

熔融制样-X 射线荧光光谱法测定 钒钛渣中 10 种组分

杨新能, 冯宗平

(攀枝花钢铁有限公司制造部, 四川攀枝花 617000)

摘要: 钒钛渣富含钒、钛等有益元素, 具有较高综合利用价值, 其化学成分的测定一般采用化学分析法, 操作步骤繁琐、化学试剂用量大、分析周期长。实验以四硼酸锂-碳酸锂为熔剂, 稀释比 1:20, 碘化钾为脱模剂, 在 700 °C 预氧化 20 min, 在 1100 °C 熔融 22 min, 制得透明的熔片。使用钒渣、钒钛高炉渣、转炉渣等标准样品及钒尾渣、钒铁炉渣、铁矿石等湿法定值的生产样品, 组成测定样品浓度和梯度相匹配的系列校准样品, 拓展了校准曲线含量范围, 建立了熔融制样-X 射线荧光光谱法 (XRF) 测定钒渣、钒钛高炉渣、钒铁炉渣、钒尾渣中 TFe、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、MnO、V₂O₅、TiO₂、Cr₂O₃、P 的快速检测方法, 解决了每种钒钛渣都要建立一套分析方法, 不能同时测定多种类型钒钛渣的问题。对钒钛渣样品进行精密度考察, 测定结果的相对标准偏差 (RSD, n=10) 均小于 7%; 采用实验方法对钒钛渣标准样品进行分析, 测定结果与认定值相符, 能满足钒钛渣中各成分的检测要求。

关键词: X 射线荧光光谱法; 熔融制样; 钒钛高炉渣; 钒渣; 钒尾渣; 钒铁炉渣

文献标志码: A **文章编号:** 1000-7571(2018)07-0057-06

钒和钛是重要的战略资源, 主要用于钢铁、有色及化工的原材料生产, 含钒和钛的材料广泛应用于建筑、汽车、铁路、医疗、国防军工、航空航天等行业。攀钢具有独特的钒钛磁铁矿综合利用技术, 高效冶炼提取了铁、钒、钛的同时, 高炉冶炼产生了大量钒钛高炉渣, 转炉提钒得到钒渣, 钒渣湿法提钒产生钒尾渣, 冶炼钒铁产生钒铁炉渣^[1]。4 种钒钛渣提取及其综合利用探索研究, 虽然取得了一些进展, 但由于技术困难、经济效益差, 或造成二次污染等原因难以实现工业化利用。这些宝贵资源不仅未得到利用, 而且大量堆积还严重污染环境。近年来, 国家实施钒钛二次资源综合利用战略, 对于循环经济、节约型社会、环境保护和可持续发展具有重大的社会效益, 而钒钛渣二次资源开发利用迫切需要一种高效、快速、准确的分析技术做支撑。

钒钛渣的化学成分分析主要采用滴定法、分光光度法、电感耦合等离子体原子发射光谱法等湿法分析^[2-5], 存在样品前处理操作复杂、耗时、分析步骤繁琐等不足。X 射线荧光光谱 (XRF) 法具有多元素同时测定等优点, 方法快速、准确, 被广泛应用于钢铁工

业分析^[6-7], 在钛铁矿、富钛料及钒渣等钒钛物料分析应用也得到广泛应用^[8-17], 对钒钛高炉渣、钒铁炉渣分析, 仅见陈桂英采用压片法制样对钒铁炉渣分析^[18]。为充分发挥仪器的最大效能, 提高分析方法的适应性, 有必要建立一个能适用于多种类型钒钛渣分析的方法。钒钛高炉渣、钒渣、钒尾渣及钒铁炉渣等 4 种钒钛渣, 应用压片法分析, 基体完全不同, 各元素含量范围变化大, 不适合一条校准曲线分析, 通常需要根据不同的基体建立独立的校准曲线, 测定时软件可以自动根据测定的强度判断选择合适的校准曲线进行计算, 检测的准确度得到提高。与粉末压片制样相比, 采用熔融制样, 可以消除样品的粒度效应和矿物效应, 同时也可以降低样品元素间的吸收和增强效应, 这样会明显提高方法的分析精度和准确度。

