

MXF-N3 Plus在钢铁有色行业应用



前言

随着各个行业的产业升级，钢铁、有色、水泥、耐火材料等传统制造行业对生产效率和产品质量的要求也逐渐提高。产业的升级需依靠技术进步，从产品质量控制角度就意味着对检测手段有更高的要求，部分传统的化学分析方法在检测速度和环境保护方面就无法跟上升级的步伐，而传统行业中的高质量产品和新材料分析也要求检测手段的升级，一方面需要结果可靠稳定，另一方面从成本考虑需快速、故障率低、操作简单。

岛津公司应产业需求及时推出了最新的波长色散型 X 射线荧光光谱仪 MXF-N3 Plus，多通道设计可满足质量控制的各方面要求。其独有“无故障”高压发生器，对外部电源要求在同类仪器中最低；同时具备全面的防尘设计，包括上照射方式的 X 射线管，密封保护的电路板，以及全新设计的真空管路粉尘吸附装置，适合各种条件的工业现场。此外，真空全密封的通道既没有污染风险，也无需使用氩甲烷气体，无芯线污染问题，大大降低使用成本。每个元素对应不同固定通道，无移动光学部件，因此分析速度有了极大的提升，相比于扫描型 WDXRF，测量时间可减少 2/3 以上。而每个元素专用的全聚焦晶体，可以使 X 射线荧光以最短的光路，最大的强度进入每个元素专用的独立全密封正比计数器，从而得到高精度和长期稳定性。

MXF-N3 Plus 可选元素多达 32 个，通道最多可安装 18 个，可用于钢铁，有色，水泥，耐火材料等相关行业的元素分析。岛津公司利用 MXF-N3 Plus，对这些行业的典型样品，如钢铁行业的铁矿石、烧结矿、炉渣等，有色行业的各种精矿，水泥生料熟料，各种基质的耐火材料等均进行了分析，从样品制备到测试方法，再到结果分析都有详细的描述，并在此集成成册，希望能为产业升级中的产品质量控制提供技术支持。

岛津企业管理（中国）有限公司

分析中心

目 录

一、X 射线荧光光谱法简介.....	1
二、MXF-N3Plus 在钢铁行业应用	6
三 铁前原料	9
玻璃熔片法测定铁矿石.....	10
粉末压片法测定铁矿石中铁元素.....	15
磁选尾矿中磁性铁含量的测定.....	19
玻璃熔片法测定石灰石.....	22
玻璃熔片法测定石灰.....	26
四、烧结与炼铁	30
粉末压片法测定烧结矿	31
生铁中多元素测定.....	34
粉末压片法测定高炉渣.....	38
玻璃熔片法测定炉渣.....	41
玻璃熔片法测定粉煤灰.....	45
五、炼钢及其他.....	50
玻璃熔片法测定硅锰合金.....	51
玻璃熔片法测定硅铁合金.....	55
玻璃熔片法测定高碳铬铁.....	58
玻璃熔片法测定磷铁.....	61
硅质耐火材料快速分析.....	64
铝质耐火材料快速分析.....	67
六、MXF-N3Plus 在有色行业应用	71
玻璃熔片法测定铝土矿	74
玻璃熔片法测定铅精矿	79
玻璃熔片法测定铜精矿	82
玻璃熔片法测定锌精矿	85
玻璃熔片法测试红土镍矿	88
附录 方法、标准相关索引表	93

一、X 射线荧光光谱法简介

X 射线荧光光谱法是一种元素分析方法，是一种利用 X 射线照射样品，对样品中元素进行定性和定量分析的一种分析方法，是一种非破坏性仪器分析方法。X 射线荧光光谱仪根据分光检测方式的不同分波长色散型和能量色散型两类仪器，本文集仅讨论波长色散 X 射线荧光光谱法。

1. 基本原理

光管产生的初级 X 射线照射样品，样品中元素会发出带有自身特征的不同波长的荧光 X 射线，其波长是相应元素的标识，通过对不同波长谱线的识别，可以对样品进行定性分析，各谱线的强度与相应元素的含量有一定的对应关系，通过这种对应关系可以对样品中元素进行定量分析。理论上这种方法可以分析原子序数大于等于 4（铍）的所有元素，但受到灵敏度等制约，X 射线荧光光谱法适合分析的元素往往从 11（钠）号元素开始。

2. 仪器构成

波长色散 X 射线荧光光谱仪主要由 X 射线发生装置、色散系统、探测记录系统三部分组成，图 1 为波长色散 X 荧光光谱仪的结构简图。X 射线发生装置主要是 X 光管和高压发生器，X 射线发生装置工作时会产生大量的热，通常 X 射线荧光光谱仪会配备相应的冷却水系统，将多余的热量带走。色散系统主要部件为晶体，不同波长的光可能需要不同的晶体，常用的分光晶体有 LiF、PET、TAP、Ge 等。探测记录系统主要部件为检测器，检测器也叫计数器，常用的计数器有正比计数器和闪烁计数器，MXF-N3Plus 使用的是密封气体正比计数器。

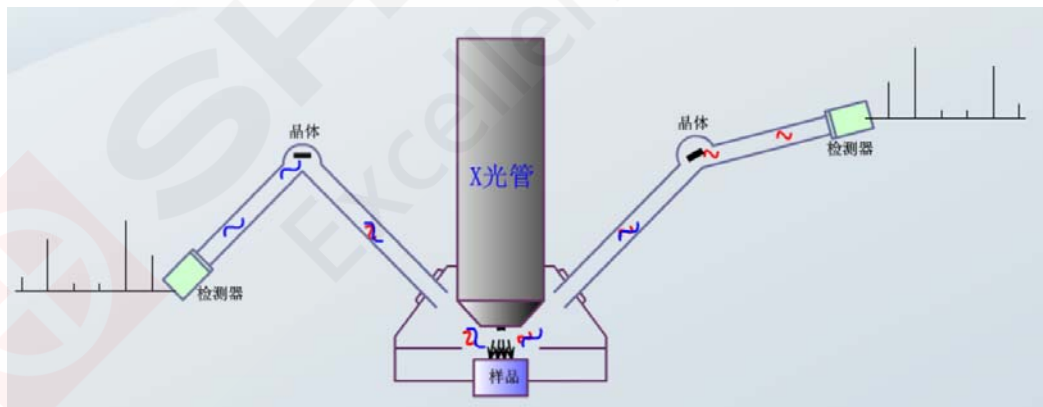


图 1 多道同时型 X 射线荧光光谱仪结构简图

商用 X 射线荧光光谱仪结构复杂，除主要构成部件外辅助系统也非常重要，辅助系统通常包括冷却水系统、恒温系统、真空系统和数据处理系统。冷却水系统主要冷却 X 射线发生装置，一般为两部分，分别是内部冷却水系统和外部冷却水系统，内部冷却水系统为高纯水循环系统，内部冷却水直接冷却光管，热量通过双层管热交换装置转换给外部冷却水系统，外部冷却水系统冷却内冷水及高压发生器，热量通过制冷装置带走。色散系统会受温度的变化而导致元素特征谱线的衍射角发生变化，为保证仪器分析数据稳定，仪器工作时需要恒温，X 射线荧光光谱

仪通过光谱室内部加热以及与外界热交换的方式达到仪器恒温。钠、镁、铝、硅等轻元素的特征荧光 X 射线能量低，在空气中传播会被吸收，为了分析轻元素，波长色散 X 射线荧光光谱仪一般都配备真空系统，岛津 MXF-N3Plus 配备了真空稳定系统，工作时可以保持光谱室压力稳定在某一数值，从而可以提高轻元素分析数据的精度。

2.1 X 射线管及其工作原理

X 射线管作为激发光源是 X 射线荧光光谱仪最重要的部件之一，图 2 是 X 射线管的结构示意图。X 射线管的靶和灯丝密封在抽成真空的金属罩内，工作时灯丝和靶之间加高压，灯丝发射的电子经高压电场加速并撞击在靶上，高速运动的电子撞击到靶上，其能量一部分转化为 X 射线，一部分转化为热能，通常仅有 1%左右转化为 X 射线，99%转化为热能，这部分热量由冷却水带走，高速电子撞击靶产生的 X 射线可通过铍窗透射出去，用于激发样品产生荧光 X 射线。

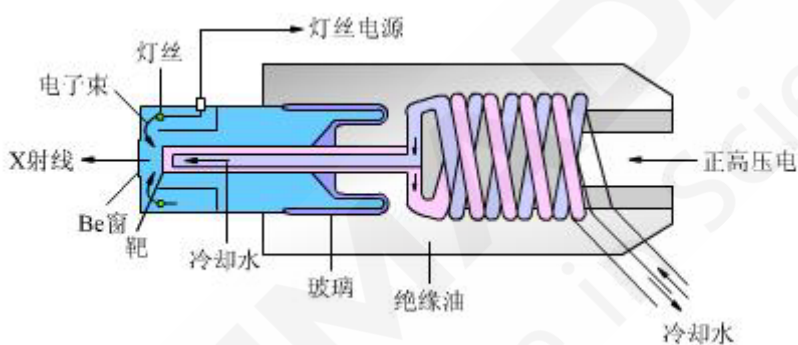


图 2 X 射线管结构示意图

X 射线管产生的一次 X 射线也叫初级 X 射线，作为激发 X 射线荧光的辐射源，只有当初级 X 射线的波长小于分析元素吸收边时，才能有效的激发出目标元素的荧光 X 射线。光管产生的初级 X 射线是连续分布的，从短波限开始其强度迅速达到一个极大值，之后逐渐降低。初级 X 射线的短波限等于灯丝与靶之间的电压，当需要激发短波长谱线时就要增加光管电压。重元素分析谱线波长较短，轻元素谱线波长较长，所以分析重元素使用高电压，分析轻元素可以使用低电压，40kV 的推荐激发电压，是适合大多数分析元素的基本激发电压。

2.2 分光晶体及其工作原理

分光系统的主要部件是分光晶体，它的作用是通过晶体衍射现象把不同波长的 X 射线分开。根据布拉格衍射定律 $2d\sin\theta=n\lambda$ ，当波长为 λ 的 X 射线以 θ 角射到晶体，如果晶面间距为 d ，则在出射角为 θ 的方向，可以观测到波长为 $\lambda=2d\sin\theta$ 的一级衍射。改变 θ 角，可以观测到另外波长的 X 射线，因而使不同波长的 X 射线可以分开。波长为 $\lambda/2$ 、 $\lambda/3$等短波线同样符合布拉格定律 $2d\sin\theta=n\lambda$ ，因此波长为 $\lambda/2$ 、 $\lambda/3$的谱线会干扰波长为 λ 的谱线，这种干扰即为高次线干扰。分光晶体靠一个晶体旋转机构带动，因为试样位置是固定的，为了检测到波长为 λ 的荧光 X 射线，分光晶体转动 θ 角，检测器必须转动 2θ 角（图 3），也就是说，一定的 2θ 角对应一定波长的 X 射线，在 X 荧光分析中通常习惯用 2θ 角标识某谱线。连续转动分光晶体和检测器，就可以接收到不同波长的荧光 X 射线。

根据布拉格定律 $2d\sin\theta=n\lambda$ ，只有当晶面间距 $2d$ 值大于 $n\lambda$ 时方程才能成立。一种晶体具有一定的晶面间距，因而有一定的应用范围，X 射线荧光光谱仪备有不同晶面间距的晶体，用于分析不同的元素。多道同时型 X 射线荧光光谱仪每个元素配备一块晶体，每个通道都有固定的衍射角，没有转动机构，因而性能稳定，但受到仪器安装空间限制，元素通道安装数量有限，固定道仪器适合于分析固定元素。

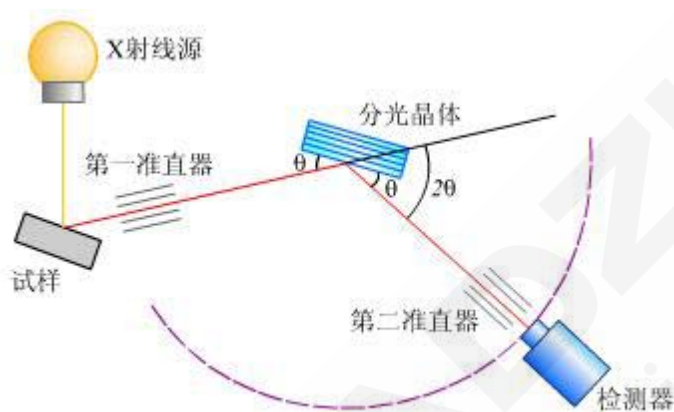


图 3 晶体衍射原理图

2.3 检测器

X 射线荧光光谱仪用的检测器有正比计数器和闪烁计数器。正比计数器主要由金属圆筒负极和芯线正极组成，筒内惰性气体，X 射线射入管内，使惰性气体原子电离，生成的离子在向阴极运动时，又引起其它气体原子电离，雪崩式电离的结果，产生一脉冲信号，脉冲幅度与 X 射线能量成正比，所以这种计数器叫正比计数器。另一种检测器是闪烁计数器，闪烁计数器由闪烁晶体和光电倍增管组成，X 射线射到晶体后可产生光，再由光电倍增管放大，得到脉冲信号。正比计数器根据填充的惰性气体不同适用于低能量和高能量谱线检测，闪烁计数器适用于高能量谱线（重元素）的检测，MXF—N3Plus 使用的检测器均为密封气体正比计数器。

3. X 射线荧光光谱分析方法

X 射线荧光光谱法根据样品前处理方法不同有金属块样法、粉末压片法、熔融法和溶液法。溶液法使用较少，在此不做讨论。

3.1 金属块样法

金属样品通常具有可加工性能，通过浇注、切割、研磨、车、铣等方法将金属样品制备成有一定形状适合荧光分析用的块状，直接用于仪器测定。常见的块样制备包括铁基金属及其合金、铜基金属及其合金、铝基合金以及铅锌等多种合金。金属样品的制样过程相对比较简单，制样设备也不复杂，一般包括砂轮机、砂带机、车床、铣床等，随着科技的发展金属样品的制样设备已经实现了自动化，多种形式的自动制样机已经问世，并在各大型工厂使用。

3.2 粉末压片法

大多数矿石以及铁合金、水泥、土壤等材料无法像金属样品那样直接制备成荧光分析的块状样品，为了获得平滑而致密的分析表面可以采用粉末压片法，粉末压片的步骤包括干燥或焙烧、粉碎混合和研磨、加压成型。干燥是为了去除吸附水，使样品更容易研磨；焙烧可以改变样品的矿物结构，并去除结晶水和碳酸盐，在一定程度上克服矿物结构对分析结果的影响；破碎混合研磨可以消除样品的不均匀性，使样品更具有代表性。

研磨有手工研磨和机械研磨，通常采用机械研磨，效率高且更容易控制一致性，振动研磨是比较常用的研磨方式。采用振动研磨时要注意样品的污染，污染包括料钵材料的污染以及交叉污染，例如：采用锰钢料钵就会有铁与锰对样品的污染，采用碳化钨料钵就会有钨和钴对样品产生污染。无论采用何种料钵都要在研磨前后清洗料钵，以防止试样间的交叉污染。

样品研磨过程中为了提高研磨效率有时会加入助磨剂，常用的助磨剂有乙醇、硬脂酸、三乙醇胺、1,2 丙二醇等。若试样本身粘结性较小，还可以在研磨时加入一定量的粘结剂，常用的粘结剂有硼酸、甲基纤维素、低压聚乙烯、石蜡等。

压样机有手动和半自动之分，半自动压样机可以自动设置压力、保压时间等，既省力又容易保证压制样片的条件一致。粉末压样有多种方式，常用的有塑料环、铝杯、硼酸、钢环等。无论用哪种压样方式，只要能够保证样片有光滑平整的表面即可。

3.3 熔融法

有些岩石、矿物类样品矿物组成复杂，即使研磨成很小颗粒，也是不均匀的，分析结果会受到矿物结构的影响。对于这种矿物组成复杂的样品，可以采用熔融法形成玻璃体，消除其矿物效应和颗粒效应。熔融法不仅可以消除矿物效应和颗粒效应，还可以用纯氧化物或现有标准物质配制合成新的标准样品，这样可以扩大标样的含量范围。熔融法由于多倍稀释降低了共存元素间的吸收增强效应，但同时由于稀释缘故降低了灵敏度，对微量元素分析不利。另外，熔融过程中有些元素如铋、砷等容易挥发，影响测定的准确度。

熔融制样需要使用熔剂和添加剂，目前常用的熔剂主要是锂的硼酸盐，如四硼酸锂、偏硼酸锂以及四硼酸锂与偏硼酸锂的不同比例混合物。为了使熔融物冷却后能够很容易的从坩埚中剥离出来，熔融时需要加入脱模剂，常用的脱模剂有碘化铵、溴化铵、溴化锂等。为了降低基体中元素间的吸收增强效应，有时会加入一些重吸收剂如氧化钡、氧化铈、氧化镧等，

在熔融制样方法中使用的坩埚及模具材料为 5%Au+95%Pt，其优点是熔融物更容易脱模且硬度较高不易变形。熔融需要在 1000°C 左右的高温下进行，通常使用能够熔融成均匀玻璃体的最低温度，这样更容易保持熔融物中元素不会挥发损失。熔融制样需要在马弗炉或高温自动熔样炉中进行，自动熔融制样设备多种多样，根据加热方式不同有硅碳棒加热、气体燃烧加热、高频加热等，根据成型方式有一体成型和浇注成型两种，根据结构有单头、两头、三头、四头、六头等多种型号。

4. 小结

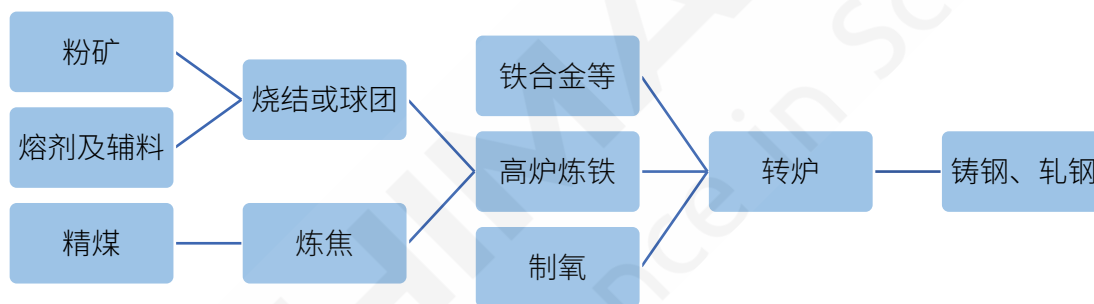
仪器分析通常是一种相对分析方法，X 荧光光谱法同样也是一种相对分析方法，现代分析仪器通常智能化程度很高，仪器软件会根据分析元素和元素含量给出合适的测量条件。当测定样品基体结构相对简单的情况下，标准样品的选择及样品制备方法是影响分析结果可靠性的重要因素。在工作曲线法中，用于制作工作曲线的标准样品要与试样基体相近，按相同的制样方法制样，保证制备的样品均匀、稳定并具有代表性，确保样品制备精度良好，就可以获得满意的分析结果。



二、MXF-N3Plus 在钢铁行业应用

1、钢铁冶炼简介

钢铁冶炼是钢、铁冶金工艺过程的总称，钢铁冶炼是从铁矿石中提取铁并加入合金元素生产成不同品种的钢材的过程。由铁矿石到钢材的生产可分为两种流程：高炉——转炉——轧机流程；直接还原或熔融还原——电炉——轧机流程。前者被称为长流程，后者则被称为短流程，目前长流程是主要流程。长流程中高炉炼铁必须使用块状原料，需要用质量好的炼焦煤在焦炉内炼成性能好的冶金焦（大型钢铁企业都会有相应的焦化分厂专门生产冶金焦）；粉矿和精矿粉需要制成烧结矿或球团矿，这是铁矿到钢材的第一道工序（钢铁企业会有同等规模的烧结分厂、球团厂与炼铁高炉配套）。长流程面临能源和环保等的挑战，各钢铁企业都在想方设法回收各工序产生的粉尘（除尘灰）、污水、废气，减少环境污染的同时，还可以回收有价值元素避免资源浪费。现阶段高炉炼铁的长流程钢材生产线仍然占主导地位，从铁矿石到钢材的钢铁生产长流程简图如下：



2、进厂原料

钢铁厂最主要原料是铁矿石，占钢铁厂生产经营总成本的 40%~50%，铁矿石的品位（铁含量）决定了铁矿石的价格，在进厂原料检测中铁矿石品位的检测是最重要的。另外，根据炼铁的需要，通常还需要对铁矿石中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 等氧化物成分进行检测，S、P、Mn、Ti、K、Na、Pb、As、Cu、Zn、F、Cr、Ni、V、Nb 及稀土等杂质元素有时也会被要求检测。作为入厂第一道关的原材料检测实验室，通常以铁矿石检测为主，其次是煤及焦炭等燃料检测，兼顾检测石灰石、石灰、白云石、轻烧白云石等熔剂，有时还包括铁合金、耐火材料等原料的成分检测，X 射线荧光光谱仪是测定这些物料主量元素最常用的仪器，MXF 以其快速稳定等特点被广泛采用。

3、烧结与炼铁

铁矿粉造块（烧结或球团）是钢铁厂重要的工序之一，钢铁厂进厂的铁矿通常是经过富选的矿粉，需要制块之后才适合高炉冶炼，在联合钢铁企业矿粉造块工序处理的物料量仅次于高炉炼铁生产，居第二位。铁矿粉造块不仅仅是简单的将细粉制成团矿，而是在造块过程中加入某些物质（ CaO 、 MgO ）提高碱度，也可能加入煤粉等还原剂，改善矿石的还原性，把矿粉制

成一种符合冶炼要求的“块矿”。铁矿粉造块过程可以脱除某些杂质，主要是硫，在某些条件下可以部分或大部分脱除锌、砷、磷、钾、钠等杂质。此工序需要检测的物料通常包括铁矿、石灰粉、白云石粉、煤粉等，产品及过程产物包括烧结矿、除尘灰、返矿等。

“块矿”是主要的高炉入炉料，除了 Fe、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO 这些主要元素之外，还含有少量有害杂质元素及一些有益元素，常见的有害杂质元素有 S、P、K、Na、Pb、As、Cu、Zn、F 等。S、P、As、Cu 易还原为元素进入生铁，对生铁及后续的钢及钢材的性能有害；碱金属及 Zn、Pb 和 F 等虽不能进入生铁，但易于破坏炉衬，或易于挥发并在炉内循环累积造成结瘤事故，或污染环境有害人身健康。由此，作为入炉料的铁矿石，需要检测 Fe、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO 等主成分，有害元素 S、P 通常是必检元素，K、Na、Pb、As、Cu、Zn、F 等有害元素通常含量较低，有特殊需要时检测，有益元素有回收利用价值时检测，其中 Mn、Ti 通常含量略高有时也作为常规元素进行检测。

在高炉冶炼过程中，入炉炉料主要包括人造块矿（烧结矿、球团矿）、天然块矿、焦炭、煤粉、熔剂、锰矿（洗炉用）等，产物为铁水、炉渣、除尘灰等，在高炉生产工艺过程中，需要对这些物料进行化学成分及物理性能检测，以便合理配料，从而保证高炉顺产、高产，并保证生产出成分符合工艺要求的铁水。烧结与炼铁相互关联，检测实验室通常是一个主体，X 荧光是常用的检测设备之一，通常用于测定主成分，也可兼顾微量元素。

4、炼钢及轧钢

钢是碳、硅、锰及其他元素在铁中的固溶体，钢中存在的元素可以分为两类，一类是碳、硅、锰等，用于改善钢的性能，以满足钢材成分要求的有益元素；一类是磷、硫、氮、氧、氢等有害元素，这些有害元素是从炉料或大气进入钢的，它们的存在会使大部分钢的性能变坏。炼钢的任务在于通过化学反应，去除杂质，并调整钢水成分，达到不同品种钢材规定的成分要求。在钢的冶炼过程中有些杂质可以通过工艺去除，有些杂质无法通过炼钢工艺去除，或去除成本很高，这些杂质需要通过控制原材料进行控制。

现代大规模炼钢生产方法按热能来源不同可分为转炉炼钢和电炉炼钢，在我国氧气转炉炼钢法仍然是最主要的炼钢方法，电炉炼钢主要用于生产优质碳素结构钢、工具钢、合金钢等特种钢，国外很多电炉用于冶炼普通钢，这和废钢及电力资源有关。采用废钢为原料炼钢的短流程炼钢能耗较长流程炼钢低 60%左右，随着原料、能源、环保等资源配置的变化，未来短流程炼钢会有很大发展空间。两种炼钢生产流程分别为：



炼钢的任务是去除杂质和调节成分，炼钢的主要原料为铁水、废钢、海绵铁等，其次是用以调节钢水成分的硅铁、硅锰合金、铬铁、钼铁、铌铁等多种铁合金，生石灰等做为造渣剂加入，这些原料的化学成分是影响钢水成分的重要因素，通常需要预先检测，X 射线荧光光谱是这些原料常用的检测设备之一。

成分合格的钢水注入中间包，再由中间包注入连铸机，形成不同规格的钢坯，这一过程称为连铸，连铸技术大幅提高金属回收率和钢坯质量。铸好的钢坯不经冷却，在均热炉中保温一定时间后直接进入热连轧机组轧制成型，这两种工艺结合在一起，即为连铸连轧，这种工艺目前在轧制板材、带材中得到广泛应用。未实现连轧的情况下铸坯进入加热炉，然后经初轧机反复轧制后，进入精轧机，轧制成需要的规格尺寸。在薄板生产中还有一种轧制工艺叫冷轧，冷轧是用热轧卷板为原料，经酸洗去除氧化皮后进行冷连轧，其成品为轧硬卷，轧硬卷作为镀锌厂原料，需要时进行退火处理后进入下一道工序。轧钢工艺流程中钢坯及钢材的成分已基本固定，通常不需要再检测化学成分，铸钢及轧钢过程使用的原料也相对简单，一般有覆盖剂、保护渣等，使用量也比较少，通常不会建立单独的实验室用于检测这些材料的化学成分，而是将其整合于其他实验室，覆盖剂及保护渣成分检测以 X 荧光为主。

5、其他

耐火材料也是钢铁工业的重要原料（炉体材料），工业生产的耐火材料中有 50%以上用于钢铁行业，所以钢铁厂对耐火材料检测的需求很大。耐火材料按工艺和成品形态可分为定型耐火材料和不定型耐火材料，按成分可分为酸性耐火材料、碱性耐火材料及中性耐火材料。热风炉、高炉及转炉等工程用耐火砖属定型耐火材料，一般由具备耐火材料检测资质的耐火材料检测专门实验室进行检测，通常只有一些不定型耐火材料及少量补炉料才由钢厂自行检测，耐火材料也是钢厂的原料，耐火材料成分检测通常以硅、铝、镁、铁、钙等主成分为主，X 荧光光谱法是非常适合的检测手段。

钢铁工业生产会产生废水、废酸、废气、废渣等，这些产物有些经处理后循环使用，有些回收后作为其他工业生产的原料，有些经无害化处理后外排，基于环境保护的需求，通常需要对这些产物进行必要的检测。在这些外排物料中高炉渣、转炉渣等矿渣是生产水泥的重要原材料，X 荧光光谱法是其成分检测快速、简便的有效方法。

钢铁工业生产有关的检测标准很多，需要时可以通过工标网 (<http://www.csres.com/>) 进行查询及购买，检测标准中绝大多数为推荐性标准，可以有选择的使用。现有的检测标准虽然很多，但仍然不能满足钢铁工业生产需求，生产中很多材料没有对应的检测标准，或者是检测标准操作过程复杂、流程长，不适合生产工艺需求。在标准及相应检测方法的基础上，我们开发了一些适合生产工艺需求的检测方法，并对部分方法进行了总结与汇总，供大家参考使用。由于受到各种实验条件的限制，某些方法实验时考虑问题可能不是很全面，在使用中可以参考应用，在原方法基础上进行改进和扩展，找到适合自己生产工艺的检测方法。

