

## X 射线荧光光谱分析样品烧增量的影响及校正

王 谦<sup>1</sup>, 应晓浒<sup>2</sup>, 张建波<sup>1</sup>

1. 宁波出入境检验检疫局, 浙江 宁波 315012
2. 德国布鲁克 AXS 公司北京代表处, 北京 100081

**摘 要** 研究采用熔融法制备矿石样品时出现的烧增量问题, 建立新的校正方法。硫化物矿的烧增量有百分之几十, 它改变基体组成, 造成基体校正的错误, 新方法先将具有烧增量的样品转换成具有烧失量的新样品, 然后用差减法校正烧失量, 用理论影响系数法校正基体效应, 求得新样品的结果, 最后再换算回原样的结果。此方法以铜精矿为实验对象, 比较差减法和重量法测烧增量的差异, 计算当两者相差较大时对被测元素的影响, 并且发现稀释比越大烧增量误差对被测元素的影响越小。经过烧增量校正后的铜精矿方法 Cu, Fe 和 S 等主成分的校准曲线标准偏差达到了 0.14%, 0.074% 和 0.14%, 明显优于经验影响系数法校正后的结果 0.21%, 0.15% 和 0.19%, 准确性通过标准物质的验证结果良好。

**关键词** 硫化矿物; X 射线荧光光谱; 烧增量校正; 理论影响系数; 铜精矿

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)09-2574-04

### 引 言

X 射线荧光光谱分析是矿产品元素分析中最常采用的方法, 采用熔融法制样时, 样品按照熔融后样品质量变化情况, 可以分为不变、减少、增加 3 类, 其中“不变”对基体没影响所以不需校正, 对于“减少”和“增加”两种现象因为引起较大的基体变化, 需要校正。从文献看, 对“减少”的校正(烧失量校正)解决比较简单, 用重量法或差减法<sup>[1]</sup>测烧失量, 代入校准方程即可, 但是对于“增加”这种现象的校正(烧增量校正)一直没有好的办法, 因为矿样的烧增量测定没有标准方法, 所以普遍停留在经验法校正<sup>[2-4]</sup>的阶段, 只考虑元素间的影响, 不考虑烧增量的影响, 方法的可信度很低。国外有 Fernand Claisse 等提出的基于 Sherman 方程的校正软件<sup>[5]</sup>, 可不测烧增量并同时校正基体效应, 但因为此软件推广不够, 商用仪器上几乎未见使用, 国内也未见应用报告。

本文主要提出一种烧增量转烧失量的方法, 用来解决烧增量校正问题, 它是通过计算求得烧增量, 同时参与理论影响系数校正基体效应, 不需额外步骤, 与现用的分析软件也完全兼容。铜精矿是一种经过浮选的精矿砂, 它主要由黄铜矿(CuFeS<sub>2</sub>)、辉铜矿(Cu<sub>2</sub>S)、铜蓝(CuS)等硫化矿物组成, 熔融制样时存在 S<sup>2-</sup>氧化到 S<sup>6+</sup>, Cu<sup>+</sup>氧化到 Cu<sup>2+</sup> 等化学反应, 质量“增加”现象非常突出, 影响测量结果, 本文以它为

对象测试了方法的可靠性, 同时建立了烧增量误差影响公式, 对这种校正方法存在的问题进行了分析和解答, 结果令人满意。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器及测量条件

SRS3400 型顺序式 X 射线荧光光谱仪, 铑靶 X 光管, 功率 4kW(德国 Bruker-AXS 公司); ISP4×4 半自动熔样炉, 材料为 95%Pt+5%Au 的坩埚和模具, 模具直径 40 mm(澳大利亚 ISP 公司); BF51700 马弗炉(美国 Lindberg/Blue M 公司)。

