

文章编号: 0254-5357(2012)03-0463-05

波长色散 X 射线荧光光谱法测定锌精矿中主次量成分

田琼, 张文昔, 宋嘉宁, 吕善胜

(湛江出入境检验检疫局, 广东 湛江 524022)

摘要:采用湿法化学预氧化法结合高温熔融制样, 波长色散-X射线荧光光谱法测定锌精矿中铜、硅、镁、锌、铝、铁、硫、铅、钙、砷、钾、镉、锰等主次量元素。通过对锌精矿样品的湿法化学预氧化处理(0.3 g 样品 + 1 g 硝酸锂 + 0.5 mL 过氧化氢在铂金合金坩埚中混匀), 能够增加样品的使用量, 提高了熔片中待测微量元素的X射线荧光光谱强度。采用四硼酸锂熔剂高温熔融制样, 降低了元素间的基体效应。针对硫化精矿的灼烧增量现象, 提出了灼烧增量的计算方法及校正方法。对于无法使用灼烧增量进行校正的软件, 提出将实际样品灼烧增量转换为虚拟样品灼烧失量的方法。用理论 α 系数和经验系数相结合的方法校正元素间的效应。测定锌精矿各组分(除镉以外)的相对标准偏差($RSD, n = 12$)均小于3%, 方法检出限为6.55~111.24 $\mu\text{g/g}$, 测定值与化学分析法结果吻合。

关键词: 锌精矿; 主次量成分; 灼烧增量; 湿法化学预氧化; 波长色散 X 射线荧光光谱法

中图分类号: P578.12; O657.34 文献标识码: B

Determination of Major and Minor Components in Zinc Concentrate by Wavelength Dispersive-X-ray Fluorescence Spectrometry

TIAN Qiong, ZHANG Wen-xi, SONG Jia-ning, LÜ Shan-sheng

(Zhanjiang Entry-Exit Inspection & Quarantine Bureau, Zhanjiang 524022, China)

Abstract: A method has been developed for the direct determination of Cu, Si, Mg, Zn, Al, Fe, S, Pb, Ca, As, K, Cd and Mn in zinc concentrate samples using a fusion method by Axios PW4400 XRF spectrometer. The conditions for pre-oxidation on sample preparation were studied using the wet chemical method. A 0.3 g sample with 1 g lithium nitrate and 0.5 mL liquid hydrogen (30%) were loaded into a platinum-gold crucible at room temperature. The sample and oxidants were mixed well by shaking the crucible. The higher sample/flux ratio increased the intensities of the trace elements signals in XRF. A lithium tetraborate fusion agent was applied to reduce the matrix effects among elements. The formula and calibration models of gain on ignition are discussed in this paper. The gain on ignition of the actual sample, which cannot be corrected by the software, was converted to the loss on ignition of a virtual sample. The matrix effects among different elements were corrected by theoretical alpha coefficients and empirical coefficients. The precision ($RSD, n = 12$) of the method was less than 3% for all components except Cd. The detection limits of the method were 6.55~111.24 $\mu\text{g/g}$. Due to the analysis of CRM (GBW 07163 and GBW 07170 were mixed in a mass ratio of 1:5) by this method, the obtained results are consistent with certified values.

Key words: zinc concentrate; major and minor elements; gain on ignition; wet chemistry per-oxidation; Wavelength Dispersive-X-ray Fluorescence Spectrometry

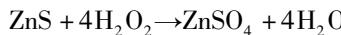
收稿日期: 2011-09-26; 接受日期: 2012-03-10

基金项目: 出入境检验检疫行业标准制订项目(2009B639)

