

文章编号: 0254-5357(2013)02-0254-04

# 粉末压片制样-波长色散X射线荧光光谱法测定进口铜矿石中的氟

唐梦奇<sup>1</sup>, 刘顺琼<sup>1</sup>, 袁焕明<sup>2</sup>, 谢毓群<sup>1</sup>, 刘国文<sup>1</sup>, 罗明贵<sup>1</sup>

(1. 防城港出入境检验检疫局, 广西 防城港 538001;

2. 中国检验认证集团广西有限公司, 广西 防城港 538001)

**摘要:** 地质样品中氟的测定主要采用氟离子选择电极法, 但操作复杂、分析时间长, 无法满足大量进口铜矿石检测的需求。熔融制样-X射线荧光光谱法可用于测定铜矿石中的主次量成分, 但不能测定氟。本文采用粉末压片制样, 波长色散X射线荧光光谱测定进口铜矿石中氟的含量。以15个粒度为0.074 mm的实际进口铜矿石样品建立标准曲线, 经验系数法校正基体效应, 有效地降低了颗粒度效应、矿物效应和基体效应。方法的精密密度为0.30% (RSD,  $n=11$ ), 检出限为2.4  $\mu\text{g/g}$ , 测定范围为0.030%~0.20%。用标准物质验证, 测定结果与标准物质的认定值相符; 用实际样品验证, 测定结果与氟离子选择电极法的测定值相符, 能满足进口铜矿石中氟(限量不大于0.10%)日常分析检验的要求。

**关键词:** 进口铜矿石; 氟; 粉末压片制样; X射线荧光光谱法

**中图分类号:** P578.11; O613.41; O657.34 **文献标识码:** B

近年来我国铜矿消费量快速增长, 已成为全球最大的铜消费国; 但我国铜矿资源严重缺乏, 近年来从国外进口铜矿量大幅增长。氟是铜矿石中有害元素之一, 在生产冶炼过程中以氟化氢状态进入炉气, 严重腐蚀冶炼设备, 而且氟化氢气体排放到空气中会危害人体健康<sup>[1-2]</sup>。如果进口铜矿石中氟的含量不加限制, 将会影响我国的冶炼工艺和环境, 因此进口铜矿石中的氟已作为检验检疫机构强制性检验项目, 其含量受到限制(要求不大于0.10%), 样品中氟含量的检测结果是铜矿石允许进口的主要依据。

氟离子选择电极法由于设备简单, 已被广泛应用于地质样品中氟的测定<sup>[3-6]</sup>, 如大多数检验检疫机构实验室用来测定进口铜矿石中的氟<sup>[7]</sup>。该方法使用镍坩埚, 以氢氧化钠熔融铜矿石, 氟离子选择电极测定氟。氟离子选择电极具有很好的选择性, 电极本身的干扰离子只有 $\text{OH}^-$ , 且此干扰可通过控制pH消除, 测定范围宽; 但由于样品前处理过程繁琐冗长, 空白值高, 碱熔法对坩埚有腐蚀, 人为参与多, 影响了测定结果准确度, 分析时间长, 已无法满足大批量进口铜矿快速通关需求。为此, 有必要建

立一种快速准确的测定铜矿中氟的方法。

与氟离子选择电极法相比, X射线荧光光谱法(XRF)具有自动化程度高、样品前处理简单、测试速度快等特点, 已被应用于测定铜矿石中主次量成分<sup>[8-12]</sup>和氟石<sup>[13]</sup>、萤石<sup>[14]</sup>、磷矿石<sup>[15]</sup>、土壤和水系沉积物<sup>[16-17]</sup>中的氟, 但用于分析铜矿石中的氟未见报道。由于进口铜矿石中氟含量比较低(0.002%~0.38%), 氟又是轻元素, 采用熔融制样, 氟在高温下易挥发, 熔剂的稀释使氟元素的荧光强度大大减少, 测量结果误差较大。为此, 本文采用粉末压片制样-波长色散X射线荧光光谱法(WDXRF)进行测定, 通过试验确定了样品粒度, 选用实际样品作为校准样品, 采用经验系数法校正基体效应, 有效地降低了颗粒度效应、矿物效应和基体效应, 实现了进口铜矿石中氟的快速测定。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及测量条件

