

# MXF-N3 Plus 玻璃熔片在铁矿石多元素分析中的应用

MXF-007

**摘要：**参考国家标准《GBT 6730.62-2005 铁矿石 钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》，商检系统标准《SNT 0832-1999 进出口铁矿中铁、硅、钙、锰、铝、钛、镁和磷的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》，利用岛津 MXF-N3 Plus 波长色散 X 射线荧光光谱仪，使用混合熔剂与铁矿石高温熔融，建立铁矿石常规元素的玻璃熔片法的分析方法，并评价了该方法的短期精度、重复性和再现性；用此方法分析铁矿石标准样品，分析结果与标准值在允许误差范围内，能满足此类样品日常检测的需要。

**关键词：**MXF 波长色散荧光仪 玻璃熔片法 铁矿石

铁矿是指含有可提炼出铁的化合物的岩石或沉积物。主要的铁矿石种类有：磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿、菱铁矿、铁的硅酸盐矿、硫化铁矿。

铁矿石作为炼铁的主要原料，其成分直接影响炼铁的成本和生产工艺，铁矿石分析，除主量元素 TFe、SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MnO、P、S、TiO<sub>2</sub> 之外，还分析微量元素 K<sub>2</sub>O、Na<sub>2</sub>O、Pb、As、Zn、Cu 等。传统的化学分析方法已经很难满足快节奏生产需求，目前企业多数采用波长色散 X 荧光光谱法准确分析铁矿石中常量元素，同时对微量元素分析也能满足生产工艺要求。

铁矿石种类多样、结构复杂，通常粉末压片法无法满足分析准确度的要求，为了解决这一问题，本方法采用特殊处理工艺，将铁矿石样品与专用熔剂按一

定比例混匀后，高温熔融制成玻璃熔片，建立玻璃熔片分析法的工作曲线，解决了矿物结构、颗粒度效应对分析结果的影响，其准确度可以满足生产工艺的要求。经实验验证，各元素测定结果的相对标准偏差 (RSD,n=10) 在 0.23%~3.3% 之间，方法操作简单、快速准确稳定、低成本、低故障、易于掌握。



## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

日本岛津 MXF-N3 plus 多道同时型 X 荧光光谱仪  
洛阳特耐 TNRV-01C 型全自动熔样炉

### 1.2 分析条件

仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHD	2θ /°	测量时间 /s
TFe	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-160	57.52	40
SiO <sub>2</sub>	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-120	108.88	40
CaO	Kα	40	70	LiF	Ne Multitron	20-100	113.09	40
MgO	Kα	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	30-115	45.17	40

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25-125	144.58	40
MnO	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	20-100	62.97	40
P	Kα	40	70	GE	Ne Exatron(Al)	25-100	141.03	40
S	Kα	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	35-115	110.67	40
TiO <sub>2</sub>	Kα	40	70	LiF	Ar Exatron	15-100	86.14	40
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Kα	40	70	LiF	Ar Exatron	15-120	76.94	40
K <sub>2</sub> O	Kα	40	70	LiF	Ar Exatron	25-115	136.69	40
Na <sub>2</sub> O	Kα	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-100	22.91	40
Pb	Lβ	40	70	LiF	Ar Multitron	20-90	28.26	40
As	Kβ	40	70	LiF	Kr Multitron	25-135	30.45	40
Zn	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	25-100	41.80	40
Cu	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-100	45.03	40
Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-110	52.80	40

(其中 Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为内标元素加入)

### 1.3 熔样程序设置

炉温设置 1050 °C，前静置时间 120 s，炉体摆动时间 720 s，后静置时间 10 s。

### 1.4 试剂

1.4.1 四硼酸锂，优级纯。

使用前 105°C 烘干，放干燥器中冷却。

1.4.2 碳酸锂，优级纯。

使用前 105°C 烘干，放干燥器中冷却。

1.4.3 三氧化二钴，光谱纯。

使用前 105°C 烘干，放干燥器中冷却。

1.4.4 碘化铵，分析纯。

使用前配制成 30% 水溶液使用。

1.4.5 钴试剂

准确称取四硼酸锂 6.000 克，碳酸锂 1.000 克，三氧化二钴 0.7000 克，在瓷坩埚内（或其他容器）混合均匀，转移到铂金坩埚内，加入碘化铵溶液 5-10 滴，放入自动熔样炉高温熔融，制备成玻璃片，冷却后每六个一组用振动磨粉碎研磨至细于 200 目。