作者简介: 田琼, 工程师, 从事矿产品分析工作。E-mail: tianqiong_cn@yahoo.com.cn。

近年来,我国锌精矿需求量激增,但大部分依赖进口,每年进口近300万吨,进口价格也不断上涨,掌握这些进口矿产品的元素含量分布情况,进行质量监控是当前检验检疫部门的工作重点。锌精矿的主要成分有闪锌矿ZnS、铁闪锌矿(Zn,Fe)S等,其中各种元素的国家标准方法主要有GB/T 8151.1~16—2000^[1]和SN/T 1326—2003^[2],这些标准中通常采用化学滴定法、分光光度法、原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法,缺少X射线荧光光谱法(XRF)的标准方法,难以满足日益增长的锌精矿进口的检验、监管的需要。

XRF法具有多元素同时测定等优点,被广泛应用于硫化精矿^[3]、铜精矿^[4~5]等多种矿产品的检验。硫化精矿XRF分析制样方法主要采用粉末直接压片法、高温熔融法,测定元素有Pb、Zn、Cu、S、Fe、Si、Cd。这些方法能够快速、准确地测定硫化精矿的部分元素。但由于样品使用量少,熔片中待测微量元素的荧光光谱强度较弱,难以准确测定其中微量元素的含量。同时对硫化精矿的灼烧增量校正一直没有较为合理的解决方法,通常未考虑硫化精矿灼烧增量校正,方法的可信度较低,特别是对于样品中主元素(锌精矿中的Zn,铜精矿中的Cu)难以准确测定。本文采用湿法化学预氧化法结合高温熔融制样,测定锌精矿中Cu、SiO₂、MgO、Zn、Al₂O₃、Fe、S、Pb、CaO、As、K₂O、Cd、Mn等成分。湿法化学预氧化的原理如下:



采用湿法化学预氧化法,增加了样品的使用量,提高了熔片中待测微量元素的X荧光光谱强度。本文提出锌精矿的灼烧增量计算方法与校正方法,

并且针对无法输入灼烧增量的软件,将实际样品灼烧增量转换为虚拟样品灼烧失量,能够以灼烧失量作为消除项,实现对主元素的理论α系数校正。

1 实验部分

1.1 仪器及工作参数

Axios PW4400 波长色散X射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司),其工作条件为:端窗薄铍窗铑靶X射线管,功率4 kW, SuperQ 4.0H 操作软件。元素测量条件见表1。

DY501型电热熔样机(上海宇索电子科技公司)。

1.2 主要试剂

铂金合金(95% Pt + 5% Au)坩埚及模具。

无水四硼酸锂熔剂(洛阳特耐实验设备有限公司,分析纯):使用前在650℃灼烧4 h以上,然后储存在干燥器中。

Fe₂O₃(阿法埃莎天津化学有限公司,质量分数为99.998%):使用前在1000℃下灼烧1 h以上,然后储存在干燥器中。

PbO(上海试剂一厂,光谱纯), CdO(国药集团化学试剂有限公司,质量分数为99.99%):均在使用前于400℃灼烧1 h以上,然后储存在干燥器中。

LiNO₃(上海恒信化学试剂有限公司,分析纯):使用前在105℃下干燥2 h以上,然后储存在干燥器中。

LiBr溶液,浓度为500 mg/mL。称取500 g LiBr(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),溶于800 mL水中,定容至1000 mL容量瓶中。

H₂O₂(30%,国药集团化学试剂有限公司,分析纯)。

表1 元素测量条件

Table 1 Measurement conditions for elements by XRF

元素	分析线	分析晶体	准直器/μm	探测器	电压 U/kV	电流 i/mA	2θ/(°)		
							峰值	背景1	背景2
Cu	Cu K _α	LiF 200	300	Duplex	50	60	44.9906	-0.5246	
Si	Si K _α	PE002-C	300	Flow	30	100	109.0152	1.3772	
Mg	Mg K _α	PX1	700	Flow	30	100	22.9480	-1.5882	0.9988
Zn	Zn K _α	LiF 200	150	Scint	40	60	41.7512	0.9472	
Al	Al K _α	PE002-C	300	Flow	30	100	144.8582	-1.6132	
Fe	Fe K _α	LiF 200	300	Duplex	50	60	57.5036	-0.8690	
S	S K _α	GE111-C	300	Flow	30	100	110.5220	1.1034	
Pb	Pb L _β 1	LiF 200	300	Scint	50	60	28.2468	-0.6406	0.4932
Ca	Ca K _α	LiF 200	300	Flow	30	100	113.1104	-0.8356	
As	As K _α	LiF 200	300	Scint	50	60	33.8824	0.8144	-0.6824
K	K K _α	LiF 200	300	Flow	30	100	136.7054	1.3726	
Cd	Cd K _α	LiF 200	300	Scint	50	60	15.2410	0.4748	-0.3254
Mn	Mn K _α	LiF 200	300	Duplex	50	60	62.9690	-0.4944	0.5982
Br	Br K _α	LiF 200	300	Scint	60	50	29.9150	0.9060	

