

粉末压片-X射线荧光光谱法测定锌焙砂主元素

MXF-036

摘要： 本文使用岛津 MXF-N3Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪分析锌冶炼过程中锌焙砂样品，采用粉末压片法制样，以准确定值的生产样品建立校准曲线，曲线线性良好，相关系数 r 均在 0.998 以上。对方法精度进行了考察，同一样品连续测定十次，方法重复性良好，RSD 小于 2%。此方法具有操作简单、分析速度快、精度良好等特点，可用于锌冶炼过程样品中多元素含量的测定。

关键词： X 射线荧光光谱仪 粉末压片 锌焙砂

技术特点：

- ❖ 使用基体相近的生产校准试样建曲线，提高分析结果准确度。
- ❖ 采用合适的共存元素校正，结果准确度更高。

锌焙砂是锌精矿焙烧后的产物，硫化锌精矿焙烧是金属锌冶炼的第一道工序。硫化锌精矿焙烧过程是在高温下借助空气中的氧进行的氧化焙烧过程，焙烧的目的与要求取决于下一道冶金工艺。目前金属锌冶炼有火法和湿法两种工艺，无论是火法炼锌还是湿法炼锌都需要对硫化锌精矿进行焙烧，二者的主要区别在于产物中硫含量不同。火法炼锌要求完全脱硫，湿法炼锌则需要保留 3~4% 含量的硫酸盐形态的硫元素。本方法是针对湿法炼锌的锌焙砂进行的分析实验，用于火法炼锌的锌焙砂亦可参照使用。

冶炼工艺过程样品分析，通常要求快速、稳定。X 射线荧光光谱法是一类用于测定低、中、高元素含量的分析方法，此方法具有样品前处理相对简单、分析速度快、稳定性好等特点。粉末压片制样 X 射线荧光光谱法尤为快速

简单，是一种非常适合生产工艺过程控制的分析方法。

X 射线荧光光谱法是一种相对分析方法，需要针对样品种类及样品中各元素含量范围建立相应的校准曲线。尤其是采用粉末压片法时，用于建曲线的校准试样与分析试样之间基体越接近，分析结果的可靠性越高。锌焙砂主要成分为 Cu、Pb、Zn、Si、Fe、S，微量元素有 As、Co、Cd 等，根据各元素含量范围，我们选取了不同生产时间段、元素含量有一定梯度的一系列生产工艺样品，采用可溯源的其他准确分析方法进行定值，以这些准确定值的样品为校准试样建立校准曲线。此方法不仅解决了锌焙砂没有合适标样的问题，同时，校准试样与测定试样之间基体一致性更好，分析结果的可靠性更高。本文对方法的正确度及精度进行了考察，其结果能够满足生产工艺需求。

■ 实验部分

1.1 仪器

MXF-N3Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪；
 ZHM-1 型振动磨，铬钢研钵；
 ZHY-401 型粉末压样机。

1.2 分析条件

表 1 元素分析条件

| 元素名称 | 分析线 | 晶体 | 电压 /kV | 电流 /mA | PHA-L | PHA-H | 测量时间 /s |
|------|------------|------|--------|--------|-------|-------|---------|
| Pb | L β | LiF | 40 | 70 | 20 | 105 | 40 |
| Zn | K α | LiF | 40 | 70 | 10 | 150 | 40 |
| Cu | K α | LiF | 40 | 70 | 20 | 105 | 40 |
| S | K α | NaCl | 40 | 70 | 15 | 110 | 40 |
| As | K β | LiF | 40 | 70 | 20 | 100 | 40 |

| | | | | | | | |
|----|------------|-----|----|----|----|-----|----|
| Fe | K α | LiF | 40 | 70 | 15 | 105 | 40 |
| Si | K α | PET | 40 | 70 | 20 | 135 | 40 |
| Ca | K α | LiF | 40 | 70 | 25 | 135 | 40 |
| Mg | K α | TAP | 40 | 70 | 30 | 130 | 40 |
| Mn | K α | LiF | 40 | 70 | 15 | 110 | 40 |

1.3 样品前处理

称取 50.0 克样品于振动磨料钵中，加入 3 滴乙醇做助磨剂，按设定的研磨程序研磨。将塑料环置于擦净的压片专用压头中央，取适量研磨好的样品放置于塑料环中，用样勺适当压平，尽量使样品充满塑料环，并适当高于塑料环边缘。启动压样机，设定压样时间 20 s、压力 300 kN。将放好试样的压头置于压样机活塞上，确认压样机上臂关合到位，按启动键，压样机自动完成压样过程，取下压头及样片，编号备测。制备好的样片要保持清洁，并尽早测试，测试前用洗耳球吹扫表面。样品制备流程见图 1。

