240			

表4 方法精密度

Table 4 Precision tests of the method

元素	GSB D33001.4-94		GBW 07819		GBW 07818	
	w/%	RSD/%	w/%	RSD/%	w/%	RSD/%
Cr	34.81	0.2	23.60	0.3	12.00	0.3
Si	1.64	1.1	5.69	1.0	9.49	1.0
Al	6.99	0.3	6.04	0.3	6.31	0.3
TFe	12.59	0.3	8.25	0.3	7.45	0.3
Mg	5.98	0.2	14.03	0.2	16.89	0.2
Ca	0.09	5.3	0.21	5.1	0.29	5.1
Mn	0.33	0.9	0.07	1.0	0.07	1.0

注:w为10次测量的平均值。

表5 方法准确度

Table 5 Accuracy tests of the method

元素	GBW 07201		GSB D33001.2-94		GBW 07818	
	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值
Cr	33.83	33.80	26.55	26.49	12.04	11.97
Si	1.90	1.86	4.49	4.42	9.47	9.41
Al	6.41	6.43	6.76	6.78	6.28	6.33
TFe	11.44	11.49	17.58	17.53	7.40	7.45
Mg	9.40	9.45	7.75	7.79	16.87	16.91
Ca	0.26	0.23	0.54	0.56	0.31	0.30
Mn	0.22	0.21	-	0.12	0.09	0.08

3 结语

X射线荧光光谱已用于铬铁矿等难熔矿物的成分测定,但是测定的元素有限,其准确度也不如化学法。选择有效的熔剂和合适的稀释比是X射线荧光光谱分析难熔矿物的技术关键。本研究使用四硼

酸锂 + 偏硼酸锂混合熔剂以及加入碳酸锂熔融样品,有效地解决了铬铁矿的制样问题,混合熔剂对样品的熔解能力强,熔融体的流动性增强,制得的熔片均匀,提高了制样的重现性,有利于得到更准确的数据,分析的精密度和准确度较好,测量镁元素的检出限低于文献[17]方法的检出限 250 $\mu\text{g/g}$, 锰元素的检出限可低至 60 $\mu\text{g/g}$ 。

本方法简单、快速。熔剂与样品的稀释倍数(20:1)比文献方法低,减少了熔剂的用量,增加了称样量,可以准确分析低含量的元素,也节约了分析成本。但在实验中发现,将熔融物倒入坩埚盘中成型时偶尔会出现结晶现象,现考虑与坩埚盘的温度有很大关系,具体原因还有待进一步实验研究。

4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京: 地质出版社, 2011: 862-904.
- [2] 屈伟, 周成英, 蔡镭璐. 分光光度法测定铬铁矿中铬[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(7): 852-853.
- [3] 杨林, 黄宝贵, 陈述. 铬铁矿中亚铁的测定方法[J]. 岩矿测试, 2010, 29(6): 715-718.
- [4] 李玉茹, 周海波, 吴爱华, 杨林, 张志勇, 黄宝贵. 测定铬铁矿中氧化亚铁的溶样方法研究[J]. 冶金分析, 2011, 31(3): 55-59.
- [5] 刘芳. 二安替比林甲烷分光光度法测定高铬铁矿中微量钛[J]. 理化检验(化学分册), 2012, 48(7): 488-489.
- [6] 黄慧萍, 李艳玲, 陶德刚, 熊采华, 方金东. 电感耦合等离子体质谱法测定铬铁矿单矿物中痕量稀土元素[J]. 冶金分析, 2005, 25(6): 42-45.
- [7] 张洋, 郑诗礼, 王晓辉, 徐红彬, 张懿. ICP-AES 法对铬铁矿中的多种元素进行定性与定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(1): 251-254.
- [8] Safi M J, Rao M B, Rao K S P, Govil P K. Chemical analysis of phosphate rock using different methods—Advantages and disadvantages[J]. *X-Ray Spectrometry*, 2006, 35: 154-158.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 刘江斌, 党亮, 余宇, 祝建国. X 射线荧光光谱法同时测定铁矿石中的主次量组分[J]. 分析测试技术与仪器, 2009, 15(4): 226-228.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 张莉娟, 徐铁民, 李小莉, 安树清, 韩伟, 张楠, 刘义博. X 射线荧光光谱法测定富含硫钒铁矿石中的主次量元素[J]. 岩矿测试, 2011, 30(3): 772-776.
- [15] 罗明荣, 陈文静. X 射线荧光光谱法测定还原钛铁矿中 11 种组分[J]. 冶金分析, 2012, 32(6): 24-29.
- [16] 蒋薇. X 射线荧光光谱法测定钒钛磁铁矿成分[J]. 光谱实验室, 2005, 22(5): 940-942.
- [17] 李国会. X 射线荧光光谱法测定铬铁矿中主次量组分[J]. 岩矿测试, 1999, 18(2): 131-134.
- [18] 吴秀兰, 朱明达, 张志峰, 王伊琴. 高倍稀释熔融制样 X 射线荧光光谱测定钨砂和铬铁矿中主含量[J]. 岩矿测试, 2004, 23(1): 73-74.

