

硝化后熔融制样法——X射线荧光光谱同时测定锰矿中主、次元素

宋 义, 郭 芬, 谷松海*

天津出入境检验检疫局化矿实验室, 天津 塘沽 300456

摘 要 采用X射线荧光光谱法同时测定锰矿中Mn, SiO₂, Fe, P, Al₂O₃, CaO, MgO和S等8个组分。因锰矿熔融制样过程中产生气泡现象严重, 影响到测定的准确性和重现性, 文章提出了先加硝酸破坏锰矿样品中的有机物, 然后用12:22混合熔剂在1000℃熔融制样的方法, 解决了锰矿熔融制样过程中有机物挥发产生大量的气泡导致熔剂飞溅的问题, 消除了试样的粒度效应和矿物效应, 同时也解决了硫元素在制样过程中容易挥发的难题。对熔剂、熔融时间、硝酸加入量等制样条件进行了选择, 并采用可变理论 α 系数法校正基体的吸收增强效应, 扩大了测定线形范围, 进行了方法的精密度及准确度试验。与化学法对比, 本法测定锰矿中各组分的定量分析结果令人满意, 方法准确、快速、简便。

关键词 X射线荧光光谱; 锰矿; 硝化后熔融制样; 制样

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2007)02-0404-04

引 言

锰矿作为钢铁行业和化学工业不可缺少的生产原料, 在自然界中主要以无水和含水的氧化锰及碳酸锰形式存在, 现已知的含锰矿物达150多种。世界主要锰矿出产国和进口国均在锰矿标准化方面做了大量的工作^[1, 2], 但均是建立在各个元素单独检测的化学分析方法基础上的经典方法, 检测速度较慢。汤成兰等^[3]提出了碱熔法处理, 用同一母液对锰矿石中的SiO₂, Al₂O₃和P进行联合测定的方法, 林忠等^[4]提出了用四硼酸锂熔样, X射线荧光光谱同时测定锰矿中主元素的方法, 但由于锰矿石中含有大量的有机物和碳, 用四硼酸锂熔样制样时, 会产生大量的气泡导致熔剂溅出坩埚,

降低测量的准确性和重现性。本文借鉴谷松海等^[5, 6]提出的熔样方法, 提出了采用先加硝酸破坏有机物, 再用12:22混合熔剂熔融制样的方法, 解决了熔样过程中产生大量的气泡导致熔剂飞溅的问题, 同时也解决了硫元素在制样过程中容易挥发的现象, 测试结果符合有关标准要求。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

1.1.1 X射线荧光光谱仪

SRS3000型顺序式光谱仪, 铑靶X光管, 功率3kW, 德国Bruker公司制造, 测量条件见表1。

Table 1 Conditions of determination for elements

成分	分析谱线	分光晶体	峰位角/(°)	电流/mA	电压/kV	测量时间/s
Mn	Mn K $\alpha_{1,2}$	LiF200	62.981	60	50	30
SiO ₂	Si K $\alpha_{1,2}$	PET	109.165	135	30	40
Fe	Fe K $\alpha_{1,2}$	LiF220	85.705	50	60	30
P	P K $\alpha_{1,2}$	PET	89.465	100	30	40
Al ₂ O ₃	Al K $\alpha_{1,2}$	PET	145.123	100	30	40
CaO	Ca K $\alpha_{1,2}$	LiF200	113.175	60	50	30
MgO	Mg K $\alpha_{1,2}$	OVO-55	20.595	100	30	40
S	S K $\alpha_{1,2}$	PET	75.735	100	30	40

收稿日期: 2005-12-09, 修订日期: 2006-03-28

作者简介: 宋 义, 1974年生, 天津出入境检验检疫局化矿实验室工程师

* 通讯联系人

e-mail: gusonghi@yahoo.com.cn

1.1.2 自动熔样机

Modle 10, 加拿大 Claisse Fluxy 公司, 按使用说明书进行。

1.2 试剂

(1)四硼酸锂($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$)和偏硼酸锂(LiBO_2)混合熔剂: 四硼酸锂和偏硼酸锂混合比例为 12:22, 上海硅生科技有限公司生产, 经 500 °C 灼烧 5 h 后备用; (2)碘化铵: 分析纯; (3)硝酸: 分析纯, 配制成 1:1 备用; (4)试料: 105 °C 下干燥至恒重, 粒度过 100 目筛网。