### 1.5 熔样方法

准确称取四硼酸锂 6.000 克，碳酸锂 1.000 克，钴试剂 0.6000 克，试样 0.6000 克，瓷坩埚混合均匀，转移至铂坩埚内，加入碘化铵（1.4.4）5~8 滴，放入已恒温至 1050°C 的熔样炉内，采用自动熔样程序完成样品熔融，程序结束后，取出坩埚，样品自然冷却后形成玻璃片，做好编号标记备测。请参照下图（制备好的待测玻璃片）。



## ■ 结果讨论

### 2.1 标准样品

本方法选用制作铁矿石工作曲线用的标准样品化学成分见表 2。

表 2 标样化学成分 (%)

	Fe	SiO <sub>2</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	P	S
YSB14722-98	55.25	3.84	0.079	0.24	3.74	0.633	0.21	0.047
GSB03-1805	53.8	5.03	0.087	0.054	4.39	0.1	0.074	0.234
28751-95	40.24	8.4	12.4	1.17	0.65	1.7	0.041	0.087
GSB03-2025	66.34	1.02	0.02	0.063	1.42	0.62	0.034	0.0071
YSB14721-98	52.6	8.78	0.7	0.29	4.93	0.52	0.374	0.069
BH0108-1W	56.57	5.54	0	0	3.06	0.105	0.055	0.162
YSBC28765	60.37	7.4	1.49	1.23	3.54	0.236	0.043	0.016
YSB010206	48.44	8.4	15.52	2.32	2.98	0.81	0.065	0.155
YSB010209	41.81	10.21	18.3	4.85	3.23	1.8	0.159	0.302
GSB03-1694	71.79	0.36	0	0.038	0.069	0.07	0.0022	0.055
GSB03-2857	57.54	7.08	1.25	0.75	2.14	0.623	0.073	0.442
GSBH30003	54.74	8.53	1.02	0.657	1.48	1.31	0.036	0.439
GBW07225	27.55	25.47	7.5	6.17	10.29	0.264	0.0119	0.566
GBW07227	13.23	36.33	11.62	8.32	11.47	0.242	0.0115	0.446
GBW7226a	52.66	4.11	1.04	3.21	4.46	0.349	0.0022	0.556
GSB03-2022	61.53	3.43	0.118	0.109	2.12	0.356	0.068	0.038
YSBC13724	66.71	7.01	0.185	0.381	0.0768	0.0392	0.0115	0.0179
GSB03-2024	62.11	2.92	0.021	0.101	2.06	0.84	0.067	0.013
GSBH30002	62.78	5.35	1.11	0.34	1.01	0.068	0.052	0.035
GSBH30004	52.2	11.28	1.68	0.71	4.11	0.4	0.278	0.103

续表 2 标样化学成分 (%)

	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Pb	As	Zn	Cu
YSB14722-98	0.115	0.17	0.009	0.119	0.105	0.63	0.017
GSB03-1805	0.253	0.099	0.008	0.106	0.11	0.253	0.171
28751-95	0.031	0.2	0.006	0	0	0	0
GSB03-2025	0.095	0.013	0.0055	0.0013	0.0004	0.0032	0.0085
YSB14721-98	0.153	0.15	0.013	0.051	0.046	0.24	0.015
BH0108-1W	0.26	0	0	0.121	0.062	0.25	0.113