Determination of Chromite by X-ray Fluorescence Spectrometry with Sample Preparation of a Lower-Dilution Fusion

ZENG Jiang-ping, WU Lei, LI Xiao-li, WANG Na, ZHANG Li-juan

(Tianjin Center of Geological Survey, China Geological Survey, Tianjin 300170, China)

Abstract: Chromite analysis is dominated by chemical analysis, which is a well-established but complicated procedure. Chromite can also be analysed by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF), however, a high-dilution fusion is not conducive to low content elements. In this paper, a method is reported for the determination of multi-elements (Cr, Si, Al, TFe, Mg, Ca and Mn) in chromite by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with a low-dilution fusion for $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and LiBO_2 -mixed flux (20 : 1 reagent to sample). Also discussed in this paper is the effective flux of molten chromite. The working curve was established by a variety of chromite standard substances and manual preparation of standard materials. The inter-element effect was corrected by using the theoretical alpha coefficient with Compton scattered radiation. The results are consistent with the certified values and RSD ($n = 10$) range from 0.2% to 5.3%. The detection limit of Mn is 60 $\mu\text{g/g}$. The detection limit of Mn by this method is as low as 225 $\mu\text{g/g}$ which is lower than the previous reported limit of 250 $\mu\text{g/g}$ reported elsewhere. By selecting the effective flux and low dilution ratio, the problem of chromite sample preparation has been solved, which reduces the amount of flux, increases the sample weight, improves the analysis accuracy for low content elements and reduces the cost of analysis.

Key words: chromite; X-ray Fluorescence Spectrometry; fusion sampling; 20 : 1 of dilution ratio

《矿冶》2014年征订启事

《矿冶》是国家科学技术部和中国新闻出版总署批办的全国性科技期刊,由中央直属大型科技企业北京矿冶研究总院主办。《矿冶》为季刊,国内外公开发刊,邮发代号:80-357。国际标准号:ISSN 1005-7854;国内统一刊号:CN11-3479/TD。

中国科学核心期刊;中国科学引文数据库(CSCD)收录期刊;

中国知网(CNKI)收录期刊;万方数据(CHINAINFO)收录期刊;

美国化学文摘(CA)收录期刊;维普资讯(VIP INFORMATION)收录期刊。

主要栏目:采矿与选矿;冶金与材料;设备与自动化;环境与资源再生;工艺矿物学与分析测试。

《矿冶》现已对外承接彩色、黑白及文字广告业务,欢迎来电来函垂询。广告经营许可证号:京西工商广字第0425号。

《矿冶》定价为10.00元/册,每年4期40.00元。

投稿网址: <http://ky.bgrimm.cn>

联系方式:010-63299753(电话) 010-63299754(传真)

E-mail: kuangye@bgrimm.com 联系人:孙凤芹

地址:北京市南四环西路188号总部基地十八区23号楼905北京矿冶研究总院(邮政编码100160)

开户名称:北京矿冶研究总院 开户银行:中国工商银行北京百万庄支行 帐号:0200 0014 0908 9005 038