

# X 射线荧光光谱法测定金红石中多元素

XRF-005

**摘要：**本文介绍了采用 X 射线荧光光谱法测定以  $\text{TiO}_2$  为主要基体的金红石等矿物的分析方法。以氧化钛为主体配以其他矿物标样，采用玻璃熔片法，合成配制出一系列标准样品，制作多元素工作曲线。玻璃熔片法消除和减小了矿物结构、样品粒度等对分析结果的影响，可以采用配制标样的方法获得系列标准样品，方法不受实物标准样品限制，并且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 射线荧光光谱仪 金红石 玻璃熔片法

X 射线荧光光谱法可以快速准确测定样品中多种元素，要获得满意的检测结果往往需要对样品进行前处理，不同的制样方法有不同的特点。熔融玻璃片法是将样品与熔剂按一定比例混合，高温熔融制备成一种玻璃体圆片，破坏了试样原有的矿物结构，消除了试样间由于矿物结构不同带来的分析误差；另外，高温下试样与熔剂形成液态共熔物，可以充分混合均匀，消除了样品粒度对结果的影响。

金红石就是较纯的二氧化钛，一般含二氧化钛在 95% 以上，是提炼钛的重要矿物原料，金红石是高档电焊条必须的原料之一，天然金红石在地壳中储量较少。人造金红石又称合成金红石，是利用化学加工方法，将钛铁矿中的大部分铁成分分离出去所生产的一种在

成分上和结构性能上与天然金红石相同的富钛原料，其  $\text{TiO}_2$  含量视加工工艺之不同波动在 91% ~ 96%，是天然金红石的优质代用品，大量用于生产氯化法二氧化钛，也可用于生产四氯化钛、金属钛以及搪瓷制品和电焊条药皮、药芯等。

金红石显微针状晶体常被包裹于石英、金云母、刚玉等晶体中，采用 X 射线荧光光谱压片法分析此类样品受到这种矿物结构的影响，分析数据会产生较大偏差，玻璃熔片法可以避免这一问题的出现。本文介绍了利用岛津 XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪熔融制样分析金红石、高钛渣、还原钛等样品的分析方法，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：XRF-1800 型

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%  $\text{NH}_4\text{I}$  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：端窗钨靶

积分时间：20 s

积分方式：峰值积分

光管电压：40 kV

熔样条件

熔样温度：1050℃

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℃

晶体：LiF、PET、TAP

检测器：SC、FPC

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

试样用玛瑙研钵或专用打粉机制成颗粒度小于 150 微米的粉末。称取四硼酸锂 6.000 克，碳酸锂 1.000 克，样品 0.6000 克，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。

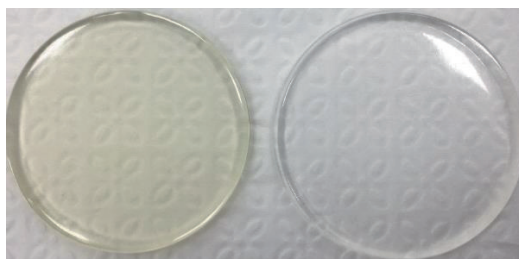


图 1 制备好的待测样片

## ■ 结果与讨论

### 3.1 熔融制样方法的确定

熔样条件参考 GB/T 21114《耐火材料 X 荧光光谱化学分析熔铸玻璃片法》，本方法采用四硼酸锂与碳酸锂的混合熔剂，熔融温度 1050°C。溶剂与试样的配比通常在 5:1~10:1 之间，熔融玻璃片直径为 33 mm，在保证能够形成完整玻璃片的前提下，本实验使用 6 克四硼酸锂、1 克碳酸锂熔剂加 0.6 克样品。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

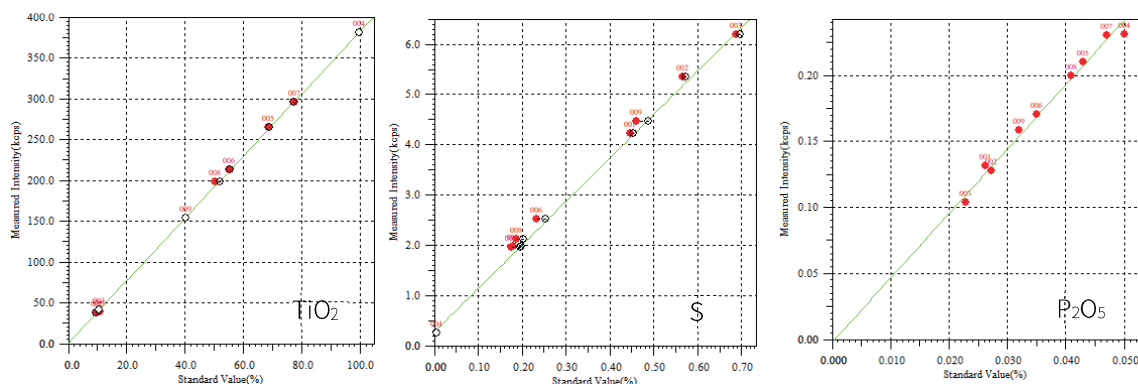
采用纯氧化钛与其他标准样品，按不同比例配制系列标准样品，按样品前处理方法制备成标准样品玻璃熔片，标样主要元素成分范围见表 1。

表 1 标样成分范围 (%)

元素	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>
含量	0.10~	0.05~	0.077~	0.10~	0.05~	9.72~
范围	36.33	11.47	47.15	11.62	8.32	99.60

