

X-射线荧光光谱法测定锆矿石中锆硅铁钛铝钙

郑颖¹,张孟星²

(1. 甘肃省轻工研究院,甘肃 兰州 730000;2. 中国冶金地质总局一局测试中心,北京 101601)

摘要:采用熔片法制样,建立了 X-射线荧光测定锆矿石中锆、硅、铁、钛、铝、钙的分析方法. 使用国家一级标准物质与二氧化锆混合配制的混合标准物质,解决了锆矿石标准物质不足的问题. 试样:硼酸锂混合熔剂为 1:20,在熔样机中熔成玻璃片,采用经验系数法和散射线内标法校正元素间的谱线重叠效应和基体效应,对标准物质和混配的标准样品进行了分析,标准物质测定结果与推荐值一致,相对标准偏差(RSD%)均小于 3.6%. 方法能满足高含量锆矿石中主、次要元素的测定.

关键词:X-射线荧光光谱;锆矿石;熔融制样

中图分类号: O657.7

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2012)03-0187-05

目前锆矿石中高含量锆的分析方法有乙二胺四乙酸二钠(EDTA)滴定法测定锆钪含量,或苦杏仁酸重量法测定锆钪含量^[1]. 由于锆氧离子极易发生聚合现象,受酸度影响大,EDTA 容量法测定结果误差较大,重量法测定二氧化锆分析流程长,操作繁琐. 测定二氧化硅用重量法,测定铁元素用容量法或分光光度法,测定钛元素用分光光度法,测定钙元素用原子吸收法,这些方法分析时间长,成本高. 电感耦合等离子体光谱法测定锆英石中主次要元素^[2],用过氧化钠在银坩锅中熔样,水提取,酸化后用 ICP-OES 仪测定 Zr、Si、Fe、Ca、Al、Mg,但当硅含量高时,酸化后有硅胶出现,使硅的测定结果偏低,且易堵塞雾化器. X-射线荧光光谱法具有简便、快速、精密度高、分析范围广和多元分析的优点,特别是采用熔片法克服了矿物效应和粒度效应,使分析结果更加准确,广泛用于矿石中主、次要和痕量元素的测定^[3-9]. 但 X-荧光分析的缺点是需要大量的相应矿石的标准物质制备工作曲线. X-射线荧光测定锆英沙中主次成分^[3],用高岭土标准物质和氧化锆配制了 6 个标样做工作曲线,采用 ZrKA 谱线测定锆元素时,用黄铜滤光片减光解决检测计数率过溢的问题. 参考文献^[7]采用光谱纯的 ZrO₂、HfO₂、Nb₂O₅、Ta₂O₅、Fe₂O₃、TiO₂Mn₃O₄、SiO₂ 配制标

准系列,X-荧光熔片法测定矿石中铌钽锆钪含量. 但这样配置的标准物质中元素的含量比例和自然矿石中各元素含量比例差距很大,给元素的基体校正带来影响. 为了使标准系列样品中各元素的含量比例与自然矿石样品中各元素的含量比例一致,采用在标准矿石样品中加入光谱纯二氧化锆的方式配制锆矿石的标准系列样品以解决锆矿石标准物质不足的问题.

本研究采用试样:熔剂为 1:20 的比例混匀,在熔样机上熔制成玻璃片,X-射线荧光光谱仪测定锆矿石中锆硅铁钛铝钙的含量. 采取加大熔剂与试样的比例,使样品溶解完全,减小基体干扰,解决了用 ZrKA 谱线测定高含量锆的检测计数率过溢的问题,使锆元素的测定范围更广. 实验结果表明 GBW07157 和混配的标准物质,测定结果与标准值和计算值一致. 相对标准偏差(RSD)均小于 3.66%. 可见 X-荧光熔片法测定锆矿石中锆硅铁钛铝钙结果准确,比其他方法快速,而且成本低.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

熔片机(GGB 系列熔样机,北京华荣成科技发展有限公司);熔样铂金坩埚(5% Au+95% Pt);X-射线

荧光光谱仪(Rigaku ZSX primusII)。

X-射线荧光分析用混合熔剂($65\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 25\text{LiBO}_2 + 10\text{LiF}$) (优级纯, 洛阳特耐实验设备有限公司); 二氧化锆(光谱纯); 硝酸铵(分析纯): 在 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 烘 $2\sim 4\text{ h}$, 在研钵中研磨成粉末状; 溴化铵(AR); 氩甲烷($\text{Ar}/\text{CH}_4 = 9/1$)混合气体(PR气体、P-10气体)。