三 铁前原料

钢厂铁前原料主要包括各种铁矿石、石灰石、白云石、石灰以及煤炭等原燃料，这些进厂原料均属于大宗物料，大宗物料检测工作量依据各企业采样方式的不同有较大差异。以进厂铁矿汽车样为例，有些厂可能是 20 车合取一个样，有些厂 10 车合取一个样，频次最高的还有每车取一个样的情况。一个年产 500 万吨的钢铁厂进厂铁矿石应检样品数量有可能比年产 1000 万吨的钢厂还多，各企业基于自身条件进行工作细化，以求检测数据尽量真实准确的反映物料实际情况。由此可见，实验室规模的大小与钢厂规模大小不成正比，一般钢铁厂均具有相当规模的原材料检测实验室。目前，国内钢铁厂原料检测实验室几乎都会配备 X 荧光光谱仪用于进厂原材料检测。

进厂原料实验室担负着全厂多宗生产原料的进厂检验，把控着产品质量第一道关，同时进厂原料检测数据做为结算依据，对整个钢铁联合企业的成本及效益控制有着非常重要的地位。进厂原料检验对准确度要求很高，保证检测数据的准确度至关重要，对速度要求次之。某些特殊物料由于涉及到储运时间成本或生产节奏的要求，需要在准确检测的基础上力求快速。某些情况下也可以采用先筛选检测，再准确检测的方式，既能保证生产运行不受阻，又能保证作为结算依据的检测数据准确可靠，合理控制成本。

钢铁联合企业进厂原料品种很多，铁矿石检测的工作量最大，有些企业对不同种类的铁矿检测要求不同，需要根据不同要求及相应检测元素分类检测。铁矿石通常是在总成分符合要求的前提下按 Fe 量结算的，所以铁矿石 Fe 的测定准确度与企业生产成本关系最为密切，严把原料检测关的首要任务是做好铁矿石 Fe 的测定。铁矿石之外的其他原料品种多数量少，检测需求也各不相同，有时需要依据供需双方合同约定进行检测。

MXF 是钢厂进厂原料成分分析最合适的分析仪器之一，采用玻璃熔片钴内标法既可以准确分析铁、硅、钙、镁、铝等主元素，还可以对微量元素钛、锰、硫、磷等给出参考值。石灰石、白云石、白灰等物料一般只关注主成分，最佳仪器分析方法依然是 X 荧光光谱法。X 荧光光谱仪是原料检测实验室必备的分析仪器，粉末压片法用于快速分析，玻璃熔片法用于准确分析，当然，压片机、熔融炉等配套的制样设备也是必备的。

玻璃熔片法测定铁矿石

摘要：参考国家标准《GB/T 6730.62-2005 铁矿石 钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》，商检系统标准《SN/T 0832-1999 进出口铁矿中铁、硅、钙、锰、铝、钛、镁和磷的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》，并在原标准基础上进行了扩展，增加了内标法分析全铁。利用岛津 MXF-N3 Plus 波长色散 X 射线荧光光谱仪，使用混合熔剂与铁矿石高温熔融，建立铁矿石常规元素的玻璃熔片分析方法，并评价了该方法的短期精度、重复性和再现性；用此方法分析铁矿石标准样品，分析结果与标准值在允许误差范围内，能满足此类样品日常检测的需要。

关键词：波长色散X射线荧光光谱法 玻璃熔片 铁矿石 内标法

铁矿是指含有可提炼出铁的化合物的岩石或沉积物。主要的铁矿石种类有：磁铁矿、赤铁矿、褐铁矿、菱铁矿、铁的硅酸盐矿、硫化铁矿。

铁矿石作为炼铁的主要原料，其成分直接影响炼铁的成本和生产工艺，铁矿石分析，除主要元素 TFe、SiO₂、CaO、MgO、Al₂O₃、MnO、P、S、TiO₂ 之外，还分析微量元素 K₂O、Na₂O、Pb、As、Zn、Cu 等。传统的化学分析方法已经很难满足快节奏生产需求，目前企业多数采用波长色散 X 射线荧光光谱法准确分析铁矿石中常量元素，同时对微量元素的分析也能满足生

产工艺要求。

铁矿石种类多样、结构复杂，通常粉末压片法无法满足分析准确度的要求，为了解决这一问题，本方法采用特殊处理工艺，将铁矿石样品与专用熔剂按一定比例混匀后，高温熔融制成玻璃熔片，建立玻璃熔片分析法的工作曲线，解决了矿物结构、颗粒度效应对分析结果的影响，其准确度可以满足生产工艺的要求。经实验验证，各元素测定结果的相对标准偏差 (RSD,n=10) 在 0.23%~3.3% 之间，方法操作简单、快速准确稳定、低成本、低故障、易于掌握。

1 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus 多道同时型；

熔样炉：TNR-01C 型全自动。

1.2 试剂

1.2.1 四硼酸锂：优级纯，使用前 105℃ 烘干，放干燥器中冷却；

1.2.2 碳酸锂：优级纯，使用前 105℃ 烘干，放干燥器中冷却；

1.2.3 三氧化二钴：光谱纯，使用前 105℃ 烘干，放干燥器中冷却；

1.2.4 碘化铵：分析纯，配制成 30% 水溶液使用；

1.2.5 钴试剂：准确称取四硼酸锂 6.000 克，碳酸锂 1.000 克，三氧化二钴 0.7000 克，在瓷坩埚内（或其他容器）混合均匀，转移到铂金坩埚内，加入碘化铵溶液 5~10 滴，放入自动熔样炉高温熔融，制备成玻璃片，冷却后每六个一组用振动磨粉碎研磨至细于 200 目（74 μ m）备用。

1.3 分析条件

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	PHD	2 θ / $^\circ$	测量时间/s
TFe	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-160	57.52	40
SiO ₂	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-120	108.88	40
CaO	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	20-100	113.09	40
MgO	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	30-115	45.17	40
Al ₂ O ₃	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25-125	144.58	40
MnO	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-100	62.97	40
P	K α	40	70	GE	Ne Exatron(Al)	25-100	141.03	40
S	K α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	35-115	110.67	40
TiO ₂	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-100	86.14	40
V ₂ O ₅	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-120	76.94	40
K ₂ O	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	25-115	136.69	40
Na ₂ O	K α	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-100	22.91	40
Pb	L β	40	70	LiF	Ar Multitron	20-90	28.26	40
As	K β	40	70	LiF	Kr Multitron	25-135	30.45	40
Zn	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	25-100	41.80	40
Cu	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-100	45.03	40
Co ₂ O ₃	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-110	52.80	40

（其中 Co₂O₃ 作为内标元素）

2. 样品前处理

准确称取四硼酸锂 6.000 克，碳酸锂 1.000 克，钴试剂 0.6000 克，试样 0.6000 克，瓷坩埚混合均匀，转移至铂坩埚内，加入碘化铵（1.4.4）5~8 滴，放入已恒温至 1050 $^\circ$ C 的熔样炉内，采用自动熔样程序完成样品熔融，程序结束后，取出坩埚，样品自然冷却后形成玻璃片，做好编号标记备测。制备好的待测玻璃片如下图。



3 结果讨论

3.1 标准样品

本方法选用制作铁矿石工作曲线用的标准样品化学成分见表 2。

表 2 标样化学成分 (%)

	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	MnO	P	S
YSB14722-98	55.25	3.84	0.079	0.24	3.74	0.633	0.21	0.047
GSB03-1805	53.8	5.03	0.087	0.054	4.39	0.1	0.074	0.234
28751-95	40.24	8.4	12.4	1.17	0.65	1.7	0.041	0.087
GSB03-2025	66.34	1.02	0.02	0.063	1.42	0.62	0.034	0.0071
YSB14721-98	52.6	8.78	0.7	0.29	4.93	0.52	0.374	0.069
BH0108-1W	56.57	5.54	-	-	3.06	0.105	0.055	0.162
YSBC28765	60.37	7.4	1.49	1.23	3.54	0.236	0.043	0.016
YSB010206	48.44	8.4	15.52	2.32	2.98	0.81	0.065	0.155
YSB010209	41.81	10.21	18.3	4.85	3.23	1.8	0.159	0.302
GSB03-1694	71.79	0.36	-	0.038	0.069	0.07	0.0022	0.055
GSB03-2857	57.54	7.08	1.25	0.75	2.14	0.623	0.073	0.442
GSBH30003	54.74	8.53	1.02	0.657	1.48	1.31	0.036	0.439
GBW07225	27.55	25.47	7.5	6.17	10.29	0.264	0.0119	0.566
GBW07227	13.23	36.33	11.62	8.32	11.47	0.242	0.0115	0.446
GBW7226a	52.66	4.11	1.04	3.21	4.46	0.349	0.0022	0.556
GSB03-2022	61.53	3.43	0.118	0.109	2.12	0.356	0.068	0.038
YSBC13724	66.71	7.01	0.185	0.381	0.0768	0.0392	0.0115	0.0179
GSB03-2024	62.11	2.92	0.021	0.101	2.06	0.84	0.067	0.013
GSBH30002	62.78	5.35	1.11	0.34	1.01	0.068	0.052	0.035
GSBH30004	52.2	11.28	1.68	0.71	4.11	0.4	0.278	0.103

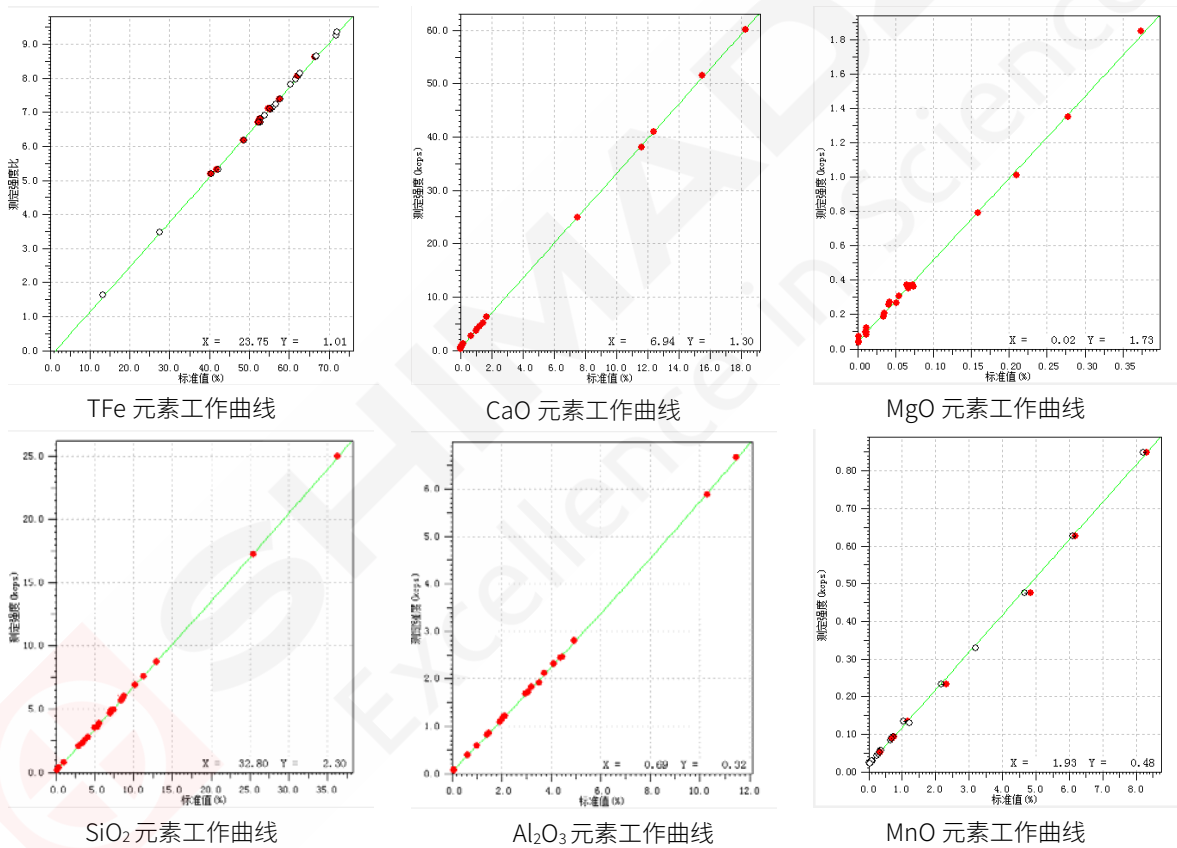
续表 2 标样化学成分 (%)

	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Pb	As	Zn	Cu
YSB14722-98	0.115	0.17	0.009	0.119	0.105	0.63	0.017
GSB03-1805	0.253	0.099	0.008	0.106	0.11	0.253	0.171
28751-95	0.031	0.2	0.006	-	-	-	-
GSB03-2025	0.095	0.013	0.0055	0.0013	0.0004	0.0032	0.0085
YSB14721-98	0.153	0.15	0.013	0.051	0.046	0.24	0.015
BH0108-1W	0.26	-	-	0.121	0.062	0.25	0.113
YSBC28765	0.751	0.09	0.102	-	0.0012	0.016	0.008
YSB010206	0.23	-	-	0.061	0.03	0.13	-
YSB010209	0.5	-	-	0.208	0.051	0.223	-
GSB03-1694	-	-	-	-	-	-	-
GSB03-2857	0.199	0.24	0.042	0.192	0.291	0.362	0.095

GSBH30003	0.154	0.214	0.048	0.182	0.215	0.3	0.102
GBW07225	9.72	-	-	-	-	-	0.015
GBW07227	10.74	-	-	-	-	-	0.0065
GBW7226a	12.66	-	-	-	-	-	0.019
GSB03-2022	0.087	0.026	0.034	0.0008	0.0011	0.002	0.0014
YSBC13724	0.0124	0.0084	0.0035	0.0056	-	0.0024	-
GSB03-2024	0.085	0.023	0.013	0.0008	0.0011	0.0026	0.0018
GSBH30002	-	0.017	0.024	0.0009	-	0.0024	0.008
GSBH30004	-	0.141	0.04	0.0051	0.013	0.016	0.074

3.2 工作曲线 (曲线对齐)

用选定标样按本方法条件建立工作曲线, 曲线线性良好, 部分主要元素工作曲线见下图:



3.3 精度测试数据

选用 YSBC28756 铁矿石标样作为验证样, 动态连续测试 10 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 (%)

动态 10 次	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	TFe	P ₂ O ₅	S	MnO
平均值	12.87	1.91	1.06	0.37	55.53	0.012	0.47	0.026
标准偏差	0.029	0.007	0.003	0.007	0.03	0.0003	0.001	0.0008
变动系数[%]	0.23	0.39	0.28	1.77	0.06	2.385	0.27	3.251

续表 3 方法精度试验结果 (%)

	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	Pb	As	Zn	Cu
平均值	0.074	0.43	0.36	0.32	0.18	0.16	0.14
标准偏差	0.001	0.002	0.012	0.002	0.004	0.001	0.001
变动系数[%]	1.735	0.41	3.29	0.61	2.42	0.43	0.38

3.4 检出限

利用铁矿石标样对微量元素 K₂O、Na₂O、Pb、As、Zn、Cu 等进行了检出限测试，各元素分别以样品测定动态 10 次的结果，计算标准偏差，以三倍标准偏差为检出限，检出限结果如下表 4 所示。

表 4 检出限 [mass%]

	K ₂ O	Na ₂ O	Pb	As	Zn	Cu
平均值	0.0399	0.0661	0.0015	0.0014	0.0051	0.0128
SD	0.0004	0.0009	0.0002	0.0001	0.0006	0.0006
LLD	0.0012	0.0027	0.0006	0.0003	0.0018	0.0018

4. 结论

铁矿石经与混合熔剂及钴内标混合，高温熔融制成玻璃熔片，使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高。使用内标法在一定程度上消除了烧失量、共存元素等对全铁分析结果的影响，分析结果良好。使用大量铁矿石标样建立的铁矿分析方法，可以分析铁矿石中 TFe 由 30%到 70%的铁矿石样品，可分析的矿石种类包括：铁矿石原矿、烧结矿、球团矿、铁精粉、澳矿、南非矿、巴西矿、印度矿等；从铁矿结构讲分析种类可以包含磁铁矿、赤铁矿、菱铁矿、褐铁矿等以及相关铁矿的铁精粉。该分析方法准确、可靠、分析速度快，可以满足生产需求，为铁矿石主量元素的分析，提供有效、可靠的检测手段。

粉末压片法测定铁矿石中铁元素

摘要：本文将自制的铁矿石控制样品用粉末压片法制样，使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时 X 射线荧光光谱仪测量元素荧光 X 射线强度，建立 TFe 元素校准曲线，实现对铁矿石中铁元素的 X 射线荧光光谱分析。此法分析铁矿石样品，荧光分析值与化学值对比能够达到±0.30 以内，满足矿山开采过程中快速分析的需求。

关键词：粉末压片 X 射线荧光光谱 铁矿石 铁元素

铁在自然界中多以化合物的状态存在，尤其是以氧化铁的状态存在的量特别多。广义上，把含有可经济利用的铁元素的矿石统称为铁矿石。铁矿石的种类很多，用于炼铁的主要有磁铁矿（ Fe_3O_4 ）、赤铁矿（ Fe_2O_3 ）和菱铁矿（ FeCO_3 ）等。

铁矿石是钢铁冶金的重要原材料，一般品位低于 50%的铁矿石需要经过选矿才能冶炼利用。一般地对 Fe 品位检验多数采用传统化学分析方法，分析周期长、污染环境，逐渐被仪器分析法所替代，X 射线荧光光谱法测定矿石 Fe 元素是一种简便快速、准确可靠的检测方法。

《GB/T29513-2013 含铁尘泥 X 射线荧光

玻璃熔片法》、《GB/T6730.62-2005 铁矿石 钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》、《SN/T0832-1999 进出口铁矿中铁、硅、钙、锰、铝、钛、镁和磷的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》规定了使用玻璃熔片-X 射线荧光光谱法分析铁矿石的方法，但是国标玻璃熔片法应对矿石分析和压片法比较，其操作相对繁琐，分析时间长。

本文使用岛津 MXF-N3 Plus 多通道型 X 射线荧光光谱仪，粉末压片法制备样品，建立了铁矿石中 Fe 元素的测定方法。经实验验证，使用本方法分析同工艺的同源铁矿石样品，操作简便快速、准确可靠、方便可行。

1. 实验部分

1.1 仪器和设备

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus 型；

压片机：ZHY-601A 型；

干燥箱：101-1 型；

塑料环：φ40mm

1.2 分析条件

Fe 元素的分析条件见表 1:

表 1 Fe 元素的分析条件

元素	分析谱线	电压/kV	电流/mA	分光晶体	检测器	PHD	2 θ /°	测量时间/s
Fe	K α	40	30	LiF	Ar Multitron	10-175	57.54	40

2. 样品前处理

样品研磨过 200 目 (74 μ m) 筛, 在 105 \pm 5 $^{\circ}$ C 烘干 2 小时, 放至干燥器中冷却至室温。按照粉末压片机操作规程, 选用塑料环作为模具, 取适量 (每次保持一致量) 粉末样品, 工作压力 30T, 静压保持 15s, 压制成型 (塑料环压片) 试样片, 直接测试。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

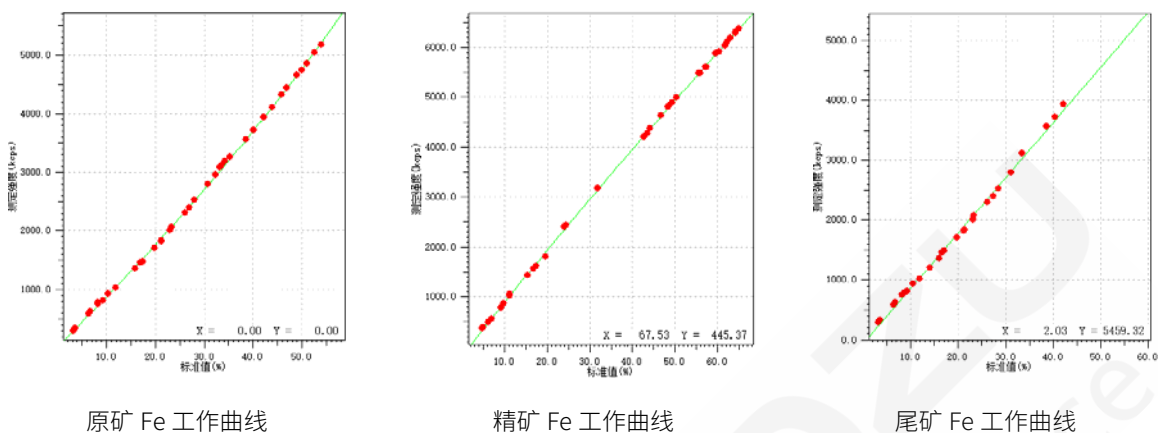
使用生产样品化学分析定值, 自制原矿、精矿、尾矿三类标样 Fe 元素含量如表 2。

表 2 标准样品的化学值 (单位: %)

原矿标样	Fe	精矿标样	Fe	尾矿标样	Fe
Y-1	32.96	J-1	65.30	W-1	11.56
Y-2	33.41	J-2	64.15	W-2	11.26
Y-3	31.35	J-3	64.00	W-3	11.65
Y-4	31.95	J-4	65.54	W-4	12.03
Y-5	31.13	J-5	64.80	W-5	11.84
Y-6	33.74	J-6	64.07	W-6	12.11
Y-7	31.08	J-7	64.39	W-7	11.29
Y-8	31.82	J-8	64.50	W-8	11.34
Y-9	32.47	J-9	65.39	W-9	11.38
Y-10	33.55	J-10	63.88	W-10	11.67
Y-11	33.24	J-11	64.59	W-11	12.04
Y-12	31.10	J-12	64.51	W-12	11.12
Y-13	32.13	J-13	65.28	W-13	11.60
Y-14	31.41	J-14	65.11	W-14	12.13
Y-15	32.03	J-15	64.81	W-15	11.79
Y-16	31.60	J-16	63.82	W-16	11.50
Y-17	32.80	J-17	64.44	W-17	11.82
Y-18	31.80	J-18	65.37	W-18	11.35
Y-19	32.22	J-19	64.45	W-19	11.94
Y-20	32.34	J-20	64.56	W-20	11.53

3.2 工作曲线的制作

使用表 1 分析条件测定表 2 各标准样品 Fe 元素的强度，用强度和化学值制作工作曲线（增加合适梯度标样点，拓展工作曲线线性范围），曲线线性良好。如下图：



3.3 精密度验证

选择铁矿石同一个样品的压制 10 个压片，用 MXF-N3 plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪连续分析，得到铁矿石压片法分析精度结果。见表 3：

表 3 铁矿石样品 10 次精度结果

项目	Fe
平均值(Ave)	64.82
极差(R)	0.24
标准偏差(SD)	0.076
相对标准偏差(RSD)	0.118

3.4 准确度验证

化学测试值与荧光测试值结果比对如下，参照 GB/T 29513-2013、GB/T 6730.62-2005、SN/T0832-1999 及 GB/T 6730.61-2005 中的规定，Fe 元素分析结果准确度达到允许范围内，见表 4。

表 4 Fe 元素含量荧光值与化学值比对结果（单位：%）

样品编号	10#	11#	16#	20#	23#	26#	31#	33#	36#
化学值	9.21	11.87	16.67	19.86	23.08	26.11	31.3	33.88	36.48
荧光值	9.29	11.69	16.54	19.77	23.20	26.20	31.21	33.74	36.6
差值	-0.08	0.18	0.13	0.09	-0.12	-0.09	0.09	0.14	-0.12

样品编号	38#	44#	48#	51#	54#	58#	61#	62#	65#
化学值	38.64	44.08	48.92	51.07	54.69	58.66	61.33	62.92	65.16
荧光值	38.49	43.98	48.75	50.94	54.57	58.83	61.22	63.03	65.39
差值	0.15	0.10	0.17	0.13	0.12	-0.17	0.11	-0.11	-0.23

4. 结论

使用岛津 MXF-N3 plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪，粉末压片法分析铁矿石样品，工作曲线线性良好，方法精密度高，准确度良好，可用于矿山开采过程中的生产质量控制分析，可作为矿山企业同源、同工艺铁矿石生产过程中的矿石主元素 Fe 品位分析的快速、准确、可靠的一种检测手段。



磁选尾矿中磁性铁含量的测定

摘要：磁选尾矿中磁性铁的含量是一项重要指标，磁性铁含量的准确分析是监控磁选工艺的重要手段。熔融制样 X 射线荧光光谱（XRF）法能消除试样的颗粒效应和矿物效应，减小基体效应对分析结果的影响，是保证准确度和重复性良好的分析方法。本文以铁矿石标样为基础，建立了熔融制样 XRF 分析磁选尾矿中磁性铁含量的分析方法，并验证了该方法的精密度和准确性。

关键词：磁性铁 尾矿 熔融制样 XRF

矿石的选矿方法一般有重选法、浮选法、电选法和磁选法等。磁铁矿一般采用磁选法，磁选尾矿是磁铁矿经磁选作业后铁含量较低而无法直接利用的部分。磁选尾矿中的磁性铁是磁选工艺漏选的部分，它含量的高低，是考核磁选工艺质量的关键指标之一。

磁选尾矿中磁性铁含量越低越好，一般要求小于 0.5%，磁选工艺出问题时会达到 1%，甚至更高。磁性铁的准确分析是监控磁选工艺

的重要手段。熔融制样 XRF 法能消除试样的颗粒效应和矿物效应，减小基体效应对分析结果的影响，是保证准确度和重复性良好的分析方法。

本方法以铁矿石标样为基础，通过改变稀释比达到合适的浓度梯度，利用岛津 X 射线荧光光谱建立了磁选尾矿中磁性铁的分析方法，并验证了该方法的精密度和准确性。

1. 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus 多道同时型；
全自动熔样炉：TNRV-01C 型。

1.2 分析条件

1.2.1 熔样炉工作条件

熔样温度：1050°C

炉体摆动时间：720 s

前静置时间：180 s

后静置时间：10 s

1.2.2 仪器工作条件

除 PHA 设置外，其他条件采用仪器默认条件，基本测定条件见表 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	测量时间 /s
Fe	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-105	40

2. 样品前处理

将一定量的试样分散于水中，在磁场的作用下，分离出磁性物，经滤纸过滤后烘干，置于铂金坩埚中，加入一定量的混合熔剂和适量脱模剂，然后放入熔样炉中，按熔样程序熔融制样。冷却后按仪器设定的工作条件测定。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

本方法选用市售铁矿石标样，通过改变稀释比，得到合适的浓度梯度，标样铁元素含量见表 2。

表 2 标样化学成分 (%)

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
铁含量	0.354	0.418	0.484	0.510	0.558	0.615	0.667	0.720	0.201	1.052	0.923

3.2 工作曲线

用选定标样按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好，相关系数 0.9996，工作曲线见下图：

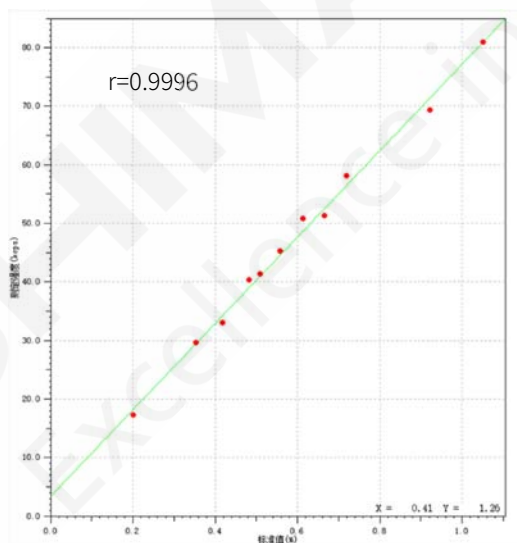


图 1 Fe 元素工作曲线

3.3 精密度实验

选用 4#标样作为验证样，连续测试 10 次，统计极差、标准偏差和相对标准偏差，见表 3。

表 3 精密度试验结果 (%)

