

稀释剂粉末压片-X 射线荧光光谱法测定 锑矿石中锑及主量组分

王干珍 王子杰 郭腊梅 严 慧

(湖南省地质测试研究院,长沙 410007)

摘 要 利用 X 射线荧光光谱仪结合稀释剂粉末压片法来测定锑矿石中锑及主量组分。通过稀释剂的加入,减弱了样品的基体效应。人工配制了一系列具有浓度梯度的样品来解决标准样品个数偏少的问题。方法简便、实用,具有较高的精密度和准确度,测定结果满足实际工作需要。方法的相对标准偏差(RSD)为 0.19%~2.0%,与常规分析结果基本一致。

关键词 X 射线荧光光谱法;锑矿石;稀释剂粉末压片法

中图分类号:O657.34;TH744.15 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2016)01-0022-04

Determination of Antimony and Main Components in Antimony Ores by X-Ray Fluorescence Spectrometer with Diluent-Pressed Powder Pellet

WANG Ganzhen, WANG Zijie, GUO Lamei, YAN Hui

(Hunan Province Geological Testing Institute, Changsha, Hunan 410007, China)

Abstract A method for the determination of antimony and main components in antimony ores using diluent-pressed powder pellet method was established by X-Ray fluorescence spectrometry. The matrix effects were reduced by adding a diluent. A series concentration of homemade samples was used to solve the problem of lacking standard samples. This method is simple and practical, and has high precision and accuracy. It can meet the requirements of actual work. The relative standard deviation (RSD) is 0.19%~2.0%, and the obtained results were consistent with the results of the conventional chemical analytical methods.

Keywords X-Ray fluorescence spectrometry; antimony ores; diluents-pressed powder pellet method

0 前言

锑是一种重要的战略物资,已被广泛用于生产各种阻燃剂、橡胶、涂料、陶瓷、半导体元件、医药及化工等领域。锑成矿能力较强,不仅能富集成单一矿床,还常在多金属矿床中以硫锑化合物出现。现行的锑矿石中锑的测定方法操作程序繁杂,耗时耗

力^[1]。而 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、制样相对简单的特点,因此在各个分析领域得到广泛应用^[2-3]。

在 X 射线荧光光谱法中,控制、减少或校正基体影响是得到可靠结果的关键因素之一,对于基体变化比较悬殊的样品尤其如此。通常采用熔融制样法能较好地消除基体效应对待测元素的影响^[4-6]。

收稿日期:2015-10-14 修回日期:2015-12-08

基金项目:国土资源部公益性行业科研专项(201211056)资助

作者简介:王干珍,女,高级工程师,主要从事分析测试技术及管理工。E-mail:1345817528@qq.com

但由于锑矿石中硫、砷、铅、铜、锌元素的含量较高,这会对制样的铂金坩埚造成比较大的损害,所以采用粉末压片法来测定锑矿中的锑及主量组分,为了得到准确的结果,通过向样品中加入稀释剂硼酸来减少基体效应,并加入吸收缓冲剂氧化镧来保持样品总质量吸收系数稳定^[7]。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

La₂O₃ (分析纯), 硼酸 (分析纯)。

压力机: YYY-40 压样机 (长春光学精密机械研

究所), 用聚乙烯环固边, 直接压样。

ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪 (日本理学, 波长色散); 端窗铑靶 X 射线管 (功率 4 kW)。测量条件见表 1。

1.2 样品的制备

称取 500 mg 样品, 500 mg La₂O₃ 和 2.5 g 硼酸在玛瑙研钵中充分混合均匀, 在 15 MPa 压力下保持 15 s, 压成直径 30 mm 的圆片, 待测。压制完成的试料片放入干燥器内保存, 防止吸潮和污染。测定时, 只能拿试料片的边缘, 避免测定面被玷污。