1.3 样品的预氧化处理和制备

1.3.1 湿法化学预氧化

称取0.3000 g试样于铂金合金坩埚中,加入2.0000 g的LiNO₃,缓慢滴加0.5 mL H₂O₂,同时摇摆坩埚,使LiNO₃、试样、H₂O₂充分混匀(应注意加入H₂O₂时,可能会有较为剧烈的反应。为防止飞溅,建议使用50 μL移液器,分10次加入H₂O₂,每次间隔2~3 min)。至少反应2 h后,再将水分烘干。准确加入6.0000 g熔剂,加入0.2 mL脱模剂溶液。称量均精确至0.2 mg。

1.3.2 高温熔融制样

将试样和熔剂一起熔融,不时摇动,直至完全熔解且熔融体均匀。试样和熔剂在700℃下预氧化熔融5 min,升温至1050℃熔融10 min后,尽可能多地把熔融物倒入已预热的铂金合金模具中,取出,冷却,得到干净透明的熔片,待测。

1.4 校准样品的选择与制备

采用国家一级标准物质GBW 07168、行业标准物质BY0110-1作为校准样品。由于校准样品较少,选用3个国家标准物质锌精矿GBW 07168、富铅锌矿石GBW 07165、多金属矿石GBW 07163和高纯试剂Fe₂O₃、CdO、光谱纯试剂PbO按不同比例混合制备10个合成校准样。共使用12个校准样品,其中1个合成校准样不参加曲线回归,以留做比对试验。各组分的含量范围见表2。

表2 各组分的含量范围

Table 2 Concentration range for components

组分	w _B /%	组分	w _B /%
Cu	0.11~0.75	Pb	0.72~8.00
SiO ₂	3.24~33.01	CaO	0.96~4.65
MgO	0.085~0.96	As	0.064~0.21
Zn	20.41~52.70	K ₂ O	0.18~2.13
Al ₂ O ₃	0.57~5.88	Cd	0.054~0.20
Fe	4.13~15.20	Mn	0.025~0.26
S	15.16~32.00		

2 结果与讨论

2.1 湿法化学预氧化

硫化精矿如果不进行充分的预氧化,在高温熔融状态下试样直接与铂金合金坩埚接触,会对铂金合金坩埚造成严重腐蚀^[6]。国内对于硫化精矿的预氧化处理,主要采用干法化学预氧化法^[3~5],预先将试样与氧化剂混合均匀后,加入熔剂,在700℃下进行预氧化。

本法采用湿法化学法对试样进行预氧化处理,

与干法化学预氧化法相比,主要优势有:①在溶液中试样与氧化剂能更有效、充分地接触。②使用H₂O₂作为助氧化剂而不是酸,能够避免锌精矿反应生成气态硫化氢溢出,防止了试样中硫元素的损失。③采用传统的干法预氧化,试样使用量控制在0.2~0.25 g,试样熔剂稀释比控制1:25~1:30范围内。本法增加了样品的使用量至0.3 g,使试样与熔剂的稀释比为1:20,提高了熔片中待测元素的X荧光光谱强度,为实现锌精矿中常量和微量元素的测定奠定了基础。