S8 Tiger 波长色散X射线荧光光谱仪(德国布鲁克AXS有限公司), 4 kW 端窗 Rh 靶陶瓷光管, 电压

收稿日期: 2012-02-13; 接受日期: 2012-10-19

基金项目: 广西自然科学基金项目(桂科自0991295); 广西出入境检验检疫局科研项目(2011K015)

作者简介: 唐梦奇, 工程师, 从事X射线荧光光谱和X射线衍射分析工作。E-mail: tangmeng773@163.com。

20~60 kV, 电流5~170 mA。元素测量条件见表1。

ZHY-401A 压样机(北京众合创业科技发展有限公司)。

表1 元素测量条件

Table 1 Measurement conditions of element by WDXRF

工作参数	条件	工作参数	条件
谱线	F K $\alpha$	准直器	0.46°
晶体	XS-55	脉冲高度分析器	50%~150%
探测器	F-PC	峰位	38.212°
电压	30 kV	测量时间	300 s
电流	100 mA		

注: F-PC 为流气正比计数器。

## 1.2 试样制备

将样品制成0.074 mm(200目)粉末样品,并于105℃烘箱中干燥1 h,取出放入干燥器中冷却至室温。称取5 g样品置于模具中,用硼酸镶边垫底,在30 t的压力下保持20 s,压制成直径40 mm的圆片,放入干燥器中保存待测。

## 1.3 标准曲线的建立

对于粉末压片制样,颗粒度、矿物和基体效应是产生分析误差的主要来源。为使这些效应影响最小,选取的校准样品与待分析样品须具有相似的类型,即在结构、矿物组成、颗粒度和化学组成方面相似,而且校准样品中待测元素应有足够宽的含量范围和适当的含量梯度。为此,选取15个实际进口铜矿石样品作为校准样品,用化学法分析实际样品中各元素的含量作为校准值,氟含量范围为0.005%~0.20%。将以上15个校准样品按试样制备方法压制成圆片,然后按所选分析条件测量,并用分析软件Spectra Plus中的经验系数法进行回归及基体效应的校正,建立标准曲线,曲线相关系数为0.9984。

## 2 结果与讨论

### 2.1 颗粒度效应和矿物效应

采用粉末压片制样,样品必须磨细到一定粒度才能降低颗粒度效应对测量结果的影响。实验选取一个进口铜矿石样品,分别研磨成0.147 mm(100目)、0.105 mm(140目)、0.074 mm(200目)、0.053 mm(270目)、0.045 mm(325目)的粉末样品,在相同条件下压制成片,测定氟的荧光强度结果见表2。可见粒度越细,氟的荧光强度越大,样品粒度达到0.074 mm时氟的荧光强度趋于稳定,所以本文选择将样品磨细到0.074 mm。

本文选择实际进口铜矿石样品作为校准样品,在结构、矿物组成和化学组成上与待测样品相似,从而有效地降低了矿物效应对测量结果的影响。

表2 颗粒度试验

Table 2 Graininess test

粒度/mm	荧光强度/kcps	粒度/mm	荧光强度/kcps
0.147(100目)	0.4747	0.0530(270目)	0.4927
0.105(140目)	0.4812	0.0450(325目)	0.4936
0.074(200目)	0.4920		

### 2.2 氟的测量可行性研究

文献[17]指出:当用压片法或薄膜法制备样品,用X射线光管连续辐射测量时会引起氟等非金属轻元素的荧光强度下降。本文选取一个进口铜矿石样品压制成片,连续测量10次,测定氟的荧光强度,结果如图1所示,可见X射线光管连续辐射测量时氟的荧光强度波动很小,基本保持不变。因此,用粉末压片制样XRF进行测定是可行的。氟的X射线穿透能力很低,分析时实际有效的只是试样表面的一薄层,因此制样和保存试样要小心,不要使测量面受到污染,最好是在制样后尽快测量。本法采用电流100 mA和电压30 kV的高功率条件,0.46°粗准直器,0.6  $\mu$ m流气计数器窗膜,并且增加测量时间为300 s,实现了对进口铜矿石中氟的测量。