1.2 标准样品配制

由于锆英石标准物质很少, 且锆矿石中主、微量各元素的含量范围分布广, 所以采用在岩石和水系沉积物的标准物质中, 选择Zr量很低的标准物质($\text{Zr} < 0.05\%$), 添加 ZrO_2 , 配制标准系列(表1), 使测定元素的含量范围分布宽广(表2), 符合未知锆矿石样品的分析。

表1 标准系列配制*
Table 1 Preparation table of standard series

配制标样名称	ZrO ₂ 添加量/g	ZrO ₂ /%	标准物质的量/g
GBW07103+Zr	0.009 0	3.0	GBW07103;0.291 0
GBW07104+Zr	0.015 0	5.0	GBW07104;0.285 0
GBW07105+Zr	0.030 0	10.0	GBW07105;0.270 0
GBW07106+Zr	0.045 0	15.0	GBW07106;0.255 0
GBW07107+Zr	0.060	20.0	GBW07107;0.240 0
GBW07108+Zr	0.075 0	25.0	GBW07108;0.225 0
GBW07110+Zr	0.090 0	30.0	GBW07110;0.210 0
GBW07111+Zr	0.105 0	35.0	GBW07111;0.195 0
GBW07112+Zr	0.120	40.0	GBW07112;0.180 0
GBW07113+Zr	0.135 0	45.0	GBW07113;0.165 0
GBW07302a+Zr	0.150 0	50.0	GBW07302a;0.150 0
GBW07306+Zr	0.165 0	55.0	GBW07306;0.135 0
GBW07307a+Zr	0.180 0	60.0	GBW07307a;0.120 0
GBW07310+Zr	0.195 0	65.0	GBW07310;0.105 0
GBW07311+Zr	0.210 0	70.0	GBW07311;0.090 0
GBW07157	0	1.25	GBW07157;0.300 0

*: 第一栏为配制标样号; 第二栏为加入的二氧化锆量; 第三栏为二氧化锆在所配置标样中的含量; 第四栏为所用标准物质的量。

标准样品制备过程: 按表1 标准物质的量 and 对应二氧化锆的量称取, 含量共 0.300 g 于瓷坩埚中, 加入 6.000 g 混合熔剂和 1.000 g 硝酸铵搅拌均匀, 倒入熔样铂-金坩埚中, 把熔样坩埚置于GGB型高频熔样机上, 按设定的熔样程序熔解样品, 在 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 预氧化 5 min , 然后升温到 $1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$, 坩埚旋转, 摆动 5 min , 在坩埚开始倾斜摆动 45° 角时, 加入少许溴化铵做脱模剂, 在熔样机上 $1\ 150\text{ }^\circ\text{C}$ 熔融共 15 min , 冷却, 倒出玻璃片, 贴上标签。

表2 标准系列各元素的含量范围
Table 2 Content range of various elements of standard series

元素	含量范围/%	元素	含量范围/%
ZrO ₂	1.25 ~ 70	CaO	0.06 ~ 26.75
SiO ₂	11.70 ~ 70.65	MgO	0.042 ~ 6.99
Al ₂ O ₃	0.99 ~ 15.36	K ₂ O	0.04 ~ 4.86
Fe ₂ O ₃	0.77 ~ 23.75	Na ₂ O	0.014 ~ 3.04
TiO ₂	0.07 ~ 2.13		

1.3 样品制备

称取 0.300 0 g 试样于瓷坩埚中,加入 6.000 0 g 混合熔剂和 1.000 0 g 硝酸铵搅拌均匀,倒入熔样铂-金坩埚中,把熔样坩埚置于 GGB 型高频熔样机上,按设定的熔样程序熔解样品,在 800 °C 预氧化 5 min,然后升温到 1 150 °C,坩埚旋转,摆动 5 min,

在坩埚开始倾斜摆动 45°角时,加入少许溴化铵做脱模剂,在熔样机上 1 150 °C 熔融共 15 min,冷却,倒出玻璃片,贴上标签,放入样品盒中,用 X-射线荧光仪测定.

1.4 仪器测定条件

仪器测定条件见表 3.