项目	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	AVE	R	SD	RSD (%)
数据	0.513	0.514	0.514	0.513	0.513	0.513	0.513	0.513	0.513	0.514	0.513	0.001	0.0004	0.07

3.4 准确度实验

利用市售铁矿石标样,通过改变稀释比得到合适的浓度来验证准确度,验证数据见下表 4。

表 4 准确度试验结果 (%)

标样号	12	13	14
铁含量	0.381	0.573	0.718
分析值	0.378	0.565	0.715
偏差	0.003	0.008	0.003

从准确度验证数据来看,Fe 含量的最大偏差小于 0.01%,满足一般的分析要求。

4. 结论

熔融制样 X 射线荧光光谱分析磁选尾矿中的磁性铁,消除了试样的颗粒效应和矿物效应的影响,分析数据稳定性好,准确度高,是磁选工艺良好的监测手段。

玻璃熔片法测定石灰石

摘要：熔融制样 X 射线荧光光谱（XRF）法要求样品的烧失量基本一致，而常见石灰石的烧失量变化不大，因烧失量变化带来的影响有限。本文以市售石灰石、石灰岩标样，建立了熔融制样 XRF 分析石灰石中的 CaO、SiO₂、MgO 和 Al₂O₃ 等主次元素的分析方法，并验证了该方法的准确性。

关键词：熔融制样 XRF 石灰石 烧失量

石灰石是重要的建筑材料和工业的原料，在玻璃制造、钢铁冶炼、制造纯碱、干燥剂等领域有大量的应用。石灰石主要成分是碳酸钙，在较高温度下会分解成氧化钙和二氧化碳，引起质量损失。

石灰石化学成分的检测，分为经典化学法和仪器分析法两大类。XRF 法具有可测元素范围广、浓度范围宽，同时具有快速、准确、操作简单等特点，已广泛应用于多个行业的分析领域。熔融制样 XRF 法能消除试样的颗粒效应和矿物效应，减小基体效应对分析结果的影响，是准确度和重复性良好的分析方法。熔融制样要求样品的烧失量要基本一致，常见石灰石的烧失量在 42%~44%之间，变化并不大，对分析准确度的影响有限。

本方法以市售石灰石、石灰岩标样，利用岛津 X 射线荧光光谱建立了石灰石的分析方法，并验证了该方法的准确性。

1. 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus 多道同时型

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

1.2 分析条件

1.2.1 熔样炉工作条件

熔样温度：1050°C

前静置时间：180 s

炉体摆动时间：720 s

后静置时间：10 s

1.2.2 仪器工作条件

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	测量时间/s
Ca	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	20-135	40
Si	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-140	40
Mg	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	20-145	40
Al	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-140	40
Fe	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-105	40

2. 样品前处理

准确称取一定量的试样和混合熔剂混匀，置于铂金坩锅中并加入适量脱模剂，然后放入熔样炉中，按熔样程序熔融制样。取出冷却后按仪器设定的工作条件测定。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

本方法选用市售石灰石、石灰岩标样制作工作曲线，标样化学成分见表 2。

表 2 标样化学成分 (%)

标样	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
GBW03105A	54.03	1.09	0.81	0.24	0.11
GBW03106A	51.61	2.09	2.25	0.33	0.17
GBW03107A	50.09	4.05	1.79	0.94	0.58
GBW03108A	47.07	2.25	5.81	0.60	0.38
YSBC28702a-2013	55.43	0.29	0.22	0.078	0.057
YSBC28703a-2013	53.08	0.66	2.24	0.18	0.103
YSBC28704b-2013	41.91	0.76	11.15	0.272	0.316
YSBC28710a-2013	45.90	2.56	6.65	0.47	0.235
YSBC28710b-2013	48.69	2.92	4.42	0.473	0.195
YSBC28712a-2013	37.44	4.70	12.97	0.523	0.30
YSBC28713a-2013	44.30	7.62	4.51	1.90	1.01

3.2 工作曲线

用选定标样按本方法条件建立工作曲线，各曲线线性良好，相关系数大于 0.999，主要元素工作曲线见下图：

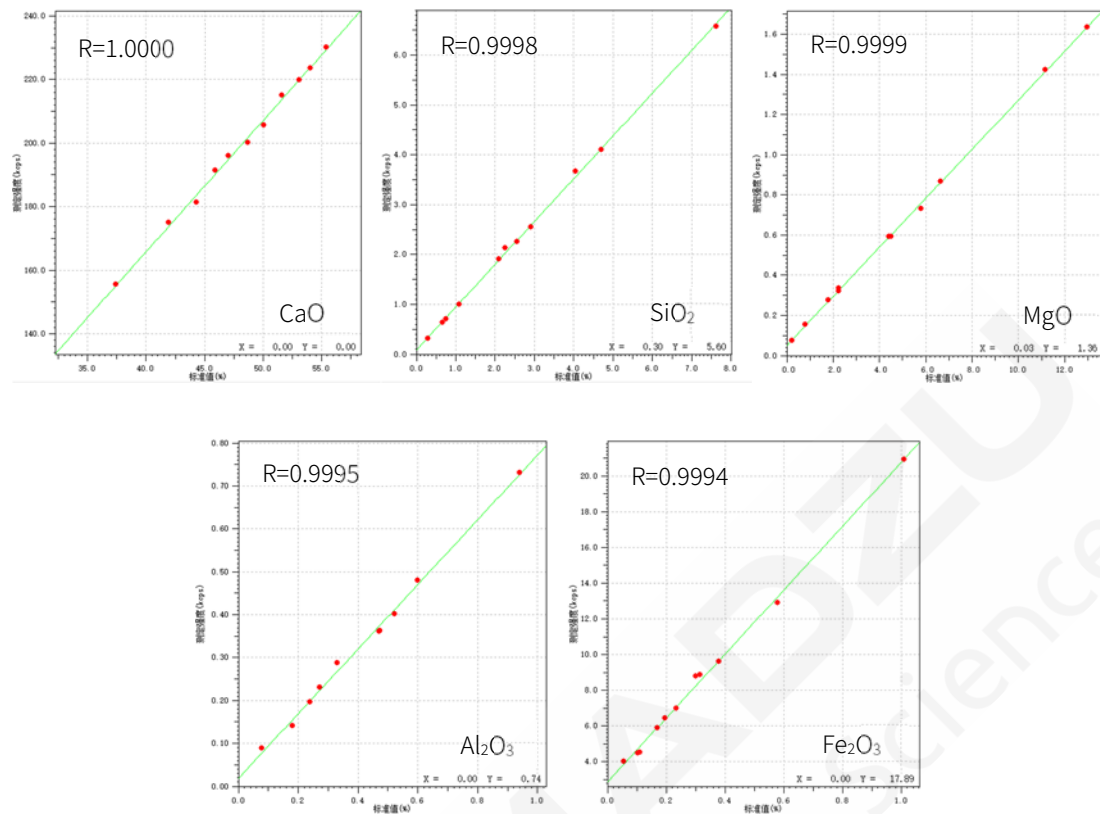


图 1 主要元素工作曲线

3.3 精密度实验

选用石灰石标样 YSBC28710a-2013 作为验证样，连续测试 11 次，统计极差、标准偏差和相对标准偏差，见表 3。

表 3 精密度试验结果 (%)

项目	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃
平均值	46.18	2.58	6.66	0.47	0.234
R	0.06	0.04	0.13	0.02	0.002
SD	0.017	0.012	0.033	0.0055	0.0007
RSD (%)	0.037	0.45	0.50	1.16	0.29

3.4 准确度实验

利用市售的石灰石、石灰岩标样，验证准确度，验证数据见下表 4。

表 4 准确度试验结果 (%)

标样名称	化合物	标准值	分析值	偏差
GBW03105A	CaO	54.03	54.05	0.02
	SiO ₂	1.09	1.07	0.02
	MgO	0.81	0.85	0.04
	Al ₂ O ₃	0.24	0.23	0.01
	Fe ₂ O ₃	0.11	0.09	0.02

GBW03106A	CaO	51.61	51.87	0.26
	SiO ₂	2.09	2.18	0.09
	MgO	2.25	2.36	0.11
	Al ₂ O ₃	0.33	0.37	0.04
	Fe ₂ O ₃	0.17	0.17	0
YSBC28702a-2013	CaO	55.43	55.64	0.21
	SiO ₂	0.29	0.26	0.03
	MgO	0.22	0.22	0
	Al ₂ O ₃	0.078	0.103	0.025
	Fe ₂ O ₃	0.057	0.064	0.007
YSBC28704b-2013	CaO	41.91	42.16	0.25
	SiO ₂	0.76	0.74	0.02
	MgO	11.15	11.20	0.05
	Al ₂ O ₃	0.272	0.301	0.029
	Fe ₂ O ₃	0.316	0.336	0.020
YSBC28712a-2013	CaO	37.44	37.33	0.11
	SiO ₂	4.70	4.77	0.07
	MgO	12.97	12.97	0
	Al ₂ O ₃	0.523	0.522	0.001
	Fe ₂ O ₃	0.30	0.33	0.03

从准确度验证数据来看，CaO 的最大结果偏差 0.26%，满足一般的分析要求。

4. 结论

使用熔融制样 XRF 法分析石灰石，烧失量对 CaO 的影响有限，各元素工作曲线线性良好，CaO 的准确度较高，完全满足日常对石灰石样品的分析要求。

玻璃熔片法测定石灰

摘要：烧失量的变化是影响熔融制样 X 射线荧光光谱（XRF）法定量分析的一大难题。石灰一般是由石灰石等煅烧而成，因其生产工艺决定，很难保证其产品烧失量接近一致，因此熔融制样分析石灰首先要解决烧失量变化带来的影响。本文引入烧失量校正，建立了熔融制样 XRF 分析石灰中的 CaO、SiO₂、MgO 和 Al₂O₃ 等主量元素的分析方法，并验证了该方法的准确性。

关键词：石灰 烧失量 熔融制样 XRF 石灰石

石灰是一种以氧化钙为主要成分的气硬性无机胶凝材料。石灰是用石灰石、白云石、白垩、贝壳等碳酸钙含量高的产物，经 900~1100℃煅烧而成。石灰是人类最早应用的胶凝材料，在土木工程中应用范围很广，同时也是冶金行业重要的辅料。

石灰品质的好坏一般以氧化钙含量的高低来决定，也就是原料在煅烧时的完全程度来决定，同一原料在一定范围内煅烧程度越高，碳酸钙反应越完全，氧化钙含量就越高，反之则越低。煅烧程度的不同，烧失量也就不同。

熔融制样 XRF 法能消除试样的颗粒效应和矿物效应，减小基体效应对分析结果的影响，是准确度和重复性良好的分析方法。但该方法要求样品的烧失量要基本一致，在烧失量变化较大时会影响分析的准确度，不同元素的影响程度也不一样，尤其对钙元素的影响较为明显。

本方法以石灰石、石灰岩标样为基准，通过改变称样量来模拟烧失量的变化和引入烧失量校正，利用 X 射线荧光光谱建立了石灰的分析方法，并验证了该方法的准确性。

1. 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus 多道同时型

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

1.2 分析条件

1.2.1 熔样炉工作条件

熔样温度：1050℃

前静置时间：180 s

炉体摆动时间：720 s

后静置时间：10 s

1.2.2 仪器工作条件

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	测量时间/s
Ca	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	20-135	40
Si	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-140	40
Mg	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	20-145	40
Al	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-140	40

2. 样品前处理

准确称取一定量的试样和混合熔剂混匀，置于铂金坩锅中并加入适量脱模剂，然后放入熔样炉中，按熔样程序熔融制样。取出冷却后按仪器设定的工作条件测定。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

由于石灰在空气中会吸收二氧化碳而变质，所以没有市售石灰标样，本方法选用石灰石、石灰岩标样和通过改变称样量配制的石灰样品制作工作曲线，标样化学成分见表 2。

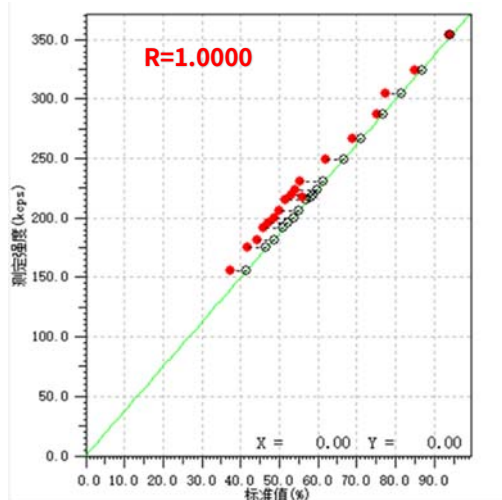
表 2 标样化学成分 (%)

标样	CaO	SiO ₂	MgO	Al ₂ O ₃	LOI
GBW03105A	54.03	1.09	0.81	0.24	43.12
GBW03106A	51.61	2.09	2.25	0.33	42.84
GBW03107A	50.09	4.05	1.79	0.94	41.53
GBW03108A	47.07	2.25	5.81	0.60	43.22
YSBC28702a-2013	55.43	0.29	0.22	0.078	43.69
YSBC28703a-2013	53.08	0.66	2.24	0.18	43.75
YSBC28704b-2013	41.91	0.76	11.15	0.272	44.86
YSBC28710a-2013	45.9	2.56	6.65	0.47	43.48
YSBC28710b-2013	48.69	2.92	4.42	0.473	42.85
YSBC28712a-2013	37.44	4.70	12.97	0.523	43.43
YSBC28713a-2013	44.30	7.62	4.51	1.90	39.86
配制-1	94.01	1.90	1.41	0.42	1.03
配制-2	61.93	2.51	2.70	0.40	31.41
配制-3	75.31	3.60	9.30	0.96	9.15
配制-4	77.60	0.41	0.31	0.11	21.17
配制-5	84.93	1.06	3.58	0.29	10.00
配制-6	68.85	3.84	9.98	0.71	15.22
配制-7	56.16	7.05	19.46	0.79	15.15

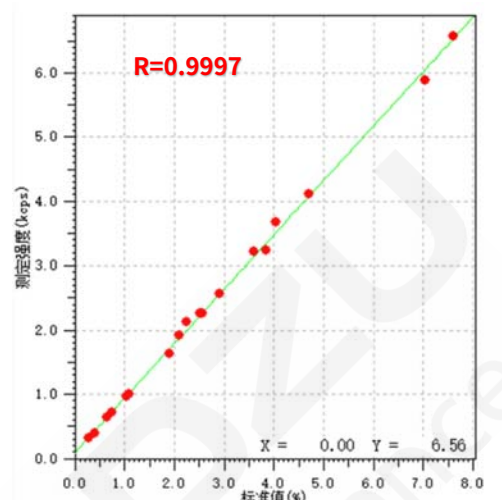
注：LOI 表示烧失量。

3.2 工作曲线

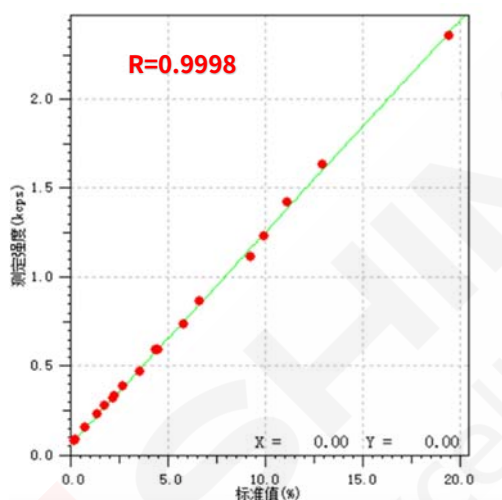
用选定标样按本方法条件建立工作曲线，CaO 曲线使用烧失量校正，各曲线线性良好，主要元素工作曲线见下图：



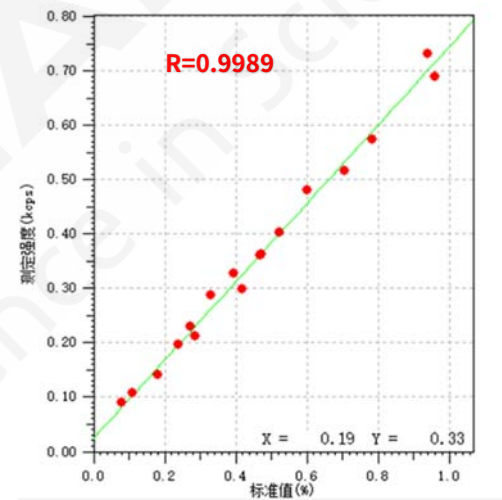
CaO 工作曲线



SiO₂ 工作曲线



MgO 工作曲线



Al₂O₃ 工作曲线

3.3 准确度实验

利用市售的石灰石、石灰岩标样，通过改变称样量来实现模拟不同含量的石灰样品，验证准确度，标准值可根据实际称样量计算获得。结果比对数据见表 3。

表 3 准确度试验结果 (%)

标样名称	化合物	标准值	分析值	偏差
GBW03105A	CaO	64.84	64.86	0.02
	SiO ₂	1.31	1.30	0.01
	MgO	0.97	0.98	0.01
	Al ₂ O ₃	0.29	0.28	0.01
GBW03105A	CaO	70.24	70.05	0.19
	SiO ₂	1.42	1.38	0.04
	MgO	1.05	1.04	0.01
	Al ₂ O ₃	0.31	0.30	0.01

GBW03105A	CaO	75.64	75.46	0.18
	SiO ₂	1.53	1.48	0.05
	MgO	1.13	1.16	0.03
	Al ₂ O ₃	0.34	0.32	0.02
GBW03105A	CaO	86.45	86.74	0.29
	SiO ₂	1.74	1.68	0.06
	MgO	1.30	1.29	0.01
	Al ₂ O ₃	0.38	0.36	0.02
GBW03106A	CaO	82.58	82.59	0.01
	SiO ₂	3.34	3.30	0.04
	MgO	3.60	3.61	0.01
	Al ₂ O ₃	0.53	0.55	0.02
YSBC28702a-2013	CaO	88.69	88.52	0.17
	SiO ₂	0.46	0.43	0.03
	MgO	0.35	0.29	0.06
	Al ₂ O ₃	0.12	0.14	0.02

注：验证样品标准值根据称样量计算获得。

从准确度验证数据来看，CaO 的最大偏差小于 0.3%，满足一般的分析要求。

4. 结论

烧失量对石灰样品 CaO 准确测量影响较大，利用烧失量对 CaO 进行校正后有明显的改善，工作曲线线性良好，准确度高，完全满足日常对石灰样品主元素准确分析的要求。

四、烧结与炼铁

钢铁联合生产企业中烧结和炼铁是整个工序中处理物料量最大的两个环节，烧结的首要任务是粉矿造块，造块是为满足高炉生产的需要，通过配矿保证 Fe 含量在一定合理范围内，并通过加入石灰粉、白云石粉等调节碱度。为了生产出成分合格的烧结矿，基于配料的需求，烧结工艺需要对原料进行检测，主要原料有铁矿、石灰粉、白云石粉等。与原料实验室不同的是烧结实验室检测原料是为了配料需求，与进厂结算无关，试样的采样点不同，采样方式也不同，对分析结果的准确度要求相对较低，通常只关注主量元素。烧结矿是烧结厂的产品也是炼铁高炉的入炉原料，需要对其性能进行检测，化学成分检测中主要关注 TFe、S 及碱度，其他成分仅做参考。高炉生产的入炉料除烧结矿之外还有部分块矿、球团矿等含铁物料，以及焦炭、煤等燃料，这些物料都需要检测。高炉的产物有铁水、炉渣、除尘灰等。对高炉入炉原料及产物的检测是保证高炉顺利运行并产出成分符合要求的铁水的重要手段。

本章内容以烧结与炼铁工艺中涉及到的物料成分检测为主，烧结矿生产用原料检测在前一节已有阐述，可以引用。在烧结与炼铁工序中 X 荧光用于测定烧结矿、球团矿、炉渣、生铁主成分。烧结矿、球团矿、炉渣等样品以压片法做生产控制，熔片法可以作为分析质量控制的手段来监控压片法，生铁样品则以块状样品形式直接测定。烧结和炼铁工序有一种物料是除尘灰，除尘灰主要成分与烧结矿类似，只是含有数量不等的煤和焦炭成分，除尘灰经灼烧处理之后可以按铁矿石分析方法进行成分分析。钾钠锌等元素常常会富集到除尘灰中，致使除尘灰中这些元素含量相对较高且不固定，其含量范围与原材料有关，分析时应补充相应标样。煤和焦炭也是高炉入炉料的主要组成部分，由于煤炭在高炉内与炉料产生反应后，其灰分会成为高炉炉料的一部分，从而影响炉内环境，在高炉冶炼中为了精准控制高炉炉内环境，煤炭灰分的成分分析也是必要的，本节最后一篇粉煤灰成分分析可参考使用。

粉末压片法测定烧结矿

摘要: 本文将自制的烧结矿控制样品用粉末压片法制样,使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时 X 射线荧光光谱仪测量元素荧光 X 射线强度,建立 TFe、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、MnO、P、TiO₂、S 等主次组分的校准曲线,实现对烧结矿中主次组分的 X 射线荧光光谱分析。用此方法分析烧结矿样品,分析结果与化学值在允许误差范围内,能满足此类样品炉前快速分析的需要。

关键词: 粉末压片 X 射线荧光光谱法 烧结矿 主次组分

烧结矿是将含铁粉状料或细粒料与燃料、熔剂按比例配料,进行高温加热,在不完全熔化的条件下烧结后得到的具有一定强度的多孔块状产品。烧结是一种人造富矿的生产过程,烧结矿具有化学成分稳定、粒度均匀、还原性好、冶金性能高等优点,同时可去除有害杂质,有效利用工业生产的废弃物。

《GB/T6730.62-2005 铁矿石 钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》、《SN/T0832-1999 进出口铁矿中铁、硅、钙、锰、铝、钛、镁和磷的测

定 波长色散 X 射线荧光光谱法》规定了使用玻璃熔片-X 射线荧光光谱法分析铁矿石的方法,但采用国标玻璃熔片法在实验室炉前分析烧结矿时,有操作繁琐,分析时间长等缺点。

本文使用岛津 MXF-N3 Plus 型 X 射线荧光光谱仪,粉末压片法制备样品,同时参考国标中的分析条件,建立了烧结矿中主次组分的测定方法。经实验验证,使用本方法分析相同工艺的烧结矿样品,简单快速、准确可靠、方便可行。

1. 实验部分

1.1 仪器和设备

X 射线荧光光谱仪: MXF-N3 Plus 型;

压片机: ZHY-601A 型;

干燥箱: 101-1 型电热鼓风干燥箱;

塑料环: φ40mm。

1.2 分析条件

各组分的分析条件见表 1:

表 1 各组分的分析条件

元素	分析谱线	电压/kV	电流/mA	分光晶体	检测器	PHD	2θ/°	测量时间/s
Fe	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	10-175	57.54	40
SiO ₂	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-130	108.98	40
Al ₂ O ₃	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	30-135	144.57	40

CaO	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	25-110	113.17	40
MgO	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	30-130	45.19	40
MnO	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-105	62.97	40
P	K α	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	20-105	141.03	40
TiO ₂	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-100	86.19	40
S	K α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	25-125	144.61	40

2. 样品前处理

样品研磨过 200 目 (74 μ m) 筛, 在 105 \pm 5 $^{\circ}$ C 烘干 2 小时, 放至干燥器中冷却至室温。按照粉末压片机操作规程, 30T 压力, 保持 15s 后取出压制成型的塑料环压片, 保存在干燥器中。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

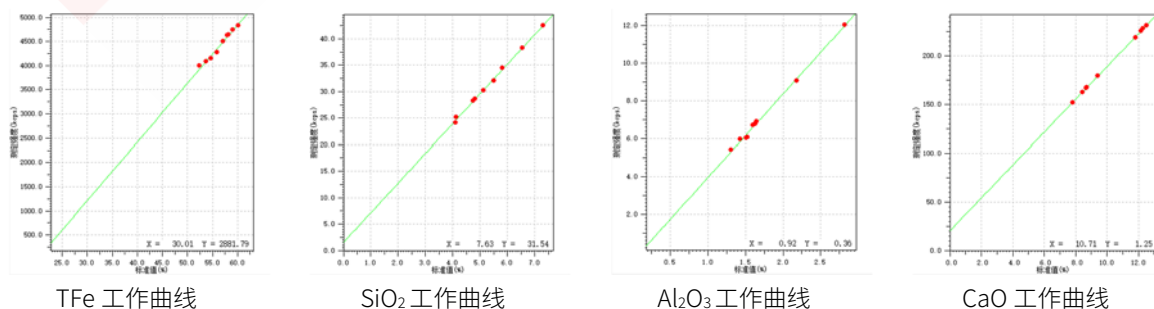
使用生产样品化学分析定值, 自制多块内部标准样品, 各自制标样的含量如表 2。

表 2 标准样品的化学值 (单位: %)

编号	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	P	MnO	S	TiO ₂
1	58.01	4.81	1.60	8.68	2.32	0.032	0.21	0.020	0.24
2	59.03	4.10	1.43	8.43	1.83	0.036	0.20	0.016	0.16
3	60.11	4.12	1.31	7.82	1.33	0.027	0.16	0.016	0.17
4	54.72	5.82	1.53	12.53	1.80	0.031	0.21	0.040	0.13
5	52.38	7.30	2.82	12.17	2.71	0.043	0.21	0.031	0.29
6	57.12	5.12	1.63	9.40	2.72	0.029	0.22	0.033	0.23
7	55.90	5.51	1.51	11.80	1.42	0.028	0.18	0.024	0.12
8	58.20	4.76	1.65	8.71	1.98	0.034	0.28	0.023	0.19
9	53.73	6.56	2.18	12.3	2.26	0.037	0.21	0.034	0.21

3.2 工作曲线的制作

使用表 1 中的分析条件测定各标准样品中被测元素的强度, 用强度和表 2 中的化学值制作工作曲线, 曲线线性良好。如下图:



3.3 精密度验证

选择 2#样品压片，用 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪连续分析 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3：

表 3 2#自制标样的 10 次精度统计结果

项目	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P	TiO ₂	S
AVE	59.14	4.04	1.43	8.41	1.87	0.20	0.040	0.18	0.017
SD	0.0104	0.0047	0.0013	0.0043	0.0102	0.0003	0.0002	0.0005	0.0001
RSD	0.0176	0.1156	0.0915	0.0511	0.5454	0.1495	0.4622	0.2772	0.4891

根据 GB/T 6730.62-2005 和 SN/T0832-1999 及 GB/T 6730.61-2005 给出的重复性限公式，计算分析结果各组分的重复性限 r ，对 10 次精度结果的判定见表 4：

表 4 2#自制标样 10 次精度统计结果的判定

项目	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P	TiO ₂	S
AVE	59.14	4.04	1.43	8.41	1.87	0.20	0.040	0.18	0.017
SD	0.010	0.005	0.001	0.004	0.010	0.0003	0.0002	0.0005	0.0001
r	0.169	0.034	0.020	0.045	0.049	0.003	0.002	0.005	0.0018
$0.52*r$	0.088	0.018	0.010	0.023	0.025	0.0014	0.001	0.0025	0.0009
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

3.4 准确度验证

试验结果与标准值及参照 GB/T 6730.62-2005 和 SN/T0832-1999 及 GB/T 6730.61-2005 中的重复性限和再现性限规定计算允许差，验证准确度，统计结果见表 5。

表 5 2#自制标样分析结果的准确度判定（单位：%）

项目	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	P	TiO ₂	S
AVE	59.12	4.04	1.43	8.41	1.87	0.20	0.039	0.18	0.017
化学值	59.03	4.10	1.43	8.43	1.83	0.20	0.036	0.16	0.016
允许差	0.149	0.089	0.031	0.075	0.077	0.010	0.004	0.017	0.004
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