本文采用熔融制样法, 在参考文献^[7-11]的基础上, 对实验条件进行优化, 实现了 1 种制片熔样方法、1 条校准曲线测定钒钛高炉渣、钒渣、钒尾渣、钒铁炉渣等 4 种钒钛渣中全铁 (TFe)、二氧化硅 (SiO₂)、氧化铝 (Al₂O₃)、氧化钙 (CaO)、氧化镁 (MgO)、一氧化锰 (MnO)、五氧化二钒 (V₂O₅)、二氧化钛

收稿日期: 2018-01-15

作者简介: 杨新能 (1965—), 男, 高级工程师, 从事冶金分析测试领域研究工作; E-mail: xgfynx@163.com

(TiO₂)、三氧化二铬(Cr₂O₃)、磷(P)等 10 个组分的快速检测方法。

1 实验部分

1.1 仪器及测量参数

ARL ADVANT XP X 射线光谱仪(TermoFisher 公司); 铑靶、75 μm 窗口、端窗 3.6 kW 高功率发生器, FPC 探测器, OXSAS 分析软件; SX2-10-13 型高温箱式电阻炉(浙江省上虞市道墟化验仪器设备厂); 额定温度 1300 °C, 温控精度 ±5 °C 以内; 铂-黄坩埚 [$m(\text{Pt}) : m(\text{Au}) = 95 : 5$]。

各元素测量条件见表 1。

1.2 主要试剂与校准样品

无水四硼酸锂; 碳酸锂; 碘化钾溶液: 300 g/L。所用试剂均为分析纯。

根据钒钛高炉渣、钒渣、尾渣、钒铁炉渣等钒钛渣化学成分范围, 选取市售的钒渣、转炉渣、钒钛高炉渣、古冶熟料等 7 个标准样品(表 2)。由于市售标准样品中大多组分未定值, 或含量低, 无法形成系列

表 1 分析元素的测量参数

Table 1 Measuring parameter of analytical elements

元素 Element	分析线 Spectral line	分光晶体 Crystal	管电压 Voltage/ mA	管电流 Current/ kV	计数时间 Count time/s
Fe	Kα _{1,2}	LiF	40	70	10
Si	Kα _{1,2}	PET	40	70	10
Al	Kα _{1,2}	PET	40	70	10
Ca	Kα _{1,2}	LiF	40	70	10
Mg	Kα _{1,2}	TAP	40	70	10
Mn	Kα ₁	LiF200	40	70	10
P	Kα _{1,2}	Ge	40	70	10
V	Kα _{1,2}	LiF	40	70	10
Ti	Kα _{1,2}	LiF	40	70	10
Cr	Kα _{1,2}	LiF200	40	70	10

标准样品。为弥补标准样品不足, 本文从生产现场选取钒尾渣、钒铁炉渣、铁矿石等 6 个样品, 用湿法分析定值分析, 其中, 硅采用重量法, 其余组分的质量分数大于 5% 时采用滴定法, 小于 5% 时采用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法, 得到 6 个内控标样。13 个校准样品的成分含量见表 2。

表 2 校准样品中各组分的含量

Table 2 Content for components in calibration samples

名称 Name	编号 No.	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	V ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	P
钒渣	YSBC19808	38.48	11.80	1.16	0.57	0.29	8.70	19.03	9.39	1.40	0.081
转炉渣	GBW01704	13.6	10.24	0.62	56.87	6.89	1.88		0.565		0.450
转炉渣	GBW01707	5.55	26.40	7.75	44.42	9.24	1.93		0.531		0.253
钒钛高炉渣	YSBC19805	1.43	21.75	16.15	24.87	8.53	0.456	0.218	26.86		0.005
钒钛高炉渣	GSB H 42001	0.80	22.67	13.85	25.57	9.05	0.74	0.44	25.28		
古冶熟料	Zk080928-0020		51.00	44.41	0.17	0.51					0.062
脱硫渣	YSBC13803-417	48.589	5.67	3.22	13.70	2.47		0.655	6.446		0.072
钒尾渣	ZFK-1	32.43	16.53	4.00	2.13	3.37		1.82	10.64	2.082	0.046
钒铁炉渣	ZFK-2	0.697	1.16	56.27	8.98	27.12	0.082	3.18		0.602	0.011
转炉渣	ZFK-3	18.58	13.31	5.03	37.77	5.94		1.55	1.36	3.852	0.208
铁矿	ZFK-4	37.730	19.98	5.06	3.33	1.81		0.046	0.700	0.216	0.181
钒钛铁矿	ZFK-5	52.15	4.29	2.53	1.03	2.74		0.566	8.99	1.23	0.016
铁矿	ZFK-6	51.14	14.97	3.76	0.83	0.97		0.082	2.42	0.834	0.093

