

岛津 XRD 定量分析铁矿石中针铁矿含量

XRD-048

摘要：铁矿石中针铁矿的含量直接影响到其基于《国际海运固体散装货物规则》的类别判定。本文利用岛津 XRD-7000 型衍射仪测试了某铁矿石样品，对照 ICDD-PDF 卡片库进行了物相鉴定，并利用 Rietveld 精修对样品中各物相进行了定量，结果显示该铁矿石中针铁矿含量为 63.97%，测试结果对于铁矿石基于散固规则进行类别判定具有重要的指导意义。

关键词：铁矿石 海运 散固规则 针铁矿定量 XRD 岛津

铁矿石是含有铁元素且能够经济利用的矿物集合体，是钢铁工业最基本、需求量最大的原料。目前，自然界中已发现的含铁矿物约有 300 多种，按照化学组成分类，常见的铁矿石主要有磁铁矿、赤铁矿、针铁矿、菱铁矿等。从全球分布来看，铁矿资源主要集中在澳大利亚、巴西、俄罗斯、乌克兰、哈萨克斯坦、南非等国。中国作为世界上最大的铁矿石需求国，据统计，中国铁矿石对外依存度常年保持在 80% 以上，被形象的称为“全球吸铁石”。

进口铁矿石的运输基本依赖于海运，基于船运固体散货可能潜在的货物分布不均引起的船舶结构破坏、航行期间船舶失去或减小稳性以及货物化学反应等有关危险，国际海事组织制定的《国际海运固体散装货物规则》（简称 BC 规则），对除散装谷物以外的固体散装货物的适运、船舶适装、装卸与运输操作等进行了明确规范。该规则将固体散装货物分为三大类，其中 A 类为易流态化物质，包括那些运输时的水分含量超过适运水分极限而可能流态化的货物；B 类指具有化学危险性的物质，包括已在《国际海运危险货物规则》中列明并分类的物质，及未列明和分类的

仅在散装运输时具有危险性的物质；C 类为普通物质，包括既不易流态化也不具有化学危险的货物。

为保证铁矿石的运输安全，2013 年 6 月 21 日，在《国际海运固体散装货物规则》第 02-13 修正案中，国际海事组织危险货物、固体货物和集装箱分委会在其第 18 次会议上制订了新的铁矿石明细表，并决定将其纳入散固规则的第 03-15 修正案中，并敦促缔约国在 2015 年提前实施。该修正案规定，小于 1mm 的颗粒占比小于 10% 或者小于 10mm 的颗粒占比小于 50%，且针铁矿含量在 35% 以上的铁矿石，可归为 C 组，而不满足上述条件的铁矿石归为 A 组。因此，对进口铁矿石中针铁矿含量进行测定，对于其基于 BC 规则进行类别判定并依据相应的明细表进行规范运输具有重要的意义。

本文利用岛津 XRD-7000 型衍射仪测试了某铁矿石样品，对照 ICDD-PDF 卡片库进行了物相鉴定，并利用 Rietveld 精修对样品中包括针铁矿在内的各物相含量进行了定量，结果可供港口及海运等相关单位用于对铁矿石基于 BC 规则的类别判定。

■ 实验部分

1.1 仪器

岛津 X 射线衍射仪 XRD-7000

1.2 分析条件

表 1 XRD 测试参数

| | | | |
|---------|---------------------------------------|---------|---------------|
| 仪器 | : XRD-7000 | 发散狭缝 | : 1° |
| 激发源 | : CuK α , $\lambda=0.15406$ nm | 防散射狭缝 | : 1° |
| 单色化 | : 石墨单色器 | 接收狭缝 | : 0.3 mm |
| 管压 / 管流 | : 40 kV / 40 mA | 步长 / 时间 | : 0.02° / 4 s |
| 扫描模式 | : 步进扫描 $\theta/2\theta$ (Step-scan) | 角度范围 | : 10-70° |

1.3 样品处理

研磨至无颗粒感，取适量置于铝样品池中，轻轻压平，上机测试。

■ 结果与讨论

2.1 XRD 谱图及物相鉴定

铁矿石样品的衍射谱图及物相鉴定结果如图 1 所示。衍射谱图中峰形尖锐，说明样品结晶良好；物相鉴定结果显示，该样品中含有赤铁矿 (Fe_2O_3)、针铁矿 (FeOOH)、高岭土 ($\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$) 及石英 (SiO_2) 等 4 种物相。