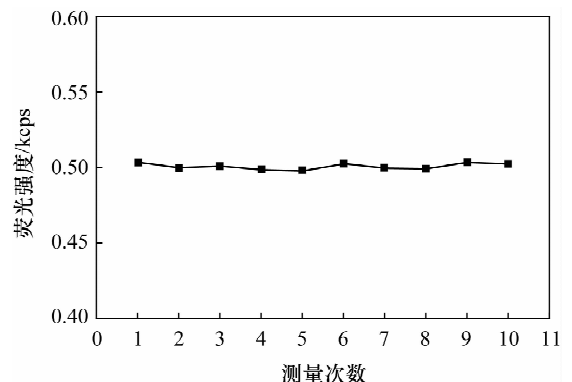


图1 氟的荧光强度与测量次数的关系

Fig. 1 The relationship between fluorescence intensity of F and measurement frequency

### 2.3 基体效应和谱线重叠校正

进口铜精矿样品由于采用粉末压片制样,颗粒度、矿物和基体效应十分严重,它们是分析误差的主要来源。本文使用经验系数法校正基体效应,同时

对颗粒度和矿物效应也作了一部分校正,所用数学公式见公式(1)。

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

式中:  $C_i$ 、 $C_j$  分别为测量元素和影响元素的浓度;  $s$ 、 $b$  分别为标准曲线的斜率和截距;  $I_i$  为测量元素的 X 射线荧光强度;  $\beta_{ik}$  为谱线重叠校正系数;  $I_k$  为重叠谱线的强度;  $\alpha_{ij}$  为影响元素对测量元素的经验影响系数。

## 2.4 方法检出限

测量成分的检出限(LLD)为3倍背景信号波动的标准偏差所对应的含量,按公式(2)计算本法中氟的理论检出限为2.4  $\mu\text{g/g}$ 。

$$\text{LLD} = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \quad (2)$$

式中:  $m$  为测量灵敏度(cps/w%),即含量每变化1%引起的X射线荧光强度的变化;  $I_b$  为背景的X射线荧光强度(cps);  $t_b$  为背景的测量时间(s)。

## 2.5 方法精密度和准确度

选择一个进口铜矿石样品,按试样制备方法重复压制11个圆片,分别测定氟含量,计算相对标准偏差(RSD)为0.30%,可见本法的精密度良好。

选用铜矿石标准物质GBW 07170和3个未参加校准的实际进口铜矿石样品1、2和3,按照本方法测定其氟含量,然后采用氟离子选择电极法<sup>[7]</sup>分析实际样品1、2和3中氟含量,结果见表3。本法的测定值分别与标准物质的认定值及实际样品的氟离子选择电极法测定值基本一致。

表3 分析结果对照

Table 3 Comparison of analytical results

样品	$w(\text{F})/\%$		相对偏差 RE/%
	本法测定值	认定值或参考值	
GBW 07170	0.096	0.100	-0.004
实际样品1	0.032	0.024	0.008
实际样品2	0.088	0.076	0.012
实际样品3	0.130	0.160	-0.030

注:实际样品1、2、3的参考值,是采用氟离子选择电极法测定的结果。

## 3 结语

本文采用粉末压片制样,通过将样品磨细至0.074 mm有效地降低了颗粒度效应,选用15个实际进口铜矿石样品作为校准样品建立标准曲线减小了矿物效应,经验系数法校正基体效应,波长色散X射线荧光光谱法测定了进口铜矿石中氟的含量。

该方法测定范围为0.030%~0.20%,能够满足进口铜矿石中氟含量不大于0.10%限制条件的检测需求。本方法操作简便、快速,一个样品从压片到测量完毕只需要大约10 min,与氟离子选择电极法测定一个样品需要大约1天时间相比,极大地加快了进口铜矿石通关速度,且适合样品的批量测定。

本文粉末压片制样方法未能像熔融制样方法一样彻底消除样品的颗粒效应和矿物效应,这些因素仍是测量误差的主要来源,特别是低含量氟的测定误差较大。如何通过实验方法和数学校正彻底消除粉末压片制样存在的颗粒效应和矿物效应,是今后研究的重要方向。

