

玻璃熔片制样 X 射线荧光光谱法分析锌精矿

MXF-011

摘要：试样和复合氧化剂按一定比例混匀，放入铂黄坩埚中，在马弗炉中进行预氧化，使矿石中的硫化物转化成氧化物后，熔融制成玻璃熔片，用 X 射线荧光光谱法（XRF）分析锌精矿中的 Zn、Fe、S、Si 等主要元素。此方法解决了锌精矿在高温熔融时对铂金坩埚的腐蚀问题，消除了矿物效应和颗粒效应，提高了分析结果的准确度，数据稳定性良好。

关键词：玻璃熔片 XRF 预氧化 锌精矿

锌精矿是生产金属锌、锌化合物等的主要原料，一般是由铅锌矿或含锌矿石经破碎、球磨、泡沫浮选等工艺而生产出的达到国家标准的含锌量较高的矿石。

锌矿石按其所含矿物不同而分为硫化矿和氧化矿。在硫化矿石中，锌主要以闪锌矿（ZnS）的形态存在；在氧化矿石中，锌主要以菱锌矿（ZnCO₃）、异极矿（ZnSiO₄·H₂O）存在。氧化矿是次生矿，它是硫化矿长期风化而形成的。目前锌冶炼的主要原料是硫化矿。

锌精矿的常见分析方法有：经典化学法、火焰原子吸收光谱法（AAS）、电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP）等，但这些方法都需要复杂的化学前处理，步骤繁琐，分析时间长，对水和大气有一定的化学污染，对环境不友好。随着国家对环境保护的重视，这些方法的使用都受到了一定的限制。XRF 法具有可测元素范围广、浓度范围宽，同时具有快速、准确、操作简单、对环境友好等特点，已广泛应用于多个行业的分析检测。

玻璃熔片制样 XRF 法能消除试样的基体效应和颗粒效应，是准确度和重复性良好的分析方法，同时不产生废水废液，对环境友好。但熔融制样需要在铂金坩埚内进行，而硫化物锌矿在高温下可以和铂形成共溶物，严重腐蚀铂金坩埚，所以常见的锌精矿要想熔融制样，必须对样品进行充分的预氧化，使其转变为氧化物。

本方法选用岛津公司开发的复合氧化剂，对试样预氧化后，制成玻璃熔片，在 X 射线荧光光谱上建立工作曲线，经实验验证，该方法简单快速、准确可靠、方便可行。



■ 实验部分

1.1 仪器

日本岛津 MXF-N3 plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪
洛阳特耐 TNRV-01C 型全自动熔样炉
洛阳特耐 GJ1100A 型马弗炉

1.2 分析条件

熔样炉工作条件：

熔样温度 : 1050 °C
前静置时间 : 120 s

炉体摆动时间 : 900 s
后静置时间 : 10 s

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	PHA	2θ/°	测量时间 /s
Pb	Lβ	40	70	LiF	Ar Multitron	20-110	28.26	40
Cu	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	20-120	45.03	40
Fe	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	20-115	57.52	40
Zn	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	20-110	41.80	40
S	Kα	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	20-130	110.67	40
Si	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-140	108.88	40

■ 样品前处理

称取混合熔剂 6.0000 g 和 0.2000 g 试样混匀，置于铂黄坩埚中，放到 700 °C 的马弗炉中预氧化 20 min，取出，再称取 4.0000 g 熔剂加入铂黄坩埚中，滴加 10 滴脱模剂，放入熔样炉中，按熔样程序熔融。取出冷却后按仪器设定的工作条件测定。

■ 结果与讨论

3.1 标准样品

本方法选用国家标准样品、行业标准样品和配制样品制作工作曲线，标样化学成分见表 2。

表 2 标样化学成分 (%)

