

X 射线荧光光谱法快速测定锰矿石中的主次组分

刘江斌, 祝建国

(国土资源部兰州矿产资源监督检验中心, 甘肃 兰州 730050)

摘 要: 采用粉末压片法制样, 使用 ZSX Primus II X 射线荧光光谱仪实现了对锰矿样品中锰元素及杂质组分钠、镁、铝、硅、磷、钾、钙、铁的快速测试。虽然方法在分析准确度上不及化学法或熔融制样—X 射线荧光光谱法, 但方法的精密度好, 测试范围广, 分析结果与标准值和比对值基本吻合。方法简便、快速, 可满足实验室对锰矿石批量检测的要求。

关键词: X 射线荧光光谱; 锰矿石; 粉末压片

中图分类号: O657.7

文献标识码: B

文章编号: 1006-3757(2012)01-0034-04

锰矿在自然界分布很广, 已知的锰矿物有 150 多种, 其用途也十分广泛。锰矿石中常含有钠、镁、铝、硅、磷、钾、钙、铁等杂质, 其中, 硅、磷为有害组分。锰矿石中磷含量的高低非常重要, 是评价其质量的重要指标。氧化钙和氧化镁为冶炼时的有益组分。目前, 对锰元素的化学测试主要采取 $\text{HCl} - \text{HNO}_3 - \text{HF} - \text{HClO}_4$ 溶解, 然后用滴定、容量法进行测定。而杂质元素的测定不但要分项进行复杂的化学前处理, 而且需要比色法、容量法及原子吸收等多种方法^[1]。这些方法准确度虽然很好, 但样品处理过程和测试方法繁杂、周期长、速度慢, 工作强度大。近年来, ICP 及 X 射线荧光光谱仪等大型仪器被广泛运用于多金属矿石中多元素的分析, 极大提高了分析效率^[2]。采用熔融制样法, 利用 X 射线荧光光谱仪对锰矿石中主次种组分进行测定已比较成熟^[3-5]。但对于批量样品的检测有 2 点不足之处: 一是制样速度相对较慢, 而且重现性不太稳定; 二是对低含量组分, 由于熔剂稀释致使灵敏度差, 测试范围小(如文献[5]中锰检测含量在 15% 以上)。

本文利用新型 X 射线荧光光谱仪大功率、高精度的优点, 采用粉末压片法对锰矿石中的 Mn 及 Na_2O 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiO_2 、P、 K_2O 、 CaO 、TFe 进行了快速测试, 结果达到了相关技术要求^[6]。未知试样测试结果与熔融制样—X 射线荧光光谱法进行了比对, 吻合良好。结果表明: 只要选择合适的测试条件, 合

理运用谱线重叠干扰和基体校正, 就完全可以实现对锰矿石主次组分的准确测试, 该法特别适合于实验室对锰矿石的批量快速检测。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪(日本理学公司), 4.0 kW 端窗钨靶 X 射线管。

压样机(丹东北苑); BLK II 冷却循环水(北京众合)。Ar— CH_4 气体流量 6.0 mL/min。

1.2 测量条件

仪器使用功率为 3.5 kW, 电压—电流为 50 kV—70 mA, 真空光路, 面罩直径为 30 mm, 测量组分元素的测定用 $\text{K}\alpha$ 线, 其它测量条件见表 1。

1.3 试验方法

1.3.1 样品制备

粉碎样品至 74 μm 以下, 在 105 $^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 后称取 4 g 样品放于模具中, 用聚乙烯粉末镶边垫底, 加压 30 t 保持 15 s, 制成试样直径为 32 mm 的圆片, 写上编号放入干燥器中待测。

1.3.2 标准样品的选择和制备

选用的锰矿标准物质有 GBW07261、GBW07262; 国家级标准 GBW07305、GBW07310、GBW07311、GBW07318(水系沉积物)、GBW07401、GBW07405(土壤)、GBW07105、GBW07408、

GBW07109、GBW07112、GBW07113 (岩石); 二级锰矿石标准 2-01、2-02, 自配标准 10 个, 共 25 个样片做为标准样品制备标准曲线. 各组分含量范围见表 2. 制样方法同 1.3.1. 按表 1 所列分析条件测量后回归制作标准工作曲线.

- 1.3.3 分析步骤
- (1) 开机预热 8 h, 先对 PHA 进行调节, 正常后进行标准化;
- (2) 标准样品测试, 结果满意方可进行样品测试.

