

X射线荧光光谱法测定锰矿中主次成分技术应用研究

李大勇, 贾双琳, 陈菊

(贵州省地质矿产中心实验室, 贵州 贵阳 50018)

[摘要] 采用高频熔样机熔片分解试样、灼烧减量校正, X射线荧光光谱法测定锰矿中的 TFe、SiO₂、Al₂O₃、P、CaO、MgO、Mn、Na₂O、K₂O、Ba、TiO₂。方法精密度为 0.003%~0.133% (RSD, n=12)。准确度也满足地质实验管理规范的要求, 测试结果准确、可靠。

[关键词] X射线荧光光谱法; 锰矿; 灼烧减量校正

[中图分类号] O657.34 [文献标识码] A [文章编号] 1000-5943(2015)04-0293-05

X射线荧光光谱分析法具有分析速度快、试样加工相对简单、偶然误差小及分析精度高的特点, 已广泛应用于各种原材料的分析中, 并逐步应用于锰矿石的分析。由于不同地区、不同矿层矿物的品位、赋存形态差别很大, 样品基体差异大, 对X射线荧光光谱分析的准确度造成不利影响^[1-3]。采用高频熔样机熔片灼烧减量校正法对样品进行熔融稀释处理, 可以有效地消除样品因为赋存形态不同而带来的灼烧减量误差, 降低样品基体差异对测试结果的影响。提高X荧光分析的准确度。此方法操作简单、快速, 其准确度和精密度均能达到国家标准方法的要求。

1 实验部分

1.1 仪器

ZSX Primus II型顺序扫描波长色散X射线荧光光谱仪(日本理学电机工业株式会社), 端窗铍靶X射线管, 最大功率4 kW; 成都多林HMS-II-M-XZ高频熔样机, 德国莱驰MM400混和研磨仪。马弗炉, 功率4 kW, 常用温度1200℃。

1.2 试剂

四硼酸锂、偏硼酸锂混合熔剂: [Li₂B₄O₇(67)+LiBO₂(33)], 洛阳特耐试验设备有限责任公司, 优级纯; 溴化锂: 天津市科密欧化学试剂有限公

司, 分析纯;

1.3 测量条件

仪器测量条件见表1。

1.4 校准样品的选择及配制

由于锰矿的标准物质较少, 分析的样品基体较复杂、元素的含量范围较宽, 本法除选用了GBW07261~GBW07265, 还用了不同的锰矿标准物质按照不同比例混制以及使用TFe、SiO₂、Al₂O₃、P、CaO、MgO、Mn、Na₂O、K₂O、Ba、TiO₂等基准物质按一定比例混制(用德国莱驰MM400混和研磨仪各组分含量理论值可由计算得出)作为校准样品。此外, 本法还选取了部分锰矿样品, 采用化学法、ICP-OES等离子发射光法和原子吸收法对各组分含量进行测定(多人、多个实验室测试平均值), 以作为标准曲线的辅助标样。标准样品各组分含量范围见表2。

1.5 实验方法

将试样置于恒重的瓷坩锅中, 放入马弗炉内, 从室温升至1000℃±25℃, 灼烧1 h, 然后取出放入干燥器中, 冷至室温, 迅速称量。准确称取0.300 0±0.000 2 g样品(1000℃灼烧, 并保温1 h), 6.000 0±0.001 0 g混合熔剂[Li₂B₄O₇(67)+LiBO₂(33)], 转入瓷坩锅中, 搅拌均匀, 再转入预先加有8滴饱和LiBr溶液的铂—金坩锅(ωPt95%