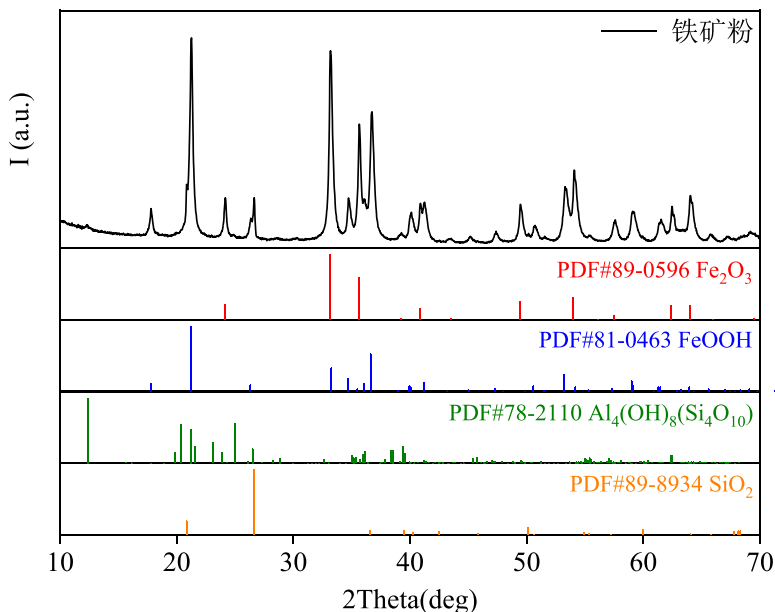


图 1 铁矿石样品衍射谱图及物相鉴定结果

2.2 Rietveld 精修结果

使用 MAUD 软件对铁矿石样品的衍射谱图进行 Rietveld 精修，依次调整标度因子、背景函数、晶胞参数、峰形参数、原子坐标、温度因子等参数，使得计算谱与实测谱基本重合。图 2 给出了样品的全谱拟合结果。整体拟合较好，误差线较为平直， R_{wp} 为 7.0%。

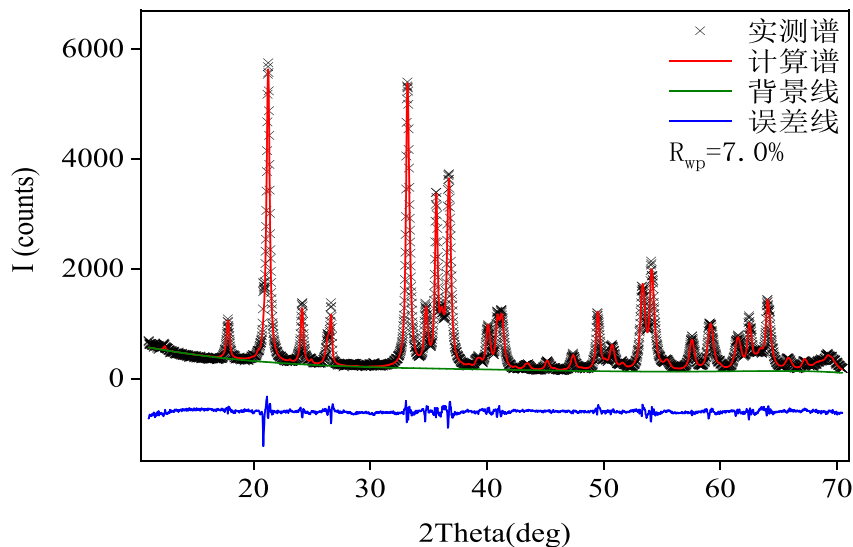


图 2 铁矿石样品 Rietveld 精修结果

精修完成后,从 MAUD 软件可以直接读出包括针铁矿在内的各物相含量,见表 2。

表 2 样品铁矿石的 Rietveld 精修物相定量结果 (Wt %)

| 物相 | 针铁矿 | 赤铁矿 | 高岭土 | 石英 | 1° |
|-----|--------|--------|-------|-------|--------|
| 铁矿石 | 63.97% | 31.25% | 1.74% | 3.04% | 10-70° |

2.3 讨论

常规的元素成分分析手段,譬如 X 射线荧光光谱仪 (XRF)、电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP),只能给出样品的元素组成信息,并不能给出元素的赋存状态。以本文铁矿石样品为例,Fe 元素以针铁矿 (FeOOH) 和赤铁矿 (Fe₂O₃) 两种形式存在,XRF 或 ICP 测试只能给出该样品中 Fe 元素的百分含量,但无法给出针铁矿及赤铁矿的含量。相比较其他检测手段,XRD 直接给出了矿物相,而且 Rietveld 精修可以在无标样的情况下给出较准确的矿物相含量,这对于不同产地则矿物组成不同的天然铁矿石来说,有着特别重要的意义。

■ 结论

本文利用岛津 XRD-7000 型衍射仪测试了某铁矿石样品,对照 ICDD-PDF 卡片库进行了物相鉴定,结果显示该铁矿石由针铁矿、赤铁矿、高岭土、石英等 4 种物相组成;通过 Rietveld 精修给出了包括针铁矿在内的各物相定量结果,结果显示,该铁矿石中针铁矿含量为 63.97%,结果可供港口及海运等相关单位用于指导对铁矿石基于《国际海运固体散装货物规则》的类别判定并依据相应的明细表进行规范运输。

岛津应用云