1.3 样片制备

称取 0.5000 g 碳酸锂、6.0000 g 四硼酸锂置于铂-黄坩埚中, 再称取 0.3000 g 样品于熔剂表面, 搅匀, 置于 700 °C 高温箱式电炉中预氧化 20 min; 取出冷却后, 加 0.5 mL 300 g/L 碘化钾溶液, 再在 1100 °C 熔融 10 min; 取出, 露出坩埚底旋转赶净气泡, 充分摇匀, 再熔融 10 min; 取出, 露出坩埚底旋转赶净气泡, 摇匀试样, 再熔融 2 min; 取出, 快速摇匀, 水平静置冷却, 制成的表面光洁、透明的玻璃样片。

2 结果与讨论

2.1 熔融制样条件

在 X 射线荧光光谱分析中, 制样通常有熔融和压片两种方法, 前者能消除基体的粒度效应和矿物效应, 适当稀释还可降低或消除基体的增强与吸收效应, 因此, 本方法选取熔融方式制备样品。钒钛渣是较难熔物料, 为了制备高品质的玻璃样片, 实验对熔剂的选择、试样和熔剂的稀释比进行了条件试验。

2.1.1 样品预氧化

钒渣、高炉渣等钒钛渣样品中含有少量金属铁等还原性物质,直接在铂-黄坩埚熔样,会严重腐蚀铂-黄坩埚,本文选用样品预氧化金属铁等还原性物质。试验结果表明,先用四硼酸锂和碳酸锂熔剂垫底铂-黄坩埚后,再将称量样品置于熔剂表面,于700℃灼烧20min,再熔融制片,使用效果良好。

2.1.2 熔剂及稀释比

钒钛渣中硅、铝、钒、钛量相对较高,与四硼酸锂形成的熔融体系,具有较强的酸性,酸性熔融体黏度大,熔融效果差。四硼酸锂和碳酸锂的混合熔剂是良好的碱性熔剂,碳酸锂在高温有氧化状态下,不仅降低熔融体酸性,使其黏度变小,熔融效果增强,玻璃化程度提高,而且能将金属铁预氧化,可防止样品集结,产生气体及沸腾少,样品不损失^[19-20],对含钒钛物料适用性良好^[16]。因此,本文选用四硼酸锂-碳酸锂混合熔剂。

考察了稀释比(样品与熔剂的质量比)为1:10、1:20、1:30和1:40时的熔样效果,结果表明,1:30和1:40的比例易制成均匀的样片,但因稀释比例较大降低了元素分析线的计数率,不利于磷等低含量元素的测定,且消耗了较多的熔剂,分析成本提高。1:10的稀释比,虽利于低含量元素的测定,但制样的重现性较差,且制备的玻璃样片易失透。而1:20的稀释比,既能制成高质量的玻璃圆片,又使分析元素有一定的X射线强度。本法最终确定0.3000g样品,0.5000g碳酸锂、5.5000g四硼酸锂的熔剂量。

2.1.3 脱模剂选择及用量

脱模剂的作用是使样片容易从铂-黄坩埚中脱离,不粘结。常用的脱模剂有溴化锂、溴化铵、碘化铵、碘化钠、碘化钾等,其中溴化铵、溴化锂干扰铝含量测定,在其他3种碘化物中,根据熔融样品的流动性和冷却后的脱模效果判断其优劣,3种脱模剂的效果依次为碘化铵<碘化钠<碘化钾,故本法选用碘化钾作脱模剂。