根据测试样品、测试元素及其含量范围等因素设定测量条件, 分析谱线和背景的位置根据实际扫描而定。其他条件见表 1。

#### 1.2 试样及试剂

试验样品 15 个, 其中 6 个是铜精矿标准样品, 9 个合成校准样品, 范围见表 2, 试样粒度过 0.10 mm 的筛, 105 °C 下干燥 2 h; 12:22 熔剂(高纯), Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>:LiBO<sub>2</sub>=12:22, 粉末状; NaNO<sub>3</sub>(分析纯), 粉末状; NH<sub>4</sub>I(分析纯)。

#### 1.3 实验方法

##### 1.3.1 制样

称 0.300 0 g 试料和 1.000 0 g NaNO<sub>3</sub> 于坩埚中, 用玻

收稿日期: 2010-10-06, 修订日期: 2011-02-10

基金项目: 宁波出入境检验检疫局科技项目(甬 K9811)资助

作者简介: 王 谦, 1976 年生, 宁波出入境检验检疫局工程师

e-mail: wangqian.nb@gmail.com

Table 1 Measuring condition of elements

元素	谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	准直器 /( $^{\circ}$ )	探测器
Mg	K $\alpha$	30	100	OVO55	0.46	FC <sup>1</sup>
Al, Si, S	K $\alpha$	30	100	PET	0.46	FC
K, Ca	K $\alpha$	50	60	LiF200	0.46	FC
Fe, Cu	K $\alpha$	60	20	LiF200	0.15	FC+SC <sup>2</sup>
Zn, As, Bi	K $\alpha$	60	50	LiF200	0.15	FC+SC
Pb	L $\beta$	60	50	LiF200	0.15	FC+SC

注: 1: 流气计数器; 2: 闪烁计数器

Table 2 The standard deviation of calibration curve (%)

组分	校准样范围	标准偏差	
		未经基体校正	经验系数法校正
MgO	0.40~1.02	0.016	—
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.22~1.84	0.006 0	—
SiO <sub>2</sub>	0.13~16.68	0.056	—
S	21.7~34.7	1.12	0.19 (Cu)*
K <sub>2</sub> O	0.034~0.64	0.001 9	—
CaO	0.048~0.36	0.002 3	—
Fe	16.6~29.4	0.77	0.15 (Cu, Pb)
Cu	17.1~43.3	0.83	0.21 (Fe, Pb)
Zn	0.063~3.98	0.013	—
As	0.002 9~0.22	0.002 7	—
Pb	0.013~5.57	0.046	—
Bi	0.002 5~1.19	0.003 4	—

注: \* 括号里的元素为经验系数法的影响元素

璃棒搅拌均匀, 铺平, 在上面称 6.700 0 g 熔剂; 将称完样的坩埚放到 300~400  $^{\circ}$ C 的电炉上预氧化, 8 min 后放入 700  $^{\circ}$ C 的马弗炉继续预氧化约 10 min; 取出冷却至室温, 加入约 0.03 g NH<sub>4</sub>I, 放入 1 050  $^{\circ}$ C 的熔样炉, 熔融 7 min; 取出, 稍冷却, 第二次加入约 0.03 g NH<sub>4</sub>I, 第二次放入熔样炉, 熔融 2.5 min; 熔融物铸入模具, 风冷 10 min, 从模具中脱出熔融片, 待测。

1.3.2 重量法测定烧增量

空坩埚在约 400  $^{\circ}$ C 的电炉上干燥 5 min, 置于干燥器中冷却至室温, 称重; 按照 1.3.1 节的制样方法完成预氧化; 放入 1 050  $^{\circ}$ C 的熔样炉熔融 7 min, 取出, 稍微冷却, 置于干燥器中冷却至室温, 称重; 根据式(1)计算烧增量

$$GOI = \frac{m_2 - m_1 + 0.0025}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: GOI 表示烧增量, %;  $m_1$  表示灼烧前试料、熔剂及 Na<sub>2</sub>O(NaNO<sub>3</sub> 在高温下分解, 剩下 Na<sub>2</sub>O) 的质量, g;  $m_2$  表示灼烧后试料、熔剂及 Na<sub>2</sub>O 的质量, g;  $m_0$  表示试料质量, g; 0.002 5 表示熔剂挥发的质量, g。