2.2 灼烧增量的计算与校正

2.2.1 灼烧增量的计算

由于在高温熔融状态下,硫化精矿中的大多数元素会变成高价态的氧化物,因此产生了试样的灼烧增加质量。应注意,硫化矿试样单独在高温下灼烧,和试样经预氧化后与氧化剂、熔剂混合在高温下熔融的物理变化、化学变化是不相同的。所以本法没有采用在高温下单独灼烧试样的方法测定试样的灼烧量。

本文计算试样灼烧增量^[7~8]的处理方法如下:用蒸馏水洗净熔样坩埚,烘干,于1050℃熔样炉内灼烧至恒重,放置于干燥器中冷却,称重。其他操作同1.3,稍冷后在干燥器中冷却至室温,称量熔剂、氧化剂和熔样坩埚灼烧后的总质量。同时不加入试样,做空白熔剂的灼烧量。称量均精确至0.2 mg。

试样的灼烧增量(G)以质量分数计,数值以%表示,计算公式如下。

$$G = \frac{m_4 - m_3 - (m_2 - m_1)}{m_s} \times 100\% \quad (1)$$

式中,G—试样的灼烧增量;m_s—试样质量(g);

m₁—熔剂、氧化剂和坩埚灼烧前的总质量(g);

m₂—熔剂、氧化剂和坩埚灼烧后的总质量(g);

m₃—熔剂、试样、氧化剂和坩埚灼烧前的总质量(g);

m₄—熔剂、试样、氧化剂和坩埚灼烧后的总质量(g)。

灼烧增量测定至少做两次平行测定,取平均值。

2.2.2 灼烧增量的校正

测定时,把灼烧增量G输入软件中可直接参与校正。对于不能直接输入灼烧增量的软件,可使用灼烧量转换公式,将实际试样的灼烧增量转换为虚拟试样的灼烧失量^[8~9]。

定义一个质量为m_v的虚拟试样,虚拟试样的质量计算公式:

$$m_v = m_s + m_l \quad (2)$$

式中,m_v—虚拟试样的质量(g);m_s—实际试样的质

量(g); m_1 —附加灼烧减少的质量(g)。

当附加灼烧减少的质量大于实际试样灼烧增加的质量时,则虚拟样品具有了灼烧减量 L_v 。

虚拟试样的灼烧减量 L_v 的计算公式:

$$L_v = \frac{m_v - m_s \times (1 + G)}{m_v} \times 100 \quad (3)$$

式中, L_v —虚拟试样的灼烧减量; m_v —虚拟试样的质量(g); m_s —实际试样的质量(g); G —实际试样的灼烧增量。

虚拟试样的元素浓度计算公式:

$$w_{iv} = w_{is} \times m_s \div m_v \quad (4)$$

式中, w_{iv} —虚拟试样的元素浓度(质量分数,%); w_{is} —实际试样的元素浓度(质量分数,%); m_v —虚拟试样的质量(g); m_s —实际试样的质量(g)。

通常硫化锌精矿的灼烧增量均小于60%,当虚拟试样的质量大于实际试样灼烧后的质量时,即 $m_v > 1.60 m_s$ 时,则虚拟样品具有了灼烧减量 L_v 。实际操作中,可令虚拟试样的质量2倍于实际试样的质量。在制作校准曲线时,可实际称取0.3000 g实际校准试样(m_s)按(1.3)制备熔片,而在软件中输入0.6000 g的虚拟校准试样的质量(m_v),同时输入虚拟校准试样的组分浓度(w_{iv} ,以氧化物形式表示),由公式(4)计算可得。同时在软件中输入,虚拟校准试样的灼烧减量 L_v 参与校正,由公式(3)计算可得。在测定未知实际试样时,直接在软件中输入虚拟未知试样的灼烧减 L_v 参与校正,由公式(3)计算可得。并将虚拟未知试样的元素浓度(w_{iv})换算为实际未知试样的元素浓度(w_{is}),由公式(4)可得。

