doi:10, 3969/j. issn. 2095-1035, 2015, 02, 019

X射线荧光光谱法测定金红石中主次组分

杨明坤

(厦门出入境检验检疫局 技术中心,福建 厦门 361026)

摘 要 采用 $Li_2 B_i O_7 n Li BO_2$ 的混合熔剂(67:33)熔融制样,波长色散 X 射线荧光光谱法测定金红石中 TiO_2 , TFe, P, SiO_2 , $Al_2 O_3$, MnO, CaO, $Cr_2 O_3$, MgO, ZrO_2 , HfO_2 等组分。实验中样品和熔剂的质量比为 1:14, 以溴化锂(Li Br)作脱模剂,采用高频熔炉在 1 150 ℃熔融 90 s 进行制样,所得熔片均匀、强度高、成型良好。方法用于金红石实际样品的测定,结果同参考值或化学分析方法的结果相吻合,相对标准偏差(RSD,n=10)P为 3.8%、 $Al_2 O_3$ 为 2.8%, 其它均小于 2%, 能够满足实际测定工作的需要。

关键词 X射线荧光光谱法;金红石;熔融制样

中图分类号:O657.34;TH744.15 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2015)02-0073-03

Determination of Major and Minor Components in Rutile Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry

YANG Mingkun

(Xiamen Entry-Exit Inspection and Quarantine Technology Center, Xiamen, Fujian 361026 China)

Abstract A-wavelength dispersion X-ray fluorescence spectrometry method for the determination of TiO₂, Fe, P, SiO₂, Al₂O₃, MnO, CaO, Cr₂O₃, MgO, ZrO₂ and HfO₂ in rutile ores was established. The samples were fused by Li₂B₄O₇-LiBO₂ (mass ratio of 67:33) as mixture flux. The results showed that the optimized sample fusion conditions were as follows: sample-flux ratio (mass ratio) of 14:1, LiBr solution as releasing agent, sample fusion temperature of 1 150 °C, and sample fusion time of 90 s. Under the optimum experimented conditions, the glass fusion slice of sample was homogeneous, and it had high strength and good shape. The method was successfully applied to determine actual rutile ore samples, and the measured values were consistent with the referenced values or those obtained by chemical analysis methods. The relative standard deviation (RSD, n=10) of the analytes were less than 3. 8%.

Keywords X-ray fluorescence spectrometry; rutile; fusion sample preparation

0 前言

金红石是一种重要的氧化物矿物,具有耐腐蚀、 耐高温、耐低温等优异性能,是用于提炼钛的重要矿 物原料,也是高档电焊条重要的原料之一,是用于生 产金红石型钛白粉的最佳原料,也广泛用于军工航 空、航天、航海、机械、化工、海水淡化等方面,为了开 发利用好这一宝贵资源,配合选矿工艺的需要,严格 控制杂质含量。金红石的二氧化钛含量一般较高, 而钛又易水解或易形成难溶的偏钛酸析出常给分析 带来很大困难^[1],通常采用的金红石化学分析方 法^[2]操作程序繁杂,耗时费力。现有文献大都是钛 铁矿分析方法^[3-4],未见有金红石的分析方法。X 射 线荧光光谱法具有分析范围广、元素多,分析时间 短、重现性好、精度高,而且制样相对简单的特点,因 此在各个分析领域得到广泛应用^[5-6]。

采用熔融制样-X 射线荧光光谱法测定金红石 中 TiO₂, TFe, P, SiO₂, Al₂ O₃, MnO, CaO, Cr₂O₃,

作者简介:杨明坤,男,工程师,主要从事矿产品、金属材料及工业品检测研究。E-mail:akun80@sina.com

收稿日期:2015-01-11 修回日期:2015-03-02

 M_{gO} , ZrO_{2} , HfO_{2} 等组分,方法简便、快速、准确,能 满足进口金红石选矿的检测要求。

1 实验部分

1.1 仪器及测定条件

ARL9900 XP型 X 射线荧光光谱仪(Thermo Fisher Scientific 公司),铑靶 X 光管,功率 3.6 kW, 测定条件见表 1。 Analymate V₄D高频熔融制样系统(北京鑫国利 业科技有限公司);铂黄坩埚(Pt95Au,天津耀安公司); Sartorius CPA225D型电子天平(Sartorius 公司)。

1.2 试剂

X 射线荧光光谱分析专用混合熔剂($Li_2 B_4 O_7$: $LiBO_2 = 67:33$);碳酸锂为分析纯;溴化锂为分析 纯,配制成 400 g/L 水溶液;其它所用试剂均为分析 纯及以上纯度。