1.3.3 仪器测量

按照表 1 所列条件测量 Mg, Al, Si, S, K, Ca, Fe, Cu, Zn, As, Bi 和 Pb 的特征谱线强度, 谱线重叠(Pb L $\alpha$  线和 As K $\alpha$  线重叠)校正系数、经验影响系数、理论影响系数、校准曲线的斜率和截距由式(2)回归得到。

$$C_i = s \times (I_i + \sum \beta_{ik} \times I_k) \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times C_j) + b \quad (2)$$

式中,  $C_i$  和  $C_j$  表示测量元素和影响元素的含量;  $s$  和  $b$  表示校准曲线的斜率和截距;  $I_i$  表示测量元素的 X 射线荧光强度;  $\alpha_{ij}$  表示理论或经验  $\alpha$  影响系数;  $\beta_{ik}$  表示谱线重叠校正系数;  $I_k$  表示重叠谱线的理论计算强度。

2 结果及分析

2.1 烧增量问题

表 2 列出了未测定烧增量, 仅用经验系数法校正基体效应时校准曲线的标准偏差值, 可以看出微量元素是可以满足定量分析要求的, 但是 Cu 和 S 等主元素不行, 它们在两个校正元素的情况下标准偏差仍是偏大。

2.2 差减法测烧增量

差减法是一种求烧失量的方法, 烧失量通过 100% 减各被测组分百分含量之和的方法求得(被测组分应该包括所有的常量组分和多数的微量组分), 它有一定的误差, 但使用非常方便。从原理看, 差减法是不能用于烧增量测定的, 但是如果将一个具有烧增量的样品转换成一个具有烧失量的样品, 那么就能用差减法求得重定义样品的烧失量, 从而换算出原样烧增量。图 1 和图 2 是对具有烧增量样品进行重定义的示意图, 可以看出转换就是给原始样品增加烧失组分, 当增加的烧失组分量大于原始样品的烧增量时, 重定义样品就具有了烧失量。

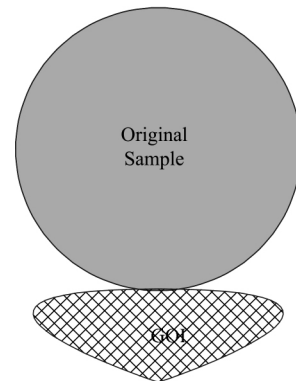


Fig 1 Sample with gain on ignition redefinition chart

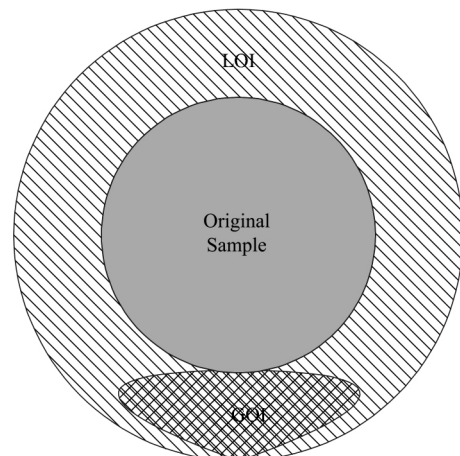


Fig 2 Sample redefinition

重定义样品与原始样品的含量转换见式(3), 原始样品的烧增量计算见式(4)。

$$c'_i = c_i \times M \div (M \times M_{LOI}) \quad (3)$$

$$GOI = [(M + M_{LOI}) \times (1 - LOI') - M] \div M \times 100\% \quad (4)$$

式中:  $c'_i$  和  $c_i$  表示重定义样品和原始样品的元素浓度, %;  $M$  和  $M_{LOI}$  表示重定义样品中原始样品和附加烧失组分的质量, g;  $GOI$  表示原始样品的烧增量, %;  $LOI'$  表示重定义样品的烧失量。