[收稿日期] 2015-10-15

[基金项目] 贵州省地质矿产勘查开发局地质科研项目(黔地矿科合(2014)09号)。

[作者简介] 李大勇(1983—), 男, 贵州松桃人, 工程师, 主要从事X射线荧光光谱分析测试工作。

表1 仪器测量条件
Table 1 Measuring condition of the equipment

序号	元素	分析线	晶体	谱峰角度 (°)	谱峰时间 (s)	背景角度 (°)	背景时间 (s)	衰减器	准直器	探测器	电压 (kV)/电流 (mA)	PHA
1	SiO ₂	Ka	PET	108.92	10			1/1	S4	F-PC	60/60	100/300
2	Al ₂ O ₃	Ka	PET	144.75	10	141.10	5	1/1	S4	F-PC	60/60	100/300
3	TFe	Ka	LiF200	57.50	10			1/10	S2	SC	60/60	100/350
4	CaO	Ka	LiF200	113.11	10			1/10	S4	F-PC	60/60	100/300
5	MgO	Ka	RX25	38.05	10	40.65	5	1/1	S4	F-PC	60/60	100/250
6	TiO ₂	Ka	LiF200	86.11	10	84.84	5	1/1	S2	SC	60/60	100/350
7	P	Ka	Ge	141.09	10	142.67	5	1/1	S4	F-PC	60/60	150/300
8	Mn	Ka	LiF1	62.98	10			1/10	S2	SC	60/60	100/350
9	Ba	Ka	LiF1	87.13	10	89.50	5	1/1	S2	SC	60/60	100/330
10	K ₂ O	Ka	LiF1	136.65	10			1/1	S4	SC	60/60	100/280
11	Na ₂ O	Ka	RX25	46.24	10	48.70	5	1/1	S4	F-PC	60/60	100/300

表2 校准样品中各分析组分含量范围

Table 2 Concentration of components in calibrated samples

组分	含量范围 %	组分	含量范围 %
SiO ₂	9.34 ~ 40.64	Al ₂ O ₃	1.68 ~ 26.31
TFe	0.80 ~ 20.99	MgO	0.50 ~ 7.40
TiO ₂	0.01 ~ 0.55	P	0.07 ~ 0.66
Mn	12.10 ~ 51.78	CaO	1.00 ~ 21.33
K ₂ O	0.50 ~ 3.01	Na ₂ O	0.40 ~ 2.84
Ba	0.03 ~ 0.65		

+ωAu5%)内,放入熔样机上按一定条件熔融浇铸制备玻璃样片,样品、熔剂均匀熔融,样片成型良好。

1.6 标准曲线的绘制及试样的测量与计算

将经灼烧减量校正的标准物质玻璃样片的标准值输入计算机,按已设定的仪器测量条件对熔制好的标准玻璃样片进行逐一测量,测量完毕对数据进行处理,计算回归方程,建立校准曲线。按同样方法测量待测样品,计算机将自动计算出各组分的含量。将该结果用灼烧减量系数校正后所得的值,即为该待测样品各组分的实际含量。

2 结果与讨论

2.1 熔剂的选择

为使试样和熔剂在高温熔融时能较好的形成

共融体玻璃样片,通常选用熔剂有:四硼酸锂,偏硼酸锂,四硼酸锂与偏硼酸锂混合使用。据各熔剂的熔点、酸碱性、保护铂金坩埚等各方面因素,确定本法以四硼酸锂/偏硼酸锂(67:33)为熔剂。稀释比为1:20。

2.2 待测样品的灼烧减量校正

将试样置于恒重的瓷坩埚中,放入马弗炉内,从室温升至1000℃±25℃,灼烧1h,然后取出放入干燥器中,冷至室温,迅速称量。如此反复操作(每次灼烧10min),直至两个连续的质量差不超过0.0003g为止。

按式(1)^[4]计算试样中灼烧减量ω(LOI)(质量分数),其数值以百分数表示(%):

$$\omega(\text{LOI}) = \frac{m_1 - m_2}{m} \times 100\% \quad (1)$$

式中:

m₁—灼烧前试样与瓷坩埚质量,单位为克(g);

m₂—灼烧后试样与瓷坩埚质量,单位为克(g);

m—试样质量,单位为克(g)

消除样品与标准曲线所用样品与因灼烧减量差异带来的误差。标准样品经1000℃±25℃灼烧后,标准物质中各组分的实际含量发生变化。

按式(2)计算标准物质经灼烧后各组分的实际含量(质量分数),其数值以百分数表示(%):

$$\omega(B_2) = \frac{\omega(B_1)}{1 - \omega(\text{LOI})_i} \quad (2)$$

式中:

$\omega(B_1)$ —标准样品各个组分的真值;

$\omega(B_2)$ —标准样品经 $1\ 000\ ^\circ\text{C} \pm 25\ ^\circ\text{C}$ 灼烧后各个组分的实际值;

$\omega(\text{LOI})_i$ —该标样的灼烧减量;