在高温条件下,大部分碘化物脱模剂可挥发,但还会有不等的残余量对钛测定干扰,因此,必须精确控制碘化钾的加入量。采用300g/L和1000g/L的碘化钾溶液为脱模剂进行试验,结果表明,1000g/L的碘化钾溶液,滴加量易过量,碘化钾在熔片过程中不能完全挥发,残留部分会使样品在冷却过程中表面张力增大,易造成熔片破裂;使用0.50mL 300g/L碘化钾溶液,脱模效果较好,熔片质量稳定。

2.1.4 熔片温度和时间

钒钛物料熔融制片时,熔样温度控制在1050~1150℃^[8-17],本文分别选用1050、1100℃进行熔片试验。试验结果表明,熔融温度为1050℃时30min内样品熔融不完全;在1100℃熔融10min,取出,露出坩底旋转赶净气泡,充分摇匀,再熔融10min,取出,露出坩底旋转赶净气泡,摇匀试样,再熔融2min,取出,快速摇匀,水平静置冷却后,样品熔融完全无结晶现象,测得结果稳定。

2.2 校准曲线绘制和干扰校正

由于本法测定4种类型的钒钛渣样品,各元素含量范围宽,样品经过高温熔融后,消除了矿物效应和粒度效应,通过熔剂的高倍稀释降低了共存元素间的增强和吸收效应。但实验中发现,铁受硅、钛、铝等元素的基体干扰,硅受钙、铝等元素的基体干扰,铝受硅的基体干扰,如不进行基体校正,检测结果差异较大。本法利用仪器分析软件Traill Lachance模式进行基体校正。

谱线重叠干扰对分析影响较大,在选取分析线时,尽量选择相互间没有干扰的谱线,同时进行校正。钒钛渣中钒、钛、铬、锰的含量较高,谱线重叠干扰不容忽视,谱线干扰具体见表3,本法利用仪器分析软件进行谱线重叠干扰校正。

各校准曲线参数见表3。

2.3 精密度试验

选取钒钛高炉渣、钒渣、钒尾渣和钒铁炉渣等钒钛渣样品各1个,分别用本法制备10个样片进行测定,精密度试验结果见表4。结果表明,待测组分质量分数大于1%以上,相对标准偏差(RSD)在2.0%以内,待测组分质量分数在1%以下,相对标准偏差(RSD)在7%以内,说明本方法精密度良好。

2.4 正确度试验

用本方法对攀钢2017年研制的钒渣、钒尾渣、钒铁炉渣、钒钛高炉渣等7个冶金标准样品分析测定,同时采用湿法进行对照分析,结果见表5。试验结果表明,本法测定结果与标准样品认定值一致,测定结果与湿法分析值吻合,说明本法测定结果准确可靠。

3 结语

本文用四硼酸锂和碳酸锂混合熔剂熔融,于700℃灼烧20min,有效解决了预氧化金属铁等还原性物质腐蚀铂-黄坩埚的问题;本法确定了0.3000g试样,以碘化钾为脱模剂,用四硼酸锂和碳酸锂混合

表 3 校准曲线参数

Table 3 Parameters of calibration curve

组分 Component	线性范围 Linear range w/%	线性回归方程 Linear regression equation	相关系数 Correlation coefficient	干扰校正元素 Element of interference correction	
				基体 Matrix	谱线重叠 Overlap
TFe	0.80~55.00	$w=0.07872I+0.43697$	0.9997	Si, Ca, Al	
SiO ₂	0.500~55.00	$w=2.78899I-0.42269$	0.9998	Al, Ca	
Al ₂ O ₃	0.20~65.00	$w=2.95151I-0.10047$	0.9997	Si	
CaO	0.20~60.00	$w=0.38119I-0.39713$	0.9998		
MgO	0.30~30.00	$w=1.73186I-1.20991$	0.9999		
MnO	0.08~9.00	$w=0.68387I-0.04782$	0.9998		Cr
V ₂ O ₅	0.050~20.00	$w=0.24898I-0.03536$	0.9998		Ti
TiO ₂	0.20~30.00	$w=0.34696I-0.303921$	0.9998		
Cr ₂ O ₃	0.10~4.00	$w=0.07576I-0.04993$	0.9997		V
P	0.005~0.500	$w=0.17062I-0.07593$	0.9996		

表 4 钒钛渣样品中各组分的精密度试验结果 (n=10)