2.3 基体效应及谱线重叠干扰校正

基体效应是影响XRF分析准确性的重要因素,常见的基体效应包括颗粒效应、矿物效应和元素间的吸收增强效应及谱线重叠等。采用随机分析软件SuperQ中的理论 α 影响系数法来校正基体效应,计算公式为:

$$C_i = D_i + \sum_{m=1}^n L_{ij} \cdot C_m + E_i R_i (1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \cdot C_j) \quad (5)$$

式中, C_i —分析元素*i*的浓度或计数率; D_i —分析元素*i*校准曲线截距; L_{ij} —重叠干扰系数; C_m —重叠干扰元素*m*的浓度或计数率; E_i —分析元素*i*的校准曲线斜率; R_i —分析元素*i*的计数率; n —共存(或重叠干扰)元素数; α —基体校正因子; C_j —共存元素*j*的浓度或计数率;*i*—分析元素;*m*—重叠干扰元素;

j—共存元素。

分析谱线重叠干扰(见表3)的校正,使用多个校准样品,由方程(5)通过线性回归求得。以虚拟样品的灼烧失量作为消除项,对ZnO组分采用理论 α 系数校正。由表4结果可见,使用理论 α 系数和经验系数相结合的方法校正,校准曲线的离散度较小(RMS<0.6%,品质系数K<0.2%),有效地消除了基体效应和重叠谱线干扰。

表3 分析谱线的重叠干扰

Table 3 Interfering elements for analytical line

元素	分析谱线	重叠谱线
Al	Al K α	Br L α
Mg	Mg K α	As L α
As	As K α	Pb L α

表4 组分的校准参数

Table 4 Calibration parameters of components

组分	RMS/%	K/%	组分	RMS/%	K/%
CuO	0.0045	0.0067	PbO	0.1286	0.1188
SiO ₂	0.2012	0.0607	CaO	0.0462	0.0345
MgO	0.0079	0.0132	As ₂ O ₃	0.0044	0.0098
ZnO	0.1815	0.0372	K ₂ O	0.0094	0.0128
Al ₂ O ₃	0.0491	0.0317	CdO	0.0014	0.0037
Fe ₂ O ₃	0.1363	0.0634	MnO	0.0032	0.0072
SO ₃	0.5755	0.0947			

2.4 方法检出限

按照本法制定的实验条件,根据公式计算方法各元素的检出限,结果见表5(Zn、S是样品中的主要成分,未进行检出限的计算)。

$$L_D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{T}}$$

式中,*m*为单位含量的计数率;*I_b*为背景计数率;*t*为峰值及背景的总测量时间。

表5 组分检出限

Table 5 Measurement detection limits for components

组分	检出限/(μg·g ⁻¹)	组分	检出限/(μg·g ⁻¹)
CuO	12.16	CaO	38.63
SiO ₂	39.07	As ₂ O ₃	6.55
MgO	105.13	K ₂ O	19.11
Al ₂ O ₃	111.24	CdO	51.56
Fe ₂ O ₃	88.50	MnO	18.75
PbO	25.04		

2.5 方法精密度

对同一试样制备12个熔片进行测定,进行精密

度实验。由表6结果可见,各组分(除Cd含量外)的相对标准偏差(RSD)均小于3%,方法制样的重现性良好。

2.6 方法准确度

选择一个未作为校准样的锌精矿合成标准样品Zn-11(GBW 07163标准物质和GBW 07170标准物质按质量比1:5均匀混合制成),按本法进行测定,由表7结果可见,本法测定值与标准值相吻合。

选择2个样品,分别用本方法和化学法对两样品进行测量,由表8可见,本方法和化学法测定结果基本相符。

表6 精密度试验

Table 6 Precision test of the method

组分	方法精密度(<i>n</i> =12)		组分	方法精密度(<i>n</i> =12)	
	<i>w_B</i> /%	RSD/%		<i>w_B</i> /%	RSD/%
Cu	0.59	0.47	Pb	2.04	0.29
SiO ₂	25.65	0.20	CaO	2.90	0.32
MgO	0.72	2.37	As	0.16	1.47
Zn	28.56	0.19	K ₂ O	1.64	0.43
Al ₂ O ₃	5.88	1.00	Mn	0.24	1.70
Fe	7.43	0.38	Cd	0.068	7.90
S	19.25	0.46			