将经灼烧后的标准样品准确称取 $0.300\ 0\ \text{g} \pm 0.000\ 1\ \text{g}$, 熔制成玻璃样片, 用 X 荧光光谱仪进行测定。所得到的各个元素的荧光强度值与经灼烧后标准样品的新的各元素含量成正比例关系, 这样就可以得到消除了烧失量差异的各元素的标准曲线。把经灼烧后的试样熔制成玻璃样片, 用 X 荧光光谱仪进行测定。所得到的荧光强度在标准曲线上能找到一个相对应的含量值 $\omega(Y_2)$ 。

按式(3)计算试样未经 $1\ 000\ ^\circ\text{C} \pm 25\ ^\circ\text{C}$ 灼烧前各组分的实际含量(质量分数), 其数值以百分数表示(%):

$$\omega(Y_1) = \omega(Y_2) \times \left(1 - \frac{\omega(\text{LOI})_i}{100}\right) \quad (3)$$

式中:

$\omega(Y_1)$ —试样各个组分的实际含量;

$\omega(Y_2)$ —试样经 $1\ 000\ ^\circ\text{C} \pm 25\ ^\circ\text{C}$ 灼烧后各个组分的测量值;

$\omega(\text{LOI})_i$ —该试样的灼烧减量;

3.4 基体校正

X 射线荧光光谱分析中, 基体效应是普遍存在的问题, 是分析误差的主要来源。本法虽然采用熔融法来消除试样的粒度和矿物效应, 但共存元素间的吸收与增强效应还是明显存在。本法采用经验系数法来校正元素的相互干扰, 利用仪器设定经验系数法校正程序进行元素间干扰校正。

按式(4)^[5]计算试样被校正元素的定量结果:

$$W_i = (A_i I_i^3 + B_i I_i^2 + C_i I_i + D) (1 + K_i + \sum A_{ij} F_j + \sum Q_{ij} F_j F_k + \sum R_{ij} F_j / (1 + W_i / 100)) \quad (4)$$

式中:

W_i —被校正元素的定量结果; A, B, C, D —校正曲线系数; I_i —X 射线强度; K_i C_i —常数; A_{ij}, a_{ij} —吸收/增强校正系数; Q_{ij}, q_{ij} —吸收/增强校正系数(二次校正项); R_{ij}, r_{ij} —增强校正系数, D_{ij}, d_{ij} —吸收/增强校正系数; B_{ij}, b_{ij} —重叠校正系数; F_j, F_k —共存元素 j 和 k 的分析值或 X 射线

强度。

本方法测定组分基体校正元素见表 3。

表 3 基体校正

Table 3 Matrix calibration

序号	组分	基体校正	重叠
1	SiO ₂	Al ₂ O ₃ TFe	—
2	Al ₂ O ₃	—	Br
3	TFe	Al ₂ O ₃ SiO ₂	—
4	CaO	Al ₂ O ₃ TFe SiO ₂	—
5	MgO	Al ₂ O ₃ CaO	—
6	TiO ₂	Al ₂ O ₃ CaO SiO ₂	Ba
7	P	Al ₂ O ₃ TFe SiO ₂	—
8	Mn	TFe TiO ₂	—
9	K ₂ O	Al ₂ O ₃ TFe SiO ₂	—
10	Na ₂ O	Al ₂ O ₃ TFe SiO ₂	—
11	Ba	Al ₂ O ₃ TFe SiO ₂	TiO ₂

3.5 检出限

因单位含量计数率受基体和谱线重叠干扰, 使用检出限理论公式计算得到的结果与实际检出能力存在较大差异。

按式(5)计算试样被校正元素的检出限:

$$D = \frac{3}{S} \sqrt{2 Rb} \quad (5)$$

式中: S —待测氧化物灵敏度, 单位质量分数的净计数; Rb —待测氧化物在特定材料的 100% 基体氧化物标准样品中的计数。对 S 和 Rb 应采用相同的计数时间测定。

各分析组分检出限, 见表 4。

表 4 各分析组分检出限

Table 4 Lower limit of detection of each component

组份	检出限/%	组份	检出限/%
SiO ₂	0.05	CaO	0.01
Al ₂ O ₃	0.02	MgO	0.03
TFe	0.01	TiO ₂	0.01
K ₂ O	0.01	P ₂ O ₅	0.01
Na ₂ O	0.05	Ba	0.002
Mn	0.02		