Table 4 Experiment results of the precision test for vanadium-titanium slags

样品 Sample	指标 Index	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	V ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	P
钒渣	平均值 w/%	30.72	16.39	3.67	2.03	3.06	6.82	16.04	10.79	2.40	0.050
	RSD/%	0.29	0.42	1.8	0.61	1.9	0.40	0.32	0.32	1.2	1.7
钒尾渣	平均值 w/%	30.22	15.79	4.33	1.76	3.43	8.52	2.21	11.18	2.66	0.026
	RSD/%	0.29	0.49	1.0	1.20	1.80	0.41	0.66	0.29	0.62	3.8
钒铁炉渣	平均值 w/%	0.460	0.602	66.00	10.19	18.20	0.06	3.12			0.006
	RSD/%	2.8	1.4	0.14	0.43	0.33	1.8	0.93			1.8
钒钛高炉渣	平均值 w/%	1.46	21.94	24.26	9.06	16.03	0.467	0.205	26.94	0.027	0.003
	RSD/%	1.8	0.37	0.09	0.70	0.08	0.64	0.49	0.30	3.7	6.4

表 5 钒钛渣标准样品的结果对照

Table 5 Comparison results of vanadium-titanium slag CRMs

样品 Sample	项目 Item	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	V ₂ O ₅	TiO ₂	Cr ₂ O ₃	P
钒渣 YSBC19819-2017	认定值	30.48	16.90	3.84	1.96	3.39	6.87	16.18	10.87	2.40	0.054
	湿法	30.50	17.11	3.87	2.13	3.48	7.14	16.27	10.94	2.42	0.055
	本法	30.57	16.95	3.82	1.98	3.35	6.84	16.25	10.84	2.38	0.054
钒渣 YSBC19820-2017	认定值	28.96	15.93	4.05	1.57	3.41	7.80	17.69	11.53	3.03	0.037
	湿法	29.01	16.03	4.02	1.62	3.44	7.95	17.77	11.55	3.05	0.037
	本法	28.88	15.96	4.03	1.52	3.38	7.82	17.75	11.48	3.05	0.038
钒尾渣 YSBC19821-2017	认定值	30.08	15.79	4.15	1.79	3.41	8.36	2.20	11.37	2.60	0.026
	湿法	29.89	15.69	4.18	1.86	3.53	8.31	2.12	11.34	2.59	0.026
	本法	30.03	15.72	4.28	1.78	3.48	8.39	2.19	11.41	2.62	0.027
钒尾渣 YSBC19822-2017	认定值	32.30	16.47	3.98	2.12	3.37	7.36	1.78	10.80	2.00	0.040
	湿法	32.18	16.53	3.91	2.23	3.59	7.33	1.76	10.81	1.99	0.040
	本法	32.26	16.49	3.91	2.09	3.29	7.29	1.75	10.86	1.95	0.039
钒钛高炉渣 YSBC19825-2017	认定值	1.28	25.41	13.55	27.28	7.48	0.607	0.272	22.35		0.0036
	湿法	1.38	25.13	13.61	27.15	7.49	0.606	0.291	22.43	0.025	0.0030
	本法	1.32	25.28	13.58	27.35	7.45	0.609	0.258	22.41	0.028	0.0038
钒铁炉渣 YSBC19823-2017	认定值	0.695	1.13	56.53	9.01	27.14	0.081	3.18			0.013
	湿法	0.685	1.02	56.38	9.23	26.70	0.080	3.08	0.043	0.032	0.012
	本法	0.672	1.18	56.45	9.05	27.03	0.078	3.18	0.046	0.029	0.013
钒铁炉渣 YSBC19824-2017	认定值	0.442	0.57	65.92	10.20	18.20	0.060	3.41			0.013
	湿法	0.468	0.55	65.79	10.43	17.94	0.057	3.26	0.045	0.025	0.010
	本法	0.435	0.56	65.81	10.12	18.13	0.062	3.39	0.044	0.028	0.012