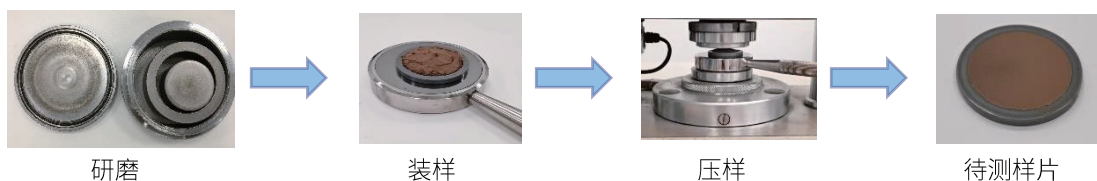


图 1 样品制备流程

■ 结果与讨论

2.1 校准试样

从生产样中挑选系列样品，尽量从生产的不同时间段进行挑选，这是因为随着生产工艺的调整与原材料的变化，这些样品中元素含量会有一定梯度，更适合建立校准曲线。这些样品还可以反映生产工艺的波动，基体有一定差异，更具有整体代表性。将选取的系列生产样品，用其他准确分析法定值，这些样品即为校准曲线的校准试样，定值数据见表 2。

表 2 校准试样定值数据

| 编号 | Pb | Zn | Cu | S | As | Fe | SiO ₂ | CaO | MgO | Mn |
|----------|------|-------|------|------|------|-------|------------------|------|------|------|
| XBS-1207 | 1.21 | 53.73 | 0.58 | 2.54 | 0.34 | 10.80 | 4.98 | 1.28 | 0.36 | 0.25 |
| XBS-1208 | 1.25 | 54.31 | 0.56 | 2.33 | 0.35 | 10.62 | 4.66 | 1.30 | 0.5 | 0.22 |
| XBS-1209 | 1.16 | 55.04 | 0.62 | 2.40 | 0.34 | 10.44 | 4.22 | 1.30 | 0.41 | 0.23 |
| XBS-1214 | 1.19 | 55.32 | 0.78 | 2.38 | 0.30 | 10.03 | 4.78 | 1.40 | 0.39 | 0.24 |
| XBS-1216 | 1.49 | 49.03 | 0.73 | 3.97 | 0.47 | 12.13 | 3.30 | 1.19 | 0.27 | 0.28 |
| XBS-1219 | 1.33 | 55.56 | 0.79 | 2.13 | 0.39 | 9.19 | 5.76 | 1.49 | 0.42 | 0.25 |
| XBS-1222 | 1.84 | 54.53 | 0.55 | 2.95 | 0.17 | 7.47 | 5.34 | 2.34 | 0.97 | 0.15 |
| XBS-1225 | 1.82 | 54.55 | 0.56 | 3.18 | 0.16 | 7.48 | 5.30 | 2.29 | 0.92 | 0.16 |
| XBS-1226 | 1.95 | 56.88 | 0.51 | 2.23 | 0.17 | 8.28 | 4.28 | 2.30 | 0.93 | 0.15 |

2.2 校准曲线

在仪器上建立分析方法，按 1.3 的制样方法将 2.1 的系列校准试样制备成荧光分析用样片，按 1.2 的分析条件测定各元素荧光强度值，按仪器软件设置，采用最小二乘法计算各元素浓度和荧光强度之间的对应关系曲线，根据元素曲线具体情况采用必要的共存元素校正。此方法中 Fe 含量较高，且含量具有一定梯度，是首选的基体校正元素。实验表明 Fe 对 Zn 和 SiO₂ 的影响明显，其他元素受 Fe 的影响不明显，因此，此方法采用了 Fe 对 Zn 和 SiO₂ 做吸收增强校正，其他元素使用未经共存元素校正的一次曲线，元素标准曲线见图 2。