3.6 精密度

称取同一标准物质 GBW07263(12 份), 按确定的制样条件和测量条件进行 12 次独立测定, 计算各测定组分相对标准偏差(RSD), 结果见表 5。

表5 精密度试验结果

Table 5 Results of accuracy test

元 素	Al ₂ O ₃ /%	SiO ₂ /%	Na ₂ O/%	Fe/%	Mn/%	TiO ₂ /%	K ₂ O/%	CaO/%	MgO/%	P/%	Ba/%
1	8.52	14.46	0.042	11.32	32.57	0.43	1.00	0.18	0.104	0.203	0.183
2	8.49	14.54	0.039	11.26	32.54	0.43	1.02	0.18	0.111	0.203	0.179
3	8.44	14.44	0.040	11.24	32.36	0.44	1.04	0.18	0.107	0.203	0.178
4	8.52	14.53	0.039	11.29	32.50	0.43	1.00	0.18	0.104	0.202	0.186
5	8.47	14.51	0.041	11.23	32.47	0.43	1.02	0.18	0.102	0.203	0.179
6	8.45	14.47	0.038	11.26	32.41	0.44	1.05	0.18	0.107	0.203	0.178
7	8.53	14.50	0.040	11.30	32.39	0.44	1.00	0.19	0.129	0.203	0.185
8	8.48	14.52	0.039	11.36	32.60	0.43	1.05	0.19	0.105	0.203	0.184
9	8.44	14.43	0.041	11.31	32.63	0.43	1.03	0.19	0.137	0.202	0.181
10	8.47	14.43	0.038	11.22	32.27	0.43	1.04	0.18	0.113	0.202	0.177
11	8.44	14.47	0.041	11.32	32.63	0.43	1.02	0.19	0.108	0.203	0.179
12	8.46	14.54	0.040	11.29	32.72	0.43	1.06	0.19	0.107	0.204	0.184
平均值	8.48	14.49	0.040	11.28	32.51	0.43	1.03	0.18	0.11	0.20	0.18
RSD%	0.032	0.042	0.001	0.042	0.133	0.003	0.021	0.004	0.011	0.000	0.003

分析结果表明各组分相对标准偏差均小于0.1%,精密度良好。

3.7 准确度

选取锰矿试验(4件)用已建立的X荧光光

谱法进行测定,同时采用化学法、ICP-OES等原子发射光法和原子吸收法对该组样品的各组分进行分析、测定^[6]。X荧光光谱法测定结果与化学法测定结果对照见表6。

表6 分析结果对照

Table 6 Comparison of analytical results

元 素		Al ₂ O ₃ /%	SiO ₂ /%	Na ₂ O/%	TFe/%	Mn/%	TiO ₂ /%	K ₂ O/%	CaO/%	MgO/%	P/%	Ba/%
2015XF820	化学法	9.77	19.56	0.047	7.79	16.98	0.90	1.30	6.52	2.24	0.072	0.026
	XRF	9.81	19.62	0.050	7.77	16.92	0.89	1.32	6.62	2.31	0.080	0.022
	RE%	-0.2	-0.15	3.09	-0.13	-0.18	-0.51	0.76	0.76	1.54	5.26	-8.33
	Yc	3.11	2.21	13.40	3.43	1.60	6.92	6.23	3.67	5.29	12.24	15.36
2015XF821	化学法	9.36	20.43	0.046	7.37	17.25	0.90	1.18	6.75	2.25	0.073	0.021
	XRF	9.58	20.41	0.051	7.26	17.05	0.91	1.26	6.84	2.23	0.080	0.024
	RE%	-1.16	0.05	5.15	-0.75	-0.58	0.50	3.28	0.66	-0.45	4.58	6.67
	Yc	3.16	2.16	13.40	3.52	1.59	6.89	6.35	3.62	5.32	12.22	15.55
2015XF822	化学法	9.09	17.83	0.043	7.08	15.99	0.88	1.15	8.58	2.25	0.065	0.025
	XRF	9.31	18.04	0.048	7.13	16.13	0.90	1.12	8.49	2.29	0.070	0.026
	RE%	-1.2	-0.59	5.49	0.35	0.44	0.95	-1.32	-0.53	0.88	3.70	1.96
	Yc	3.2	2.32	13.57	3.56	1.65	6.92	6.48	3.30	5.30	12.54	15.18
2015XF901	化学法	5.73	11.35	0.397	10.21	33.80	0.90					
	XRF	5.86	11.62	0.376	10.04	33.93	0.92					
	RE%	1.12	1.18	-2.72	-0.84	0.19	0.88					
	Yc	3.85	2.90	8.54	3.07	1.04	6.88					
2015XF824	化学法							1.19	6.23	3.72	0.092	0.030
	XRF							1.21	6.12	3.65	0.090	0.027
	RE%							0.83	-0.89	-0.95	-1.10	-5.26
	Yc							6.38	3.76	3.03	11.79	4.86