表 1 各元素测定条件 Table 1 Analytical condition of determined elements

分析线	晶体/探测器	实际 2θ角/(°)	准直器 $/\mu m$	电压/kV	电流 /mA	测量时间/s
FeKα	PET/FPC	57.50	0.25	40	70	20
TiLα	LiF200/FPC	86.15	0.25	40	70	20
SiKα	PET/FPC	109.01	0.25	40	70	20
AlKα	PET/FPC	144.71	0.25	30	100	20
MnKα	LiF200/FPC	62.30	0.15	30	70	20
CaKα	LiF200/FPC	113.09	0.25	30	100	20
MgK_{α}	AX06/FPC	19.96	0.60	30	100	20
VKα	AX06/FPC	76.93	0.25	40	70	20
ZrKα	LiF200/ FPC	32.03	0.15	40	70	20
HfKα	LiF200/FPC	45.87	0.25	40	70	20
CrKα	LiF200/SC	69.35	0.25	40	70	20
ΡΚα	Ge111/FPC	141.12	0.60	30	100	20
BrKα	PET/FPC	29.95	0.25	40	70	20

1.3 标准样品制备

由于没有金红石标准样品,因此选用三个钛铁 矿和锆英砂作为标准样品,再用 TiO_2 , SiO_2 ,CaO, Al_2O_3 , Cr_2O_3 调节组分含量,组成一套既有一定梯 度又能覆盖整个研究范围的系列样品,见表 2。

表 2 自制标准样品组分含量范围

Table 2 Content ranges for components

in self-made rutile reference samples

元素或化合物	含量范围/%	元素或化合物	含量范围/%
${ m TiO_2}$	37.59~100	MnO	0.03~0.71
TFe	0.1~35.04	CaO	0.03~1.91
Р	0.01~0.10	MgO	0.10~7.02
SiO_2	0.39~7.31	ZrO_2	0.86~12.87
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	0.15~3.70	HfO_2	0.02~0.26
Cr_2O_3	0.10~2.16		

1.4 玻璃熔片制备

称取(7.000 0±0 000 2) g 混合熔剂、(0 500 0± 0.000 1) g 灼烧后的样品和(0.200 0±0.000 1) g 碳酸锂于铂黄坩埚中,用玻璃棒混匀,滴加 8 滴LiBr (0.4 g/mL)溶液,置于高频熔融制样系统中,于 1 150 ℃熔融,熔融过程中坩埚以 5 r/min 的速度匀 速摇摆,90 s 后倒入已预热的铂黄模具中,自然冷却 180 s 后再风冷 180 s,使试料片与模具自动剥离,取 出贴上标签后放置于干燥器中保存待测。

2 结果讨论

2.1 熔剂选择

固定其它实验条件,样品质量为 0.5 g,碳酸锂 0.2 g,熔剂选择 5,6,7 g 的条件下进行熔样实验, 并制备玻璃样片。结果表明,当熔剂 6 g 时,样品能 熔解完全,但熔融物的流动性稍差,不易均匀覆盖铂 黄坩埚呈碗边形,这是由于金红石属难熔氧化物,而 在混合熔剂中的溶解度小,溶解速度慢的原因引起 的;当熔剂 6 g 时,熔融物的流动性好,熔片脱模容 易。因此,实验选择熔剂为 7 g。

2.2 熔样温度选择

在确定混合熔剂后,分别在 950~1 200 ℃进行 熔样实验。结果表明,当温度 1 150 ℃以上时熔样, 熔制的玻璃样片均匀透亮,不会出现裂片,无气泡, 完全熔融等,能满足测定要求。因此,实验选择熔样 温度为 1 150 ℃。

2.3 基体效应校正

按所定测定条件测定选定的 1 个制备标准样品 中各元素的 X 射线荧光强度,采用随机分析软件 WinXRF3.0进行回归,其中 Br 对 Al 的干扰采用 BrLβ进行强度校正;其它元素采用可变理论 α影响 系数法(COAL 模式)进行回归和基体效应校正,校 正公式见公式 1,校正系数采用随机附带的 NBSG- SC 程序进行计算。

$$C_i = (a_0 + a_1 I_i) \times (1 + \sum_{j=1}^n (a_{ij} C_j)) \quad i \neq j \ (1)$$

式中, C_i , C_i —测量元素和影响元素的浓度;

 a_0, a_1 — 准曲线系数;

 I_i —测量元素的 X 射线荧光强度;

 α_{ii} 一可变理论 α 影响系数。

2.4 方法精密度和检出限

按熔样方法熔取 10 个样片,用 X 射线荧光光 谱仪测定各组分含量,计算各组分含量的测定平均 值、标准偏差和相对标准偏差,所得结果见表 3。可 见,本法对于常量元素 Ti,Fe,Si 的相对标准偏差均 小于1%,而对其它杂质元素的相对标准偏差均小 于4%,可满足日常分析的要求。