1.3 试料片的制备

称取试料 0.700 0 g 于铂黄坩埚中, 缓慢加入 1:1 硝酸 6 mL, 在电炉上小火烘干后升高温度烘烤 5 min, 冷却, 加入 NH_4I 0.25 g, 12:22 混合熔剂 7.00 0 g, 于自动熔样机上 1 000 °C 熔融, 15 min 后倒入已预热的铂黄模具中, 风冷 5 min, 试料片与模具自动剥离, 取出待测。

1.4 测量

按 1.3 节制备 503, 504, 505, 506, GBW 07261 等 15 个锰矿标准样品的标准化样片, 用选定的仪器测试条件进行测定。

2 结果及讨论

2.1 校正模式的选择

由于锰矿标准样品中的已知元素含量加合不足 100%, 只能用随机分析软件 Spectra^{Plus} 中的固定 α 影响系数法进行校正, 该校正方法对于含量范围超曲线的样品, 存在较大的误差, 因此作者采用加入烧失量的平衡校正, 再以随机分析软件 Spectra^{Plus} 中的可变理论 α 影响系数法进行回归及基体效应的校正, 见公式 1。

$$c_i = \text{Slope} \times (I_i + K) \times (1 + \sum \alpha_{ij} \times c_j) \quad (1)$$

式中 c_i , c_j : 测量元素和影响元素的浓度; Slope : 校准曲线的斜率; K : 校准曲线的截距; I_i : 测量元素的 X 射线荧光强度; α_{ij} : 可变理论 α 影响系数。

由于采用了随浓度而变化的可变 α 系数, 可以进行较宽浓度范围的基体校正, 各组分的测量范围及校准曲线的标准偏差见表 2。

Table 2 The ranges of determination and standard deviation for elements

成分	测量范围/%	校准前标准偏差/%	校准后标准偏差/%
Mn	15.74~50.1	0.55	0.199
SiO_2	10.46~33.58	0.28	0.12
Fe	1.22~20.99	0.11	0.055
P	0.043~2.32	0.007	0.005
Al_2O_3	1.68~10.41	0.15	0.10
CaO	0.051~19.78	0.08	0.06
MgO	0.1~3.82	0.02	0.042
S	0.005~0.69	0.021	0.019

从表 2 可以看出, Mn 和 SiO_2 , 存在明显的吸收增强效

应, 其他元素标准偏差变化不大, 元素间的吸收增强效应较小。

2.2 检出限 LLD

检出限由公式(2)给出, 各元素的检出限见表 3。

$$LLD = 3 \times \sigma / m \quad (2)$$

式中: σ 为背景的标准偏差, m 为各元素的单位含量计数率, 单位为 $\text{kCPS}/\%$ ($\text{CPS}: \text{Coants} \cdot \text{s}^{-1}$)。

Table 3 Detection limit

成分	检出限/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	成分	检出限/ $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
Mn	49.5	Al_2O_3	56.6
SiO_2	37.4	CaO	21
Fe	24.9	MgO	151
P	21.2	S	18.6

2.3 试料片制备条件的影响

本文采用硝化后熔融制样以消除试样的粒度效应和矿物效应, 但也带来了熔融制样的缺点, 即熔融过程中硫的挥发和试样被稀释提高了检出限。本文选用合适的试料片制备条件以减小和消除熔融制样带来的影响。

2.3.1 熔剂的选择

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 制样重复性好, 但熔融温度一般在 1 100 °C。而在 1 100 °C, 即使样品中的硫被氧化为 SO_4^{2-} , 也会以硫酸锂的形式挥发。本文选用的 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 : \text{LiBO}_2$ 为 12:22 的混合熔剂, 能有效的降低熔融温度(1 000 °C), 图 1 是 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 在 1 100 °C 制样的硫的校准曲线, 图 2 是 12:22 混合熔剂在 1 000 °C 制样的硫的校准曲线。由图可知选用 12:22 混合熔剂可降低熔融温度有效地抑制了硫在制样过程中的挥发。

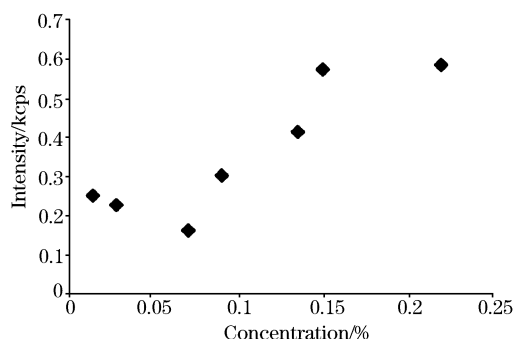


Fig. 1 Curve of S in 1 100 °C by $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