表 1 分析元素的测量条件
Table 1 Measurement conditions for elements

组分	晶体	PHA	衰减器	滤光片	准直器	探测器	2θ/(^o)		t/s	
							峰值	背景	峰值	背景
Mn	LiF1	100-300	1/10	F-Ti	S2	SC	62.968	64.420	20	10
Na ₂ O	RX25	100-320	1/1	OUT	S4	F-PC	47.302	49.800	10	5
MgO	RX25	100-350	1/1	OUT	S4	F-PC	38.062	40.350	10	5
Al ₂ O ₃	PET	100-330	1/1	OUT	S2	F-PC	144.840	147.500	10	5
SiO ₂	PET	100-300	1/1	OUT	S2	F-PC	109.054	111.050	20	10
P	Ge	80-310	1/1	OUT	S4	F-PC	141.092	143.400	20	10
K ₂ O	LiF1	120-300	1/1	OUT	S4	F-PC	136.668	141.000	10	5
CaO	LiF1	120-300	1/1	OUT	S2	F-PC	113.128	115.700	10	5
TFe	LiF1	100-350	1/10	OUT	S2	SC	57.490	58.500	20	10

表 2 标准样品中分析组分的含量范围和测试范围
Table 2 Concentration and Measurement ranges for elements in calibration samples (%)

组 分	含 量 范 围	测试范围	组 分	含 量 范 围	测试范围
Mn	0.10 ~ 45.39	0.50 ~ 45.00	P	0.003 ~ 1.05	0.02 ~ 1.00
Na ₂ O	0.044 ~ 24.67	0.10 ~ 20.00	K ₂ O	0.13 ~ 5.43	0.50 ~ 5.00
MgO	0.12 ~ 21.80	0.30 ~ 20.00	CaO	0.10 ~ 30.02	0.80 ~ 24.00
Al ₂ O ₃	1.00 ~ 29.26	5.00 ~ 25.00	TFe	0.14 ~ 17.31	0.50 ~ 15.00
SiO ₂	0.62 ~ 88.89	2.00 ~ 75.00			

2 结果与讨论

2.1 方法测试范围

由于样品表面颗粒效应和矿石本身基体效应的影响,对于过低含量和过高含量组分误差比较大,结合标准曲线和实际测试结果确定了方法的有效测试范围(见表 2).

2.2 谱线重叠干扰和基体校正

本方法使用理学公司软件提供的校正曲线和基体校准一体的回归方法. 所用的数学公式为:

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

$$\sum B_{ij} F_j + C_i \tag{1}$$

其中: W_i ——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 ——待测元素荧光净强度或内标比强度, $a、b、c、d$ ——校准曲线系数, $K_i、C_i$ ——校正系数, A_{ij} ——基体校正系数, B_{ij} ——谱线重叠干扰校正系数, F_j ——共存元素的分析值或 X 射线强度^[7].

具体到实际被测元素谱线重叠干扰和基体校正项的选择,一定要通过优化测量条件来确定谱线重叠元素,通过校准计算公式计算结果来确定基体与校正元素. 表 3 列出了各分析元素间效应需要的影

响元素.

2.3 精密度

用 2-01 重复制备 12 个样片,按表 1 条件进行测试,计算精密度. 从表 4 可知,各组分相对标准偏差(RSD)均小于 8%,说明本方法制样的重现性良好.

2.4 准确度

本法以 GBW07261、2-01、GBW07261-2、GBW07311 等 4 个标准样品与编号为 11W229 的实际样品进行 5 次测定,计算平均值及相对偏差,见表 5,绝大部分结果与标准值基本相符.

表 3 影响元素

Table 3 Concentrae elements in calibration samples

组分		影响元素					组分		影响元素					
Mn	Mg	Al	P	K	Ca	Fe	P	Mn	Mg	Al	K	Ca	Fe	
Na ₂ O	Mg	Al	P	K	Ca	Fe	K ₂ O	Mn	P	Fe				
MgO	Mn	P	Ca	Fe			CaO	Mn	Mg	P	K	Fe		
Al ₂ O ₃	Mn	Mg	P	K	Ca	Fe	TFe	Mn	Mg	Si	P	K	Ca	Fe
SiO ₂	Mn	Mg	P	K	Ca	Fe								

表 4 精密度试验结果

Table 4 Results of precision test

(%)