注:湿法中,硅采用重量法;其余组分,质量分数大于10%时采用滴定法,小于10%时采用 ICP-AES 法。

熔剂,20倍稀释比,在1100℃3次熔融摇匀赶净气泡的方法熔融样品,实现了多种钒钛渣熔融制片方法统一,简化了熔融制片操作。采用市售钒钛渣有证标准样品和自制内控标准样品结合,通过利用自带软件校正消除基体干扰和谱线重叠干扰,实现在一条校准曲线同时测定钒钛高炉渣、钒渣、钒尾渣和钒铁炉渣中铁、二氧化硅、氧化铝、氧化钙、氧化镁、一氧化锰、五氧化二钒、二氧化钛、三氧化二铬、磷等10个组分含量,适用于钒钛高炉渣、钒渣、钒尾渣和钒铁炉渣综合利用开发的批量分析。

参考文献:

- [1] 邓君,薛逊,刘功国,等.攀钢钒钛磁铁矿资源综合利用现状与发展[J].材料与冶金学报,2007,16(12):83-86.
DENG Jun, XUE Xun, LIU Gong-guo, et al. Current situation and development of comprehensive utilization of vanadium-bearing titanomagnetite at PANGANG[J]. Journal of Materials and Metallurgy, 2007, 16(12): 83-86.
- [2] 中华人民共和国国家发展和改革委员会. YB/T 505—2007 含钒钛炉渣化学分析方法[S]. 北京:冶金工业出版社,2007.
- [3] 中华人民共和国工业和信息化部. YB/T 547—2014 钒渣化学分析方法[S]. 北京:冶金工业出版社,2014.
- [4] 杨洪春,冯宗平.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒渣中主次成分[J].冶金分析,2010,30(6):50-53.
YANG Hong-chun, FENG Zong-ping. Determination of major and minor components in vanadium slag sample by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2010, 30(6): 50-53.
- [5] 王铁,亢德华,于媛君,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒钛高炉渣中的锰磷钒钛分[C]//第十六届冶金及材料分析测试学术报告会论文集.北京:中国金属学会,2012:222-225.
- [6] 陆晓明.X射线荧光光谱分析在钢铁工业中的应用[J].理化检验:化学分册,2005,30(增):13-16.
LU Xiao-ming. Application of X-ray fluorescence spectrometry in iron and steel industry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2005, 30(suppl.): 13-16.
- [7] 朱春要,顾锋,年季强,等.X射线荧光光谱法测定冶金渣料中主次成分[J].冶金分析,2014,34(8):39-44.
ZHU Chun-yao, GU Feng, NIAN Ji-qiang, et al. Determination of major and minor components in metallurgical slag by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(8): 39-44.
- [8] 朱忠平,李国会.熔融制样-X射线荧光光谱法测定钒钛渣中主次量组分[J].冶金分析,2013,33(6):32-46.
ZHU Zhong-ping, LI Guo-hui. Determination of major and minor components in ilmenite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(6): 32-46.
- [9] 张建波,林力,刘在美,等.X射线荧光光谱法同时测定钛精矿中主次量组分[J].岩矿测试,2009,28(2):188-190.
ZHANG Jian-bo, LIN Li, LIU Zai-mei, et al. Determinations of major and minor components in titanium concentrates by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2009, 28(2): 188-190.
- [10] 罗明荣,陈文静.X射线荧光光谱法测定还原钒铁矿中11种组分[J].冶金分析,2012,32(6):24-29.
LUO Ming-rong, CHEN Wen-jing. X-ray fluorescence spectrometry determinations of eleven components in reduced ilmenite [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(6): 24-29.
- [11] 仵利萍,曾英,刘卫,等.熔融制样-X射线荧光光谱法测定高钛渣主次量元素[J].矿产综合利用,2007(1):81-84.
WU Li-ping, ZENG Ying, LIU Wei, et al. Determination of major and minor elements in high titanium slag by X-ray fluorescence spectrometry with samples of smelting process multipurpose [J]. Utilization of Mineral Resources, 2007(1): 81-84.
- [12] 任保林.熔融制样-X射线荧光光谱法快速测定富钛料中主次成分[J].冶金分析,2013,33(12):24-28.
REN Bao-lin. X-ray fluorescence spectrometry determination of major and minor components in titanium-rich material with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(12): 24-28.
- [13] 罗明荣,陶倩.钒铁矿、高钛渣、金红石、钛白粉玻璃熔融X射线荧光光谱分析[C]//2002全国光谱分析学术年会论文集.上海:中国机械协会理化检验分会,2002:173-175.
- [14] 陈荣庆.粉末压片-X射线荧光光谱法测定钒渣中的化学成分[J].光谱实验室,2008,25(3):416-420.
CHEN Rong-qing. Determination of chemical components in vanadium slag samples by X-ray fluorescence spectrometry with powder pressed slice[J]. Journal of Spectroscopy Laboratory, 2008, 25(3): 416-420.
- [15] 胡正阳,邢华宝,浦红,等.XRF熔融法测定钒渣中钒[J].冶金分析,2001,21(6):48-49.
HU Zheng-yang, XING Hua-bao, PU Hong, et al. XRF determination of V₂O₅ in vanadium slag [J]. Metallurgical Analysis, 2001, 21(6): 48-49.
- [16] 任保林.X射线荧光光谱法测定钒渣、钒渣熟料和提钒尾渣中主次组分[J].冶金分析,2015,35(7):79-83.
REN Bao-lin. Determination of major and minor components in vanadium slag, vanadium slag clinker and vana-