4. 结论

使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪，粉末压片法分析烧结矿样品，工作曲线线性良好，方法精密度高，可在炉前分析时作为烧结矿主次要元素分析的快速、准确、可靠的检测手段。

生铁中多元素测定

摘要: 生铁试样用砂轮、砂带机研磨后,用 X 射线荧光光谱法分析样品中的 Pb、As、Zn、Cu、Mn、V、Ti、S、P、Si 等元素。分析结果与标准值在允许误差范围内,能满足此类试样日常检测的需求。

关键词: X射线荧光光谱法 生铁 多元素

生铁是含碳量大于 2% 的铁碳合金,工业生铁含碳量一般在 2.5%~4.0%,根据生铁里碳存在形态的不同,又可分为炼钢生铁、铸造生铁和球墨铸铁等几种。生铁中除铁外,还含有 C、Si、Mn、P、S、Ti 等元素,同样,原料中伴生的 Pb、As、Zn、Cu、V 等微量元素也会部分残留到生铁中。随着钢铁工业冶炼工艺的发展以及环保的要求,除了分析生铁中常见元素 C、Si、Mn、P、S、Ti 之外,还要求对微量元素 Pb、As、Zn、Cu、V 进行分析

检测。传统的化学分析方法已经无法满足快节奏生产的需求。波长色散 X 射线荧光光谱法可以准确分析生铁中常见元素,同时对微量元素的分析也可以部分满足生产工艺的要求,因此,现代化钢铁厂普遍采用波长色散 X 射线荧光光谱法进行生铁成分分析。本文介绍用日本岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪,对生铁中 Pb、As、Zn、Cu、Mn、V、Ti、S、P、Si 等元素的分析方法,经实验验证,该方法简单快速、准确可靠、方便可行。

1. 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪: 日本岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型;

砂带磨样机: 南京和澳 MY-200 型, 80 目 (180 μ m) ZrO₂ 砂带。

1.2 分析条件

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	检测器	PHD	2 θ /°	测量时间
Pb	L β	40	70	LiF	Ar Multitron	20-105	28.26	40s
As	K β	40	70	LiF	Kr Multitron	20-100	30.45	40s
Zn	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	25-100	41.80	40s
Cu	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	25-100	45.03	40s
Mn	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-105	62.37	40s
V	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-110	76.94	40s
Ti	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-115	86.19	40s
S	K α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	25-115	144.61	40s

P	K α	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	25-110	141.03	40s
Si	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	30-115	108.98	40s

2. 样品前处理

按磨样机操作规程研磨样品的分析面，制备好的样品参照图 1。



图 1 制备好的样品

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

实验中使用的标准样品及化学值见表 2：

表 2 标准样品及化学值 (单位：%)

	Pb	As	Zn	Cu	Mn	V	Ti	S	P	Si
KY-3					0.21		0.076	0.034	0.065	0.43
KY-4					0.13		0.116	0.205	0.073	2.21
KY-5					0.18		0.166	0.043	0.067	1.81
KY-7					0.15		0.129	0.082	0.062	1.36
KY-9					0.12		0.023	0.092	0.066	0.28
KY-12					0.11		0.011	0.107	0.046	0.16
KY-13					0.10		0.045	0.066	0.061	0.36
KY-15					0.23		0.11	0.023	0.053	0.74
KY-16					0.21		0.128	0.034	0.063	1.09
ST01-12		0.001		0.01	0.01	0.001	0.001	0.0028	0.001	0.001
ST02-12				0.05	0.21	0.39	0.02	0.004	0.001	0.60
ST03-12		0.016		0.71	0.70	0.020	0.10	0.009	0.001	0.42
ST04-12		0.032		0.11	1.93		0.28	0.015	0.009	0.05
ST05-12		0.062		0.40	1.61	0.30	0.01	0.001	0.014	0.24
ST06-12		0.087		0.50	1.28	0.054	0.053	0.0014	0.048	0.33
ST07-12				0.19	0.96	0.11	0.21	0.027	0.035	0.27
ST08-12				0.29	0.50	0.16	0.16	0.023	0.028	0.17
ST09-12				0.14	0.30	0.21		0.0007	0.020	0.19
ST10-12				0.07	0.10	0.50		0.022	0.006	0.10

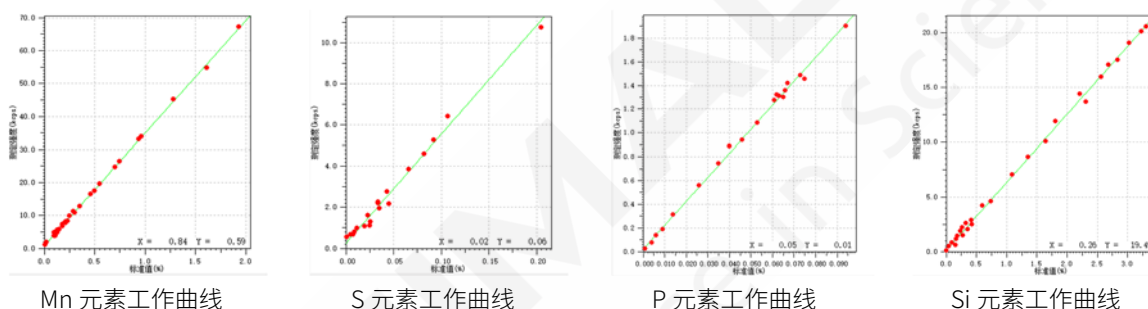
1-11-9b		0.014	0.20	0.13	0.11		0.005	0.026	3.31
2-11-9b		0.002	0.06	0.55	0.21	0.007	0.001	0.014	3.23
3-11-9b		0.015	0.01	0.46		0.33	0.026	0.035	2.31
4-11-9b	0.001			0.75	0.24		0.008	0.019	2.84
5-11-9b	0.007	0.029		0.25		0.18	0.020	0.040	2.42
6-11-9b	0.009		0.33	0.35	0.15	0.063	0.045	0.094	1.65
7-11-9b	0.006	0.044	0.12	0.29	0.051	0.10	0.025	0.075	1.96
8-11-9b	0.041		0.53	0.18			0.035	0.049	3.03
9-11-9b	0.027			0.94	0.34		0.012	0.004	2.68
10-11-9b	0.018		0.44	0.02	0.001		0.009	0.009	2.56

3.2 试验方法

将研磨好的样品放入荧光仪试样盒内按仪器工作条件测定荧光强度。

3.3 工作曲线

用选定标样按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好，主要元素工作曲线见下图：



3.4 精度结果

选用标样 ST04-12、7-11-9b、8-11-9b 作为验证样，连续测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3、表 4、表 5：

表 3 ST04-12 精度试验结果 (%)

序号	As	Cu	Mn	Ti	S	P	Si
AVE	0.030	0.103	1.95	0.29	0.013	0.010	0.053
SD	0.0005	0.0004	0.0010	0.0006	0.0001	0.0001	0.0009
RSD	1.7904	0.4024	0.0493	0.1955	0.9187	1.4640	1.6657

表 4 7-11-9b 精度试验结果 (%)

序号	Pb	Zn	Cu	Mn	V	Ti	S	P	Si
AVE	0.0052	0.044	0.111	0.30	0.053	0.103	0.023	0.072	1.94
SD	0.0004	0.0002	0.0003	0.0004	0.0002	0.0004	0.0001	0.0004	0.0036
RSD	7.8624	0.5144	0.2670	0.1411	0.3368	0.4035	0.6193	0.5269	0.1844

表 5 8-11-9b 精度试验结果 (%)

序号	Pb	Cu	Mn	S	P	Si
AVE	0.041	0.51	0.18	0.032	0.050	3.05
SD	0.0005	0.0005	0.0004	0.0001	0.0003	0.0035
RSD	1.1444	0.0946	0.2198	0.4180	0.5621	0.1157

3.5 准确度结果

选取标样 ST04-12、7-11-9b、8-11-9b，测定 2 次取平均值，参照 GB/T223 系列标准中的规定，验证准确度，部分统计结果见表 6：

表 6 方法准确度试验结果 (%)

项目	Pb	As	Zn	Cu	Mn	V	Ti	S	P	Si
标准值	0.041	0.032	0.044	0.53	0.18	0.051	0.28	0.035	0.049	3.03
测定值	0.041	0.030	0.044	0.51	0.18	0.052	0.29	0.032	0.050	3.05
误差	0.00005	0.00245	0.0015	0.0175	0.0022	0.0015	0.01455	0.003	0.0012	0.0238
重复性限		0.0039	0.0040	0.0146	0.0061	0.0040	0.0105	0.0040	0.0027	0.0436
再现性限		0.0058	0.0101	0.0305	0.0106	0.0087	0.0325	0.0055	0.0055	0.0484
允许差	0.005	0.0036	0.0069	0.0203	0.0068	0.0058	0.0224	0.0033	0.0036	0.0264
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

4. 结论

使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪，生铁样品经 80 目砂带研磨，工作曲线线性良好，方法精密度高，准确度高，可作为生铁样品分析的一种有效、可靠的检测手段。

粉末压片法测定高炉渣

摘要: 本文将自制的高炉渣内部标准样品用粉末压片法制样, 使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时 X 射线荧光光谱仪测量元素荧光 X 射线强度, 建立 TFe、SiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、MnO、TiO₂、S 等主次组分的校准曲线, 实现对高炉渣中主次组分的 X 射线荧光光谱分析。用此方法分析高炉渣样品, 分析结果与化学值在允许误差范围内, 能满足此类样品炉前快速分析的需要。

关键词: 粉末压片 X 射线荧光光谱法 高炉渣 主次组分

高炉渣是在高炉炼铁过程中炉料熔融, 矿石中的脉石、焦炭中的灰分、助熔剂和其他不能进入生铁中的杂质以硅酸盐和铝酸盐为主浮在铁水上面的熔渣。高炉渣的性质决定冶炼过程的成效和经济效益, 炉渣的碱度是指导高炉生产的指标之一, 高炉渣的化学成分是指导高炉生产操作的重要依据, 对冶金过程中减缓炉体的熔蚀、提高冶炼炉和高温热工设备的使用寿命、降低耐火材料的消耗和研制高强度耐火材料以及发展炉渣的综合利用有重要意义。因此需要对炉渣进行快速、准确的成分分析。

参考《GB/T 21114-2007 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 - 熔铸玻璃片法》的规定, 使用玻璃熔片-X 射线荧光光谱法分析高炉渣, 有操作繁琐, 分析时间长等缺点, 难以应对实验室炉前快速分析的要求。

本文使用岛津 MXF-N3 Plus 型 X 射线荧光光谱仪, 粉末压片法制备样品, 同时参考国标中的分析条件, 建立了高炉渣中主次组分的测定方法。经实验验证, 使用本方法分析相同工艺的高炉渣样品, 简单快速、准确可靠、方便可行。

1. 实验部分

1.1 仪器和设备

X 射线荧光光谱仪: 岛津 MXF-N3 Plus 型, 配备高炉渣分析需要的 Fe、Mn、Ti、Ca、S、Si、Al、Mg 等固定通道;

压片机: ZHY-601A 型, 北京众合创业科技发展有限公司;

干燥箱: 101-1 型电热鼓风干燥箱, 北京科伟永兴仪器有限公司;

塑料环: φ40mm。

1.2 分析条件

各组分的分析条件见表 1:

表 1 各组分的分析条件

元素	分析谱线	电压/kV	电流/mA	分光晶体	检测器	PHD	2θ/°	测量时间
Fe	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	10-110	57.54	40s
SiO ₂	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-130	108.98	40s

Al ₂ O ₃	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-120	144.57	40s
CaO	Kα	40	70	LiF	Ne Multitron	20-110	113.17	40s
MgO	Kα	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-125	45.19	40s
MnO	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-110	62.97	40s
TiO ₂	Kα	40	70	LiF	Ar Exatron	15-110	86.19	40s
S	Kα	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	25-115	144.61	40s

2. 样品前处理

样品研磨过 200 目 (74μm) 筛, 在 105±5°C 烘干 2 小时, 放至干燥器中冷却至室温。按照粉末压片机操作规程, 30T 压力, 保持 15s 后取出压制成型的塑料环压片, 保存在干燥器中。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品与试剂

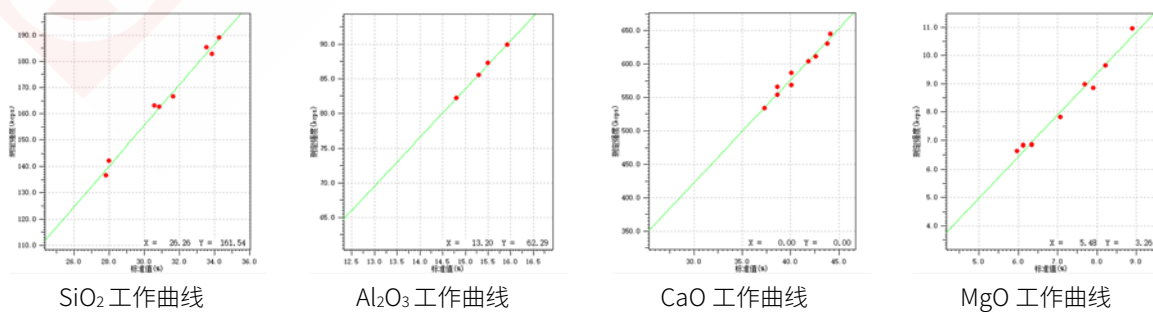
使用生产样品化学分析定值, 自制多块内部标准样品, 各自制标样的含量如表 2。

表 2 标准样品的化学值 (单位: %)

编号	Fe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	S
1	0.50	33.57	15.30	38.62	7.69	0.18	0.71	0.855
2	0.50	32.02	15.93	37.30	8.91	0.21	0.85	0.893
3	1.93	34.29	14.81	40.12	5.98	0.21	0.79	0.843
4	0.81	27.82	15.74	44.12	7.02	0.22	0.76	1.050
5	0.79	30.86	15.70	42.60	6.35	0.19	0.75	1.000
6	0.47	33.87	15.50	38.63	8.23	0.20	0.76	0.875
7	0.53	31.67	16.02	40.08	7.92	0.19	0.78	0.991
8	1.50	30.60	15.97	41.87	6.13	0.23	0.80	0.881
9	0.66	28.01	15.86	43.81	7.07	0.22	0.73	1.080

3.2 工作曲线的制作

使用表 1 中的分析条件测定各标准样品中被测元素的强度, 用强度和表 2 中的化学值制作工作曲线, 曲线线性良好。如下图:



3.3 精密度验证

选择 3#样品压片，用 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪连续分析 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3：

表 3 3#自制标样的 10 次精度统计结果

项目	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	S
AVG	1.91	34.27	14.85	40.27	6.01	0.21	0.78	0.84
SD	0.0017	0.0173	0.0103	0.0100	0.0079	0.0006	0.0006	0.0007
RSD	0.0876	0.0505	0.0692	0.0248	0.1318	0.2767	0.0770	0.0859

参考《GB/T 21114-2007 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 - 熔铸玻璃片法》给出的公式，计算允许差值，对 10 次精度结果的判定见表 4：

表 4 3#自制标样 10 次精度统计结果的判定

项目	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	S
AVE	1.91	34.27	14.85	40.27	6.01	0.21	0.78	0.835
R	0.0052	0.0469	0.0270	0.0282	0.0254	0.0017	0.0020	0.0023
2fr	0.04	0.33	0.17	0.34	0.08	0.02	0.02	0.02
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

3.4 准确度验证

参考《GB/T 21114-2007 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 - 熔铸玻璃片法》给出的公式，计算允许差值，验证准确度，统计结果见表 5 (%)

表 5 2#自制标样分析结果的准确度判定

项目	TFe	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	TiO ₂	S
AVE	1.91	34.27	14.85	40.27	6.01	0.21	0.78	0.835
化学值	1.93	34.29	14.81	40.12	5.98	0.21	0.79	0.843
误差	-0.0166	-0.0193	0.0410	0.1540	0.0307	0.0044	-0.0083	-0.0078
允许差	0.02	0.17	0.09	0.17	0.04	0.01	0.01	0.01
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

4. 结论

使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪，粉末压片法分析高炉渣样品，工作曲线线性良好，方法精密度高，可在炉前分析时作为高炉渣主次要元素分析的快速、准确、可靠的检测手段。

玻璃熔片法测定炉渣

摘要：本文将炉渣标准样品用玻璃熔片法制样，使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时 X 射线荧光光谱仪测量元素荧光 X 射线强度，建立 SiO_2 、TFe、MgO、MnO、 Al_2O_3 、CaO、 TiO_2 、 P_2O_5 、S、 Na_2O 等主次组分的校准曲线，实现对炉渣中主次组分的 X 射线荧光光谱分析。用此方法分析炉渣样品，分析结果与化学值在允许误差范围内，能满足此类样品分析的需要。

关键词：玻璃熔片 X 射线荧光光谱法 炉渣 主次组分

炉渣是在钢铁冶炼过程中，金属料中杂质氧化而成的氧化物与造渣剂和炉衬等发生物理化学反应而形成的产物的总称，具有保温、隔开空气，控制成分等作用。炉渣成分是指钢铁冶金生产操作的重要依据，控制好炉渣的化学成分是实现钢铁生产优质、高产、低消耗的重要保证。因此需要对炉渣进行快速、准确的成分分析。炉渣分析常用化学分析方法，非常繁琐，仅以 SiO_2 的分析测定为例，若采用重量法，需要将近两个工作日，远远满足不了生产的需求。采用 X 射线荧光光谱分析方法，包括样品处理等制样时间在内，一个小时之内就可以完成多组分的分析。

采用熔融制样 X-射线荧光光谱法测定 SiO_2 、TFe、MgO、MnO、 Al_2O_3 、CaO、 TiO_2 、 P_2O_5 、S、 Na_2O 等组分，消除了试样的粒度效应和矿物结构对分析结果的影响。玻璃熔片法还可通过不同物料互相配制的方法解决标样问题，采用高炉渣、石灰石、长石等标样加入碳酸钠等纯试剂，可以配制成与炉渣成分近似的系列标准样品扩展工作曲线范围。本文参考《GB/T 21114-2007 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 - 熔铸玻璃片法》的规定，建立了炉渣中主次组分的测定方法。经实验验证，使用本方法分析炉渣样品，操作简便、准确可靠。

1. 实验部分

1.1 仪器设备与试剂

X 射线荧光光谱仪：岛津 MXF-N3 Plus 型；

熔样炉：TNRV-01C 型；

干燥箱：101-1 型电热鼓风干燥箱；

天平：AUW220 型；

铂黄坩埚：与熔样炉配套；

瓷坩埚：50ml；

四硼酸锂：分析纯；

碳酸锂：分析纯；

脱模剂： NH_4I （分析纯），300g/L 水溶液。

1.2 分析条件

各组分的分析条件见表 1:

表 1 各组分的分析条件

元素	分析谱线	电压/kV	电流/mA	分光晶体	检测器	PHA	2 θ /°	测量时间
SiO ₂	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-130	108.98	40s
TFe	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-110	57.54	40s
MgO	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-125	45.19	40s
MnO	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-110	62.97	40s
Al ₂ O ₃	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-120	144.57	40s
CaO	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	20-110	113.17	40s
TiO ₂	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-110	86.19	40s
P ₂ O ₅	K α	40	70	LiF	Ne Exatron(Be)	20-110	141.03	40s
S	K α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	25-115	144.61	40s
Na ₂ O	K α	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-125	22.91	40s

2. 样品前处理

样品研磨过 200 目 (74 μ m) 筛, 在 105 \pm 5 $^{\circ}$ C 烘干 2 小时, 放至干燥器中冷却至室温。准确称取四硼酸锂 6.000 克, 碳酸锂 1.000 克, 样品 0.6000 克, 在瓷坩埚内混匀后转移至铂黄坩埚, 加入 8 滴脱模剂。将坩埚置入已预先恒温至 1050 $^{\circ}$ C 的自动熔样机内, 启动熔样程序, 熔融过程自动完成, 待熔融程序结束, 取出坩埚放置于平整的耐火板上, 室温下自然冷却, 待熔融物充分冷却后取出, 形成均匀、透明、表面光洁的玻璃片, 临坩埚面为分析面, 另一面编号备测。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品与试剂

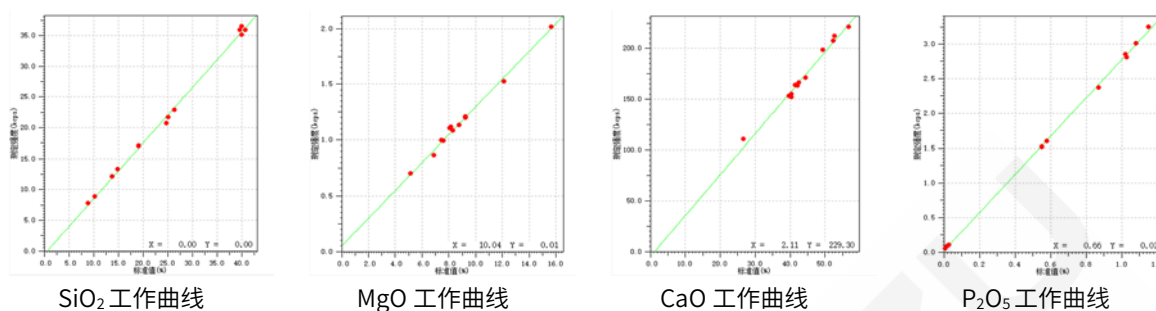
使用的标准样品和使用标准物质配置的自制标样含量如表 2。

表 2 标准样品的化学值 (单位: %)

编号	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	Na ₂ O
GSBH42008-94	39.62	0.33	7.84	8.18	0.22	42.45	0.39	0.0074	0.53	
GSBH42009-94	39.95	0.62	7.64	8.07	0.31	41.55	0.41	0.018	0.43	
GSBH42010-94	40.66	0.42	8.28	7.61	0.23	40.46	0.45	0.01	0.58	
514	8.91	34.33	3.92	12.15	2.01	26.73	0.32	0.87	0.107	
GSBH42012-94	14.91	13.38	1.78	9.28	1.86	52.696	0.42	1.02	0.097	
GSBH42014-94	24.77	2.25	8.73	15.67	2.39	40.418	0.25	0.03	0.25	
GBW01704	10.24	13.6	0.62	6.89	1.88	56.868	0.565	1.03	0.105	
GBW01705	13.73	12.56	1.43	8.33	3.03	52.346	0.52	1.08	0.126	
GBW01706	19.13	11.21	4.73	5.18	3.63	49.378	0.445	1.15	0.192	0.064
GBW01707	26.4	5.55	7.75	9.24	1.93	44.422	0.531	0.58	0.459	0.12
P1	25.08	5.273	7.363	8.778	1.834	42.201	0.504	0.551	0.436	3.038
P2	39.982	0.413	8.142	7.483	0.226	39.786	0.443	0.01	0.57	1.511

3.2 工作曲线的制作

使用表 1 中的分析条件测定各标准样品中被测元素的强度，用强度和表 2 中的化学值制作工作曲线，曲线线性良好。如下图：



3.3 精密度验证

选择 P2#样品熔片，用 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪连续分析 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3：

表 3 P2#标样的 10 次精度统计结果

项目	SiO ₂	TFe	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	Na ₂ O
AVE	39.85	0.40	8.16	7.51	0.23	39.63	0.45	0.012	0.561	1.54
SD	0.0360	0.0008	0.0244	0.0202	0.0012	0.0257	0.0010	0.0003	0.0012	0.0187
RSD	0.0904	0.1923	0.2992	0.2687	0.5259	0.0649	0.2157	2.3876	0.2062	1.2138

参考《GB/T21114-2007 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 - 熔铸玻璃片法》的公式，计算允许差值，对 10 次精度结果的判定见表 4：

表 4 P2#标样 10 次精度统计结果的判定

项目	SiO ₂	TFe	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	Na ₂ O
AVE	39.85	0.40	8.16	7.51	0.23	39.63	0.45	0.012	0.561	1.54
R	0.11	0.0027	0.081	0.060	0.0047	0.069	0.0034	0.0009	0.0036	0.055
2*fr	0.36	0.03	0.11	0.10	0.02	0.34	0.02	0.01	0.02	0.06
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

3.4 准确度验证

参考《GB/T21114-2007 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 - 熔铸玻璃片法》的公式，计算允许差值，验证准确度，统计结果见表 5 (%)：

表 5 P2#标样分析结果的准确度判定

项目	SiO ₂	TFe	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	Na ₂ O
AVE	39.85	0.40	8.16	7.51	0.23	39.64	0.45	0.012	0.561	1.54
化学值	39.982	0.413	8.142	7.483	0.226	39.786	0.443	0.01	0.57	1.511
偏差	-0.135	-0.011	0.019	0.030	0.002	-0.152	0.005	0.002	-0.009	0.026
允许差 fr	0.18	0.02	0.06	0.05	0.01	0.17	0.01	0.01	0.01	0.03
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

4. 结论

使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪，采用玻璃熔片法分析炉渣样品，很好的解决了样品间矿物结构及颗粒度对分析结果的影响，工作曲线线性良好，方法精密度高，可在日常分析时作为炉渣主微量元素分析的快速、准确、可靠的检测手段。



玻璃熔片法测定粉煤灰

摘要：粉煤灰是从煤燃烧后的烟气中收集的细灰，是燃煤电厂排出的主要固体废物，主要氧化物组成为： SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 P_2O_5 、 MnO 、 V_2O_5 、 SO_3 等。粉煤灰成分是动力用煤的重要特性指标，是锅炉设计和预测锅炉结渣及电厂粉煤灰综合利用的不可缺少的数据。采用传统的化学分析方法进行成分检测耗时、费力，并且需要操作人员有较高的专业技术水平。本文参考《GB/T 37673-2019 煤灰中硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、磷、钛、锰、钡、锶的测定 X 射线荧光光谱法》标准，粉煤灰试样经高温熔融制备成玻璃片，采用 X 射线荧光光谱法进行测量的方法具有很好的精密度与准确度，测定结果准确快速，可以满足日常分析应用。

关键词：熔融制样 X 射线荧光光谱 粉煤灰

粉煤灰的主要来源是以煤粉为燃料的发电厂和城市集中供热锅炉，是我国排量较大的工业废渣之一。与普通工业副产品不同，粉煤灰成分复杂，如果处理不当会造成严重的环境问题。而如果将粉煤灰进行合理的资源化利用，不但能有效解决环境污染问题，还能够创造巨大的经济价值，实现资源的高价值化利用。粉煤灰成分是动力用煤的重要特性指标，它是锅炉设计和预测锅炉结渣及电厂粉煤灰综合利用的不可缺少的数据。

常用的化学分析方法，操作繁琐，费时费

力，采用 X 射线荧光光谱法，包括样品处理等制样时间在内，一个小时之内就可以完成各组分的分析。本文参考《GB/T 37673-2019 煤灰中硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、磷、钛、锰、钡、锶的测定 X 射线荧光光谱法》，使用煤灰系列标准样品建立各组分工作曲线，测定 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 P_2O_5 、 MnO 、 V_2O_5 、 SO_3 等组分，玻璃融片法消除了试样的粒度效应和矿物效应对分析结果的影响，实现了对各组分的快速准确分析。