### 2.3 差减法的误差

用重量法比对了差减法的结果(重量法见 1.3.2 节), 表 3 列出了两种方法的比对数据。首先从重量法的平行性数据可以看出制样过程中测定烧增量的方法是可行的, 其次发现重量法和差减法两者有不小的差异, 多数样品差减法的烧增量反而比重量法的高。因为根据文献[5]介绍, Cu 和 Fe 等过渡金属离子在高温熔融时不同价态会同时存在, 而本方法设定的稳定氧化物为  $Cu^{2+}$  和  $Fe^{3+}$ , 它们在 O 元素的结合上会有所不同, 所以差异现象是可以理解的。

Table 3 Comparison of measured GOI result (%)

样品	重量法				差减法
	1	2	3	平均值	
GBW07166	64.67	64.74	64.61	64.67	64.99
GBW07268	69.47	69.34	69.51	69.44	72.74
CCU-1c	64.71	64.94	64.88	64.84	66.57
BGS100	55.53	55.47	55.67	55.56	55.36
YYS	63.08	62.86	62.70	62.88	58.27

### 2.4 减少误差的方法

表 3 的数据说明差减法存在一定误差, 可以想到此误差将影响最终结果的换算和基体效应的校正, 因此需要通过计算来反映它们的实际情况, 确定差减法的可行性。结果换算误差的计算过程是先计算组分在熔融片中的含量之差, 然后再乘以熔剂稀释比, 式(5)是经简化的计算式, 可以看出, 熔剂承担了主要的误差影响, 增加熔剂稀释比例可以降低对检测结果的影响。如样品 0.3 g、熔剂 7 g, 差减法的烧增量 60%, 重量法的烧增量 64%, 那么含量为 40% 的组分, 它的影响只有 0.064%, 根据国标要求 40% 的铜允许误差是 0.3%, 所以这个误差是可以接受的。

$$\Delta C_i = -\Delta GOI \times \frac{S \times C_i}{F + S \times (1 + GOI - \Delta GOI)} \times 100\% \quad (5)$$

式中:  $\Delta C_i$  表示样品中组分的含量误差(差减法减重量法), %;  $\Delta GOI$  表示烧增量误差(差减法减重量法);  $C_i$  表示样品

中组分  $i$  的含量;  $GOI$  表示用差减法算得的烧增量;  $F$  表示熔剂质量, g;  $S$  表示样品的质量, g。

基体效应校正误差由元素的含量误差和基体影响大小决定, 由于熔剂的稀释, 含量误差降到了很低, 以上面一组数据为例, 其中误差最大元素 O 的差异也不超过 0.08% [按照式(6)计算]。而基体影响大小, 由于熔剂承担了主要的误差, 熔剂由轻元素组成, 所以也是很小的。因此基于这两点, 可以确定烧增量误差基本不影响基体效应校正。

$$\Delta C_O = \frac{S \times \Delta GOI \times (1 - C_O)}{F + S \times (1 + GOI - \Delta GOI)} \times 100\% \quad (6)$$

式中:  $\Delta C_O$  表示熔融片中 O 元素的含量变化(差减法减重量法), %;  $C_O$  表示熔融片中 O 元素的含量; 其他参数定义同式(5)。

### 2.5 基体效应校正

本方法的校准曲线是由校准样的重定义样品建立起来的, 采用理论  $\alpha$  影响系数法校正基体效应, 随机分析软件 Spectra Plus 带有差减法功能, 定义如下: (1) 样品 0.6 g (实际是称 0.3 g), 熔剂 6.7 g,  $Na_2O$  0.36 g; (2) 样品组成包括以稳定氧化物形式表示的被测组分和烧失量, 其中校准样各组分的质量分数转换为原值的一半, 烧失量作为平衡项; (3) 结果输出项加入乘以 2 的数值转换。