表 3 仪器测定条件
Table 3 Testing conditions of Instrument

元素谱线	KV-mA	衰减	准直器	2θ(°)		计数时间/s		晶体	探测器	PHA
				谱线	背景	谱线	背景			
Mg-KA	50-60	1/1	S4	38.398	40.700	30	15	RX25	PC	100-300
Al-KA	50-60	1/1	S4	144.78	147.05	30	15	PET	PC	100-300
Si-KA	50-60	1/1	S4	109.064	110.500	30	15	PET	PC	123-297
K-KA	50-60	1/1	S4	136.616	139.05	20	10	LiF1	PC	100-300
Ca-KA	50-60	1/1	S4	113.068	115.0	20	10	LiF1	PC	100-300
Ti-KA	50-60	1/1	S2	86.132	87.76	20	10	LiF1	SC	99-299
Fe-KA	50-60	1/1	S2	57.500	58.52	20	10	LiF1	SC	95-320
Zr-KA	50-60	1/10	S2	22.53	24.50	20	10	LiF1	SC	100-300
Rh-KAC	50-60	1/1	S2	18.46		20		LiF1	SC	100-300
Br-KA	50-60	1/1	S2	29.938	30.800	20	10	LiF1	SC	100-300

1.5 标准系列校正曲线

标准工作曲线和基体校正使用理学公司的分析软件,提供了校准曲线和基体校正两位一体的综合回归校正方法. 数学公式如式(1).

$$W_i = (aI_i^3 + bI_i^2 + cI_i + d) (1 + K_i + \sum (A_{ij}F_j) + \sum B_{ij}F_j + C_i) \quad (1)$$

其中, W_i 为标准样品中分析元素 i 的标准值或未知样品中分析元素 i 基体校正后的含量. I_i 为待测元素荧光净强度或内标比强度. A 、 b 、 c 、 d 为校正曲线系数. K_i 、 C_i 为校正系数. A_{ij} 为基体校正系数. B_{ij} 为谱线重叠干扰校正系数. F_j 为重叠元素的分析值或 X 射线强度.

2 结果与讨论

2.1 熔样比例的选择

当称取样品 0.600 0 g、熔剂 6.000 0 g 时,对于二氧化锆含量高的样品,熔解不完全,并且熔片都易爆裂. 当称取样品 0.300 0 g、熔剂 6.000 0 g 时,熔片均匀透明光亮,无裂痕. 所以选择样品:熔剂为 1:20.

2.2 测定条件的选择

测定高含量 ZrO_2 ,若采用 ZrKA 线作为分析谱线,测得 ZrKA 线计数率过高 (>1000kcps),造成检测计数漏计,所以测定 Zr 元素时用 1/10 衰减期衰减,解决了检测计数漏计的问题,使 ZrO_2 的测定范围更加宽广.

2.3 共存元素基体效应和谱线重叠效应校正实验

共存元素基体效应和谱线重叠效应校正实验结果见表 4.

表 4 校正元素表
Table 4 Correction table of elements

测定元素	基体校正元素	谱线重叠元素	内标元素
Al	Zr,	Br	
Si	Al, Mg, Ca, k,		
Ca	Mg		
Ti	Fe, Ca		
Fe	Mg, Ti, Ca, Zr		
Zr	Al, Si, Ca, Ti		Rh

2.4 准确度试验

2.4.1 标准物质测定值

配制 2 个标准物质 (GBW07106 + $ZrO_2 = 0.1500\text{ g} + 0.1500\text{ g}$, GBW07106 + $ZrO_2 = 0.1000\text{ g} + 0.2000\text{ g}$), 按实验方法的步骤分析. 从表 5 可见分析结果与推荐值一致.

2.4.2 样品分析结果对照表

样品分别用本方法和化学分析法^[9]分析进行对照, 从表 6 分析结果可见 2 种方法分析结果吻合. 因为无试样 CaO 的化学分析结果, 所以未列出 CaO 的对比结果.

表 5 标准物质分析结果表
Table 5 Analytical results of reference materials

元 素	GBW07157		GBW07106+ZrO ₂ =0.1500 g+0.1500 g		GBW07106+ZrO ₂ =0.1000 g+0.2000 g	
	测定值	标准值	测定值	标准值	测定值	标准值
Al ₂ O ₃ (10 ⁻²)	14.94	14.70	1.93	1.76	0.922	1.07
SiO ₂ (10 ⁻²)	66.05	65.66	45.02	45.18	30.40	30.12
CaO(10 ⁻²)	2.817	2.64	0.165	0.15	0.117	0.10
TiO ₂ (10 ⁻²)	0.421	0.41	0.143	0.132	0.103	0.089
Fe ₂ O ₃ (10 ⁻²)	4.589	4.69	1.728	1.61	1.11	1.07
ZrO ₂ (10 ⁻²)	1.27	1.25	50.27	50.00	66.76	66.67