由表6可知,在标准曲线含量范围内X荧光与化学法得到的TFe、SiO₂、Al₂O₃、P、CaO、MgO、Mn、Na₂O、K₂O、Ba、TiO₂的测量值之间平均值的相对误差(RE)均小于样品相对误差允许限(YC),达到国家标准方法规定的要求。

3 结语

采用本法测定锰矿中TFe、SiO₂、Al₂O₃、P、CaO、MgO、Mn、Na₂O、K₂O、Ba、TiO₂,其准确度和精密度均达到国家标准方法规定的要求,且大大提高了生产效率。但仍需注意的是,由于X射线荧光光谱法受基体效应干扰的影响很大,因此此方法适用于满足表2所列组分含量样品的测定。

[参考文献]

- [1] 《矿产资源工业要求手册》编委会. 矿产资源工业要求手册(2012年修订本)[M]. 北京:地质出版社,2012:95-97.
- [2] 张耀奎,支河,肖海斌,左天明,徐义仁. X射线荧光光谱法测定锰矿样品中主次成分[J]. 四川地质学报,2012,2,32(4):503-505.
- [3] 林志,蒋晓光,李卫刚. 用波长色散X射线荧光光谱法测定锰矿石中的锰、铁、硅、铝、钛、钙、镁和磷等元素[J]. 中国锰业,2002,5,20(2):1-3.
- [4] 《铁矿石灼烧减量的测定重量法》GB/T6730.68-2009 2009,12.
- [5] 《X射线荧光光谱仪ZXSPrimus系列操作手册》理学电机工业株式会社. 2008,6.
- [6] GB/T 1506—2002,《锰矿石 锰含量的测定 电位滴定法和硫酸亚铁铵滴定法》[S].

Application Study of X-Ray Fluorescence Spectrometry in Major and Minor Components Determination of Manganese Ore

LI Da-yong, JIA Shuang-lin, CHEN Ju

(MLR Guiyang Supervision and Testing Center of Mineral Resources, Guiyang 550004, Guizhou, China)

[Abstract] By use HMS-II-MXZ, the samples are decomposed by melting, ignition loss are checked. TFe, SiO₂, Al₂O₃, P, CaO, MgO, Mn, Na₂O, K₂O, Ba and TiO₂ in manganese ore are determined by X-Ray Fluorescence Spectrometry. The accuracy is 0.003%~0.133%, it satisfied the requirement of geologic experimental regulation, the results are accurate and reliable.

[Key words] X-Ray Fluorescence Spectrometry; Manganese ore; ignition loss check

(上接第289页)

Water Quality Evolution Tendency and Reason Analyses of Zhujialongtan Underground River of Shangzhai Village, Guanshanhu District, Guiyang City

YANG Yuan-li¹, MENG Fan-tao², NING Li-yuan¹

(1. Guizhou Institute of Geo-environment Monitoring, Guiyang 550004, Guizhou, China; 2. 111 Geological Party, Guizhou Bureau of Geology and Mineral Exploration & Development, Guiyang 550008, Guizhou, China)

[Abstract] On the base of water quality data of Zhujialongtan underground river in 1986, 2010 and 2014, main ion concentration changing tendency in the recent 30 years are studied, so it will afford scientific accordance for groundwater protection of bare karst mountains. The result is most chemical concentration index in the target area rise obviously in recent 30 years, but the ion concentration changing tendency is not obvious. By use recommended groundwater quality standard method, the single and comprehensible assessment are proceed for the water quality in recent 30 years, the results show in the dry season, the excessive components are F⁻, NH₄⁺, Al₃⁺ and COD in 1986, 2010—2014, the excessive components are F⁻, NH₄⁺, NO₂ and COD in 2011—2013. In the wet season, the excessive components are F⁻, NH₄⁺, NO₂, TH, Al₃⁺ and Mn in 1986—2014. they are effected by water-rock geologic process, human engineering activities and regional geologic environmental change.

[Key words] Zhujialongtan underground river; Ion concentration change; Water quality assessment; Guiyang