1. 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus 多道同时型

全自动熔样炉：TNRV-01C 型

1.2 分析条件

1.2.1 熔样炉工作条件

熔样温度：1050℃

前静置时间：180 s

炉体摆动时间：720 s

后静置时间：10 s

1.2.2 仪器工作条件

仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

组分	测量谱线	晶体	检测器	电压	电流	积分时间	PHA-L	PHA-H
SiO ₂	SiKa	PET	Ne Exatron(Be)	40kV	70mA	40s	15	135
Al ₂ O ₃	AlKa	PET	Ne Exatron(Be)	40kV	70mA	40s	15	140
CaO	CaKa	LiF	Ne Multitron	40kV	70mA	40s	25	130
MgO	MgKa	TAP	Ne Exatron(Al)	40kV	70mA	40s	25	160
MnO	MnKa	LiF	Ar Multitron	40kV	70mA	40s	20	175
K ₂ O	KKa	LiF	Ar Exatron	40kV	70mA	40s	30	150
Na ₂ O	NaKa	SX-13	Ne Exatron(Al)	40kV	70mA	40s	20	140
TiO ₂	TiKa	LiF	Ar Exatron	40kV	70mA	40s	15	130
Fe ₂ O ₃	FeKa	LiF	Ar Multitron	40kV	70mA	40s	15	145
V ₂ O ₅	VKa	LiF	Ar Exatron	40kV	70mA	40s	20	120
P ₂ O ₅	PKa	Ge	Ne Exatron(Be)	40kV	70mA	40s	20	125
SO ₃	SKa	NaCl	Ne Exatron(Be)	40kV	70mA	40s	25	140

1.3 试剂及器具

混合溶剂：67%四硼酸锂+33%偏硼酸锂（分析纯）；

脱模剂：NH₄I 水溶液 300g/L；

铂黄坩埚：95%铂金+5%黄金；

2. 样品前处理

准确称取 0.6000g 试样和 6.000g 混合熔剂混匀，置于铂金坩埚中并加入适量脱模剂，然后放入熔样炉中，按熔样程序熔融。取出冷却后按仪器设定的工作条件测定。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

本方法选用市售国家一/二级煤灰标准样品建立工作曲线。标样化学成分见表 2。

表 2 标样化学成分 (%)

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	SO ₃
GSB06-2120-2007	37.86	33.71	9.90	1.27	0.037	0.60	2.90	1.56	4.74	0.020	1.44	-
GSB06-2121-2007	37.52	32.78	10.97	1.17	0.020	0.48	3.50	1.34	4.81	0.019	1.00	-
GSB06-2122-2007	48.03	35.80	3.27	0.69	0.0073	1.81	1.08	1.29	2.81	0.049	0.25	-
GSB06-2124-2007	47.64	26.03	10.44	1.87	0.097	2.81	0.56	1.24	5.79	0.042	0.091	-
GSB06-2125-2007	43.42	28.53	3.33	1.21	0.042	1.29	0.87	1.25	15.18	0.062	0.12	-
GBW11130a	59.66	22.90	4.01	1.31	-	1.53	0.78	1.13	6.55	-	0.55	0.40
GBW11132a	25.60	10.4	39.62	3.71	-	0.78	0.83	0.48	7.17	-	0.040	9.04
GBW(E)110099	21.22	10.72	15.68	5.09	-	0.22	1.84	0.45	35.33	-	0.162	7.46
GBW(E)110100	52.6	27.37	8.04	1.16	-	0.83	0.28	0.76	7.43	-	0.32	0.46
GBW(E)110102	45.42	35.96	7.20	1.15	-	0.70	0.82	1.32	5.15	-	0.89	0.08

3.2 工作曲线

用选定标样按本方法条件建立工作曲线，各组分曲线线性良好，见下图：

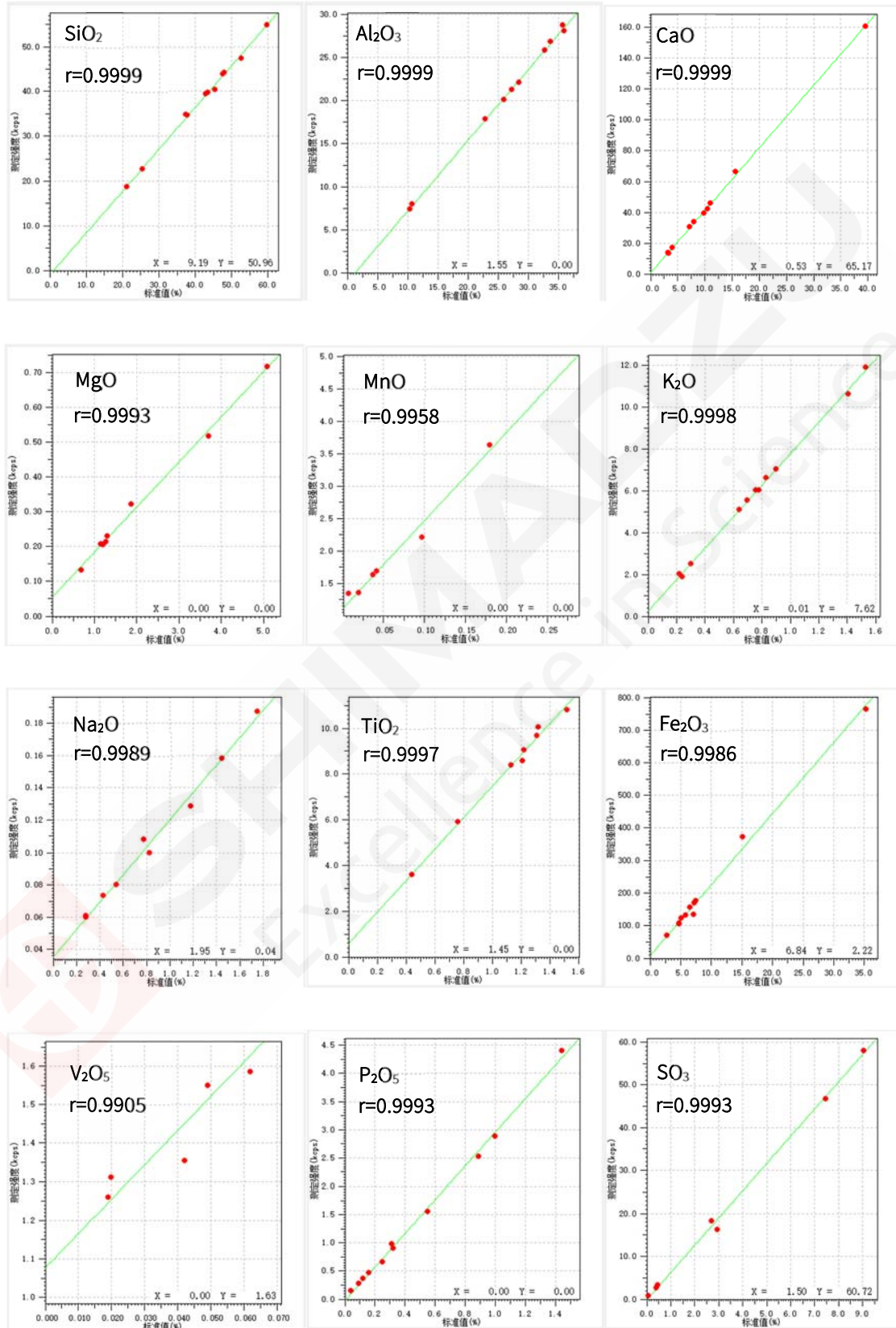


图 1 各组分工作曲线

3.3 精密度实验

选用煤灰标样 GBW(E)110100 和 GSB06-2121-2007 作为验证样，连续测试 10 次，统计极差 R、标准偏差 SD，见表 3 和表 4。

表 3 GBW(E)110100 精密度实验结果 (%)

项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
平均值	51.80	27.18	8.15	1.18	0.094	0.84	0.33	0.77	7.75	0.31	0.54
R	0.08	0.13	0.02	0.06	0.002	0.01	0.07	0.00	0.01	0.01	0.00
SD	0.03	0.04	0.006	0.02	0.0005	0.002	0.02	0.001	0.003	0.002	0.002
0.52r	0.66	0.43	0.13	0.07	0.01	0.07	0.10	0.03	0.13	0.03	-*

注：1、参照 GB/T 37673-2019 中的重复性限和 GB/T6379.6-2009 规定，10 次测试结果的判定限为 0.52r。

2、*：GB/T 37673-2019 中未规定 SO₃ 的重复性限 r。

表 4 GSB06-2121-2007 精密度实验结果 (%)

项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	V ₂ O ₅	P ₂ O ₅	SO ₃
平均值	38.27	32.66	11.18	1.15	0.018	0.22	1.77	1.32	4.52	0.021	0.98	4.07
R	0.10	0.12	0.03	0.03	0.002	0.00	0.06	0.01	0.01	0.002	0.01	0.02
SD	0.03	0.04	0.01	0.01	0.0005	0.0005	0.02	0.002	0.004	0.0006	0.003	0.005
0.52r	0.66	0.43	0.14	0.07	0.01	0.07	0.10	0.03	0.14	-*	0.05	-*

注：1、参照 GB/T 37673-2019 中的重复性限和 GB/T6379.6-2009 规定，10 次测试结果的判定限为 0.52r。

2、*：GB/T 37673-2019 中未规定 V₂O₅ 和 SO₃ 的重复性限 r。

除 V₂O₅ 和 SO₃ 未有规定以外，两个标样中各组分连续十次测试结果的标准偏差均小于 GB/T 37673-2019 中重复性限 r 的 0.52 倍，精密度结果符合标准规定。

3.4 准确度实验

使用煤灰标样 GBW(E)110100 作为验证样验证准确度，验证数据见下表 5。

表 5 准确度实验结果 (%)

项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SO ₃
分析值	51.79	27.17	8.16	1.17	0.84	0.32	0.77	7.75	0.31	0.54
标准值	52.6	27.37	8.04	1.16	0.83	0.28	0.76	7.43	0.32	0.46
偏差	-0.81	-0.20	0.12	0.01	0.01	0.04	0.01	0.32	-0.01	0.08
CD _{0.95}	3.04	2.24	0.55	0.16	0.09	0.28	0.17	0.88	0.17	-*

注：GB/T 37673-2019 中未规定 SO₃ 的重复性限 r 和再现性限 R

说明：分析值是两次分析的平均值 n=2。依据 GB/T6379.6-2009，在 95% 的概率水平下，两次测试结果平均值与认证值之差的绝对值 $|\bar{x} - \mu_0|$ 的临界差为： $CD_{0.95} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{R^2 - \frac{r^2}{2}}$ 。

除 SO₃ 未有规定以外，验证结果中各组分的分析结果与认证值之差的绝对值均小于按照《GB/T6379.6-2009 测量方法与结果的准确度 第 6 部分：准确度值的实际应用》和 GB/T 37673-2019 中重复性限 r 和再现性限 R 计算的临界差 CD_{0.95} 的值，准确度结果符合标准规定。

4. 结论

本文参考《GB/T 37673-2019 煤灰中硅、铝、铁、钙、镁、钠、钾、磷、钛、锰、钡、锶的测定 X 射线荧光光谱法》，使用煤灰系列标准样品建立各组分工作曲线，通过熔融制样 X 射线荧光光谱法测定粉煤灰，各组分工作曲线线性良好，准确度较高，完全满足日常对粉煤灰样品的分析要求。



五、炼钢及其他

炼钢以铁水、废钢、铁合金等为原料，辅以石灰、萤石等造渣剂，产物为钢水、钢渣等，X 荧光在炼钢环节中用于分析各种入炉料及炉渣化学成分，例如：铁水、硅铁、硅锰合金、石灰、转炉渣、精炼渣等。铁水成分往往会参考炼铁给出的数据，不做重复检测。铁合金、石灰等物料需预先检测，转炉渣用于对冶炼工艺进行监测，对检测速度要求不高。为了控制生产工艺，炼钢会有专门的炉后实验室用于这些物料检测。由于铁合金、石灰等原料涉及进厂结算，结算检测通常会整合在进厂原料实验室，炼钢实验室检测数据仅作为生产控制使用。

耐火材料是大部分钢厂必检物料，耐火材料多种多样，元素含量范围也很宽，钢厂耐火材料成分检测一般只检主量元素，X 荧光光谱法是最好的检测方法，尤其是硅铝等主元素检测相比传统化学法有速度和稳定性等多种优势。钢铁厂常用耐火材料多以硅铝质、镁质为主，针对这些耐火材料我们参照相应分析方法标准结合岛津仪器特点进行了实验，将实验数据整理成应用报告，供大家参考。多种耐火材料成分差异虽大，但分析方法相近，未在文中列出的耐火材料成分分析可参考本方法进行实验。

玻璃熔片法测定硅锰合金

摘要: 参考国家标准《GB/T 5686.1/2/4—2008 锰硅合金化学分析方法测定锰量/硅量/磷量》，《GB/T 4333.5-2016 硅铁 硅、锰、铝、钙、铬和铁含量的测定 波长色散 X-射线荧光光谱法(熔铸玻璃片法)》，以及《SN/T 2749-2010 稀土硅铁合金中 Mn Si Al Ca 和 Ti 的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》，利用岛津 MXF-N3 Plus 波长色散 X 射线荧光光谱仪，使用混合熔剂与硅锰合金样品高温熔融，建立硅锰合金（锰铁合金）样品中 Si Mn P Fe 等主元素的玻璃熔片法的分析方法，并评价了该方法的短期精度、重复性和再现性；用此方法分析硅锰合金（锰铁合金）样品，分析结果与标准值在允许误差范围内，能满足此类样品日常检测的需要。

关键词: 波长色散 X射线荧光光谱法 玻璃熔片 硅锰合金 锰铁合金

硅锰合金是由锰、硅、铁及少量碳和其它元素组成的铁合金，是一种用途较广、产量较大的铁合金。锰硅合金是炼钢常用的复合脱氧剂，又是生产中低碳锰铁和电硅热法生产金属锰的还原剂。硅和锰还是各钢种中最重要的合金元素，在合金钢中也会添加 15%以上的锰以增加钢的结构强度。

传统的硅锰合金化学分析方法费时费力，化学试剂又严重污染环境，已经很难满足快节奏生产的需求，目前企业多数采用波长色散 X 射线荧光光谱法准确分析硅锰合金中常量元素，方法简单、快速、准确，完全满足生产工艺要求。

玻璃熔片-X 射线荧光光谱法测定铁合金化学成分，关键是样品预氧化，以有效避免铂金坩埚受到侵蚀。本方法使用氧化剂预处理硅锰合金和锰铁合金样品，以专用熔剂高温熔融制成均匀的玻璃熔片，满足 MXF-N3 Plus 测定要求，建立 X 射线荧光光谱法测定硅锰合金和锰铁合金中硅、锰、磷、铁含量的方法。各元素测定结果的相对标准偏差(RSD,n=10)在 0.10%~1.37%之间；测定结果与硅锰合金标准物质认定值相符。玻璃熔片分析法，解决了矿物结构、颗粒度效应对分析结果的影响，其准确度可以满足生产工艺的要求。

1 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus 多道同时型；

熔样炉：TNRV-01C 型；

马弗炉：GJ1100A 型。

1.2 试剂

四硼酸锂：优级纯，使用前 105℃烘干，放干燥器中冷却；

碳酸锂：优级纯，使用前 105℃烘干，放干燥器中冷却；

过氧化钡：分析纯，密封容器隔绝空气保存；

溴化铵：分析纯，使用密封容器隔绝空气保存；

混合熔剂：四硼酸锂（67%）+偏硼酸锂（33%），分析纯。

1.3 分析条件

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	PHD	2θ/°	测量时间/s
Fe	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	20-110	57.52	40
Si	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-135	108.88	40
Mn	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-115	62.97	40
P	Kα	40	70	Ge	Ne Exatron(Al)	20-140	141.03	40

2. 样品前处理

称取 5.000 克 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 于铂黄坩埚中，1050℃熔融 5 分钟，取出，边冷却边旋转坩埚，使四硼酸锂均匀附着于坩埚壁上。准确称取过氧化钡 3.000 克，混合熔剂 1.000 克，样品 0.2000 克，溴化铵 0.2000 克至瓷坩埚中混匀，转移至挂壁后的铂黄坩埚中，于 800℃马弗炉中预氧化 20 分钟以上。取出，再将坩埚移入全自动熔样炉，按照设定的熔样程序熔融制备成玻璃熔片。制样流程见图 1。

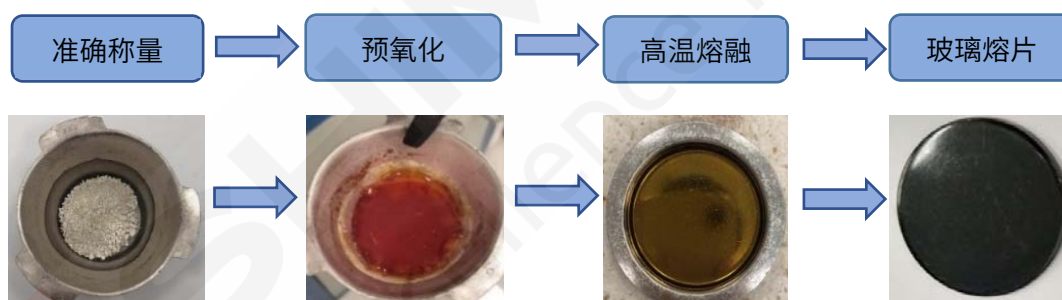


图 1 制样流程

3 结果讨论

3.1 标准样品

本实验选用的标准样品化学成分见表 2。

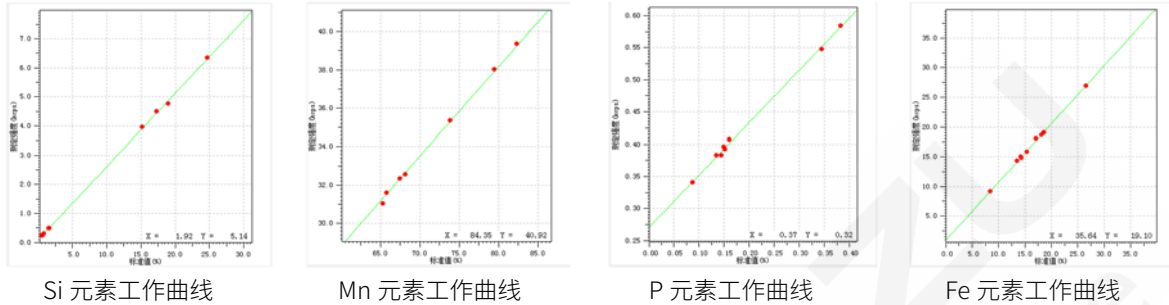
表 2 标样化学成分 (%)

标样编号	Si	Mn	P	Fe
GSB03-1358-2001	1.62	73.87	0.144	18.15
GSB03-1359-2001	24.74	65.85	0.104	8.48
GSB03-1360-2001	0.82	82.31	0.135	15.35
2010	0.43	73.88	0.152	18.64
2020	18.97	65.33	0.161	14.36
304-8	1.51	79.44	0.344	17.10
90-143B	0.64	65.75	0.382	26.54

YSB14609	25.94	0.12	0.018	24.97
GSB03-1687-2004	17.30	67.51	0.087	13.56
GSBH42021-97	15.23	68.18	0.15	14.19

3.2 工作曲线

用选定标样按本方法建立工作曲线，曲线线性良好，主要元素工作曲线见下图：



3.3 精度测试

选用 YSBC11603 硅锰合金标样作为验证样，动态连续测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，结果见下表：

表 3 方法精度试验结果 (%)

动态 10 次	Si	Mn	P	Fe
平均值	18.48	64.62	0.164	14.19
标准偏差	0.036	0.065	0.002	0.017
变动系数[%]	0.19	0.10	1.37	0.12

3.4 准确度

对 GSB03-1687、GSBH42021、YSBC11603-1999、GSB03-1358 硅锰合金和锰铁合金标样测试验证结果准确度见下表 4。

表 4 方法准确度验证结果 (%)

编号	内容	Si	Mn	P	Fe
GSB03-1687	化学标准值	17.30	67.51	0.087	13.56
	荧光测量均值	17.49	67.46	0.086	13.63
	允许差	0.30	0.60	0.010	0.40
GSBH42021-1997	化学标准值	15.23	68.18	0.150	14.19
	荧光测量均值	15.36	67.98	0.153	14.36
	允许差	0.30	0.60	0.015	0.40
YSBC11603-1999	化学标准值	18.97	65.33	0.161	14.36
	荧光测量均值	18.66	64.72	0.168	14.18
	允许差	0.30	0.60	0.015	0.40
GSB03-1358	化学标准值	1.62	73.87	0.144	18.15
	荧光测量均值	1.56	73.96	0.137	18.09
	允许差	0.10	0.60	0.015	0.40

4. 结论

硅锰合金样品经与混合熔剂混合高温熔融制成玻璃熔片，使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高、准确度良好。本方法采用高温熔融制成玻璃熔片，分析结果准确、可靠、分析速度快，可以满足生产需求，为硅锰合金样品及锰铁合金样品的主量元素的分析提供有效、可靠的检测手段。



玻璃熔片法测定硅铁合金

摘要：试样在预置有石墨粉的坩埚中，经充分预氧化后转移至铂黄坩埚，熔融制成玻璃熔片，用 X 射线荧光光谱法分析硅铁合金中的 Si、Mn、P、Ca、Al、Fe 主要元素。解决了硅、铁等单质在高温下对铂金坩埚的腐蚀问题，用此方法分析硅铁合金标准样品，分析结果与标准值在允许误差范围内，能满足此类合金日常检测的需求。

关键词：玻璃熔片 X 射线荧光光谱 硅铁

随着冶金工业的发展，对钢材的质量要求越来越高，硅铁合金除作为高效的钢水脱氧剂外，还可以作为合金加入，在炼钢生产中的使用越来越广泛。目前这类合金通常采用化学分析方法测定，分析时间长、步骤繁琐、劳动强度大。X 射线荧光光谱法（XRF）具有可测元素范围广、浓度范围宽，同时具有快速、准确、操作简单等特点，已广泛应用于多个行业的分析领域。

玻璃熔片制样 XRF 法能消除试样的颗粒

效应并降低基体效应，是准确度和重复性良好的分析方法。熔融制样需要在铂金坩埚内进行，合金中的金属单质，如硅、铝、铁等在高温下可以和铂形成共熔物，严重腐蚀铂金坩埚。所以合金样品要想熔融制样，必须对样品进行充分的预氧化，使金属单质转变为氧化物。本方法选择复合氧化剂，对试样预氧化后，熔融制成玻璃样片，在 X 射线荧光光谱上建立工作曲线，经反复实验验证，该方法简单快速、准确可靠、方便可行。

1. 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus 多道同时型

全自动熔样炉：TNRY-01C 型

马弗炉：GJ1100A 型

1.2 分析条件

1.2.1 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

1.2.2 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
Si	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-140	108.88	120s
Mn	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-100	62.97	120s
P	Kα	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	15-100	141.03	120s
Ca	Kα	40	70	LiF	Ne Multitron	20-105	113.09	120s
Al	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-130	144.58	120s
Fe	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-110	57.52	120s

2. 样品前处理

称取混合熔剂 3.0000g、试样 0.2000g 混匀，用滤纸包好置于石墨坑中，于 900℃马弗炉中预氧化 10min，取出，冷却后放入已称取 5.0000g 熔剂的铂黄坩埚中，加入 8 滴脱模剂，放入熔样炉中，按熔样程序熔融。取出冷却后用荧光仪按仪器工作条件测定荧光强度。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

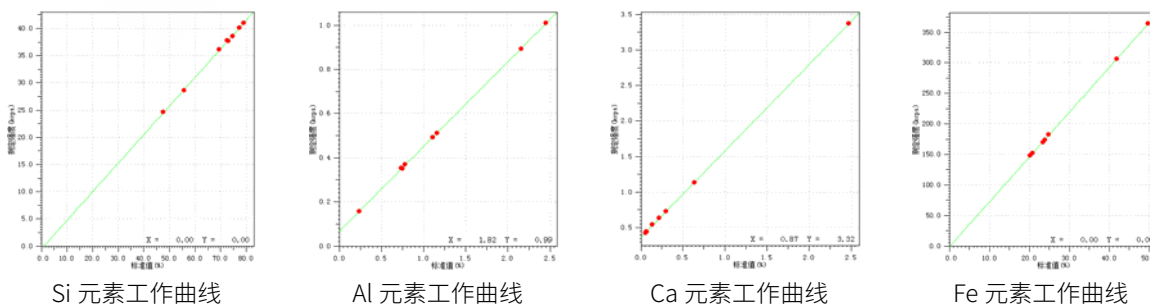
本方法选用国家硅铁标准样品，标样的化学成分见表 2。

表 2 标样化学成分 (%)

样品编号	Si	Mn	P	Ca	Al	Fe
YSB14604	55.73	0.220	0.038	0.14	0.78	41.89
YSBC18601-08	72.44	0.205	0.019	0.64	2.16	-
YSB14603-2001	77.38	0.061	0.019	0.22	0.75	20.81
GBW01432	78.96	0.058	0.0093	0.064	0.24	20.24
YSBC11601-90	72.95	0.26	0.023	0.30	1.11	24.8
YSBC19602-99	69.47	0.308	0.027	2.47	2.45	23.81
YSBC25615-90	74.58	0.179	0.023	0.056	0.74	23.5
1919-1	47.62	0.31	0.015	0.067	1.16	49.7

3.2 工作曲线

用选定标样按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好，主要元素工作曲线见下图：



3.3 测试数据

选用标样 YSBC18601 作为验证样，连续测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，数据见表 3。

表 3 方法精度试验结果 (%)

序号	Si	Mn	P	Ca	Al	Fe
AVE	72.59	0.205	0.018	0.631	2.14	22.93
SD	0.036	0.001	0.0004	0.003	0.015	0.007
RSD	0.05	0.47	2.32	0.45	0.70	0.03

选取标样 YSB14602，测定 2 次取平均值，参照 GB/T4333.5-2016 第 9.2.2 计算方法准确度（忽略标样的不确定度），验证结果见表 4

表 4 方法准确度试验结果 (%)

编号	项目	Si	Mn	P	CaO	Al	Fe
YSB14602	标准值	79.54	0.048	0.019	0.210	0.620	18.49
	测量平均值	79.70	0.049	0.019	0.201	0.614	18.82
	重复性限 r	0.44	0.010	-	0.014	0.043	0.37
	再现性限 R	0.46	0.015	-	0.048	0.065	0.59
	偏差值	0.16	0.001	0.000	0.009	0.006	0.33
	临界值 $CD_{0.95}$	0.24	0.009	-	0.034	0.041	0.37
	判定	OK	OK	-	OK	OK	OK

注：标准 GB/T4333.5-2016 中未给出 P 元素的重复性限和再现性限。

4. 结论

使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 荧光光谱仪，样品经预氧化后制成玻璃熔片，分析硅铁合金，工作曲线线性良好，方法精密度高，准确度好，可以为硅铁合金样品的分析提供有效、可靠的检测手段。

玻璃熔片法测定高碳铬铁

摘要: 高碳铬铁试样在预置有石墨坑的坩埚中,经充分预氧化后转移至铂黄坩埚,熔融制成玻璃熔片,然后使用 X 射线荧光光谱法(XRF)分析高碳铬铁合金中的 Cr、Si、Mn、P、S、Ti、V、Fe 主要元素。解决了高碳、高铬、铁等单质在高温下对铂金坩埚的腐蚀问题,用此方法分析高碳铬铁合金标准样品,分析结果与标准值在允许误差范围内,能满足此类合金日常检测的需求。

关键词: 玻璃熔片 XRF 高碳铬铁

在冶金工业中,高碳铬铁合金又称“大眼铬”,一般铬含量超过 50%以上,铬铁合金作为钢的添加料生产多种高强度、抗腐蚀、耐磨、耐高温、耐氧化的特种钢,如不锈钢、耐酸钢、耐热钢、滚珠轴承钢、弹簧钢、工具钢等。这些特种钢和特种合金是航空航天、汽车汽配、船舶及国防工业等行业不可缺少的材料。

目前这类合金通常采用化学分析方法测定,元素只能单个分析,且分析周期长、步骤繁琐、劳动强度大,消解样品使用的化学试剂严重污染环境,湿法分析法逐步被仪器分析方法所替代。X 射线荧光光谱法(XRF)具有可