YSBC28765	0.751	0.09	0.102	0	0.0012	0.016	0.008
YSB010206	0.23	0	0	0.061	0.03	0.13	0
YSB010209	0.5	0	0	0.208	0.051	0.223	0
GSB03-1694	0	0	0	0	0	0	0
GSB03-2857	0.199	0.24	0.042	0.192	0.291	0.362	0.095
GSBH30003	0.154	0.214	0.048	0.182	0.215	0.3	0.102
GBW07225	9.72	0	0	0	0	0	0.015
GBW07227	10.74	0	0	0	0	0	0.0065
GBW7226a	12.66	0	0	0	0	0	0.019
GSB03-2022	0.087	0.026	0.034	0.0008	0.0011	0.002	0.0014
YSBC13724	0.0124	0.0084	0.0035	0.0056	0	0.0024	0
GSB03-2024	0.085	0.023	0.013	0.0008	0.0011	0.0026	0.0018
GSBH30002	0	0.017	0.024	0.0009	0	0.0024	0.008
GSBH30004	0	0.141	0.04	0.0051	0.013	0.016	0.074

## 2.2 工作曲线

用选定标样按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好，部分主要元素工作曲线见下图：

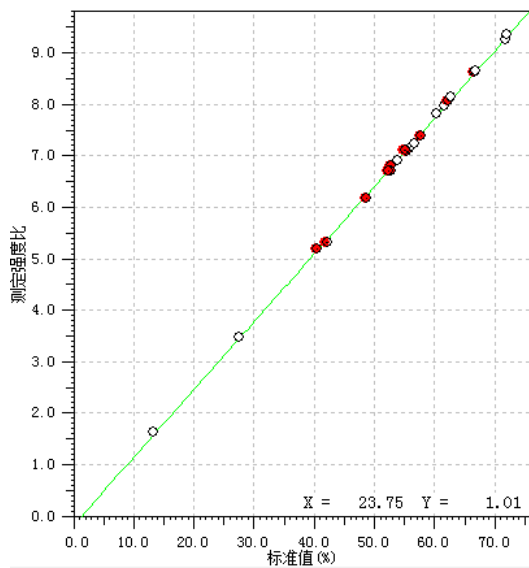


图 1 TFe 元素工作曲线

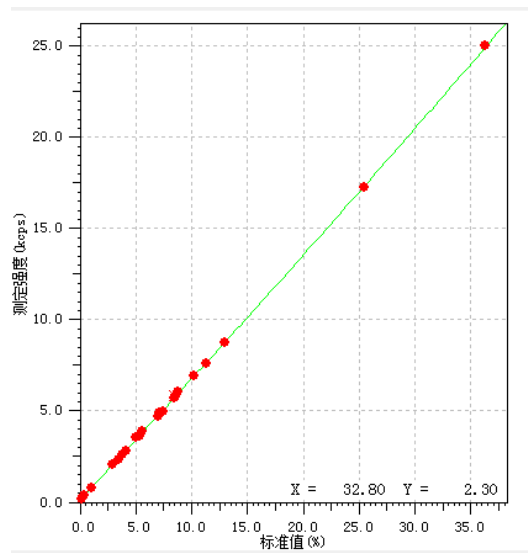


图 2 SiO<sub>2</sub> 元素工作曲线

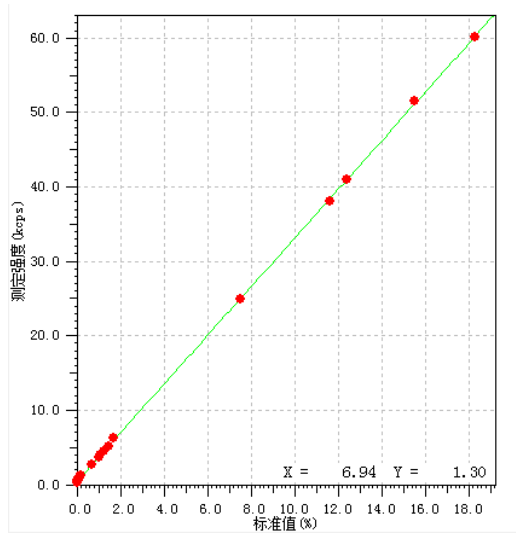


图 3 CaO 元素工作曲线

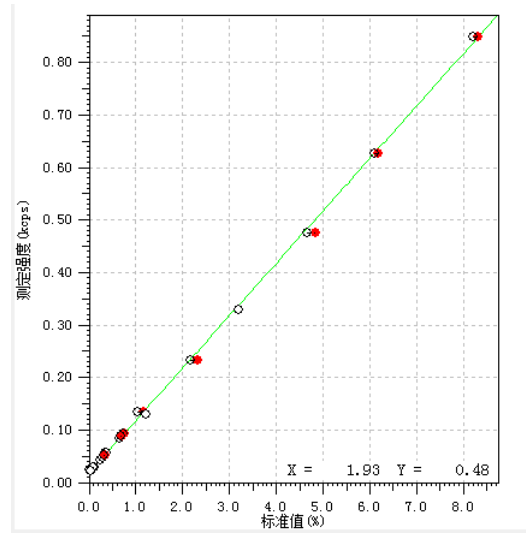


图 4 MnO 元素工作曲线

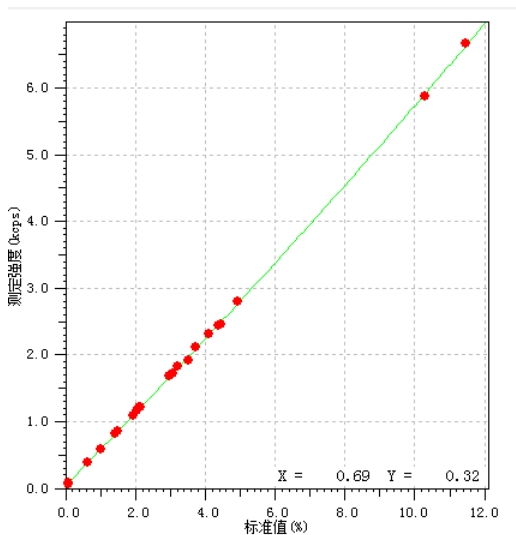


图 5 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 元素工作曲线

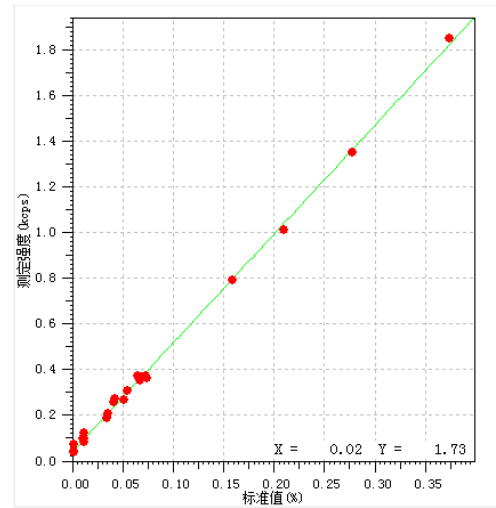


图 6 P 元素工作曲线

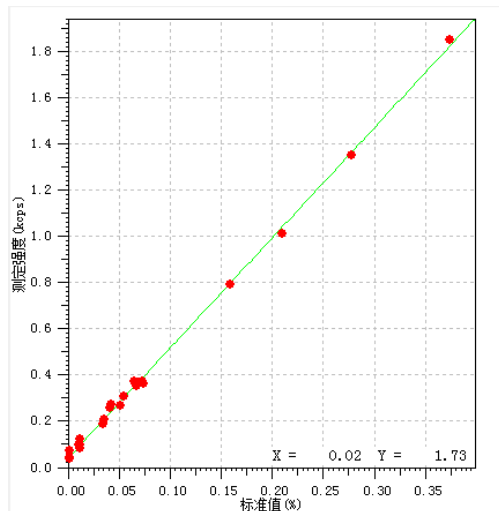


图 7 MgO 元素工作曲线

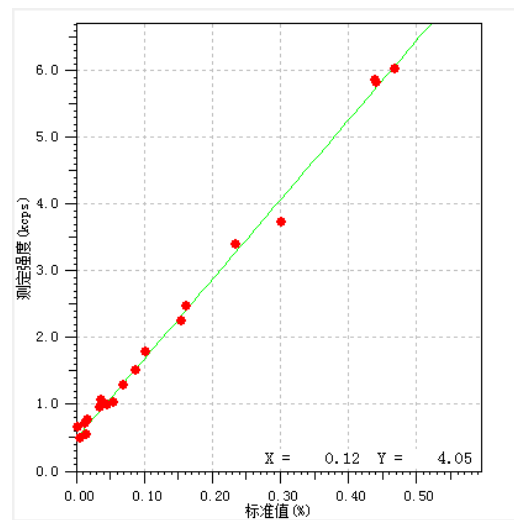


图 8 S 元素工作曲线

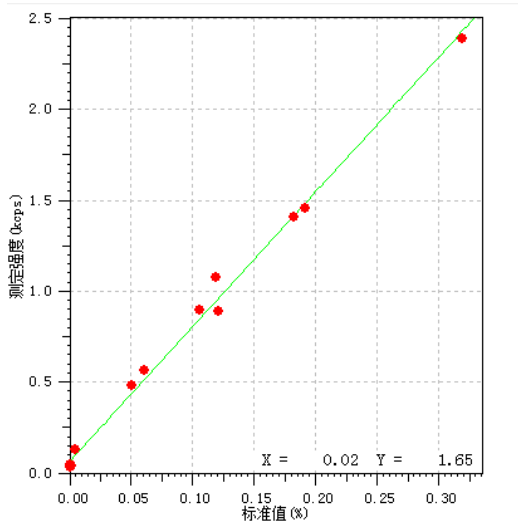