dium slag tailings by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2015, 35(7): 79-83

[17] 黎香荣, 陈永欣, 罗明贵, 等. 波长色散 X 射线荧光光谱法同时测定钒渣中的主次量成分 [J]. *岩矿测试*, 2011, 30(2): 222-225.

LI Xiang-rong, CHEN Yong-xin, LUO Ming-gui, et al. Simultaneous determination of major and minor components in vanadium slag by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(2): 222-225.

[18] 陈桂英, 米泽宇. X 射线荧光光谱法测定钒铁冶炼炉渣

中的主要成分 [J]. *光谱实验室*, 2010, 27(3): 297-299.

CHEN Gui-ying, MI Ze-yu. Determination of major components in ferrovanadium slag by XRF [J]. *Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2010, 27(3): 297-299.

[19] 李小莉. X 射线荧光光谱法测定铁矿石中铁等多种元素 [J]. *岩矿测试*, 2008, 27(3): 229-231.

LI Xiao-li. Determinations of multi-elements in iron ores by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, 27(3): 229-231.

[20] *Scientifique Claisse 用户手册. 熔融制样中玻璃片和玻璃液* [M]. *Scientifique Claisse 有限公司*, 2003: 27-28.

Determination of ten components in vanadium-titanium slag by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation

YANG Xin-neng, FENG Zong-ping

(Manufacturing Department of Panzhihua Steel & Vanadium Co., Ltd., Panzhihua 617000, China)

Abstract: The vanadium-titanium slag contains rich beneficial elements including vanadium and titanium, and it has high comprehensive utilization value. The determination of composition in vanadium-titanium slag usually adopts chemical analysis method, which has some disadvantages such as complicated operation procedures, large consumption of chemical reagents and long analysis period. The transparent fuse piece of sample was prepared under the following conditions: the flux was lithium tetraborate-lithium carbonate, the dilution ratio was 1 : 20, the release agent was potassium iodide, and the sample was pre-oxidized at 700 °C for 20 min followed by fusion at 1100 °C for 22 min. The standard samples (vanadium slag, vanadium-titanium blast furnace slag, converter slag, etc) and production samples (vanadium tailings, ferrovanadium slag and iron ore, which had been determined by wet method) were used to prepare series calibration samples with matched concentration and gradient to the test samples. The content range of calibration curve was expanded. The rapid determination method of TFe, SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, MnO, V₂O₅, TiO₂, Cr₂O₃ and P in vanadium slag, vanadium-titanium blast furnace slag, ferrovanadium slag and vanadium tailings by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) with fusion sample preparation was established. The problem that one set of analysis method should be established for each type of vanadium-titanium slag and it could not be used for the simultaneous determination of several types of vanadium-titanium slag was solved. The precision test of vanadium-titanium slag sample was conducted. The relative standard deviations (RSD, $n=10$) of determination results were less than 7%. The experimental method was applied for the analysis of vanadium-titanium slag standard sample, and the found results were consistent with the certified values. The detection requirements of each component in vanadium-titanium slag could be satisfied.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry (XRF); fusion sample preparation; vanadium-titanium blast furnace slag; vanadium slag; vanadium tailings; ferrovanadium slag