测元素范围广、浓度范围宽、快速、准确、操作简单等特点,被各行业广泛采用。

玻璃熔片制样 XRF 分析法能消除试样的基体效应、组织效应和颗粒度效应,但熔融制样需要在铂黄坩埚内进行,而合金中的碳、铬、铁等在高温熔融中会严重腐蚀铂金坩埚,必须对样品进行充分的预氧化处理,使金属单质转变为氧化物,消除对坩埚的腐蚀。

本方法选择岛津研制专用复合氧化剂,对试样预氧化处理后,熔融制成玻璃样片,在 X 射线荧光光谱上建立起分析曲线,经反复实验验证,该方法简单快速、准确可靠、方便可行。

1. 实验部分

1.1 仪器

X 荧光光谱仪: MXF-N3 plus 多道同时型

全自动熔样炉: TNRY-01C 型

马弗炉: GJ1100A 型

1.2 分析条件

X 射线荧光仪器工作条件见表 1。

表 1 X 射线荧光仪器工作条件

元素	分析谱线	电压/kV	电流/mA	分光晶体	探测器	PHD	2 θ /°	测量时间/s
Si	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-125	108.90	40
Mn	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-125	63.00	40
P	K α	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	15-95	141.10	40
S	K α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	15-115	144.60	40

Cr	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	10-135	69.39	40
Ti	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	10-125	86.19	40
V	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-140	76.96	40
Fe	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	10-145	57.52	40

1.3 熔样条件

炉温：1050 °C；

熔样时间：720s；

前静置时间：120s；

后静置时间：10s。

1.4 试验方法

称取专用混合氧化剂 3.5000g、试样 0.1500 g，混匀，用滤纸包好置于石墨坩锅中，放入 950°C 马弗炉中预氧化 15 分钟左右，取出，冷却后取出融球，用毛刷扫净表面石墨，放入已称取 6.0000g 混合熔剂（67：33）及 0.5g 碘化铵固体的铂黄坩锅中，放入高温熔样炉中，按熔样程序自动运行，熔融制备成玻璃熔片，用 X 射线荧光仪器按设定工作条件测定荧光强度，制作工作曲线。

2 结果讨论

2.1 标准样品

本方法选用高碳铬铁合金行业标准样品，标样的化学成分见表 2。

表 2 高碳铬铁合金标样化学成分 (%)

编号	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	V	Fe
YSBC28621-2010	7.28	4.25	0.30	0.023	0.024	56.76	0.41	0.20	30.22
YSBC28622-2010	7.60	3.95	0.38	0.022	0.031	55.77	0.42	0.18	31.41
YSBC28655-2018	7.69	2.56	0.24	0.033	0.020	53.45	0.34	0.29	34.91
YSBC28653-2018	7.22	1.34	0.22	0.044	0.075	53.32	0.19	0.31	36.62
YSBC28654-2018	7.33	3.80	0.30	0.040	0.026	54.25	0.49	0.27	32.76

2.2 工作曲线

用选定标样按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好，主要元素工作曲线见下图：

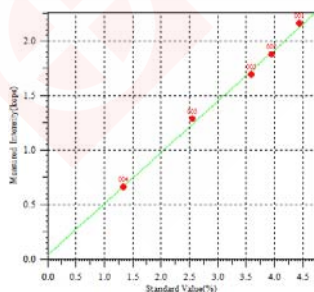


图 1 Si 元素工作曲线

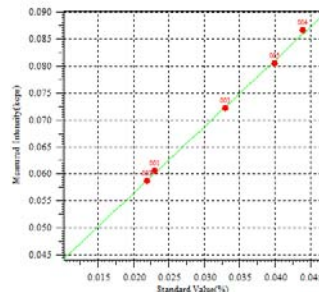


图 4 P 元素工作曲线

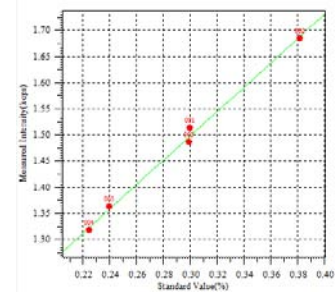


图 2 Mn 元素工作曲线

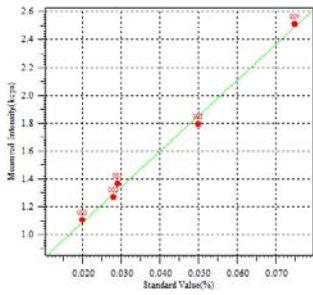


图5 S元素工作曲线

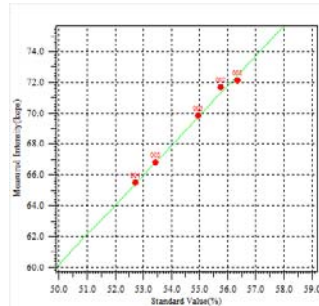


图3 Cr元素工作曲线

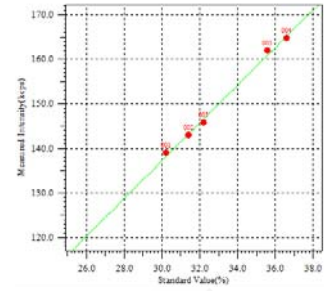


图6 Fe元素工作曲线

2.3 测试数据

选用标样高碳铬铁 C100 FeCr55 标样作为验证样，连续测试 10 次测得短期精度，统计得到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	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	Fe
10 次均值	2.95	0.34	0.022	0.017	61.47	0.21	27.14
SD	0.007	0.004	0.001	0.000	0.012	0.003	0.017
RSD	0.17	1.00	1.87	1.776	0.019	1.454	0.063

选取高碳铬铁合金 BH0310-3 和 BH0310-4 两个未参与曲线绘制的标样，每个样品平行制备两个样片，单独测定，取平均值与其标准化学值比较，方法准确度试验结果见表 4：

表4 (%)

编号	数据来源	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
BH0310-3	标准值	5.79	1.30	0.073	0.013	58.37	28.35
	测定值	5.72	1.32	0.076	0.014	58.31	28.35
	差值	0.07	0.02	0.003	0.001	0.06	0.00
BH0310-4	标准值	3.89	0.51	0.049	0.009	61.74	26.10
	测定值	3.84	0.54	0.044	0.009	61.81	26.02
	差值	0.05	0.03	0.005	0.00	0.07	0.08

备注：GB/T 4699.2-2008 国标中 Cr 元素允许差 $\leq 0.60\%$ ；本方法与化学分析值误差满足国标要求。

3. 结论

使用岛津 MXF-N3 plus 多道同时型 X 荧光光谱仪，样品经预氧化处理后制成玻璃熔片，分析高碳铬铁合金，工作曲线线性良好(线性相关系数 $R \approx 1.0$)，方法精密度高(主元素 10 次分析 $RSD < 2.0$)，准确度好(Cr 分析误差远远 $< 0.60\%$)，可为高碳铬铁合金样品的分析，提供快速、有效、可靠的检测手段。

玻璃熔片法测定磷铁

摘要：将磷铁试样和氧化剂按一定比例混匀，放入经熔剂保护处理好的铂黄坩埚中，在程序升温马弗炉中按控温程序进行预氧化，使样品中的单质转化成氧化物后，熔融制成玻璃熔片，然后使用 X 射线荧光光谱法（XRF 法）分析磷铁中的 P、Si、Mn 和 Ti 等主要元素含量。本方法通过控制预氧化时的温度和时间，抑制了预氧化反应过于剧烈造成的飞溅，保证了熔融制样的稳定性，同时利用熔剂挂壁处理，解决了样品在高温熔融时对铂金坩埚的腐蚀问题。

关键词：玻璃熔片 XRF 预氧化 磷铁

磷铁是电炉法黄磷生产中的一种副产物，一般含磷 15~30%，主要用于冶金行业中作为磷元素的添加剂。磷对于大多数钢而言是有害元素。但在一些情况下有它的特殊作用，如：某些钢种添加磷，可以提高钢的强度、耐腐蚀性和可加工性；铸铁中加磷可以提高铁水的流动性，从而改善铸件性能和表面质量；灰口铸铁中加入 0.5% 的磷，可提高其抗拉强度；耐磨铸铁中含有 0.15% 左右的磷，可显著地提高其耐磨性能。

磷铁的分析，目前还是以经典化学法为主，需要复杂的化学前处理，步骤繁琐，分析时间长，对操作人员要求很高。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 法能消除试样的颗粒效应，减小基体效应对分析结果的影响，是准确度和重复性良好的分析方法。熔融制样需要在铂金坩埚内进行，而磷铁在高温下可以和铂形成共溶物，严重腐蚀铂金坩埚，所以磷铁样品要想熔融制样，必须对样品进行充分的预氧化，使其转变为氧化物。

本方法选用合适的氧化剂，通过程序升温的方式对试样完成预氧化，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。

1. 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus 多道同时型；

全自动熔样炉：TNRV-01C 型；

马弗炉：GJ1100A 型。

1.2 分析条件

1.2.1 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

1.2.2 仪器工作条件

根据样品特征优化仪器工作条件，优化后的工作条件见表 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
P	Kα	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	20-125	141.03	40
Si	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-130	108.88	40
Mn	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-110	62.79	40
Ti	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-125	86.14	40

2. 样品前处理

准确称取一定量的试样和氧化剂混匀，置于经熔剂挂壁处理后的铂黄坩锅中，放入马弗炉，按控温程序进行预氧化，氧化完成后取出，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。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

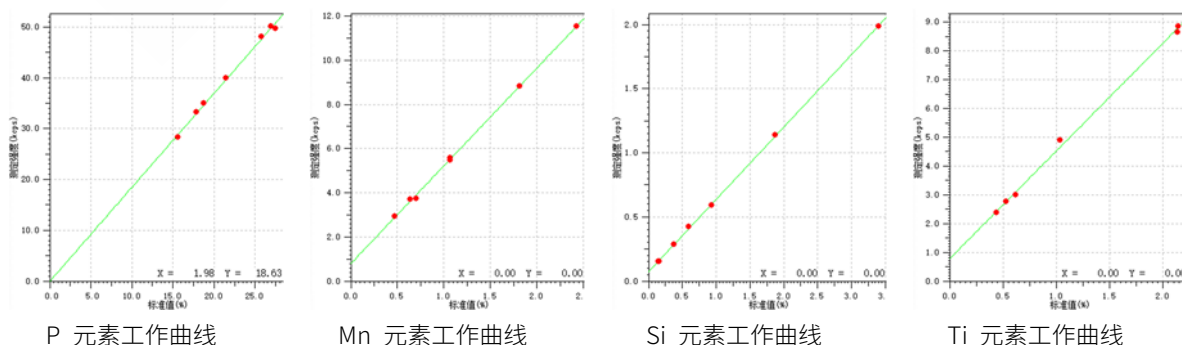
本方法选用国家标准样品和行业标准样品制作工作曲线，标样化学成分见表 2。

表 2 标样化学成分 (%)

标样	P	Si	Mn	Ti
1#	15.58	0.93	1.07	-
2#	21.49	0.382	1.07	0.62
3#	25.81	0.60	0.638	2.14
4#	17.9	1.87	0.47	0.439
5#	27.5	0.156	0.70	0.53
6#	26.903	0.147	2.43	1.033
7#	18.734	3.403	1.815	2.142

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，主要元素工作曲线见下图：



3.3 制样平行性实验

选用 P 含量高中低 3 个试样，独立熔融制样，平行测定 3 次，统计极差值 R，对比数据见表 3。

表 3 熔融制样平行性试验结果 (%)

样品编号	内容	P	Si	Mn	Ti
1#	N=1	19.24	0.79	1.02	0.20
	N=2	19.31	0.78	1.02	0.19
	N=3	19.25	0.78	1.01	0.20
	R	0.07	0.01	0.01	0.01
2#	N=1	23.64	0.39	1.47	0.83
	N=2	23.81	0.40	1.46	0.83
	N=3	23.64	0.38	1.47	0.86
	R	0.17	0.02	0.01	0.03
3#	N=1	14.81	2.39	2.31	1.86
	N=2	14.94	2.40	2.36	1.90
	N=3	14.91	2.35	2.33	1.87
	R	0.13	0.05	0.05	0.04

3.4 精密度实验

选用生产试样作为验证样，连续测试 11 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 4：

表 4 精密度试验结果 (%)

项目	P	Si	Mn	Ti
平均值	22.73	0.81	0.22	0.158
R	0.04	0.03	0.01	0.004
SD	0.015	0.008	0.001	0.001
RSD	0.068	0.94	0.67	0.72

4. 结论

磷铁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，可以为磷铁主量元素的分析提供有效、可靠、环保的检测手段。

硅质耐火材料快速分析

摘要: 本文参照标准《耐火材料-X 射线荧光光谱化学分析-熔铸玻璃片法》(GB/T21114-2007), 使用岛津 MXF-N3 Plus 波长色散型 X 射线荧光光谱法对硅质耐火材料进行了定量分析, 并进行了检出限、重复性、精确度试验, 建立了一种方便快捷的硅质耐火材料荧光定量分析方法。

关键词: 波长色散 X 射线荧光光谱法 硅质耐火材料

硅质耐火材料,是指以二氧化硅为主要成分的耐火材料。其主晶相为鳞石英和方石英,基质为石英玻璃相。如含氧化硅在 93%以上的耐火材料,属于酸性耐火材料。主要用来烧成普通硅砖、高密度高纯硅砖、含铬硅砖、熔融石英制品和不烧砖、硅质捣料等。硅质耐火材料具有良好的高温抗酸性渣侵蚀的能力(但与碱性熔渣起化学反应)和很高的荷重软化温度,广泛用于砌焦炉、炼钢炉、电炉、加

热炉、玻璃熔窑和耐火材料烧成窑的炉衬。制高硅砖用硅质原料要求 $\text{SiO}_2 > 96\%$ 。主要有有害组分 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 总量小于 4%, 含量高则严重地降低硅砖的耐火度。有工业价值的硅质耐火材料主要是晶质型石英,如 α 和 β 石英、鳞石英和方石英等。下面使用岛津 MXF-N3 Plus 来进行硅质耐火材料的光谱定量分析。

1. 实验部分

1.1 仪器设备与试剂

1.1.1 X射线荧光光谱仪: MXF-N3 Plus。

1.1.2 全自动熔样炉: TNRY-01C型。

1.2 分析条件

各组分的分析条件见表 1。

表 1: 各组分的分析条件

元素	分析谱线	电压/kV	电流/mA	分光晶体	检测器	PHA	2 θ /°	测量时间/s
SiO ₂	Si-K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25-130	108.98	40
Al ₂ O ₃	Al-K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	35-135	144.57	40
Fe ₂ O ₃	Fe-K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-175	57.54	40
CaO	Ca-K α	40	70	LiF	Ne Multitron	25-110	113.17	40
MgO	Mg-K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	30-115	45.19	40
K ₂ O	K-K α	40	70	LiF	Ar Exatron	25-100	136.87	40
Na ₂ O	Na-K α	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-125	22.91	40
TiO ₂	Ti-K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-100	86.19	40
P ₂ O ₅	P-K α	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	20-105	141.03	40
MnO	Mn-K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-100	62.97	40

2. 样品前处理

按烧损后计算称取样品 0.6000g、混和熔剂(67%无水四硼酸锂+33%偏硼酸锂)6.000g，混匀，倒入铂金坩锅中，加入 5~6 滴溴化铵脱模剂，于熔样炉熔融制备成荧光分析用样片，制备好的样片如图 1。



图 1: 样品熔样

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

使用国家标准样品及使用这些标样配制标样。标准样品原始含量换算为灼烧基含量时按式 (1) 进行计算。称样量按式 (2) 进行计算。

$$C = \frac{C_0 \times 100}{100 - LOI} \dots\dots\dots (1)$$

式中:

C —换算后含量

C_0 —标样元素原始含量

LOI —灼减 (单位: %)

$$M = \frac{0.6 \times 100}{100 - LOI} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

M —称样量

LOI —灼减 (单位: %)

3.2 工作曲线的制作

按样品前处理方法制备样片，用 1.2 设置的分析条件测量标准样片，绘制工作曲线，主要元素工作曲线如图 2:

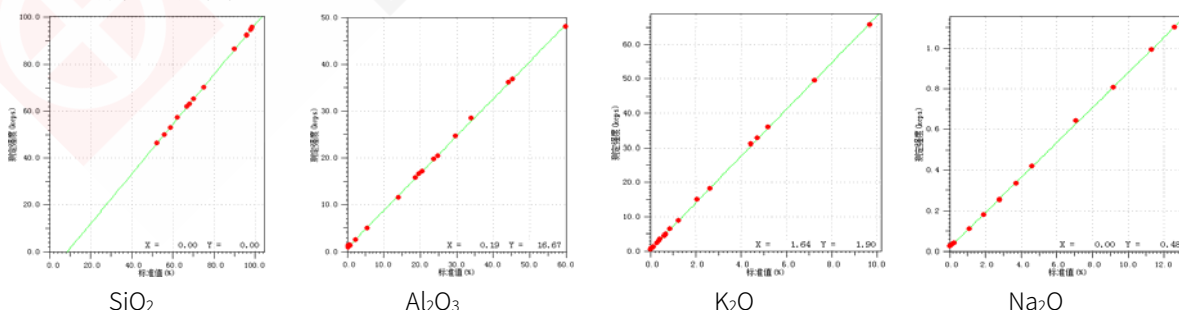


图 3: 主要元素工作曲线

3.3 样品测定结果的计算

测定样品时称样量需要按式 (2) 进行计算，这样仪器直接给出的测定结果为样品灼烧基元

素含量，需要换算为原始含量，其计算方法按下式 (3) 进行。仪器软件具有附件计算功能，通过输入烧失量，编辑计算公式，可以自动计算出试样中元素原始含量。

$$C_0 = \frac{C \times (100 - LOI)}{100} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C_0 ——试样中元素原始含量

C ——仪器测定含量

LOI ——灼减 (单位：%)

3.4 工作曲线的检出限

使用空白熔样连续进行 10 次分析，空白的 3 倍标准偏差即为工作曲线的检出限。

表 2：检出限 (单位：%)

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
检出限	0.156	0.129	0.001	0.003	0.019	0.002	0.015	0.007	0.001	0.001

3.5 准确度验证

GWB03134 熔片测试结果与标准值比较。

表 3：准确度验证结果 (单位：%)

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
平均值	68.16	19.55	0.115	0.54	0.017	0.084	11.251	0.063	0.158	0.0057
参考值	68.21	19.69	0.100	0.482	0.015	0.098	11.301	0.054	/	/

3.6 精度结果

GWB03103 熔片，连续动态测试 10 次结果，统计标准偏差和相对标准偏差。

表 4：短期重复性分析结果 (单位：%)

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
平均值	70.24	13.77	5.11	3.39	1.95	2.62	1.87	0.65	0.119	0.092
SD	0.0494	0.0351	0.0033	0.0053	0.0162	0.0043	0.0364	0.0012	0.0015	0.0007
RSD	0.0706	0.255	0.064	0.157	0.830	0.171	1.951	0.173	1.111	0.808

4. 结论

本方法使用岛津MXF-N3 Plus波长色散型X射线荧光光谱仪对硅质耐火材料进行熔片法光谱分析，灵敏度高、精确度及重复性较好，操作简单，方便快捷，是一种行之有效的快速光谱定量分析方法。

铝质耐火材料快速分析

摘要: 本文参照标准《耐火材料-X 射线荧光光谱化学分析-熔铸玻璃片法》(GB/T21114-2007), 使用岛津 MXF-N3 Plus 波长色散型 X 射线荧光光谱法对铝质耐火材料进行了定量分析, 并进行了检出限、重复性、精确度试验, 建立了一种方便快捷的铝质耐火材料荧光定量分析方法。

关键词: 波长色散 X 射线荧光光谱法 铝质耐火材料

铝质耐火材料, 是指以 Al_2O_3 为主要材质的耐火材料, 又称高铝质耐火材料, 主要是指 Al_2O_3 含量大于 48% 的硅酸铝质耐火材料统称为高铝质耐火材料, 有铝矾土, 刚玉, 粘土等。按 Al_2O_3 含量的多少划分为三个等级: 一等 $Al_2O_3 > 75\%$; 二等 $Al_2O_3 = 60\% \sim 75\%$; 三等 $Al_2O_3 = 48\% \sim 60\%$; 根据矿物组成为: 低莫来石及莫来石质 ($Al_2O_3 = 48\% \sim 71.8\%$)、莫来石-刚玉质及刚玉-莫来石质 ($Al_2O_3 = 71.8\% \sim 95\%$)、刚玉质 ($Al_2O_3 = 95\% \sim 100\%$)

(注: 刚玉质制品是指以刚玉为主晶相的耐火制品, 不同文献对 Al_2O_3 含量的限定范围不同, 有些文献指出刚玉质制品是指 Al_2O_3 大于 90% 的高铝质制品)。在 Al_2O_3 小于 71.8% 的范围内, 随 Al_2O_3 含量的增加, 高铝质制品中主晶相莫来石增加; 在 Al_2O_3 大于 71.8% 的范围内, 随 Al_2O_3 含量的增加, 莫来石数量减少而刚玉数量增加。制品的耐火性随 Al_2O_3 含量提高而提高。下面使用岛津 MXF-N3 Plus 来进行铝质耐火材料的光谱定量分析。

1. 实验部分

1.1 仪器设备与试剂

1.1.1 岛津MXF-N3 Plus。

1.1.2 洛阳特耐TNRV-01C型全自动熔样炉。

1.2 分析条件

各组分的分析条件

表 1: 各组分的分析条件

元素	分析谱线	电压/kV	电流/mA	分光晶体	检测器	PHA	$2\theta/^\circ$	测量时间/s
SiO ₂	Si-K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25-130	108.98	40
Al ₂ O ₃	Al-K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	35-135	144.57	40
Fe ₂ O ₃	Fe-K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-175	57.54	40
CaO	Ca-K α	40	70	LiF	Ne Multitron	25-110	113.17	40
MgO	Mg-K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	30-115	45.19	40
K ₂ O	K-K α	40	70	LiF	Ar Exatron	25-100	136.87	40
Na ₂ O	Na-K α	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-125	22.91	40
TiO ₂	Ti-K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-100	86.19	40

P ₂ O ₅	P-Kα	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	20-105	141.03	40
MnO	Mn-Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	20-100	62.97	40

2. 样品前处理

按扣除烧失量后计算称取：0.6000g 样品、6.000g 混和熔剂(67%无水四硼酸锂+33%偏硼酸锂)，混匀，倒入铂金钳锅中，加入 5~6 滴溴化铵（300g/L），于 1050°C下制成玻璃片。



图 2：制备好的待测玻璃片

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

使用国家标准样品及使用这些标样配制标样。标准样品原始含量换算为灼烧基含量时按式 (1) 进行计算。称样量按式 (2) 进行计算。

$$C = \frac{C_0 \times 100}{100 - LOI} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

C ——换算后含量

C_0 ——标样元素原始含量

LOI ——烧失量（单位：%）

$$M = \frac{0.6 \times 100}{100 - LOI} \quad \dots\dots\dots (2)$$

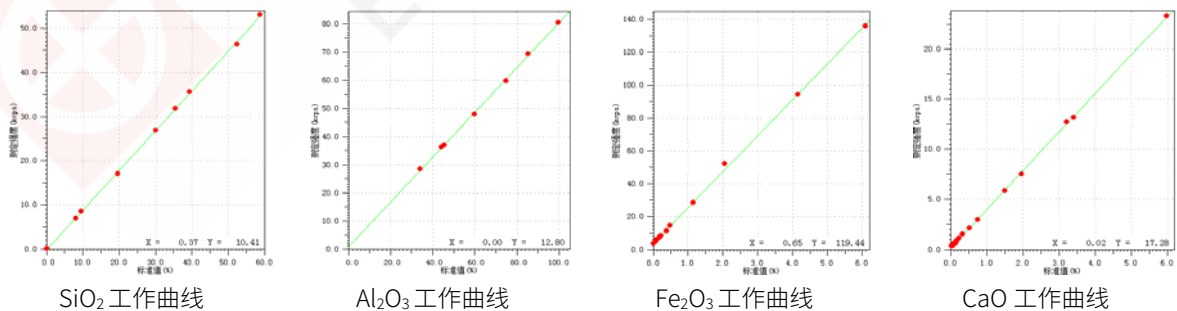
式中：

M ——称样量

LOI ——烧失量（单位：%）

3.2 工作曲线的制作

按样品前处理方法制备样片，按 1.2 分析条件测定各组分荧光强度，以样换算浓度与荧光强度制作工作曲线，典型元素曲线如下图 3：



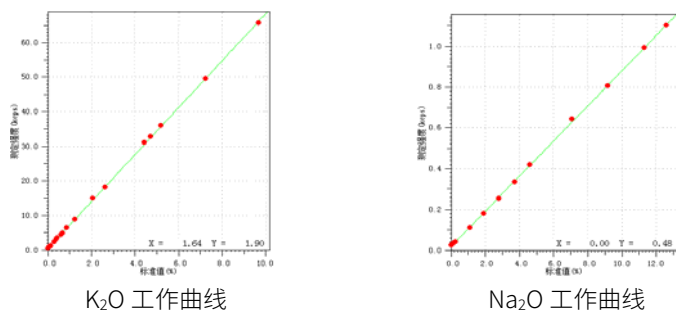


图 3：主要元素的工作曲线

3.3 样品测定结果的计算

测定样品时称样量需要按式 (2) 进行计算，这样仪器直接给出的测定结果为样品灼烧基元素含量，需要根据烧失量换算为原始含量，其计算方法按下式 (3) 进行。仪器软件具有附件计算功能，通过输入烧失量，编辑计算公式，可以自动计算出试样中元素原始含量。

$$C_0 = \frac{C \times (100 - LOI)}{100} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C_0 ——试样中元素原始含量

C ——仪器测定含量

LOI ——烧失量 (单位：%)

3.4 工作曲线的检出限

使用含量接近 0 的样品 (不同元素可采用不同样品) 连续进行 10 次分析，计算 3 倍标准偏差，以此作为方法的检出限。

表 2：检出限 (单位：%)

No.	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
检出限	0.004	0.148	0.001	0.002	0.029	0.002	0.046	0.001	0.002	0.001

3.5 准确度验证

测定未参与工作曲线计算的标准样品 GWB03133 熔片，测试结果与标准值比较，验证方法准确度，验证结果见表 3。

表 3：准确度验证结果 (单位：%)

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
测定值	8.13	85.45	1.27	0.25	0.37	0.46	0.069	3.81	0.148	0.002
参考值	8.19	85.32	1.183	0.241	0.211	0.441	0.080	3.771	/	/

3.6 精度结果

取其中一个样片，连续动态测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，验证仪器精度，结果见表 4。

表 4: 仪器精度 (单位: %)

组分	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	MnO
平均值	16.65	73.74	4.15	0.068	0.21	0.28	0.62	0.26	0.058	0.021
SD	0.0248	0.0601	0.0022	0.0007	0.0048	0.0013	0.0182	0.0010	0.0007	0.0005
RSD	0.148	0.081	0.053	1.217	2.351	0.410	2.947	0.367	0.969	1.961

4. 结论

本方法使用岛津MXF-N3 Plus波长色散型X射线荧光光谱仪对铝质耐火材料进行熔片法光谱分析,灵敏度高、精确度及重复性较好,操作简单,方便快捷,是一种行之有效的快速光谱定量分析方法。

六、MXF-N3Plus 在有色行业应用

1. 有色金属及其分类

在元素周期表中金属元素有 80 多个，其他元素称为非金属元素。现代工业上习惯把金属分为黑色金属和有色金属两大类，铁、铬、锰三种金属属于黑色金属，其余的所有金属都属于有色金属。有色金属又分为重金属、轻金属、贵金属、半金属和稀有金属等五类。