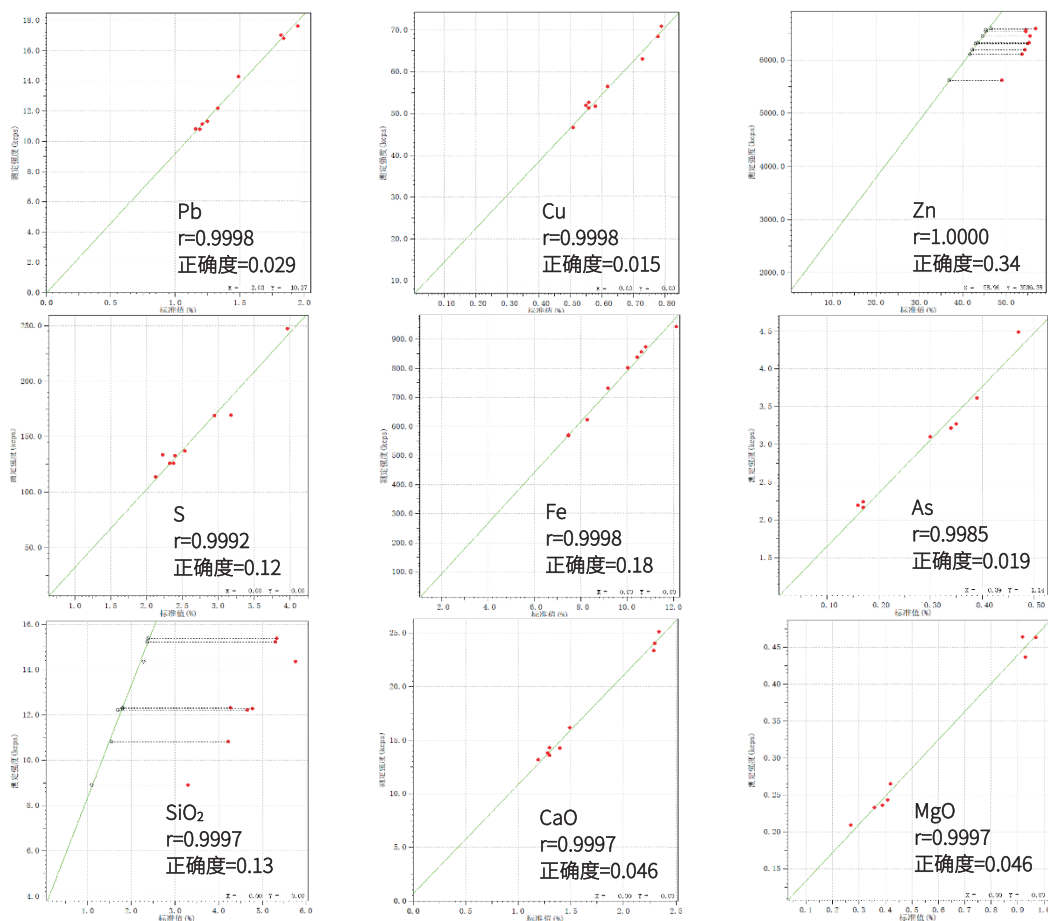


图2 元素标准曲线

2.3 精度实验

任意选取一个样品，用建好的校准曲线，连续测定十次，各元素相对标准偏差均小于 2%，此方法精度良好，测定结果见表 3。

表3 梯测定精度表 (%)

| 样品序号 | Pb | Zn | Cu | S | As | Fe | SiO ₂ | CaO | MgO | Mn |
|------|------|-------|------|------|------|-------|------------------|------|------|------|
| 1 | 1.17 | 55.63 | 0.63 | 2.43 | 0.32 | 10.55 | 4.10 | 1.27 | 0.40 | 0.23 |
| 2 | 1.17 | 55.66 | 0.62 | 2.43 | 0.32 | 10.55 | 4.11 | 1.27 | 0.41 | 0.23 |
| 3 | 1.17 | 55.66 | 0.63 | 2.43 | 0.32 | 10.54 | 4.10 | 1.27 | 0.40 | 0.23 |
| 4 | 1.17 | 55.68 | 0.62 | 2.43 | 0.32 | 10.55 | 4.11 | 1.27 | 0.39 | 0.23 |
| 5 | 1.18 | 55.69 | 0.62 | 2.43 | 0.32 | 10.55 | 4.09 | 1.27 | 0.40 | 0.23 |
| 6 | 1.17 | 55.70 | 0.62 | 2.43 | 0.32 | 10.55 | 4.11 | 1.28 | 0.41 | 0.23 |
| 7 | 1.17 | 55.75 | 0.62 | 2.43 | 0.32 | 10.55 | 4.12 | 1.27 | 0.41 | 0.23 |
| 8 | 1.17 | 55.73 | 0.63 | 2.43 | 0.32 | 10.55 | 4.10 | 1.27 | 0.40 | 0.23 |
| 9 | 1.18 | 55.74 | 0.62 | 2.43 | 0.32 | 10.55 | 4.11 | 1.27 | 0.40 | 0.23 |
| 10 | 1.17 | 55.75 | 0.63 | 2.43 | 0.32 | 10.55 | 4.10 | 1.27 | 0.40 | 0.23 |
| 平均值 | 1.17 | 55.70 | 0.63 | 2.43 | 0.32 | 10.55 | 4.11 | 1.27 | 0.40 | 0.23 |

| | | | | | | | | | | |
|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 最大值 | 1.18 | 55.75 | 0.63 | 2.43 | 0.32 | 10.55 | 4.12 | 1.28 | 0.41 | 0.23 |
| 最小值 | 1.17 | 55.63 | 0.62 | 2.43 | 0.32 | 10.54 | 4.09 | 1.27 | 0.39 | 0.23 |
| 标准偏差 | 0.0016 | 0.0441 | 0.0004 | 0.0008 | 0.0015 | 0.0025 | 0.0064 | 0.0022 | 0.0064 | 0.0004 |
| RSD (%) | 0.14 | 0.079 | 0.064 | 0.033 | 0.47 | 0.024 | 0.16 | 0.17 | 1.59 | 0.18 |

■ 结论

本方法采用岛津 MXF-N3Plus 测定湿法炼锌过程样品锌焙砂，采用粉末压片制样方法，分析方法快速简单，测定结果精度良好。本方法采用准确定值的生产样品作为校准试样，不仅解决了锌焙砂分析没有标准样品的问题，还在一定程度上回避了矿物结构对分析结果的影响。采用经验性的合适的共存元素校正，提高了元素分析结果的正确度。本方法是一种快速简单的分析方法，适合锌冶炼工艺过程控制中的样品元素含量分析。

岛津应用云