### 3.3 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，部分元素需要进行共存元素校正，工作曲线见图 2。



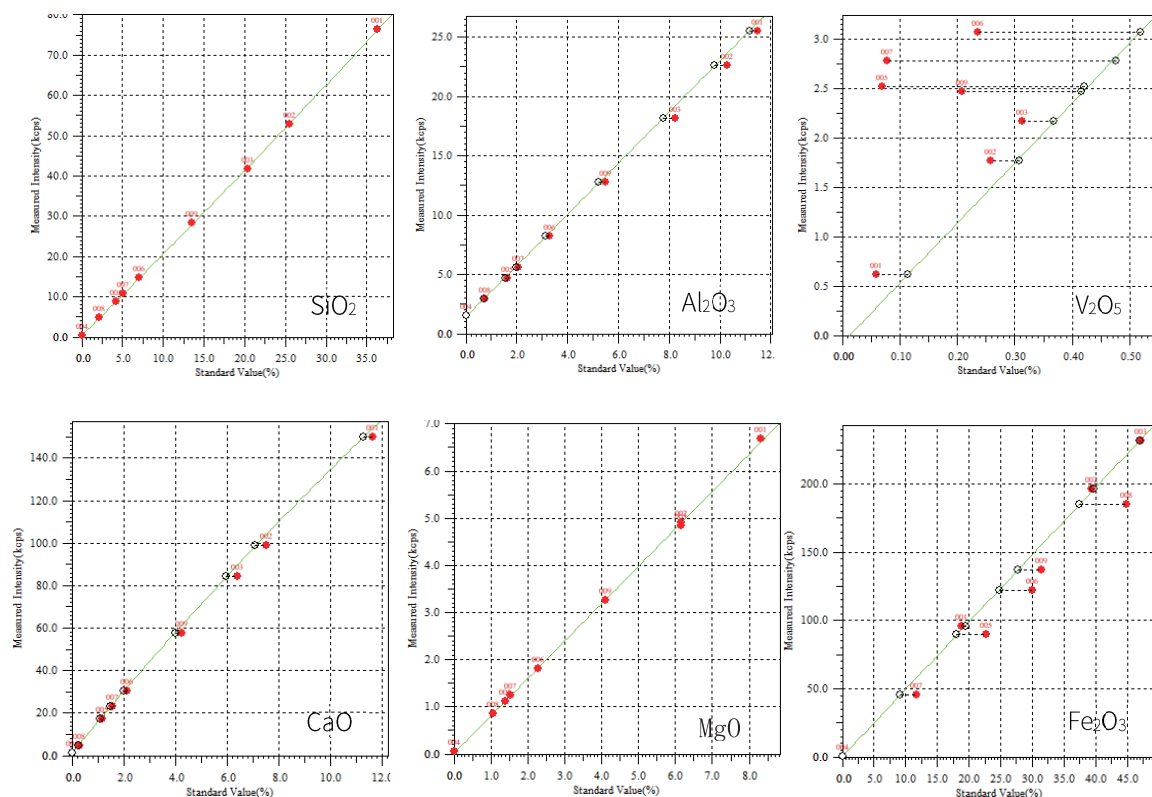


图 2 工作曲线

### 3.4 共存元素校正

采用玻璃熔片法可以降低共存元素间的基体效应，但是，当基体元素原子量较大且含量梯度较大时仍然会对目标分析元素有影响，实验中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaO}$  含量范围都比较宽，经验证基体对  $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{S}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  影响比较明显，因此对这些元素进行基体吸收增强校正。 $\text{TiK}\alpha$  线与  $\text{VK}\beta$  线严重重叠，需要用  $\text{TiO}_2$  对  $\text{V}_2\text{O}_5$  进行重叠校正。

### 3.5 精密度试验

同一样片连续测定十次获得精度数据，见表 2。

表 2 测试精度 (%)

Sample	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{MgO}$	$\text{TiO}_2$	$\text{S}$	$\text{P}_2\text{O}_5$
95 金红石	2.62	0.92	0.96	0.13	0.14	94.32	0.067	0.080
95 金红石	2.63	0.91	0.96	0.13	0.15	94.44	0.069	0.079
95 金红石	2.60	0.93	0.96	0.13	0.14	94.41	0.064	0.078
95 金红石	2.62	0.92	0.96	0.13	0.14	94.32	0.067	0.080
95 金红石	2.62	0.92	0.96	0.13	0.14	94.40	0.068	0.080
95 金红石	2.61	0.93	0.96	0.13	0.14	94.44	0.067	0.083
95 金红石	2.63	0.92	0.96	0.13	0.14	94.46	0.065	0.079
95 金红石	2.62	0.92	0.96	0.13	0.15	94.30	0.067	0.080
95 金红石	2.64	0.92	0.96	0.13	0.15	94.38	0.065	0.080
95 金红石	2.62	0.93	0.96	0.13	0.14	94.47	0.066	0.076

Average	2.62	0.92	0.96	0.13	0.14	94.40	0.067	0.079
Std. Dev.	0.0099	0.0058	0.0016	0.0010	0.0053	0.0621	0.0015	0.0017
C.V.(%)	0.38	0.63	0.16	0.77	3.75	0.066	2.28	2.17

## ■ 结论

利用岛津 XRF-1800 单道扫描型 X 射线荧光光谱仪可以准确测定金红石、钛精矿等钛基体氧化物物料，采用玻璃熔片法测定其中多种元素，分析元素含量范围宽，分析速度快，适合工厂、企业及第三方检测；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。

岛津应用云