有色重金属包括铜、铅、锌、锡、镍、钴等，他们的比重相对都很大，由 7 到 $11\text{g}/\text{cm}^3$ 。轻金属是指相对密度小于 $5\text{g}/\text{cm}^3$ 的金属，常见的有色轻金属有铝、镁、钙、钛、钾、锶、钡等，铝、镁、钛及其合金相对密度较小，强度较高，抗蚀性较强，广泛用于飞机制造和宇航等工业部门。贵金属包括金、银、铂以及铂族元素，由于他们的价值比一般金属贵而得名。在 80 余种金属元素中约 50 种被认为是稀有金属。所谓稀有金属系指那些发现较晚、在工业上应用较迟、在自然界中分布比较分散以及在提取方法上比较复杂的金属。

2. 矿物、矿石和精矿

金属大多是人类从矿物中提取出来的，矿物是地壳中具有固定化学组成和物理性质的天然化合物或自然元素。能够为人类利用的矿物叫做有用矿物，有用矿物在地壳中的分布是不均匀的，由于地质成矿作用，它们可富集在一起，形成巨大的矿石堆积，在地壳内或地表上矿石大量积聚具有开采价值的区域叫做矿床。在矿石中，除了有用矿物之外，总会含有一些废石矿物，这些废石矿物称为脉石，所以矿石由有用矿物和脉石两部分组成。

矿石的名称是根据从其中得出的金属而定的，例如：铝土矿、铜矿石、铁矿石、锡矿石等。矿石中有用成分的含量叫做矿石品位，常用百分数表示，对于贵金属，由于它们含量一般都很低，所以其品位常用每吨中含有的克数来表示。矿石的品位没有上限，越富越好，而其下限则由技术和经济因素决定，技术和经济条件的变化使矿石的下限品位不断变化。矿石品位越低，获得每吨金属的冶炼费用就越高，为了降低冶炼费用总是希望矿石品位越高越好。选矿是提高品位的有效手段，同时选矿还可以用来分开两种以上有用矿物。经过选矿处理而获得的高品位矿石叫做精矿，例如：铜精矿、锌精矿、铅精矿、钨精矿等。

3. 冶金及其方法分类

冶金是由矿石或其他含金属原料中提取金属的一门科学，冶金工业通常分为黑色冶金工业和有色冶金工业。作为冶金原料的矿石除含有所要提取的金属矿物外，还含有伴生金属矿物以及大量的脉石矿物。冶金的任务就是把所要提取的金属从成分复杂的矿物集合体中分离出来并加以提纯，这种分离和提纯工作往往不能一次完成，需要进行多次。冶金过程通常包括：预处理、熔炼和精炼三个循序渐进的作业过程。现代冶金中由于矿石性质和成分、能源、环保以及技术条件等情况的不同，冶金作业的工艺流程和方法是多种多样的，根据各种方法的特点，大体上可以将其归纳为三类：火法冶金、湿法冶金和电冶金。

火法冶金是在高温条件下进行的冶金过程。矿石或精矿中的部分或全部矿物在高温下经过

一系列物理化学变化，生成另一种形态的化合物或单质，分别富集在气体、液体或固体产物中，达到所要提取的金属与脉石及其他杂质分离的目的。实现火法冶金过程所需热能，通常是依靠燃料燃烧来供给，也有依靠过程中的化学反应来供给的，比如，硫化矿的氧化焙烧和熔炼就无需有燃料供热。火法冶金通常包括：干燥、焙解、焙烧、熔炼、精炼、蒸馏等过程。

湿法冶金是在溶液中进行的冶金过程，例如从铝土矿中浸提氧化铝。湿法冶金一般温度不高，通常低于 100℃，现代湿法冶金中的高温高压过程，温度也不过 200℃左右，极个别情况温度可达 300℃。湿法冶金包括：浸出、净化、制备金属等过程。浸出是用适当的溶剂处理矿石或精矿，使要提取的金属成某种离子形态进入溶液，而脉石及其他杂质则不溶解。浸出后经沉清和过滤，得到含金属离子的浸出液和由脉石及杂质组成的矿物残渣。在浸出过程中，常常有部分金属或非金属杂质与被提取金属一道进入溶液，从溶液中除去这些杂质的过程叫做净化。制备金属是用置换、还原、电积等方法从净化液中将金属提取出来的过程。

电冶金是利用电能提取金属的方法。根据利用电能效应的不同，电冶金分为电热冶金和电化冶金。电热冶金是利用电能转化为热能进行冶炼的方法，按其物理化学变化的实质来说，与火法冶金过程差别不大。电化冶金是利用电化学反应，使金属从含金属盐类的溶液或熔体中析出。前者称为溶液电解，如铜的电解精炼和锌的电积。后者称为熔盐电解，不仅利用电能的化学效应，而且也利用电能转化为热能，借以加热金属盐类使之成为熔体，如电解铝生产。

从矿石或精矿中提取金属的工艺流程，常常是既有火法过程又有湿法过程，比如，硫化铜精矿的火法冶炼，最后还需要有湿法的电解精炼过程；湿法炼锌中，硫化锌精矿需要用高温氧化焙烧对原料进行炼前处理。

4. 有色冶金过程中的物料检测

冶金过程是从矿石开采开始的，矿床开采的矿石通过选矿富集，获得精矿，精矿是冶炼的主要原料。矿石开采及选矿过程中需要对矿石成分进行检测，具有一定品位的矿石可用于选矿。选矿过程是将有用矿物与脉石分离，通过成分检测可以确认分离效果，矿石开采和选矿过程需要检测的物料包括原矿、精矿、尾矿等。采矿和选矿过程中一般都只关注主元素，X 射线荧光光谱仪具有样品处理快速简单，分析速度快等特点，是选矿过程使用最多的分析仪器之一。

有色金属冶炼过程中检测内容往往和工艺有关，和原材料结构有关。有色金属冶金所用的矿物原料主要是各种精矿，有铜精矿、铅精矿、锌精矿、钨精矿等。少量辅助矿物原料有石灰石、白云石等。冶炼过程中主要是各种渣类及过程产品的检测，例如铅鼓风炉冶炼产物为：粗铅、炉渣、铅冰铜、砷冰铜、烟尘等，过程渣的检测可以参考矿石检测。X 荧光光谱仪具有分析速度快、操作简单等特点，是冶炼过程中物料成分测定最具代表性的分析仪器之一，已广泛应用于有色冶炼的多个环节。鉴于不同生产工艺物料成分差别较大，我们正在搜集有代表性的样品，完善冶炼过程物料检测的应用报告。

总之，在有色金属冶金过程中，X 荧光光谱仪是原材料以及过程物料成分检测的重要仪器，例如铝冶炼中的铝土矿、氧化铝、赤泥等检测；铜铅锌选矿过程的原矿、铜精矿、

铅精矿、锌精矿成分检测，冶炼过程的各种过程渣及粗产品检测。借助快速准确的 X 荧光检测方法不仅可以提高生产工艺水平，还有利于综合回收利用各种金属元素，以达到经济利益最大化，避免资源浪费，并最大程度地降低环境污染。



玻璃熔片法测定铝土矿

摘要: 本文参考行业标准《YS/T 575.23-2009 铝土矿石化学分析方法 第 23 部分 X 射线荧光光谱法测定元素含量》，样品用无水四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂熔融，以消除矿物效应和粒度效应，并铸成适当形状的玻璃片，使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪测量元素荧光 X 射线强度，建立 Fe_2O_3 、 MnO 、 TiO_2 、 CaO 、 K_2O 、 S 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Na_2O 等主次组分的校准曲线，实现对铝土矿中主次组分的 X 射线荧光光谱分析。用此方法分析铝土矿标准样品，分析结果与标准值在允许误差范围内，能满足此类样品日常检测的需要。

关键词: 熔融制样 X 射线荧光光谱法 铝土矿 主次组分

铝是地壳中含量最丰富的金属元素，在航空、航天、汽车、机械制造、船舶及化学工业中已大量应用。地壳中的含铝矿物约有 250 种，但工业生产炼铝最主要的矿石资源只是铝土矿（又称铝矾土或矾土），世界上 95% 以上的氧化铝是用铝土矿生产的。

行业标准《YS/T 575.23-2009 铝土矿石化学分析方法 第 23 部分 X 射线荧光光谱法

测定元素含量》虽然给出了 X 射线荧光光谱法测定铝土矿中各元素含量的方法，但对标准样品中灼烧减量差异较大时的影响考虑不够，本文采用岛津 MXF-N3 Plus 型 X 射线荧光光谱仪，参照该标准中的样品制备方法和分析条件，建立了铝土矿中主次组分的测定方法。经实验验证，使用本方法分析铝土矿样品简单快速、准确可靠、方便可行。

1. 实验部分

1.1 仪器设备与试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus 型；

熔样炉：TNRV-01C 型；

干燥箱：101-1 型电热鼓风干燥箱；

天平：AUW220 型；

铂黄坩埚：与熔样炉配套；

瓷坩埚：50ml；

混合熔剂：67%四硼酸锂+33%偏硼酸锂；

脱模剂：碘化铵溶液（300g/L）。

1.2 分析条件

各组分的分析条件见表 1:

表 1 各组分的分析条件

元素	分析谱线	电压/kV	电流/mA	分光晶体	检测器	PHA	2 θ /°	测量时间/s
Fe ₂ O ₃	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-175	57.54	40
MnO	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-100	62.97	40
TiO ₂	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	15-100	86.19	40
CaO	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	25-110	113.17	40
K ₂ O	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	25-100	136.87	40
S	K α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	25-125	144.61	40
P ₂ O ₅	K α	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	20-105	141.03	40
SiO ₂	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25-130	108.98	40
Al ₂ O ₃	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	35-135	144.57	40
MgO	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	30-115	45.19	40
Na ₂ O	K α	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-125	22.91	40

2. 样品前处理

标准样品在 105 \pm 5 $^{\circ}$ C 烘干 2 小时, 放至干燥器中冷却至室温。称取混合熔剂 7.0000 克、灼烧基样品 0.7000 克至瓷坩埚中混匀, 转移至铂黄坩埚中。加入 5 滴脱模剂, 先升温至 700 $^{\circ}$ C 使还原性物质全部氧化 60 秒, 然后自动升温至 1050 $^{\circ}$ C 熔融 720 秒, 熔融过程中熔样炉自动转动和摇动坩埚, 使熔融物混合均匀, 计时结束后取出坩埚赶出气泡, 让熔融物在坩埚内成型, 冷却至室温后, 在玻璃圆片上用油性记号笔做好标记, 取出。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

使用 ZBK394、ZBK395、ZBK396、GSB04-1703-2004、GSB04-1704-2004、GSB04-1705-2004、510、YSS064-2013、YSS065-2013、YSS066-2013、YSS067-2013 等铝土矿和钒土标准样品共 11 个及 GSB03-2857-2012 铁矿石标准样品、GBW03101a 粘土标准样品。高钠低铝标准样品 2 个: 使用铝土矿、铁矿石、粘土标准样品和优级纯碳酸钠配制。标准样品含量见表 2 (称样量单位为克, 各组分单位为%)

表 2 标准样品的化学值 (单位: %)

编号	称样量	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	S	灼碱
ZBK394	0.9377	44.50	5.17	22.16	0.18	0.030	0.075	1.66	0.026	0.03	0.015	0.043	25.35
ZBK395	0.9161	43.38	7.45	22.69	0.52	0.051	0.057	1.35	0.044	0.023	0.025	0.058	23.59
ZBK396	0.9333	45.75	4.88	19.43	0.087	0.035	0.183	3.96	0.028	0.025	0.023	0.014	25.00
GSB04-1703-2004	0.8646	71.14	3.16	2.01	0.754	0.09	0.221	3.04	0.0036	0.477	0.022		19.04
GSB04-1704-2004	0.8515	64.53	8.02	6.06	0.262	0.246	0.185	2.59	0.0115	0.22	0.030		17.79

GSB04-1705-2004	0.8361	57.15	6.31	16.11	0.089	0.235	0.077	2.65	0.021	1.00	0.031	16.28
510	0.8039	52.00	17.05	15.31	0.21	0.38	0.26	1.20	0.19	0.23	0.040	12.92
YSS064-2013	0.8023	46.52	22.96	14.01	0.69	0.37	0.35	1.36	0.13	0.25	0.10	12.75
YSS065-2013	0.7605	60.41	17.82	9.69	0.51	0.26	0.30	2.22	0.082	0.22	0.070	7.96
YSS066-2013	0.7335	70.28	14.20	6.64	0.37	0.18	0.25	2.85	0.053	0.20	0.051	4.57
YSS067-2013	0.7011	83.07	9.69	2.71	0.22	0.088	0.18	3.64	0.011	0.17	0.022	0.15

标准样品原始含量换算为灼烧基含量时按式 (1) 进行计算, 换算后含量见表 3。称样量按式 (2) 进行计算。

$$C = \frac{C_0 \times 100}{100 - LOI} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

C —换算后含量

C_0 —标样元素原始含量

LOI —灼减 (单位: %)

$$M = \frac{0.7 \times 100}{100 - LOI} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

M —称样量

LOI —灼减 (单位: %)

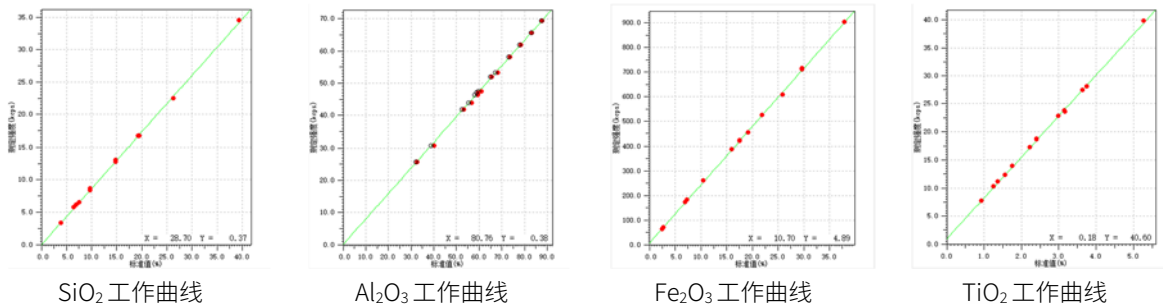
表 3 标准样品的换算值 (单位: %)

编号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	S
ZBK394	59.611	6.926	29.685	0.241	0.04	0.1	2.224	0.035	0.04	0.02	0.058
ZBK395	56.772	9.75	29.695	0.681	0.067	0.075	1.767	0.058	0.03	0.033	0.076
ZBK396	60.998	6.506	25.906	0.116	0.047	0.244	5.28	0.037	0.033	0.031	0.019
GSB04-1703-2004	87.868	3.903	2.483	0.931	0.111	0.273	3.755	0.004	0.589	0.027	
GSB04-1704-2004	78.496	9.756	7.372	0.319	0.299	0.225	3.151	0.014	0.268	0.036	
GSB04-1705-2004	68.262	7.537	19.242	0.106	0.281	0.092	3.165	0.025	1.194	0.037	
510	59.718	19.581	17.582	0.241	0.436	0.299	1.378	0.218	0.264	0.046	
YSS064-2013	53.319	26.315	16.057	0.791	0.424	0.401	1.559	0.149	0.287	0.115	
YSS065-2013	65.64	19.363	10.529	0.554	0.283	0.326	2.412	0.089	0.239	0.076	
YSS066-2013	73.643	14.88	6.958	0.388	0.189	0.262	2.986	0.056	0.21	0.053	
YSS067-2013	83.201	9.705	2.714	0.22	0.088	0.18	3.646	0.011	0.17	0.022	
P-1	40.155	14.83	37.939	0.717	0.269	0.139	1.261	0.177	0.183	3.38	0.146
P-2	32.839	39.455	21.988	0.486	0.508	0.253	0.936	0.158	0.6	2.166	0.069

注: P-1, P-2 为使用铝土矿、铁矿石、粘土标准样品和优级纯碳酸钠配制的两个高钠低铝标准样品。

3.2 工作曲线的制作

按样品前处理方式制备样片, 用 1.2 给定的分析条件测定样片中各元素荧光强度, 用测定的荧光强度和表 3 中的换算的标准值制作工作曲线, 曲线线性良好。如下图:



3.3 样品测定结果的计算

测定样品时称样量需要按式 (2) 进行计算, 这样仪器直接给出的测定结果为样品灼烧基元素含量, 需要换算为原始含量, 其计算方法按下式 (3) 进行。仪器软件具有附件计算功能, 通过输入烧失量, 编辑计算公式, 可以自动计算出试样中元素原始含量。

$$C_0 = \frac{C \times (100 - LOI)}{100} \dots\dots\dots (3)$$

式中:

C_0 —试样中元素原始含量

C —仪器测定含量

LOI —烧失量 (单位: %)

3.4 精密度验证

称取 0.9161g (扣除烧失量后为 0.7000g) ZBK395 标准样品与 7.0000 克混合熔剂混合均匀, 加入 5 滴脱模剂, 按照样品前处理方法制作玻璃熔片, 用 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪连续分析 10 次, 统计标准偏差和相对标准偏差, 根据 YS/T 575.23-2009 给出的重复性限, 用插值法计算分析结果各组分的重复性限 r , 对 10 次精度结果的判定, 结果见表 4。

表 4 精度验证

项目	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	S	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
AVE	22.73	0.043	1.36	0.50	0.027	0.060	0.056	7.64	43.23	0.039	0.015
SD	0.0067	0.0003	0.0016	0.0015	0.0003	0.0004	0.0004	0.013	0.076	0.0038	0.0030
r	0.094	0.045	0.014	0.025	0.0085	0.0083	0.0084	0.085	0.34	0.011	0.0068
$0.52 \cdot r$	0.049	0.0024	0.0074	0.013	0.0044	0.0043	0.0043	0.044	0.18	0.006	0.0035
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

3.5 准确度验证

以标样 ZBK395 为验证样, 试验结果与标准值进行比较, 按照 YS/T 575.23-2009 给出的允许差进行判定, 结果见表 5。

表 5 ZBK395 标准样品分析结果的准确度判定 (%)

项目	Fe ₂ O ₃	MnO	TiO ₂	CaO	K ₂ O	S	P ₂ O ₅	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O
AVE	22.73	0.043	1.36	0.50	0.027	0.060	0.056	7.64	43.23	0.039	0.015
标准值	22.69	0.044	1.35	0.52	0.023	0.058	0.057	7.45	43.38	0.051	0.025
允许差	0.40	0.0050	0.12	0.060	0.030	0.020	0.020	0.30	0.50	0.020	0.030
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

4. 结论

铝土矿使用无水四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂熔融制成玻璃熔片，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，可作为铝土矿主次元素分析的快速、准确、可靠的检测手段。



玻璃熔片法测定铅精矿

摘要：试样和复合氧化剂按一定比例混匀，放入铂黄坩锅中，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）分析铅精矿中的 Pb、Zn、Cu、Fe、S 等主要元素。此方法解决了铅精矿在高温熔融时对铂金坩锅的腐蚀问题，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 铅精矿

自然界中的铅矿可分为硫化矿和氧化矿两大类，其中硫化矿分布最广。主要的硫化矿物是方铅矿（PbS），氧化铅矿主要由白铅矿（PbCO₃）和铅矾（PbSO₄）组成，属次生矿，是由硫化物矿长期自然风化而成。铅矿石经破碎、浮选富集后可以得到含铅 40%~70% 的铅精矿，用来生产金属铅、铅合金、铅化合物等。

铅精矿常见的分析方法有：经典化学法、火焰原子吸收光谱法（AAS）、原子荧光光谱法（AFS）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。X 射线荧光光谱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。

玻璃熔片制样破坏了矿石原有矿物结构，消除了试样的颗粒效应，提高了方法的准确度。熔融制样需要在铂金坩锅内进行，硫化物铅矿在高温下可以和铂形成共熔物，严重腐蚀铂金坩锅，所以常见的铅精矿要想熔融制样，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。

1. 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus 多道同时型；

全自动熔样炉：TNRV-01C 型；

马弗炉：GJ1100A 型。

1.2 分析条件

1.2.1 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

1.2.2 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	2 θ /°	测量时间/s
Pb	L β	40	70	LiF	Ar Multitron	20-110	28.26	40
Cu	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-120	45.03	40
Fe	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-115	57.52	40
Zn	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-110	41.80	40
S	K α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	20-130	110.67	40
Si	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-140	108.88	40

2. 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，放入 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。取出冷却后按设定的仪器工作条件测定。

3. 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。

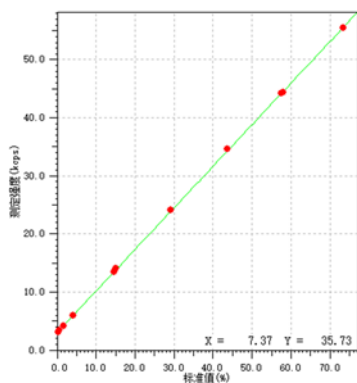
表 2 标样化学成分 (%)

样品编号	Pb	Zn	Cu	Fe ₂ O ₃	S	SiO ₂
GBW07235	4.17	0.062	0.2	4.37	0.86	43.63
GBW07236	0.61	0.092	0.035	3.79	0.38	30.51
GBW07237	0.25	2.75	0.71	3.50	2.87	82.95
BY0111-1	58.06	0.982	0.48	15.27	1.13	0.344
GBW07234	-	0.013	0.19	12.25	0.14	53.26
YSS023-2004	1.76	1.94	2.33	50.29	0.26	-
ZBK409	73.42	2.68	0.058	2.43	14.22	1.81
ZBK408	57.44	2.33	0.29	4.40	15.71	3.52
ZBK399	15.09	1.44	0.85	9.69	19.26	7.92
P-1	43.74	13.29	0.55	14.42	8.63	0.87
P-2	29.21	21.98	0.31	10.59	0.57	10.12
P-3	14.54	0.36	16.39	35.61	1.06	0.086

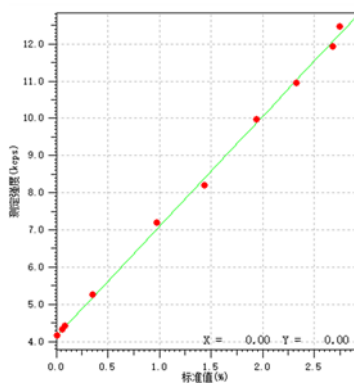
注：P-1、P-2、P-3 是配制样品。

3.2 工作曲线

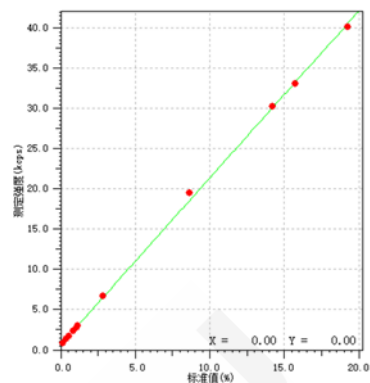
用选定样品按本方法建立工作曲线，曲线线性良好，主要元素工作曲线见下图：



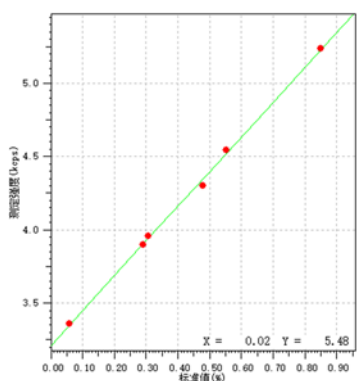
Pb 元素工作曲线



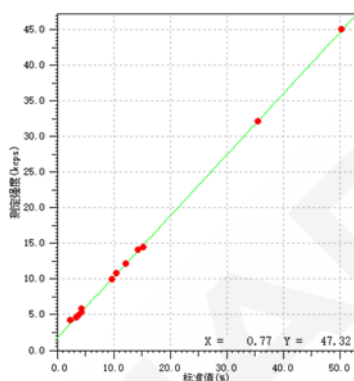
Zn 元素工作曲线



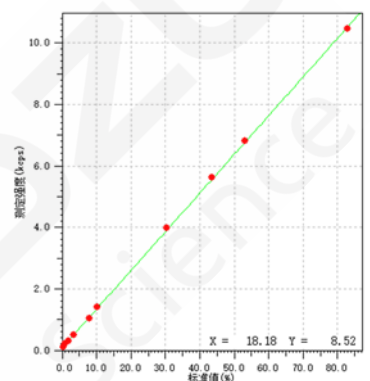
S 元素工作曲线



Cu 元素工作曲线



Fe₂O₃ 元素工作曲线



SiO₂ 元素工作曲线

3.3 精度实验

选用 ZBK409 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
AVE	73.17	2.64	0.054	2.52	14.29	1.84
R	0.10	0.014	0.015	0.043	0.063	0.064
SD	0.034	0.005	0.005	0.012	0.016	0.018
RSD	0.047	0.18	9.47	0.49	0.11	1.00

3.4 准确度实验

以标样 ZBK408 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 (%)

编号	项目	Pb	Zn	Cu	Fe ₂ O ₃	S	SiO ₂
ZBK408	标准值	57.44	2.33	0.29	4.40	15.71	3.52
	测量平均值	57.51	2.31	0.28	4.42	15.64	3.57

4. 结论

铅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，可以为铅精矿主量元素的分析提供快速、有效、可靠、环保的检测手段。

玻璃熔片法测定铜精矿

摘要：试样和复合氧化剂按一定比例混匀，放入铂黄坩锅中，在马弗炉中进行预氧化，使矿石中的硫化物转化成氧化物，高温熔融制成玻璃熔片，用 X 射线荧光光谱法分析铜精矿中的 Cu、Fe、S、Si、Ca、Mg 等主要元素。解决了铜精矿在高温熔融时对铂金坩锅的腐蚀问题，用此方法分析铜精矿标准样品，分析结果与标准值在允许误差范围内，能满足此类样品日常检测的需求。

关键词：玻璃熔片 XRF 预氧化 铜精矿

铜精矿是指从矿床开采出来的铜矿石经选矿富集后的精矿，含铜一般在 10~30%，可直接供冶炼厂炼铜。在各类铜矿床中，铜以硫化物矿、氧化物矿和少量的单质铜矿的形式存在。其中 90% 为硫化物矿，如：黄铜矿（ CuFeS_2 ）、斑铜矿（ Cu_3FeS_3 ）、辉铜矿（ Cu_2S ）和铜蓝（ CuS ）等。

XRF 法具有可测元素范围广、浓度范围宽，同时具有快速、准确、操作简单等特点，已广泛应用于多个行业的分析领域。玻璃熔片制样 XRF 法能消除试样的基体效应和颗粒效应，是准确度和重复性最好的分析方法。但熔融制样需要在铂金坩锅内进行，而硫化物铜矿在高温下可以和铂形成共熔物，严重腐蚀铂金坩锅，

所以以硫化物为主的铜精矿要想熔融制样，必须对样品进行充分的预氧化，使其转变为氧化物。国标 GB/T3884.21-2018 给出了波长色散 X 射线荧光光谱法（XRF）玻璃熔片法测定铜精矿的方法，但使用该方法测定效果不能满足工厂对检测的需求。我们根据工厂实际需求开发了更为简便的分析方法，可以快速准确测定铜精矿中主量元素。

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起工作曲线，经实验验证，该方法简单快速、准确可靠、方便可行，是国标方法的改进和完善。

1. 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus 多道同时型；

全自动熔样炉：TNRV-01C 型；

马弗炉：GJ1100A 型。

1.2 分析条件

1.2.1 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

1.2.2 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	2 θ /°	测量时间/s
Cu	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-120	45.03	40
Fe	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-115	57.52	40
Zn	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-110	41.80	40
Ca	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	15-120	113.09	40
K	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	20-100	136.69	40
S	K α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	20-130	110.67	40
Si	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-140	108.88	40
Mg	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	30-125	45.17	40

2. 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。

3. 结果与讨论

3.1 标准样品

本方法选用制作铜精矿工作曲线用的标准样品化学成分见表 2。

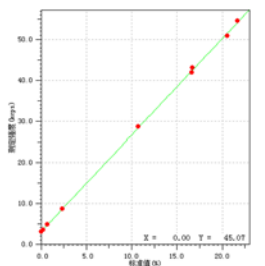
表 2 标样化学成分 (%)