表7 分析结果与标准值比对

Table 7 Comparison of analytical results and nominal values in samples

组分	<i>w_B</i> /%		组分	<i>w_B</i> /%	
	参考值	本法测定值		参考值	本法测定值
Cu	0.29	0.28	Pb	1.56	1.49
SiO ₂	10.68	10.66	CaO	1.58	1.61
MgO	0.30	0.30	As	0.10	0.097
Zn	44.63	44.53	K ₂ O	0.67	0.66
Al ₂ O ₃	2.34	2.30	Mn	0.084	0.087
Fe	6.72	6.61	Cd	0.11	0.11
S	27.79	27.63			

3 结语

通过对锌精矿试样的湿法化学预氧化处理,不仅有效地避免了试样对铂金合金坩埚的高温腐蚀,且增加了样品的使用量和样品与熔剂的稀释比,提高了熔片中待测元素的X荧光光谱强度,为实现锌精矿中常量、微量的多元素测定奠定了基础。通过对样品的灼烧增量计算方法的研究,针对无法使用灼烧增量进行校正的软件,提出了将实际样品灼烧增量转换为虚拟样品灼烧失量的方法,以虚拟样品的灼烧失量作为消除项,能够对ZnO组分采用理论

表8 主量元次素分析结果比对

Table 8 Comparison of analytical results of elements in samples
w_B/%

组分	2#样品		3#样品	
	化学法	XRF	化学法	XRF
Cu	0.18	0.20	0.14	0.16
SiO ₂	3.12	2.92	22.07	21.98
MgO	0.38	0.44	0.13	0.16
Zn	49.14	48.79	36.84	36.76
Al ₂ O ₃	0.55	0.64	1.82	1.95
Fe	8.70	8.62	5.40	5.21
S	30.40	30.24	19.33	19.25
Pb	2.68	2.64	5.88	5.91
CaO	0.57	0.59	0.24	0.26
As	0.043	0.045	0.050	0.053
K ₂ O	0.28	0.29	0.54	0.52
Mn	0.032	0.033	0.24	0.24
Cd	0.13	0.13	0.13	0.13

α 系数进行校正。使用理论 α 系数和经验系数法进行校正,有效地消除了基体效应和重叠谱线干扰。方法简便、快速、准确,分析结果与化学法相吻合,能够满足日常分析允许差的要求。

4 参考文献

- [1] GB/T 8151.1~16—2000, 锌精矿化学分析方法[S].
- [2] SN/T 1326—2003, 进出口锌精矿中铝、砷、钙、铜、镁、锰、铅的测定; 电感耦合等离子体原子发射(ICP-AES)法[S].
- [3] 袁汉章, 刘洋, 秦颖. X射线荧光光谱法测定硫化物矿中的主元素[J]. 分析试验室, 1992, 11(2): 52~54.
- [4] 赵耀, 王再田. XRF熔融制样法测定铜精矿中Cu、Fe、S、Pb、Zn、As、Bi、Mo[J]. 分析试验室, 1999, 18(1): 19~22.
- [5] 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.
- [6] Claisse F, Blanchette J S. 硼酸盐熔融的物理与化学[M]. 卓尚军,译. 上海:华东理工大学出版社, 2006: 18~19.
- [7] GB/T 24519—2009, 锰矿石镁、铝、硅、磷、硫、钾、钙、钛、锰、铁、镍、铜、锌、钡和铅含量的测定波长色散X射线荧光光谱法[S].
- [8] 梁钰. X射线荧光光谱分析基础[M]. 北京:科学出版社, 2007: 255~269.
- [9] 王谦, 应晓浒, 张建波. X射线荧光光谱分析样品烧增量的影响及校正[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(9): 2574~2577.