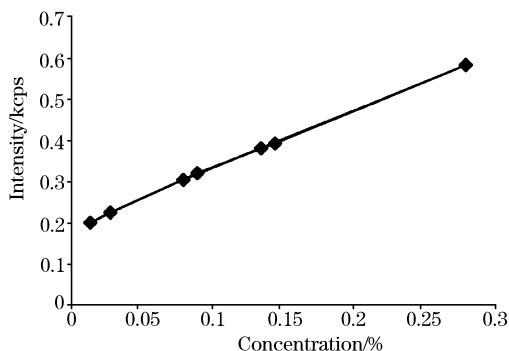


Fig. 2 Curve of S in 1 000 °C by 12:22 flux

2.3.2 硝酸加入量的选择

锰矿中的大量有机物是造成熔融制样时产生气泡的原因。硝酸可以分解有机物并氧化锰矿中的金属元素,称取 0.700 0 g 锰矿,分别加入 1:1 硝酸 2, 4, 6, 8 mL 在相同条件下制成样片,用选定的仪器条件测定锰、铁元素的计数强度值,结果见图 3 和图 4。由图可知硝酸加入量为 6 mL 时

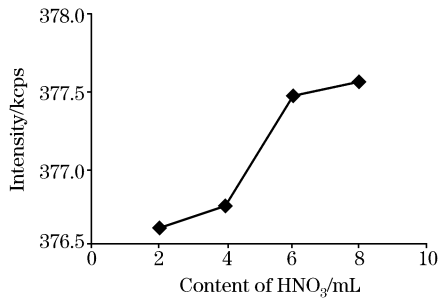


Fig. 3 Relation between volume of HNO₃ and intensity of Mn

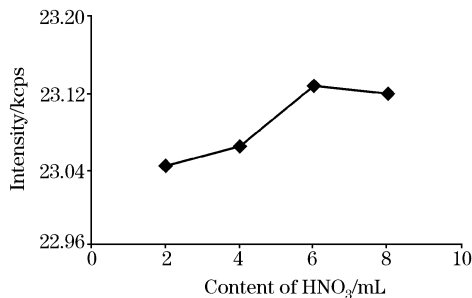


Fig. 4 Relation between volume of HNO₃ and intensity of Fe

锰、铁元素的计数强度值较大。

2.3.3 熔融时间的选择

硫元素在熔融制样过程中会以硫酸锂的形式挥发,熔融时间的长短对其测量强度有一定的影响。称取 0.700 0 g 锰矿, 6 mL 1:1 硝酸,在电炉上小火烘干后升高温度烘烤 5 min, 冷却,加入 NH₄I 0.25 g, 12:22 混合熔剂 7.000 g, 分别于自动熔样机上 1 000 °C 熔融 10, 15, 2 min, 用该仪器测定硫元素的计数强度值见图 5。由图 5 可以看出当熔融时间大于 15 min 时硫元素的计数强度会有较大强度的降低, 熔融时间为 15 min 是合适的。

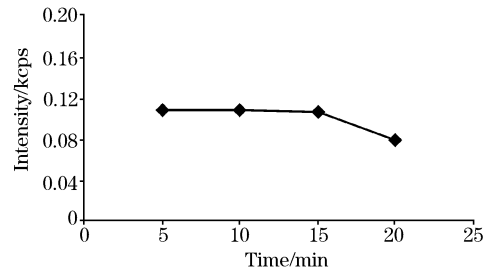


Fig. 5 Relation between fluy time and S

2.4 精密度试验

对同一锰矿试料片重复测量 10 次,得仪器测量精密度,对同一锰矿试料制备 10 个试料片进行测量,测得方法测量精密度,见表 4。

2.5 本法与化学法的比较

对 4 个锰矿样品按选定的测量条件进行测量,与化学法的对比结果见表 5。

Table 4 Precisions for instrument and method

成分		Mn	SiO ₂	Fe	P	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S
仪器测量精密度	平均浓度/%	44.51	12.56	3.11	0.056	3.97	0.071	0.166	0.022
	标准偏差	0.056 8	0.027 3	0.004 8	0.001 8	0.017	0.001 1	0.012 7	0.001 3
	相对标准偏差/%	0.128	0.217	0.156	3.143	0.433	1.575	7.656	5.799
方法测量精密度	平均浓度/%	44.60	12.53	3.12	0.058	4.04	0.074	0.162	0.024
	标准偏差	0.138	0.037 3	0.016 0	0.000 5	0.047	0.002 3	0.009 3	0.002 1
	相对标准偏差/%	0.310	0.298	0.514	0.951	1.168	3.169	5.738	8.499