## 4 参考文献

- [1] 杨永丰. 高氟铜精矿的处理[J]. 中国有色冶金, 2010(5): 32-34.
- [2] 李芝生. 铜精矿冶炼过程砷、氟的分布及对硫酸生产的影响[J]. 硫酸工业, 1991(6): 25-27.
- [3] 张雪莲. 离子选择电极法测定铍精矿中氟的含量[J]. 湖南有色金属, 2011, 27(2): 65-67.
- [4] 刘红梅. 离子选择电极法测定绿柱石中的氟[J]. 新疆有色金属, 2010(3): 41-43.
- [5] 高宏宇, 杨祥, 宋桢桢, 周朝昕. 热水解-离子选择电极法测定海相碳酸盐岩石中的氟[J]. 岩矿测试, 2009, 28(2): 139-142.
- [6] 王虹, 魏伟, 许健, 苏明跃. 高压密封消解-氟离子选择电极-格氏作图法测定铁矿石中氟[J]. 冶金分析, 2007, 27(6): 48-50.
- [7] GB/T 3884.5-2000, 铜精矿化学分析方法; 氟量的测定[S].
- [8] 曹慧君. Panalitical Magix (PW2403)型波长色散X射线荧光光谱仪测定铜矿石中的Pb、As、Zn、Mn、Na<sub>2</sub>O、TiO<sub>2</sub>[J]. 铝镁通讯, 2010(4): 40-42.
- [9] 曹慧君, 张爱芬, 马慧侠, 李晓宁, 徐祥斌. X射线荧光光谱法测定铜矿石中主次量成分[J]. 冶金分析, 2010, 30(10): 20-24.
- [10] 田琼, 黄健, 钟志光, 陈广文, 曲强, 洪武兴. 波长色散X射线荧光光谱法测定铜精矿中铜铅锌硫镁砷[J]. 岩矿测试, 2009, 28(4): 382-384.
- [11] 宋武元, 钟沛余, 梁静, 郑建国. X射线荧光光谱测定纯铜样品中微量和痕量杂质元素[J]. 检验检疫科学, 2003, 13(5): 19-22.
- [12] 梁钰. X射线荧光光谱分析基础[M]. 北京: 科学出版社, 2007.
- [13] 应晓浒, 林振兴. X射线荧光光谱法测定氟石中的氟化钙和杂质的含量[J]. 光谱实验室, 2000, 17(1): 78-81.

- [14] 陆晓明,吉昂,陶光仪. X 射线荧光光谱法测定莹石中的氟、钙及二氧化硅[J]. 分析化学,1997,25(2): 178-180.
- [15] 王毅民,贺中央. 磷矿石中主要和次要组分的 X 射线荧光光谱分析[J]. 分析化学,1989,17(1): 87-90.
- [16] 张勤,李国会,樊守忠,潘宴山. X 射线荧光光谱法测定土壤中水系沉积物等样品中碳、氮、氟、氯、硫、溴等 42 种主次和痕量元素[J]. 分析试验室,2008,27(11): 51-57.
- [17] 肖德明,武朝晖. 地质样品中砷、镓、钴、镍、溴、氯、硫和氟的 X 射线荧光光谱法测定[J]. 铀矿地质,1990,6(5): 312-317.

## Determination of Fluorine in Import Copper Ores by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with Pressed Powder Preparation

TANG Meng-qi<sup>1</sup>, LIU Shun-qiong<sup>1</sup>, YUAN Huan-ming<sup>2</sup>, XIE Yu-qun<sup>1</sup>, LIU Guo-wen<sup>1</sup>, LUO Ming-gui<sup>1</sup>

(1. Fangchenggang Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Fangchenggang 538001, China;

2. China Certification & Inspection Group Guangxi Co. LTD, Fangchenggang 538001, China)

**Abstract:** Fluorine content in geological sample ore is often detected by Fluorine Ion Selective Electrode. This method does not meet the demands of analysing large amounts of imported copper ores, due to it being a complicated procedure with a lengthy analysis period. Major and minor components in copper ores have been detected by X-ray Fluorescence Spectrometry using the fusion method for sample preparation, but this method cannot detect fluorine content. In this paper, the method for detecting fluorine content in imported copper ores is presented by using Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry with pressed powder preparation. A calibration curve was established by using fifteen practical imported copper ore samples whose granularity was 0.074 mm. The application of the empirical coefficient method significantly reduced the particle and mineral effect, and the matrix effect. The relative standard deviation (RSD,  $n = 11$ ) of fluorine determined in imported copper ores was 0.30%. The detection limit of the method was 2.4  $\mu\text{g/g}$  and the measuring range was from 0.030% to 0.20%. The method has been applied to the determination of fluorine in standard materials and practical samples, and the analytical results were in good agreement with certified values of standard materials and values of practical samples determined by Fluorine Ion Selective Electrode. This method meets the routine inspection needs of fluorine content in imported copper ores, which is less than 0.10%.

**Key words:** import copper ore; fluorine; pressed powder preparation; X-ray Fluorescence Spectrometry