通过烧增量校正和理论  $\alpha$  影响系数法的校正, 各元素校准曲线的标准偏差都要比经验法好, Cu, Fe 和 S 等主要元素的明显变小, 分别为 0.14%, 0.078% 和 0.14%, 达到定量分析的要求。表 4 列出的是标准样品的比对数据, 可以看出比对结果良好。

Table 4 Comparison of analytical results of samples (%)

组分	T169A		T169B		BGS100	
	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法
Fe	—	—	—	—	20.04	20.02
Cu	30.10	30.16	19.24	19.17	35.90	35.95
Zn	1.73	1.75	4.74	4.68	0.066	0.06

## 3 结论

通过重定义, 具有烧增量的样品可以变成具有烧失量的样品, 使烧增量也能利用差减法来校正, 为理论影响系数法在硫化矿物和金属(熔片法)上的应用提供了一种方便有效的方法。另外, 提供了烧增量误差影响公式, 通过计算可以确定当差减法算得的值与实际值存在误差时, 稀释比越大对最终结果的影响越小。

## References

- [1] Tertian R, Caisse F. Principles of Quantitative X-Ray Fluorescence Analysis(X 射线荧光定量分析原理). Translated by GAO Xin-hua(高新华, 译). Beijing: China Iron&Steel Research Institute Group(北京: 钢铁研究总院), 1982. 176.
- [2] YUAN Han-zhang, LIU Yang, QIN Ying(袁汉章, 刘洋, 秦颖). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析试验室), 1992, 11(2): 52.

- [3] ZHAO Yao, WANG Zai-tian(赵 耀, 王再田). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 1999, 18(1): 19.
- [4] DING Shi-bing, QU Xiao-xia, YUE Chun-lei(丁仕兵, 曲晓霞, 岳春雷). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2006, 26(3): 96.
- [5] Claisse F, Blanchette J S. Physics and Chemistry of Borate Fusion(硼酸盐熔融的物理与化学). Translated by ZHUO Shang-jun(卓尚军, 译). Shanghai: East China University of Science and Technology Press(上海: 华东理工大学出版社), 2006. 97.

## The Influence of the Gain on Ignition and Correction in X-Ray Fluorescence Spectrometry

WANG Qian<sup>1</sup>, YING Xiao-hu<sup>2</sup>, ZHANG Jian-bo<sup>1</sup>

1. Ningbo Entry-Exit Inspection and Quarantine Administration, Ningbo 315012, China

2. Bruker AXS GmbH Beijing Representative Office, Beijing 100081, China

**Abstract** Research on the gain on ignition question for preparing ore with fusion sample preparation technique was done, and a new correction method was worked out. After fusion sample preparation, sulphide ore would have a lot of sulfate, which would change the sample matrix dramatically, and the matrix effect was corrected with errors. In this paper, a new solution to measuring gain on ignition was put forward, and it was committed step that the sample having gain on ignition was redefined by sample having loss on ignition. Through conversion, the gain on ignition was corrected by subtraction method, and the matrix effect was corrected by theoretical influence coefficients. The analysis results of redefinition samples were converted into the primal samples lastly. The project took copper concentrates as the experimental object, it was found that the gain on ignition of this method was obviously different from the gravimetric method, but through influence evaluation, this error had little effect on test results, and may be reduced by flux. After correction of the gain on ignition, the standard deviation of the elements calibration curves for Cu, Fe and S were less than 0.14%, 0.074% and 0.14% respectively, which were obviously superior to 0.21%, 0.15% and 0.19%. The results got from this method were in satisfactory agreement with certified values.

**Keywords** Sulphide ore; X-ray fluorescence spectrometry; Gain on ignition correction; Theoretical influence coefficient; Copper concentrates

(Received Oct. 6, 2010; accepted Feb. 10, 2011)