表 1 各元素测定条件

Table 1 Analytical condition of determined elements							
组分 Comp.	分析线 Line	探测器 Detector	晶体 Crystal	准直器 Slit	衰减器 Attenuato	电压/kV U	电流/mA I
Sb	K α	SC	LiF1	S2	1/1	55	60
Mg	K α	PC	RX25	S4	1/1	55	60
Al	K α	PC	PET	S4	1/10	55	60
Si	K α	PC	PET	S4	1/10	55	60
Fe	K α	SC	LiF1	S2	1/10	55	60
Ca	K α	PC	LiF1	S4	1/10	55	60

1.3 工作曲线的绘制

鉴于现有锑矿石国家标准物质很少, 无法满足建立工作曲线所需的样品数要求。为解决这一问题, 研究选取 GSS、GSD、GSR 以及多金属矿石系列一级标准样品来绘制工作曲线。并将 GBW07279、GBW07280 与 GBW07317 以不同比例混合以配制待测元素含量具有一定梯度的校准样品序列, 见表 2。

表 2 标准样品组分含量范围

Table 2 Concentration ranges for components /%			
组分 Comp	含量范围 Concentratron ranges	组分 Comp.	含量范围 Concentratron ranges
Sb	0.037~6.26	SiO ₂	1.78~90.36
Al ₂ O ₃	2.84~29.26	Fe ₂ O ₃	1.24~23.94
MgO	0.12~17.56	CaO	0.10~37.73

2 结果与讨论

2.1 样品混合的均匀性

由于称取的样品量较少, 有必要检测样品是否充分混合均匀。选取 GBW07279 和 GBW07317 按照 1:4 的比例制备 12 个样品来验证样品的均匀性, 结果见表 3。由表 3 可知, 12 个样品中各元素的强度基本一致, 可见样品混合均匀性良好, 符合实验

要求。

表 3 样品均匀性检验结果

Table 3 Test results of sample uniformity (n=12) /kcps						
样品名称 Sample	Sb-Kα	Mg-Kα	Al-Kα	Si-Kα	Ca-Kα	Fe-Kα
1#	85 173 8	1 102 6	5 883 5	29 820 9	Q 571 0	2 723 0
2#	85 188 2	1 115 4	5 909 1	3Q 266 6	Q 576 8	2 744 6
3#	85 117 6	1 151 0	5 972 0	3Q 616 8	Q 577 1	2 781 7
4#	85 319 5	1 119 6	5 979 0	3Q 645 9	Q 599 8	2 778 3
5#	85 098 6	1 111 2	5 993 9	3Q 677 5	Q 596 2	2 788 1
6#	85 428 8	1 107 5	5 986 3	3Q 603 1	Q 600 0	2 781 3
7#	85 251 6	1 144 5	5 984 2	3Q 629 5	Q 610 7	2 762 9
8#	85 452 5	1 085 0	5 968 4	3Q 665 4	Q 599 2	2 812 0
9#	85 345 6	1 119 3	5 974 8	3Q 615 5	Q 614 4	2 801 9
10#	85 321 6	1 121 3	5 987 1	3Q 644 2	Q 613 8	2 835 2
11#	85 491 5	1 113 2	6 001 4	3Q 654 5	Q 609 0	2 846 2
12#	85 574 1	1 197 0	6 050 7	3Q 622 1	Q 613 3	2 763 7
RSD/%	Q 13	2.7	Q 71	Q 82	2.6	1.3

2.2 方法的检出限

检出限和样品的基体有关, 不同的样品因其组分和含量不同, 散射的背景强度、元素的灵敏度都会发生变化, 因而检出限也不同。方法的检出限 (3 倍空白标准偏差) 见表 4。

表 4 各成分的检出限

Table 4 Detection limits of components /%	
组分 Comp	检出限 Detection limits
Sb	0.012
SiO ₂	0.59
Al ₂ O ₃	0.95
CaO	0.033
MgO	0.040
Fe ₂ O ₃	0.41

用本方法测定各组分含量,计算各组分含量的平均值、标准偏差和相对标准偏差,分析结果见表 5。精密度与准确度符合“DZ/T0130—2006”中岩石矿物中样品化学成分分析要求。

2.4 方法比对

将本法应用于 4 个实际锑矿石样品分析,将分析结果与常规化学分析法进行对比,结果见表 6,可知,本分析方法分析结果与常规化学分析方法结果基本相吻合,相对误差较小。