Table 5 Comparison between this method and chemical analysis(%)

样品编号	测量方法	Mn	SiO ₂	Fe	P	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	S
1	化学法	44.68	12.92	2.76	0.068	4.34	0.11	0.128	0.015
	XRF 法	44.86	12.81	2.84	0.070	4.40	0.09	0.132	0.018
2	化学法	44.21	14.38	2.83	0.070	4.77	0.09	0.171	0.007
	XRF 法	44.04	14.45	2.91	0.066	4.69	0.10	0.168	0.006
3	化学法	44.86	11.21	4.58	0.089	4.51	0.08	0.121	0.027
	XRF 法	45.15	10.99	4.70	0.094	4.43	0.08	0.114	0.029
4	化学法	27.99	26.88	7.04	0.171	6.34	1.60	0.638	0.149
	XRF 法	27.80	27.07	6.94	0.174	6.26	1.56	0.649	0.155

3 结 论

采用 12:22 混合熔剂, 1 000 °C 熔融, 加入 6 mL 1:1

硝酸, 熔融 15 min, 可以有效的防止样品中硫的挥发, 并消除了熔样过程中产生大量的气泡导致溶剂飞溅的情况, 用本法测定锰矿中的 SiO₂, Fe, P, Al₂O₃, CaO, MgO 和 S 的准

确度、精密度可与化学法相比,结果令人满意。本文是用 XRF 方法对锰矿进行测量的, XRF 方法是有一定的应用价

值^[7]。

参 考 文 献

- [1] JIANG Xiao-guang, ZHOU Chuan, WAN Bin-zhong(蒋晓光, 周川, 万秉忠). Reporting of Standardization(标准化报道), 2001, 22(3): 21.
- [2] WAN Bing-zhong(万秉忠). Collection of Inspection Methods for Import and Export Mineral Material(进出口矿产品检验集粹). Beijing: Standards Press of China(中国标准出版社), 2001. 53.
- [3] TANG Cheng-lan, ZHANG Xia, NIU Cai-xia(汤成兰, 张霞, 牛彩霞). Lai Gang Steel Science(莱钢科技), 2005, (2): 47.
- [4] LIN Zhong, JIANG Xiao-guang, LI Wei-gang(林忠, 蒋晓光, 李卫刚). China's Manganese Industry(中国锰业), 2002, 20(2): 1.
- [5] GU Song-hai, SONG Yi, LI Xu-hui(谷松海, 宋义, 李旭辉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(3): 400.
- [6] GU Song-hai, LI Xu-hui(谷松海, 李旭辉). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2001, 21(4): 569.
- [7] HAN Xiao-yuan, ZHUO Shang-jun, WANG Pei-ling(韩小元, 卓尚军, 王佩玲). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 353.

Method of Fused Sample Preparation after Nitrify—Determination of Primary and Minor Elements in Manganese Ore by X-Ray Fluorescence Spectrometry

SONG Yi, GUO Fen, GU Song-hai*

Tianjin Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Tanggu 300456, China

Abstract Eight components, i. e. Mn, SiO₂, Fe, P, Al₂O₃, CaO, MgO and S, in manganese ore were determined by X-ray fluorescence spectrometer. Because manganese ore sample releases a lot of air bubbles during fusion which effect accuracy and reproducibility of determination, nitric acid was added to the sample to destroy organic matter before fusion by the mixture flux at 1 000°C. This method solved the problem that the flux splashed during fusion because organic matter volatilized brought out a lot of air bubbles, eliminated particle size effects and mineral effect, while solved the problem of volatilization of sulfur during fusion. The experiments for the selection of the sample preparation conditions, i. e. fusion flux, fusion time and volume of HNO₃, were carried out. The matrix effects on absorption and enhancement were corrected by variable theoretical alpha coefficient to expand the range of determination. Moreover, the precision and accuracy experiments were performed. In comparison with chemical analysis method, the quantitative analytical results for each component are satisfactory. The method has proven rapid, precise and simple.

Keywords X-ray fluorescence spectrometry; Manganese ore; Fused sample; Sample preparation

(Received Dec. 9, 2005; accepted Mar. 28, 2006)

Corresponding author