本法灵敏度(Q)用单位含量的计数率表示,单 位为 kCPS/%:检出限由公式(2)给出,其结果一并 列入表 3。

$$LOD = 3 \times \sigma/Q$$

表 3 方法精密度和检出限

Table 3 Precisions and detection limit

	/ %				
元素或	会老店	测量	标准信差	相对标准	检出限/
化合物	多亏阻	平均值	你准備左	偏差	$(\mu \mathbf{g} \cdot \mathbf{g}^{-1})$
TiO_2	68.66	68.49	0.54	0.79	
TFe	8.63	8,48	0.049	0.58	10.8
Р	0.052	0.055	0.002	3.80	23. 1
SiO_2	5.72	5.50	0.027	0.50	70.2
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	1.84	1.94	0.058	2.77	24.8
MnO	0.043	0.048	0.058	1.82	20.0
CaO	0.95	0.90	0.008	0.87	49.8
MgO	1.70	1.64	0.019	1.18	30.9
ZrO_2	4.29	4.19	0.11	1.97	80.0
HfO_2	0.09	0.09	0.002	1.48	9.1
$\mathrm{Cr}_2\mathrm{O}_3$	1.00	0.90	0.011	1. 24	19.8

2.5 样品分析

为验证方法的准确性,选取2个有证标准物质 进行分析,测定结果见表 4,可见,分析结果与参考 值吻合较好。

表 4 标准样品分析结果

(2)

Table 4 Analytical results of the reference materials							/%						
		${\rm TiO}_2$	TFe	Р	SiO_2	$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	MnO	CaO	MgO	Cr_2O_3	ZrO_2	HfO_2	
YSBC	参考值	51.35	31.40	0.045	1.98	0.75	0.90	0.16	0.84	0.07			
26705-2003	XRF 法	51.55	31.50	0.043	1.99	0.70	0.90	0.15	0.80	0.08	-		
YSBC	参考值	48.57	36.24	0.015	0.95	0.38	0.63	0.052	1.12				
19716-2003	XRF 法	48.80	36.32	0.013	0.96	0.36	0.62	0.051	1.08	0.05	-		

同时,还将本法应用于3个实际样品的分析 见表 5。可见,该法应用于实际样品分析,结果令 中,将分析结果与经典化学分析法进行对比,结果 人满意。

表 5 实际样品分析结果

/% Table 5 Analytical results of real samples TiO₂ TFe Р SiO₂ Al₂O₃ MnO CaO MgO Cr_2O_3 ZrO_2 HfO₂ 0. 09 0.10 XRF 法 89.03 1.07 0.055 2.62 0.79 0.03 0.09 2.00 0.05 样品 1 化学法 89.12 1.10 0.056 2.70 0.80 0.03 0.10 0.10 2.10 0.06 0.10 XRF 法 77.43 0.54 0.081 4.78 1.83 0.01 0.12 0.18 0.90 7.27 0.16 样品 2 0.078 化学法 77.46 0.56 4.82 1.86 0.01 0.14 0.16 0.92 7.38 0.17 XRF 法 91.28 0.48 0.035 1.64 0.93 0.04 0.16 0.15 0.16 1.73 样品 3 化学法 91.40 0.50 0.034 1.66 0.92 0.17 0.12 0.14 1.65 0.03

3 结论

采用 $Li_2B_4O_7$ 和 $LiBO_2$ 的混合熔剂(67:33)熔 融制样,用波长色散 X-射线荧光光谱法同时测定金 红石中的 TiO_2 , TFe, P, SiO₂, Al₂O₃, MnO, CaO, $MgO, Cr_2O_3, ZrO_2, HfO_2$ 等成分。方法快速、准确、 精密度好,可代替化学分析法作为金红石精矿、中矿 和尾矿中多元素同时检测的分析方法使用。

参考文献

[1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析: 第一分册[M]. 3 版.北京:地质出版社,1991:966-972.

[2] 全国有色金属标准化技术委员会 . YS/T 514.1~10-2009 高钛渣、金红石化学分析方法[S]. 北京:中国标准 出版社,2010.

- [3] 吴增升,刘志民. X 射线荧光光谱法分析镁砂中的主次 成分[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2014, 4(4): 37-38.
- [4] 童晓民,赵宏风,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(Chinese Journal of Spectros cop_{ν} Laborator ν), 2004, 21(6), 1082-1085.
- [5] 章连香,符斌. X-射线荧光光谱分析技术的发展[J]. 中 国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2013,3(3):1-7.
- [6] 罗学辉,张勇,艾晓军,等. 熔融玻璃片-波长色散 X 射 线荧光光谱法测定铁矿石中全铁及其它多种元素的分 析进展[J]. 中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry), 2011, 1(3): 23-26.