

熔融制样-X射线荧光光谱法测定锰矿及锰渣中多元素含量

MXF-020

摘要：将锰矿或锰渣样品与熔剂按一定比例混合，用铂金坩埚高温熔融制备成荧光分析用玻璃片，然后使用X射线荧光光谱法（XRF法）分析锰矿及锰渣中多元素含量。采用混合熔剂熔样，降低了熔样温度，同时降低了样品在熔融过程的粘稠度，使样品与熔剂更容易混合均匀，从而提高了检测精度与准确度；通过特殊处理手段进行烧失量校正，消除烧失量对分析结果的影响；配制合适浓度的校正元素，利用合理的共存元素校正，提高分析结果的准确度；通过配制多种浓度梯度的标样，增加工作曲线的适用范围。本方法不受市售标准样品的限制，可用于分析元素含量在工作曲线范围内的不同类别的矿物。

关键词：X射线荧光光谱法 锰矿 锰渣

熔融制样X射线荧光光谱法可以快速准确测定样品中多元素，在矿物分析中得到了广泛应用。常用的熔融制样熔剂有 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 LiBO_2 、 Li_2CO_3 、 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 等，有时为了某种特殊目的还会加入一些添加剂，例如：当试样中有硫化物等还原性元素时，需要加入一些氧化剂，防止样品在高温熔融时对铂金坩埚造成腐蚀，常用的氧化剂有 NaNO_3 、 KNO_3 、 NH_4NO_3 、 BaO_2 等。为了避免或减少熔融制样过程中某些元素挥发损失，在能够满足熔样精度的前提下通常选择较低熔样温度。为了降低熔融制样温度，常常优先选用熔点更低的混合熔剂。

在自然界中锰有II、III、IV及VII价态，其中以II和IV价态最为常见，已知的含锰矿物约有150多种，分别属氧化物类、碳酸盐类、硅酸盐类、硫化物类、硼酸盐类、钨酸盐类、磷酸盐类等，由于其种类繁多结构复杂，利用X射线荧光光谱法分析锰矿通常采用玻璃熔片法。用于炼钢生铁、含锰生铁、镜铁的矿石，铁含量不受限制，矿石中锰和铁的总含量最好能达到40%~50%；在冶炼各种牌号的锰系合金时，对矿石的含锰量和锰铁比及磷锰比有一定的要求，需要进行选矿处理，常用的锰矿选矿方法为机械选、火法富集、化学选矿法等。锰矿石的火法富集，是处理高磷、高

铁难选贫锰矿石的一种分选方法，一般称为富锰渣法，其实质是利用锰、磷、铁的还原温度不同，在高炉或电炉中控制其温度进行选择分离锰、磷、铁的一种高温分选方法。在锰矿开采、选矿与冶炼生产过程中需要对锰矿及锰渣进行成分检测，X射线荧光光谱分析作为一种快速有效的检测手段非常适合这种过程控制。

X射线荧光光谱法分析矿物样品时需要对样品进行前处理，将样品制备成适合荧光分析的合适的样片，矿物样品常用的制样方法为粉末压片法和玻璃熔片法，粉末压片法快速简单，但是需要标样与分析样品的基体基本一致，这样才能获得比较好的分析结果。锰矿及锰渣基体结构相对复杂，无法区分不同类别，因此，压片法不适用于锰矿及锰渣分析。熔融玻璃片法能破坏试样原有的矿物结构，消除试样间矿物结构差异，消除样品粒度对分析结果的影响，从而可以提高分析结果的准确度。

本文介绍了利用岛津MXF-2400型X射线荧光光谱仪熔融制样法分析锰矿及锰渣，通过烧失量及共存元素校正等特殊数据处理方法，提高了检测结果的准确度。方法准确、快速，可以满足工厂对此类样品的检测需求。

■ 实验部分

1.1 仪器及试剂

X射线荧光光谱仪：MXF-2400

自动熔样机：TNRV-1C

铂黄坩埚：95% Pt +5% Au

四硼酸锂：优级纯

碳酸锂：优级纯

脱模剂：30% NH₄Br 水溶液

1.2 分析条件

光谱仪条件

光谱室气氛：真空

X 射线管：端窗铑靶

积分时间：40 s

积分方式：峰值积分

光管电压：40 kV

熔样条件

熔样温度：1050 °C

前静止时间：120 s

熔样时间：720 s

光管电流：70 mA

仪器室温度：35±0.5 °C

晶体：LiF、PET、TAP

检测器：SPC

PHA：根据元素具体设定

后静置时间：10 s

样片冷却时间：自然冷却至室温

■ 样品前处理

2.1 熔样

称取四硼酸锂 6.000 g，碳酸锂 1.000 g，样品 0.6000 g，在 50 mL 陶瓷坩埚中混匀，倒入铂黄坩埚内，加脱模剂 5 滴；将铂黄坩埚放入熔样机，按设置好的熔样程序熔融制备成分析用玻璃片，自然冷却，从铂黄坩埚中倒出备测，制备好的样片见图 1。