组分	标准值	平均值	RSD	组分	标准值	平均值	RSD
Mn	17.24	17.19	5.41	P	0.052	0.055	4.58
Na ₂ O	0.085	0.079	7.54	K ₂ O	0.89	0.81	6.66
MgO	0.53	0.49	7.32	CaO	1.86	1.88	3.17
Al ₂ O ₃	2.89	3.02	5.34	TFe	4.71	4.73	3.84
SiO ₂	54.23	54.55	4.25				

表 5 准确度分析试验结果

Table 5 Analytical results of accuracy test

(%)

组分	GBW07261			2-01			GBW07261-2			GBW07311			11w229		
	标准值	本法	相对偏差	标准值	本法	相对偏差	标准值	本法	相对偏差	标准值	本法	相对偏差	标准值	本法	相对偏差
Mn	45.39	45.57	0.40	17.24	17.41	0.99	22.76	22.93	0.75	0.25	0.27	8.00	16.36	16.59	1.41
Na ₂ O	0.050	0.054	8.00	0.085	0.091	7.06	1.76	1.67	5.11	0.46	0.49	6.52	1.28	1.32	3.13
MgO	0.64	0.67	4.69	0.53	0.48	9.43	3.83	3.53	7.83	0.62	0.68	9.68	2.01	1.84	8.46
Al ₂ O ₃	2.20	2.04	7.27	2.89	2.69	6.92	7.69	7.72	0.40	10.37	10.64	2.60	6.00	5.96	0.67
SiO ₂	16.16	15.98	1.11	54.23	54.55	0.59	30.40	30.85	1.49	76.25	75.71	0.71	64.23	63.71	0.75
P	0.054	0.051	5.56	0.052	0.057	9.62	0.23	0.24	4.35	0.026	0.029	11.54	0.050	0.054	8.00
K ₂ O	1.00	0.97	3.00	0.89	0.81	8.99	1.54	1.39	9.74	3.28	3.38	3.05	2.77	3.01	8.67
CaO	1.06	1.14	7.55	1.86	1.88	1.08	1.21	1.33	9.92	0.47	0.52	10.64	1.05	0.98	6.67
TFe	1.22	1.23	0.82	4.71	4.78	1.49	5.43	5.76	6.08	3.07	2.84	7.49	2.12	2.30	8.49

3 结论

一次简单粉末压片制样,就能实现对锰矿石中的 9 种主次组分实现快速准确测试,结果基本可以满足生产与测试的需要. 在本法中,选择适宜的测试仪器条件及基体影响元素是保证结果可靠、准确的关键.

参考文献:

[1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第二分册)[M]. 第四版,北京:地质出版社,2010.
[2] 李大庆,肖新生,袁先友. 碱熔融 - ICP - AES 法对锰矿石中主量、次量与痕量元素[J]. 湖南科技学院学报,2010, 30 (4): 154 - 157.

[3] 程坚. X - 射线荧光光谱法测量锰矿中的全锰、全铁、二氧化硅和磷[J]. 南钢科技与管理,20102,35 (2): 89 - 91.
[4] 李小莉. 熔融制片 - X 射线荧光光谱法测定锰矿样品中主次量元素[C]. 第七届(2009)中国钢铁年会论文集(下),2009:66 - 67.
[5] 曲月华,王一凌,张恣,等. 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定锰矿中 9 种组分[J]. 冶金分析,2011, 31 (9): 24 - 29.
[6] [6] DZ/T 0130—54 - 63—2006. 中华人民共和国地质矿产行业标准[S].
[7] 梁述廷,刘玉纯,胡浩,等. X 射线荧光光谱法同时测定土壤中碳氮等多元素[J]. 岩矿测,2004,24 (2): 102 - 107.

Rapid Determination of Major and Minor Components in Manganese Ore Samples by XRF Spectrometry

LIU jiang - bin,ZHU jian - guo
(Lanzhou Testing and Quality Supervision Center for Geological and Mineral Products,
Ministry of Land and Resources ,Lanzhou 730050,China)

Abstract: A method for the determination of Mn,Na,Mg,Al,Si,P,K,Ca and Fe in the manganese ore by X - Ray fluorescence spectrometric technique was developed. Although the analytical accuracy of the method is not inferior to the chemical method and fusion sample preparation—X - ray fluorescence spectrometry, better precision and large measurement range can be obtrusive using this method. The method is simple and quick, and can meet the requirement of the testing of batch manganese ore samples in the laboratory.

Key words: X - ray fluorescence spectrometry; manganese ore; powder pellet

Classifying number: O657. 7