图 9 Pb 元素工作曲线

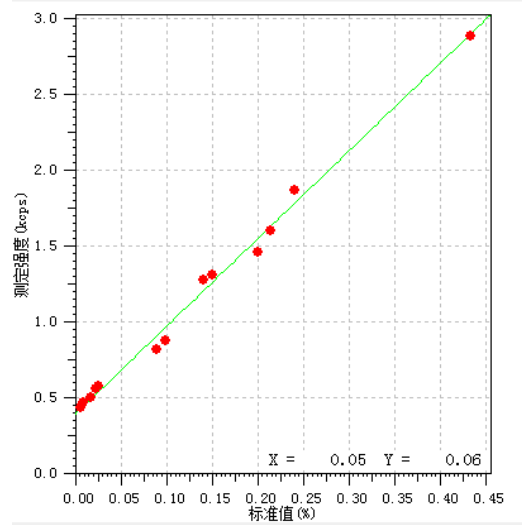


图 10 K<sub>2</sub>O 元素工作曲线

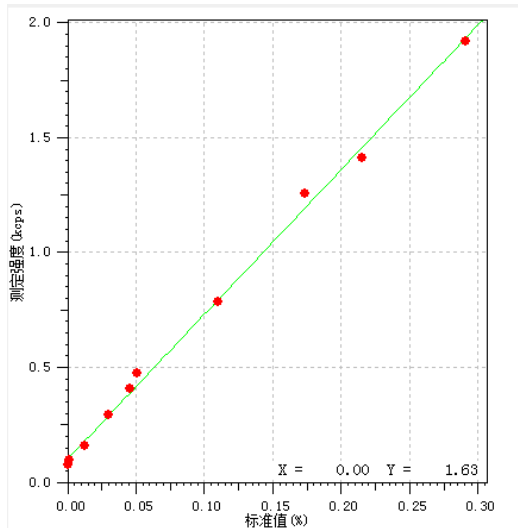


图 11 As 元素工作曲线

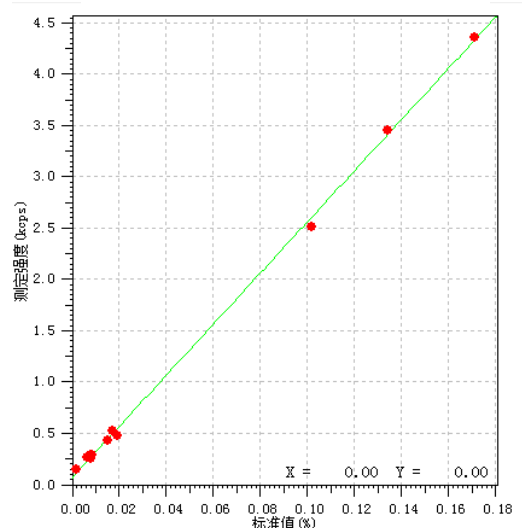


图 12 Cu 元素工作曲线

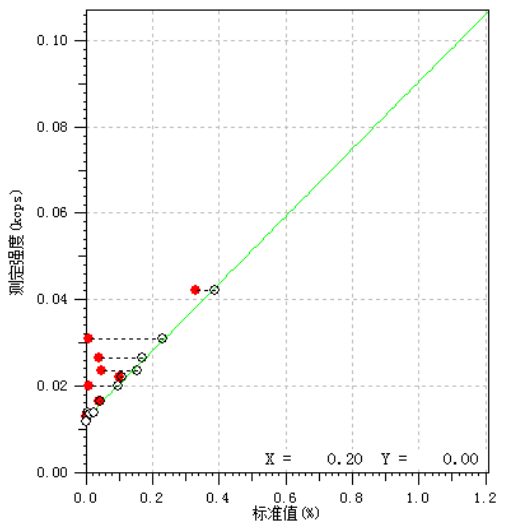


图 13 Na<sub>2</sub>O 元素工作曲线 (Zn 修正)

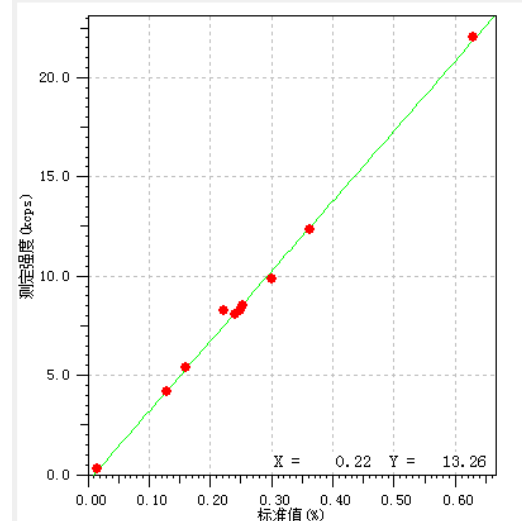


图 14 Zn 元素工作曲线

## 2.3 测试数据

2.3.1 精度测试 选用 YSBC28756-2008 铁矿石标样作为验证样，动态连续测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见下表：

表 3 方法精度试验结果 (%)

动态 10 次	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TFe	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	S	MnO
N=1	12.88	1.91	1.06	0.37	55.52	0.012	0.47	0.026
N=2	12.91	1.90	1.06	0.37	55.55	0.012	0.47	0.025
N=3	12.90	1.90	1.06	0.36	55.57	0.012	0.46	0.026
N=4	12.88	1.91	1.06	0.38	55.51	0.012	0.47	0.025
N=5	12.84	1.92	1.06	0.37	55.51	0.012	0.47	0.025
N=6	12.88	1.91	1.06	0.37	55.55	0.012	0.47	0.025
N=7	12.84	1.92	1.05	0.37	55.56	0.011	0.46	0.027
N=8	12.83	1.90	1.06	0.36	55.46	0.012	0.47	0.025
N=9	12.89	1.91	1.06	0.36	55.52	0.012	0.46	0.027
N=10	12.90	1.91	1.06	0.38	55.53	0.012	0.47	0.026
平均值	12.87	1.91	1.06	0.37	55.53	0.012	0.47	0.026
标准偏差	0.029	0.007	0.003	0.007	0.03	0.0003	0.001	0.0008
变动系数 [%]	0.23	0.39	0.28	1.77	0.06	2.385	0.27	3.251