样品编号	Pb	Zn	Cu	Fe ₂ O ₃	S	SiO ₂
GBW07235	4.17	0.062	0.20	4.37	0.86	43.63
GBW07237	0.25	2.75	0.71	3.50	2.87	82.95
ZBK400	2.66	43.46	0.265	9.70	26.70	5.95
YSS023-2004	1.76	1.94	2.33	50.29	0.26	-
YSS-30-2006	0.76	50.22	0.77	11.85	31.14	2.43
BY0110-1	0.351	42.98	0.135	5.91	-	19.89
P-4	1.455	23.105	0.488	6.6	14.785	44.45
P-5	1.26	26.08	1.55	31.07	15.7	-

注：P-4、P-5 是配制样品。

3.2 工作曲线

用选定样品按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好。其中 Pb 元素受到 Zn 元素的影响，需要进行元素校正，主要元素工作曲线见下图：

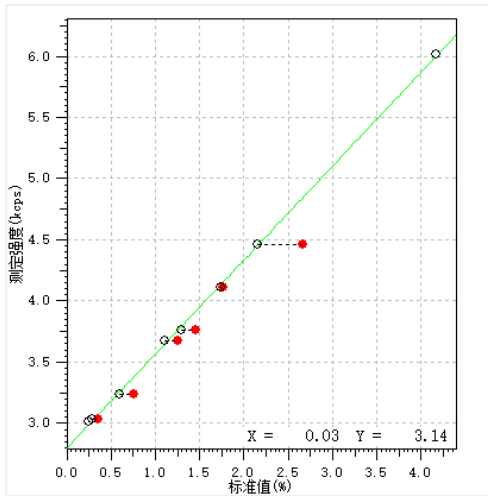


图 1 Pb 元素工作曲线

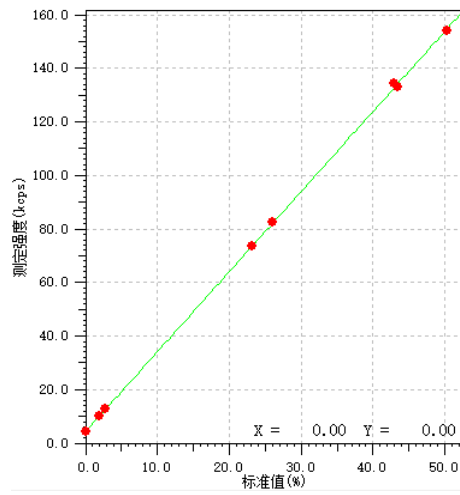


图 2 Zn 元素工作曲线

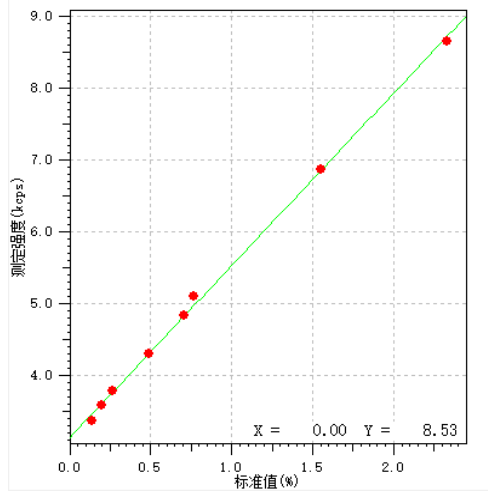


图 3 Cu 元素工作曲线

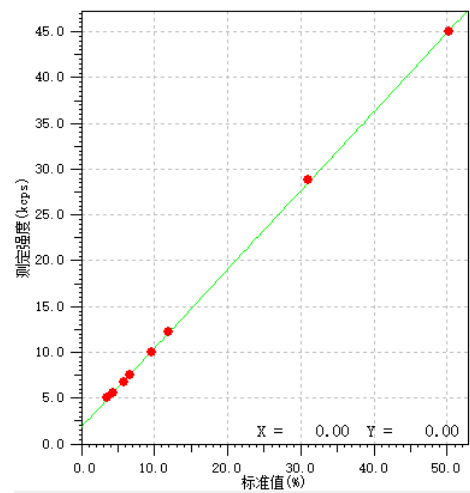


图 4 Fe₂O₃ 元素工作曲线

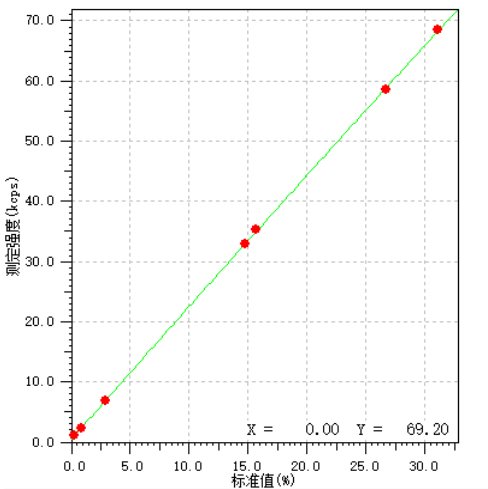


图 5 S 元素工作曲线

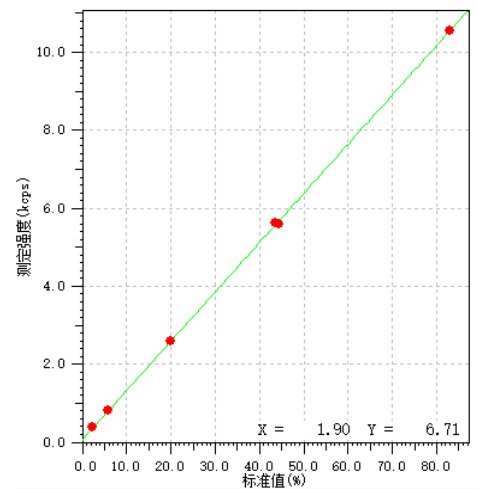


图 6 SiO₂ 元素工作曲线

3.3 精度实验

选用 YSS30-2004 标样作为验证样，连续测试 11 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 (%)