样品编号	Cu	Fe ₂ O ₃	Zn	S	CaO	K ₂ O	SiO ₂	MgO
GBW07237	0.71	3.5	2.75	2.87	1.91	0.99	82.95	0.082
GBW07235	0.2	4.37	0.062	0.86	19.51	1.42	43.63	1.62
GBW07236	0.035	3.79	0.092	0.38	34.56	0.82	30.51	2.06
YSS023-2004	2.33	50.29	1.94	0.26	-	-	-	-
YSS021-2004	21.69	42.39	0.151	1.04	-	-	-	0.54
YSS022-2004	16.69	36.5	0.257	0.67	-	-	-	1.65
ZBK337	10.71	41.96	0.052	25.05	-	-	-	4.01
ZBK338	20.56	35.32	0.194	22.87	-	-	-	7.63
ZBK340	16.6	37.74	0.131	23.92	-	-	-	5.81

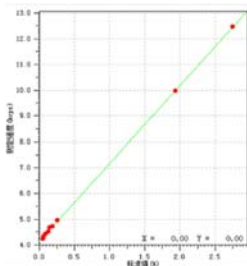
注：另加配制样品 P-1，S 含量为 8.63%，SiO₂ 含量为 8.67%。

3.2 工作曲线

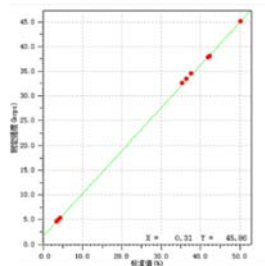
用选定标样按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好，主要元素工作曲线见下图：



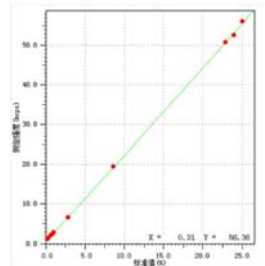
Cu 元素工作曲线



Zn 元素工作曲线



Fe₂O₃ 元素工作曲线



S 元素工作曲线

3.3 精度与准确度测试

选用 ZBK338 标样作为验证样，连续测试 10 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	Zn	Cu	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	S	SiO ₂	MgO
AVE	0.193	20.29	35.72	1.95	0.102	22.90	14.95	7.57
SD	0.002	0.014	0.039	0.007	0.003	0.019	0.048	0.08
RSD	1.09	0.070	0.11	0.36	2.78	0.081	0.32	1.10

取标样 ZBK338 前 2 次的分析平均值与标准值进行比较，按 GB/T3884.21-2018 进行判定，在 95%置信度下（忽略标样的不确定度），各元素分析结果的偏差值都在标准规定范围内，具体数据见表 4。

表 4 方法准确度试验结果 (%)

编号	项目	Cu	Zn	Fe ₂ O ₃	S	MgO
ZBK338	标准值	20.56	0.194	35.32	22.87	7.63
	测量平均值	20.31	0.193	35.75	22.89	7.61
	重复性限 r	0.60	0.030	0.67	0.66	0.71
	再现性限 R	0.65	0.028	0.87	0.68	0.71
	偏差值	0.25	0.001	0.43	0.02	0.02
	临界值 CD _{0.95}	0.35	0.012	0.51	0.35	0.36
	判定	OK	OK	OK	OK	OK

4. 结论

铜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 荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高，准确度完全满足 GB/T3884.21-2018 的标准要求，可以为铜精矿主量元素的分析，提供有效、可靠的检测手段。

玻璃熔片法测定锌精矿

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熔物，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。

1. 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus 多道同时型；

全自动熔样炉：TNRV-01C 型；

马弗炉：GJ1100A 型。

1.2 分析条件

1.2.1 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

1.2.2 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	2 θ /°	测量时间/s
Pb	L β	40	70	LiF	Ar Multitron	20-110	28.26	40
Cu	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-120	45.03	40
Fe	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-115	57.52	40
Zn	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	20-110	41.80	40
S	K α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	20-130	110.67	40
Si	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-140	108.88	40

2. 样品前处理

称取混合熔剂 6.0000 g 和 0.2000 g 试样混匀，置于铂黄坩锅中，放到 700 °C 的马弗炉中预氧化 20 min，取出，再称取 4.0000 g 熔剂加入铂黄坩锅中，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。

3. 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。

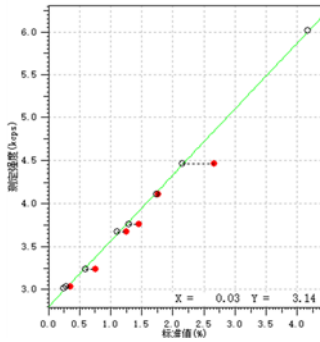
表 2 标样化学成分 (%)

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	-

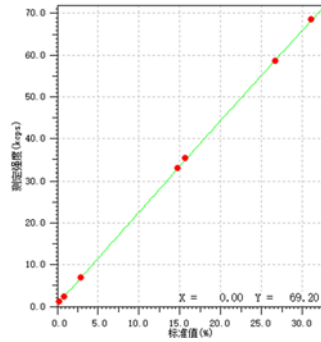
注：P-4、P-5 是配制样品。

3.2 工作曲线

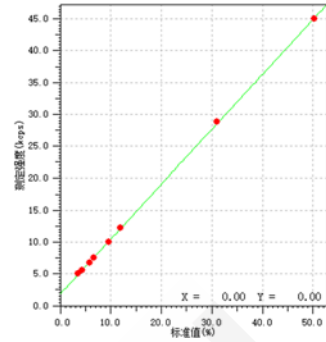
用选定样品按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好。其中 Pb 元素受到 Zn 元素的影响，需要进行元素校正，主要元素工作曲线见下图：



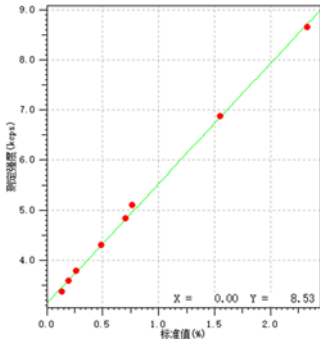
Pb 元素工作曲线



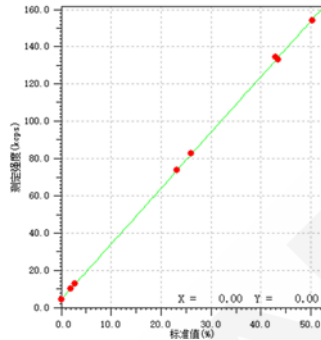
S 元素工作曲线



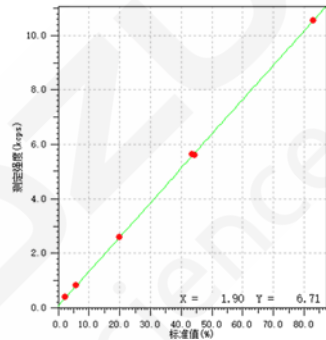
Fe₂O₃ 元素工作曲线



Cu 元素工作曲线



Zn 元素工作曲线



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 3:

表 3 方法精度试验结果 (%)

序号	Pb	Zn	Cu	Fe ₂ O ₃	S	SiO ₂
AVE	0.73	50.31	0.82	11.99	31.22	2.43
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 4:

表 4 方法准确度试验结果 (%)

编号	项目	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

4. 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。

玻璃熔片法测试红土镍矿

摘要：红土镍矿属于地壳表层风化壳型矿床，所以伴生、共生组份较多，有铁、镁、铬、锰、钴、钒等元素，灼减量不稳定，湿法化学分析周期长难度大，为了获得好的分析结果，样品要考虑灼减才能得到准确可靠的结果。本文研究了红土镍矿的 X 射线荧光光谱测试方法，使用合适的氧化剂，优选合适的熔剂和配比，高温熔融制备玻璃熔片，用不同标样或标准物质搭配，配制合适含量梯度的标样制作红土镍矿工作曲线，相关系数在 0.9993~1.0000 之间，曲线线性良好；方法精密度满足《SN/T 2763.1-2011 红土镍矿中多种成分的测定第 1 部分：X 射线荧光光谱法》的标准规定要求。

关键词：波长色散 X 射线荧光 红土镍矿 玻璃熔片法

红土镍矿资源为硫化镍矿岩体风化—淋滤—沉积形成的地表风化壳性矿床，具有高含水率的“土”状含镍品位 0.8~2% 左右的褐铁氧化镍矿，一般呈褐红色，又称红土镍矿，集中分布在环太平洋的热带—亚热带地区。国内镍矿主要为硫化铜镍矿和红土镍矿，且储量较少，目前多数以菲律宾红土镍矿和印尼红土镍矿作为主要来源。

红土镍矿用途很广，低镍品位矿用“火法”冶炼成含镍生铁，用作生产不锈钢冶炼的原料来降低生产成本；高镍品位矿用“湿法”冶炼镍铁、氧化镍中间产品和冰镍等产品。随着新能源的蓬勃发展，作为三元锂电池的原料之一的镍需求量迅猛增加，红土型镍矿资源开发越

来越被重视。

红土镍矿组成复杂，一般伴生、共生组份较多，有铁、镁、铬、锰、钴、钒等多种元素，常规湿法化学分析法，操作复杂，分析周期长，化学试剂对环境造成严重污染，不能满足快节奏生产模式，逐步被仪器分析所替代。其中 X 射线荧光光谱法是常用的一种红土镍矿仪器分析方法。

本文以红土镍矿标样为主，与其他标准样品配置不同含量梯度的标样，选择合适的熔剂和试样配比，于 1050°C 下高温熔融制备玻璃熔片，建立红土镍矿工作曲线，线性良好，元素相关系数在 0.9993~1.0000 之间，方法的精度良好。

1. 实验部分

1.1 仪器

X 射线荧光光谱仪：MXF-N3 Plus；

全自动熔样炉：TNRV-01C 型。

1.2 试剂

无水四硼酸锂：优级纯；

碳酸锂：优级纯；

碘化铵：分析纯，配制为 300g/L 水溶液使用。

1.3 分析条件

表 1 仪器分析条件设定

组分	分析线	电压/kV	电流/mA	分光晶体	探测器	PHD	2 θ /°	测量时间/s
Ni	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-100	48.67	40
Fe	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-160	57.52	40
SiO ₂	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-120	108.88	40
CaO	K α	40	70	LiF	Ne Multitron	20-100	113.09	40
MgO	K α	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	30-115	45.17	40
Al ₂ O ₃	K α	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25-125	144.58	40
P	K α	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	25-125	141.03	40
S	K α	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	35-115	110.67	40
TiO ₂	K α	40	70	LiF	Ar Exatron	20-90	86.14	40
Mn	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	25-135	62.97	40
Cr	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	25-100	69.36	40
Co	K α	40	70	LiF	Ar Multitron	15-100	52.80	40

1.4 样品处理

红土镍矿粉末样品在烘箱中 105℃烘干 2 个小时，放入干燥器中自然冷却至室温待用。准确定量称取 1.000 克样品放入 900℃高温马沸炉中灼烧 1 小时，计算红土镍矿的烧失量。称取扣除烧失量之后的样品 0.6000g、四硼酸锂 6.000g、碳酸锂 1.000g，混匀后转移到铂黄坩埚中，滴加适量 30%碘化铵脱模剂，放入高温自动熔样机中，按设定好的熔样程序，在 1050℃高温下自动熔融制备成玻璃熔片，待测。



图 1 红土镍矿玻璃熔片

2. 结果讨论

2.1 定量工作曲线制作

选择红土镍矿标样，根据样品分析元素的需要，可以配置相应的含量梯度标样拓展应对样品的分析范围。按照设定的分析条件，测定标样强度值，建立红土镍矿多元素熔片法工作曲线，工作曲线的相关系数在 0.9993~1.0000 之间，元素曲线线性良好，标样成分见表 2；元素工作曲线见下图 2。

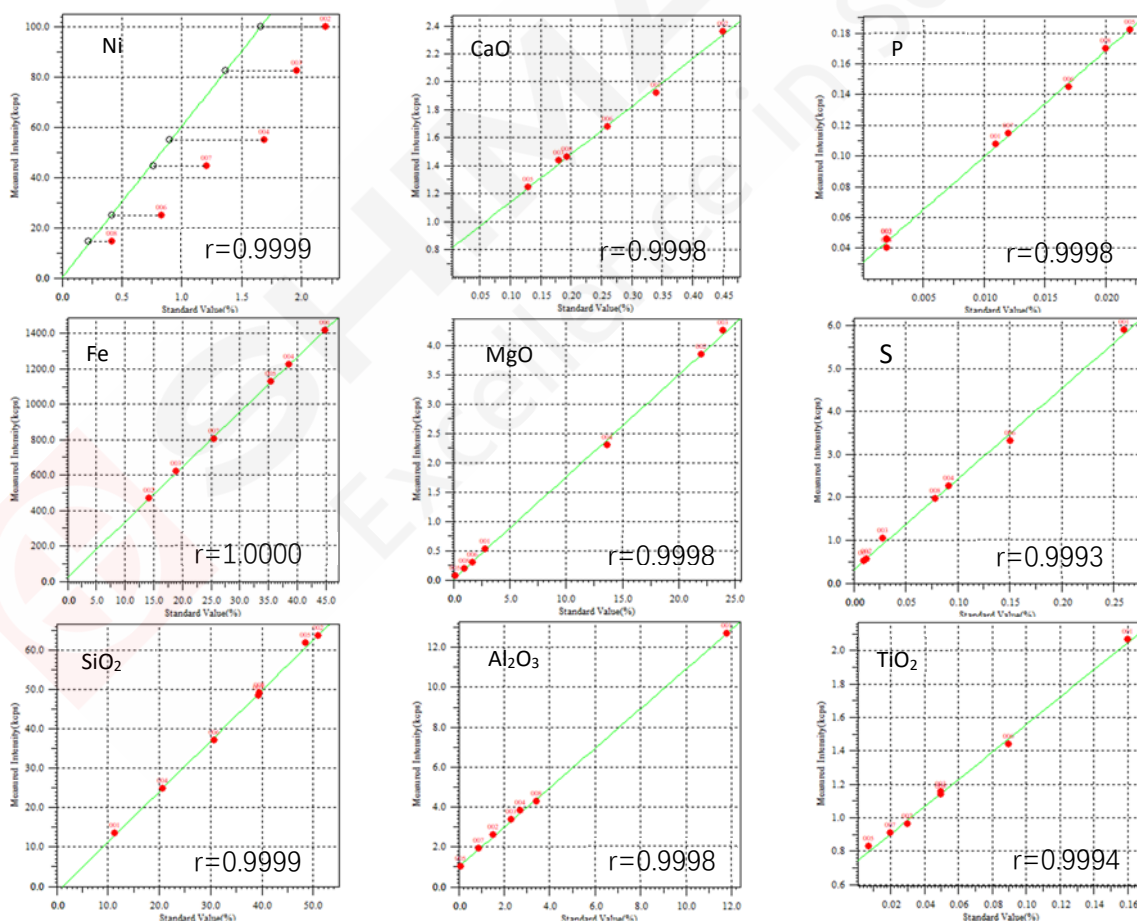
表 2 红土镍矿标准曲线标样成分表

标准样品	Ni	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P	S	TiO ₂	Mn	Cr	Co	L.O.I
GBW07847	1.47	44.90	11.32	0.34	2.87	11.77	0.011	0.260	0.16	0.67	1.94	0.10	11.63
GBW07848	2.20	14.29	51.05	0.45	22.00	1.54	0.002	0.013	0.03	0.25	0.64	0.04	9.22
GBW07850	1.96	18.93	39.30	0.18	23.98	2.32	0.002	0.028	0.05	0.45	0.91	0.07	11.11
GBW07851	1.69	38.54	20.61	0.14	13.67	2.70	0.002	0.092	0.03	0.88	1.67	0.15	11.32
YSBC13709-95	-	35.36	48.5	0.13	0.20	0.11	0.022	0.0064	0.007	0.097	-	-	-
PZ-1	0.83	43.12	30.66	0.26	1.73	6.72	0.017	0.151	0.09	0.43	1.10	0.05	-
PZ-2	1.21	25.54	52.33	0.31	12.20	0.90	0.012	0.010	0.02	0.19	0.35	0.02	-
PZ-3	0.417	39.242	39.581	0.194	0.964	3.417	0.020	0.079	0.050	0.262	0.548	0.027	-

注：“-”表示未提供含量结果

2.2 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 Fe 含量范围都比较宽，对 Ni、Co 影响比较明显，因此对这些元素进行基体吸收增强校正。FeK_β线与 CoK_α线严重重叠，需要用 Fe 对 Co 进行重叠校正。



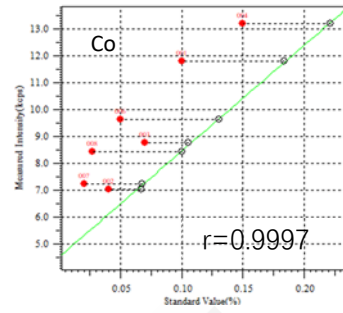
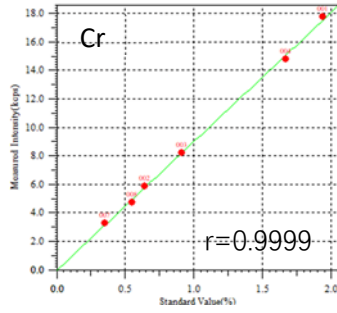
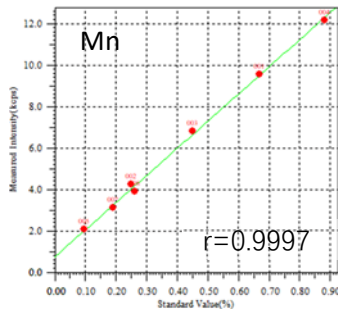


图 2 红土镍矿元素工作曲线

2.3 准确度和精度测试

利用红土镍矿工作曲线，测试不同红土镍矿样品，得到分析结果，与化学湿法分析结果对比见下表 3。使用红土镍矿样品熔融成片，用定量工作曲线连续动态 10 次测定红土镍矿熔片样品，得到精度数据见表 4。从表 3 结果对比数据、表 4 精密度数据可以看出，结果准确度与精密度均较好，满足标准 SN/T 2763.1-2011 要求。

表 3 红土镍矿准确度结果 (%)

样品	分析方法	Ni	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P	S	TiO ₂	Mn	Cr	Co
1#	分析值	1.780	19.36	40.32	0.223	16.26	2.089	0.0059	0.0653	0.0560	0.632	1.053	0.108
	化学值	1.793	19.30	40.40	0.209	16.21	2.105	0.0067	0.064	0.055	0.62	1.065	0.102
	差值	-0.013	0.060	-0.080	0.014	0.050	-0.016	-0.001	0.001	0.001	0.012	-0.012	0.006
2#	分析值	1.376	35.34	20.68	0.586	11.37	1.95	0.0075	0.037	0.072	0.526	1.635	0.122
	化学值	1.368	35.15	20.79	0.603	11.45	1.92	0.0074	0.0386	0.076	0.518	1.647	0.121
	差值	0.008	0.19	-0.11	-0.017	-0.08	0.03	0.0001	-0.0016	-0.004	0.008	-0.012	0.001
3#	分析值	0.985	39.78	18.42	0.386	4.86	3.4	0.0175	0.089	0.0386	0.75	1.464	0.085
	化学值	0.96	39.89	18.35	0.395	4.89	3.37	0.017	0.0838	0.038	0.765	1.45	0.08
	差值	0.025	-0.11	0.07	-0.009	-0.03	0.030	0.001	0.005	0.001	-0.015	0.014	0.005

表 4 红土镍矿 4#样品分析方法精度 (%)

4#	Ni	Fe	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P	S	TiO ₂	Mn	Cr	Co
N=1	1.691	34.52	21.64	0.14	9.67	1.25	0.002	0.093	0.034	0.88	1.27	0.097
N=2	1.695	34.50	21.67	0.14	9.66	1.25	0.002	0.092	0.034	0.87	1.26	0.093
N=3	1.685	34.53	21.63	0.13	9.69	1.23	0.002	0.093	0.034	0.88	1.27	0.101
N=4	1.683	34.58	21.68	0.13	9.65	1.24	0.002	0.093	0.034	0.88	1.26	0.090
N=5	1.678	34.56	21.64	0.13	9.65	1.25	0.002	0.093	0.034	0.87	1.27	0.099
N=6	1.685	34.57	21.65	0.13	9.68	1.25	0.002	0.093	0.034	0.88	1.27	0.098
N=7	1.694	34.52	21.63	0.13	9.66	1.25	0.002	0.092	0.034	0.88	1.26	0.097
N=8	1.696	34.59	21.65	0.13	9.65	1.25	0.002	0.093	0.034	0.87	1.27	0.093
N=9	1.685	34.58	21.68	0.14	9.66	1.26	0.002	0.093	0.035	0.89	1.27	0.096
N=10	1.688	34.56	21.66	0.13	9.66	1.24	0.002	0.093	0.034	0.88	1.26	0.095
Ave	1.688	34.55	21.65	0.13	9.66	1.25	0.002	0.093	0.034	0.88	1.27	0.096

SD	0.006	0.031	0.019	0.003	0.013	0.008	0.001	0.001	0.001	0.005	0.004	0.003
RSD	0.35	0.09	0.09	2.20	0.14	0.59	3.94	0.36	0.86	0.60	0.35	3.39

3. 结论

利用 MXF-N3 Plus 波长色散型 X 射线荧光光谱仪，采用玻璃熔片法测定红土镍矿样品的主要元素，采用合适的熔剂、合适的熔融温度，并考虑样品烧失量对分析结果的影响，确保了红土镍矿测定结果的准确性。通过与化学分析法的结果对比，确认该分析方法结果准确可靠；通过多次测定，对数据统计分析，确认此方法精度良好。方法整体具有操作简便、结果准确、精度良好等特点，可以作为测试红土镍矿样品的检测手段。



SHIMADZU
Excellence in Science

附录 方法、标准相关索引表

类别	分析方法	对应基体	分析元素	相关标准	页码
铁前原料	玻璃熔片法测定铁矿石	Fe	TFe、SiO ₂ 、CaO、MgO、Al ₂ O ₃ 、MnO、P、S、TiO ₂ 、K ₂ O、Na ₂ O、Pb、As、Zn、Cu	GB/T6730.62-2005 SN/T 0832-1999	10
	粉末压片法测定铁矿石中铁元素	Fe	TFe	无	15
	磁选尾矿中磁性铁含量的测定	Si、Al	TFe	无	19
	玻璃熔片法测定石灰石	Ca	CaO、MgO、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃	GB/T 3286.11-2022 SN/T 3321.3-2015	22
	玻璃熔片法测定石灰	Ca	CaO、MgO、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃	GB/T 3286.11-2022 SN/T 3321.3-2015	26
烧结与炼铁	粉末压片法测定烧结矿	Fe	TFe、SiO ₂ 、CaO、MgO、Al ₂ O ₃ 、MnO、P、S、TiO ₂	无	31
	生铁中多元素测定	Fe	Si、Mn、P、S、Ti、Pb、As、Zn、Cu、V	无	34
	粉末压片法测定高炉渣	Si、Ca	Fe、SiO ₂ 、CaO、MgO、Al ₂ O ₃ 、MnO、S、TiO ₂	无	38
	玻璃熔片法测定炉渣	Si、Ca	Fe、SiO ₂ 、CaO、MgO、Al ₂ O ₃ 、MnO、P ₂ O ₅ 、S、TiO ₂	GB/T 21114-2019	41
	玻璃熔片法测定粉煤灰	Al、Si、Ca	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、CaO、MgO、MnO、K ₂ O、Na ₂ O、TiO ₂ 、Fe ₂ O ₃ 、V ₂ O ₅ 、P ₂ O ₅ 、SO ₃	GB/T 21114-2019	45
炼钢及其他	玻璃熔片法测定硅锰合金	Mn、Si、Fe	Si、Mn、P、Fe	YB/T 4907-2021	51

	玻璃熔片法测定硅铁合金	Si、Fe	Si、Mn、P、Ca、Al、Fe	GB/T 4333.5-2016	55
	玻璃熔片法测定高碳铬铁	Cr、Fe	Si、Mn、P、S、Cr、Ti、V、Fe	GB/T 5687.13-2021	58
	玻璃熔片法测定磷铁	P、Fe	P、Si、Mn、Ti	GB/T 40312-2021	61
	硅质耐火材料快速分析	Si	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、CaO、MgO、K ₂ O、Na ₂ O、TiO ₂ 、P ₂ O ₅ 、MnO	GB/T 21114-2019	64
	铝质耐火材料快速分析	Al	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、CaO、MgO、K ₂ O、Na ₂ O、TiO ₂ 、P ₂ O ₅ 、MnO	GB/T 21114-2019	67
有色行业分析应用	玻璃熔片法测定铝土矿	Al、Fe	Fe ₂ O ₃ 、MnO、TiO ₂ 、CaO、K ₂ O、S、P ₂ O ₅ 、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、MgO、Na ₂ O	YS/T 575.23-2009	74
	玻璃熔片法测定铅精矿	Pb、S	Pb、Cu、Zn、Fe、S、Si	无	79
	玻璃熔片法测定铜精矿	Cu、S、Fe	Cu、Zn、Fe、S、Mg、Si、Ca、K	GB/T3884.21-2018	82
	玻璃熔片法测定锌精矿	Zn、S、Pb	Zn、Fe、S、Si、Cu、Zn	GB/T3884.21-2018	85
	玻璃熔片法测试红土镍矿	Fe、Si、Mg	Ni、Fe、SiO ₂ 、CaO、MgO、Al ₂ O ₃ 、P、S、TiO ₂ 、Mn、Cr、Co	SN/T 2763.1-2011	88



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司/岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街16号中国人寿大厦14层
邮政编码: 100020
电话: (010)8525-2310/2312 传真: (010)8525-2531

沈阳

沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
邮政编码: 110016
电话: 024-23255577 传真: (024)2325-5577

西安

西安市锦业一路56号研祥城市广场A座501
邮政编码: 710065
电话: 029-62737878 传真: (029) 6273-7879

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14H座
邮政编码: 830002
电话: (0991)230-6271/6272 传真: (0991)230-6273

郑州

郑州市中原路220号裕达国际贸易中心A座20层2011室
邮政编码: 450007
电话: (0371)8663-2981/2983 传真: (0371)8663-2982

上海

上海市徐汇区宜州路180号华鑫慧享城B2栋
邮政编码: 200233
电话: (021)3419-3888 传真: (021)3419-3666

成都

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞·创意成都写字楼
B座12层
邮政编码: 610063
电话: (028)8619-8421/8422 传真: (028)8619-8420

南京

南京市鼓楼区汉中中路2号亚太商务楼27层B座
邮政编码: 210005
电话: (025)8689-0258 传真: (025)8689-0237

重庆

重庆市渝中区青年路38号重庆国贸中心1702座
邮政编码: 400010
电话: (023)6380-6068/6058 传真: (023)6380-6551

武汉

武汉市武昌区临江大道96号武汉万达中心31层3112室
邮政编码: 430060
电话: (027) 5908-0488 传真: (027) 5908-0470

广州

广州市天河区高唐路230号广电智慧大厦
邮政编码: 510656
电话: (020) 3718-3888 传真: (020) 3718-3804

昆明

昆明市青年路432号天恒大酒店 908室
邮政编码: 650021
电话: (0871)6315-2986/2987 传真: (0871)6315-2991

深圳

深圳市福田区天安数码城天展大厦1楼 F2.6-1C
邮政编码: 518040
电话: (0755)8340-2852 传真: (0755)8389-3100

长沙

湖南省长沙市芙蓉区解放西路188号国金中心T1大楼3115室
邮政编码: 410005

香港

香港九龙尖沙咀海洋中心1028室
SUITE 1028, OCEAN CENTRE, HARBOUR CITY,
TSIM SHA TSUI, KOW LOON, HONG KONG
电话: (00852)2375-4979 传真: (00852)2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439
400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知