表 6 分析结果对照表
Table 6 Comparison of analytical results

样品号	ZrO ₂ (10 ⁻²)		SiO ₂ (10 ⁻²)		Al ₂ O ₃ (10 ⁻²)		TiO ₂ (10 ⁻²)		Fe ₂ O ₃ (10 ⁻²)	
	本法	化学分析法	本法	化学分析法	本法	化学分析法	本法	化学分析法	本法	化学分析法
2012-2486	8.57	8.68	87.35	87.40	0.67	0.61	0.46	0.50	2.69	2.69
2012-2487	20.51	20.64	74.74	74.39	0.61	0.69	0.58	0.61	2.75	2.74
2012-2488	65.65	65.82	27.12	26.97	0.54	0.47	1.39	1.35	2.48	2.38
2012-2489	51.78	51.88	38.21	38.00	0.77	0.78	4.15	4.07	2.89	2.82

2.5 精密度试验

对同一样片在静态重复测定条件下测定 10 次,

得到测定精密度实验结果, 从表 7 可知仪器测定的精密度好.

表 7 精密度的测定
Table 7 Accuracy test

元 素	GBW07157		GBW07106+ZrO ₂ =0.1500 g+0.1500 g		GBW07106+ZrO ₂ =0.1000 g+0.2000 g	
	测定平均值/%	RSD/% (10 次)	测定平均值/%	RSD/% (10 次)	测定平均值/%	RSD/% (10 次)
Al ₂ O ₃	14.95	0.09	1.918	0.39	0.917	0.92
SiO ₂	66.06	0.04	45.06	0.05	30.37	0.07
CaO	2.814	0.09	0.184	0.72	0.115	1.34
TiO ₂	0.423	0.95	0.139	2.49	0.109	3.60
Fe ₂ O ₃	4.589	0.11	1.726	0.11	1.12	0.27
ZrO ₂	1.27	0.13	50.25	0.04	66.82	0.04

3 结论

本文所建立的 X-射线荧光熔片法测定高矿石中锆、硅、铁、钛、铝、钙含量的分析方法,具有简便、快速、准确度高、精密度好和测定范围广的优点,能满足大批量生产需要。

在岩石标准样品中加入氧化锆配制标准系列物质解决了锆矿石标准样品少的问题,使各元素的含量范围与自然矿石中各元素含量比例一致。

参考文献:

- [1] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版)(第三册)[M]. 北京:地质出版社,2011:402-442.
- [2] 张永盛. 感藕等离子体发射光谱法测定锆英石中主次痕量元素[J]. 岩矿测试,1994,13(2):121-124.
- [3] 田琼,黄健,陈广文,等. X-射线荧光光谱法测定锆

英沙中主次成分[J]. 冶金分析,2009,29(11):24-28.

- [4] 谭小宁,严志远,贺继春. X-射线荧光熔片法测定硅酸盐中主量元素[J]. 福建分析测试,2006,15(3):23-25.
- [5] GB/T 14506.28-2010. 硅酸盐岩石化学分析方法:16个主次成分量测定[S].
- [6] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版)(第二册)[M]. 北京:地质出版社,2011:91-95.
- [7] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第三版)(第二册)[M]. 北京:地质出版社,1991.
- [8] 高建荣,郭红丽. X-射线荧光光谱法分析锆英石质耐火材料[J]. 河南城建学院学报,2011,20(4):67-69,82.
- [9] 张爱芬,马慧侠,李国会. X-射线荧光光谱法测定铝土矿石中主次痕量组分[J]. 岩矿测试,2005,24(4):307-310.

X-ray Fluorescence Spectrometry for Determination of Zr、Si、Fe、Ti、Al、Ca in Zirconium Ore

ZHENG Ying¹, ZHANG Meng-xing²

(1. Gansu Institute of light industry, Lanzhou 730000, China;

2. China metallurgical geological administration the first Bureau test center, Beijing 101601, China)

Abstract: Using the welding pool of sampling, an X-ray fluorescence determination method of Zr、Si、Fe、Ti、Al、Ca in the zirconium ore mine is established. The use of the state level standard material mixed with zirconium dioxide to make a bead standard material solve the insufficiency of the standard of zirconium ore. Sample: partial boric acid lithium mixed flux = 1 : 20 melted into a glass prototype, using the experience coefficient method and internal standard method of scattering line to correct the overlapping effect of the spectral lines of elements and matrix effect, the standard material and mixed standard samples were analyzed, and the results of the standard material agreed with the recommended value. The relative standard deviations (RSD %) were less than 3.6%. This method can meet the determination of the major and minor content elements in the high content zirconium ore.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; zirconium ore; molten sample preparation

Classifying number: O657.7