2.3 方法的准确度与精密度实验

为了验证方法的可靠性,选取上述 12 个样片,

表 5 方法精密度和准确度结果

Table 5 Precision and accuracy tests of the method (n=12) /%							
样品名称 Sample	Sb	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	Fe ₂ O ₃
1#	1.37	0.34	10.51	78.76	4.26	0.40	2.06
2#	1.37	0.35	10.72	78.35	4.25	0.40	2.08
3#	1.38	0.34	10.67	78.38	4.28	0.39	2.09
4#	1.39	0.35	10.74	78.25	4.28	0.40	2.09
5#	1.39	0.34	10.71	78.30	4.28	0.40	2.10
6#	1.39	0.35	10.79	78.26	4.29	0.39	2.15
7#	1.40	0.34	10.74	78.24	4.30	0.39	2.13
8#	1.39	0.35	10.73	78.27	4.30	0.40	2.15
9#	1.41	0.35	10.70	78.30	4.31	0.39	2.15
10#	1.41	0.35	10.61	78.49	4.30	0.39	2.14
11#	1.41	0.35	10.69	78.30	4.30	0.40	2.17
12#	1.42	0.36	10.78	78.24	4.30	0.40	2.16
平均值 Mean	1.39	0.35	10.70	78.34	4.29	0.40	2.12
参考值 Reference value	1.25	0.34	9.78	78.68	3.66	0.32	1.75
标准偏差 Standard Deviation	0.02	0.01	0.08	0.15	0.02	0.01	0.04
RSD/%	1.2	2.0	0.73	0.19	0.42	1.3	1.7

表 6 实际样品分析结果

Table 6 Analytical results of real samples /%							
样品 Sample	方法 Method	Sb	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	MgO	SiO ₂
Sb-1	荧光法 XRF	3.25	4.56	0.13	1.72	0.033	84.97
	化学法 Chemical	3.51	4.15	0.11	1.95	0.025	86.18
Sb-2	荧光法 XRF	1.63	11.07	0.12	0.74	0.031	83.41
	化学法 Chemical	1.57	10.84	0.13	0.59	0.026	81.58
Sb-3	荧光法 XRF	0.56	9.73	0.13	8.02	0.030	77.88
	化学法 Chemical	0.52	9.01	0.12	7.85	0.034	76.47
Sb-4	荧光法 XRF	1.41	7.25	0.069	0.86	0.029	84.21
	化学法 Chemical	1.33	7.87	0.089	0.73	0.022	85.82

3 结论

采用稀释剂粉末压片-X 射线荧光光谱法测定

锑矿石中锑及主量组分。方法快速、准确、精密度好,为矿石的常规分析提供了一条有效途径,极大地提高了生产效率,适合实际分析检测应用。

参考文献

- [1] 中华人民共和国国土资源部. GB/T 15925—2010 锑矿石化学分析方法 锑量测定[S]. 北京:中国标准出版社, 2010.
- [2] 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.
- [3] 张勤,樊守忠,潘宴山,等. X 射线荧光光谱法测定多目标地球化学调查样品中主次痕量组分[J]. 岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*), 2004, 23(1): 19-24.
- [4] 李国会,卜维,樊守忠. 熔融法 X 射线荧光光谱法测定硅酸盐样品中的硫等 20 个元素[J]. 光谱学与光谱分析(*Spectroscopy and Spectral Analysis*), 1994, 14(1): 105-110.
- [5] 李小莉. 熔融制片-X 射线荧光光谱法测定锰矿样品中主次元素[J]. 岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*), 2007, 26(3): 238-240.
- [6] 袁家义. X 射线荧光光谱熔融制样法测定钛铁矿中主次量组分[J]. 岩矿测试(*Rock and Mineral Analysis*), 2007, 26(2): 158-159, 162.
- [7] 陈和乐. 矿石中锑锡的 X 射线荧光光谱分析[J]. 矿冶工程(*Mining and Metallurgical Engineering*), 1986, 6(1): 40-43.