续表 3 方法精度试验结果 (%)

	TiO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	Pb	As	Zn	Cu
N=1	0.073	0.43	0.37	0.31	0.18	0.16	0.14
N=2	0.076	0.43	0.35	0.32	0.18	0.16	0.14
N=3	0.075	0.43	0.36	0.32	0.18	0.16	0.14
N=4	0.075	0.43	0.35	0.32	0.19	0.16	0.14
N=5	0.075	0.43	0.38	0.31	0.17	0.16	0.14
N=6	0.072	0.43	0.37	0.31	0.17	0.16	0.14
N=7	0.074	0.43	0.35	0.31	0.19	0.16	0.14
N=8	0.075	0.43	0.34	0.32	0.18	0.16	0.14
N=9	0.074	0.43	0.36	0.32	0.18	0.16	0.14
N=10	0.074	0.43	0.35	0.32	0.18	0.16	0.14
平均值	0.074	0.43	0.36	0.32	0.18	0.16	0.14
标准偏差	0.001	0.002	0.012	0.002	0.004	0.001	0.001
变动系数 [%]	1.735	0.41	3.29	0.61	2.42	0.43	0.38

### 2.3.2 检出限

利用铁矿石标样对微量元素  $K_2O$ 、 $Na_2O$ 、Pb、As、Zn、Cu 等进行了检出限测试，各元素分别以样品测定动态 10 次的结果，计算标准偏差，以三倍标准偏差为检出限，检出限结果如下表 4 所示。

表 4 检出限 [mass%]

	$K_2O$	$Na_2O$	Pb	As	Zn	Cu
N=1	0.0404	0.0675	0.0014	-0.0012	0.0057	0.0135
N=2	0.04	0.0655	0.0016	-0.0014	0.0048	0.013
N=3	0.0398	0.0675	0.0017	-0.0013	0.0048	0.0123
N=4	0.04	0.0668	0.0014	-0.0011	0.0047	0.013
N=5	0.0398	0.0655	0.0017	-0.0013	0.0057	0.0138
N=6	0.039	0.0654	0.0015	-0.0015	0.0041	0.0117
N=7	0.0398	0.0656	0.0015	-0.0013	0.0055	0.013
N=8	0.0402	0.0655	0.0016	-0.0015	0.0058	0.0126
N=9	0.0397	0.0666	0.0017	-0.0014	0.0048	0.0121
N=10	0.0406	0.065	0.0013	-0.0015	0.0055	0.0127
SD	0.0004	0.0009	0.0002	0.0001	0.0006	0.0006
LLD	0.0012	0.0018	0.0006	0.0003	0.0018	0.0018

## 结论

铁矿石经与混合熔剂混合高温熔融制成玻璃熔片，使用岛津 MXF-N3 plus 多道同时型 X 荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高。使用大量铁矿石标样建立的铁矿分析方法，可以分析铁矿石中 TFe 由 30% 到 70% 的铁矿石样品，可分析的矿石种类包括：铁矿石原矿、烧结矿、球团矿、铁精粉、澳矿、南非矿、巴西矿、印度矿等；从铁矿结构讲分析种类可以包含磁铁矿、赤铁矿、菱铁矿、褐铁矿等以及相关铁矿的铁精粉。该分析方法准确、可靠、分析速度快，可以满足生产需求，为铁矿石主量元素的分析，提供有效、可靠的检测手段。

注：参考文献

- 1、GBT 6730.62-2005 铁矿石 钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法
- 2、SNT 0832-1999 进出口铁矿中铁、硅、钙、锰、铝、钛、镁和磷的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法
- 3、ISO 9516:1992 铁矿石—硅、钙、锰、铝、钛、镁、磷、硫和钾含量的测定 X 射线荧光光谱法
- 4、GB/T 10332.1 铁矿石 取样和制样方法
- 5、GB/T 6730.1 铁矿石化学分析方法