序号	Pb	Zn	Cu	Fe ₂ O ₃	S	SiO ₂
N=1	0.74	50.32	0.81	12.00	31.23	2.46
N=2	0.71	50.32	0.81	11.96	31.22	2.39
N=3	0.73	50.28	0.81	12.00	31.21	2.44
N=4	0.72	50.29	0.82	11.98	31.22	2.42
N=5	0.72	50.30	0.82	11.98	31.21	2.43
N=6	0.74	50.30	0.82	12.02	31.24	2.39
N=7	0.74	50.29	0.81	12.01	31.18	2.41
N=8	0.72	50.35	0.82	12.02	31.27	2.45
N=9	0.76	50.36	0.81	11.99	31.22	2.47
N=10	0.72	50.32	0.81	11.97	31.21	2.48
N=11	0.72	50.26	0.82	12.01	31.24	2.40
AVE	0.73	50.31	0.82	11.99	31.22	2.43
R	0.047	0.099	0.018	0.059	0.089	0.092
SD	0.013	0.029	0.006	0.020	0.023	0.033
RSD	1.76	0.058	0.74	0.16	0.073	1.34

3.4 准确度实验

以标样 ZBK400 二次分析的平均值与标准值比较，对比数据见下表：

表 4 方法准确度试验结果 (%)

序号	数据来源	Pb	Zn	Cu	Fe ₂ O ₃	S	SiO ₂
ZBK400	标准值	2.66	43.46	0.265	9.70	26.70	5.95
	测量平均值	2.66	43.27	0.258	9.54	26.53	5.87

■ 结论

锌精矿经预氧化后制成玻璃熔片，使用岛津 MXF-N3 plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高，不产生化学污染，对环境友好，可以为锌精矿主量元素的分析提供有效、可靠、环保的检测手段。

岛津应用云