图 1 制备好的待测样片

2.2 烧失量测定

取已恒重的 30 mL 瓷坩埚，称量其净重，记录重量 M_0 ，称量样品 1.0 g 左右于瓷坩埚中，记录样品与坩埚总重 M_1 ；将装有样品的坩埚放入 950 °C 马弗炉中，灼烧 1 小时，取出稍冷，放入干燥器冷却至室温；称量灼烧后坩埚与试样的总重 M_2 ，根据灼烧前后的重量差按下式计算烧失量。

$$LOI = \frac{M_1 - M_2}{M_1 - M_0} \times 100\%$$

式中：

LOI——烧失量；

M_0 ——坩埚净重；

M_1 ——灼烧前总重；

M_2 ——灼烧后总重。

■ 结果与讨论

3.1 熔融制样方法的确定

熔样条件参考 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》，锰矿样品熔融物比较粘稠，为了提高熔融和浇注效果，加入适量碳酸锂。本实验使用约 6.0 g 四硼酸锂、1.0 g 碳酸锂、试样 0.6 g，熔融温度 1050 °C，熔样时间为熔融炉厂家推荐时间，保证在这样的条件下可以获得均匀的玻璃熔片。按以上条件制备的玻璃片均匀且表面平整无气泡，满足测定要求。

3.2 校准曲线标准样品的制备

采用锰矿标样与其他标准样品，按不同比例配制系列标准样品，按样品前处理方法制备成标准玻璃熔片。锰矿烧失量最高有 20% 左右，而锰渣烧失量接近零，考虑到需要烧失量校正，为了使校正系数更合理，配制标样时需要考虑烧失量的变化，本实验通过增加或减少称样量来达到改变烧失量的目的。标样主要元素成分范围见表 1。

表 1 标样成分范围 (%)

元素	Mn	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe	CaO	MgO
含量	2.01~	4.62~	1.21~	0.78~	0.05~	0.10~
范围	52.05	56.03	21.65	20.99	38.88	8.50

3.3 烧失量的处理

采用玻璃熔片制样方法时烧失量会影响稀释比，从而造成对分析结果的影响，通常烧失量较小（3% 以内）或所有样品烧失量差别较小时这种影响可以忽略，各种锰矿石烧失量差别较大，所以必须考虑烧失量对分析结果的影响。为了消除烧失量对分析结果的影响，处理方法有两种，其一，根据烧失量校正称样量，使稀释比保持不变，从而避免这种影响的出现，测定结果需要再返算，这样的操作比较费时、费事。其二，将烧失量视为一个共存元素，通过荧光软件提供的共存元素校正功能对有关元素进行基体校正，这种操作相对省时、省事。烧失量仅作为校正量使用，对其测定准确度的要求不是很高，烧失量测定结果偏差在 1% 以内对分析结果的影响可以忽略。

3.4 共存元素校正

仪器软件提供的共存元素校正是一种数学计算，当设置的条件不合适的时候会产生错误校正，实际应用中应考虑合理设置校正元素，避免出现错误的共存元素校正。首先，标样的数量应足够多，标准要求每个测量元素的有证浓度的数量应大于或等于该元素校准曲线系数个数的 3 倍；其次，应避免出现校正元素与被校正元素间含量有规律的相关性；另外，还应避免校正元素间含量有规律的相关性。以本方法为例，锰矿分析中烧失量和氧化钙是影响锰元素分析结果的主要基体因素，锰矿石系列标样中烧失量与氧化钙含量往往具有一定的相关性，即氧化钙含量高的烧失量也高，烧失量产生正偏差，氧化钙产生负偏差，如果仅用现有标样，采用烧失量与氧化钙对锰进行校正时，由于二者浓度有一定的关联性，对锰的影响会相互抵消，从而计算出不正确的校正系数。为了避免这种错误，通过配制标样打乱这种关联关系，从而使校正系数更合理。

3.5 工作曲线

按设置好的测定条件测定每一个标准样片，根据登记强度与元素含量之间的关系计算每个元素的工作曲线。由于采用熔融制样方法，样品之间没有矿物结构差异，元素含量范围较宽，共存元素间的吸收增强效应比较明显，主量元素需要进行共存元素校正，工作曲线见图 2。

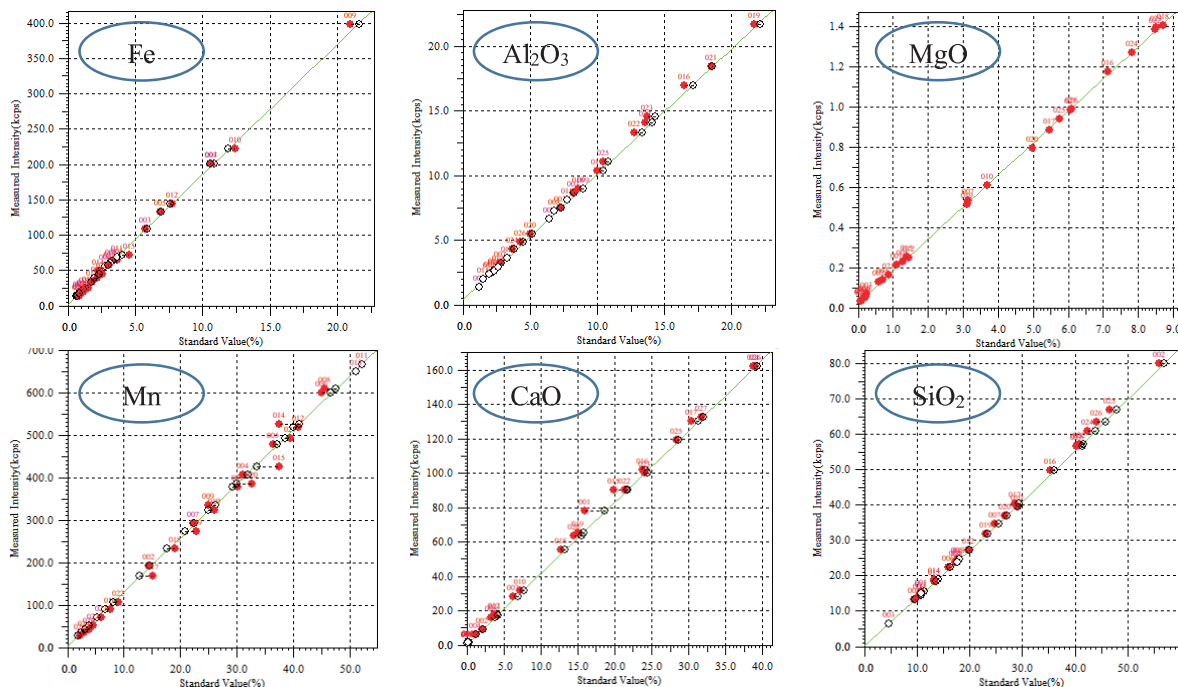


图 2 工作曲线

3.6 数据比对

为了验证分析结果的准确度，选用化学分析准确度比较高的锰元素进行数据比对。从日常生产样中选取部分有代表性的样品，利用本方法进行测定，分析结果与化学值比对见下表 2。

表 2 荧光分析和化学法分析结果数据比对 (%)

样品编号	2020040206	2020040406	2020040606	2020040706	2020040806	202040906
荧光分析结果	39.88	33.85	48.68	45.33	30.94	36.10
化学法分析结果	39.58	33.9	48.31	44.86	31.21	35.72
偏差	-0.30	0.05	-0.37	-0.47	0.27	-0.38

■ 结论

利用岛津 MXF-2400 多道同时型 X 射线荧光光谱仪，采用玻璃熔片制样可以准确测定锰矿及锰渣等试样中多种元素。烧失量会严重影响分析结果，分析过程中应加入烧失量对结果的校正。采用硼酸盐玻璃熔片法克服了矿物结构对分析结果的影响，降低了共存元素之间的干扰，从而可以提高分析结果的准确度。锰矿与锰渣成分差别很大，采用统一的工作曲线时必须考虑共存元素间的影响。实际应用中可以根据实际情况分类建立工作曲线，进一步优化分析结果。

岛津应用云

