

文章编号: 0254-5357(1999)02-0131-04

# X射线荧光光谱法测定铬铁矿中主次量组分

李国会

(地球物理与地球化学勘查研究所, 河北 廊坊 065000)

**摘要:** 采用低熔点的混合熔剂熔融制样, 用3080 E2型X射线荧光光谱仪对铬铁矿中Na、Mg、Al、Si、P、S、K、Ca、Ti、Cr、Mn、Fe和Ni等13种主、次量元素进行测定, 使用理论 $\alpha$ 系数校正元素间的吸收-增强效应, 其分析结果有较高的准确度。精密度试验统计结果, 主、次量组分的RSD( $n=10$ )为0.20%~10.0%。方法经标样检验, 结果与标准值相符, 全分析结果加和性良好。

**关键词:** 铬铁矿; 混合熔剂; X射线荧光光谱; 理论 $\alpha$ 系数

中图分类号:P578.8; O657.34 文献标识码:B

铬铁矿( $FeCr_2O_4$ )中 $Cr_2O_3$ 的质量分数约为45%~67.90%。铬铁矿的分析, 通常采用化学法, 试样预先碱熔或酸溶, 但大量铬的存在干扰其它组分的测定。酸溶需除氯化铬酰, 碱熔时需离子交换法除铬。以氯化铬酰形式除铬, 操作麻烦、耗时, 且对人的健康及环境有损害。离子交换法操作也较繁琐。两种处理方法都不能实现在一份制备溶液中同时测定主、次量成分。也有采用ICP-MS分析铬铁矿的, 但该仪器目前使用还不广泛且仍需前处理成试样溶液。为了快速评价矿区质量, 研究铬铁矿床及铬铁矿的综合利用, 笔者用X荧光光谱进行铬铁矿多种元素同时测定的方法作了研究, 并得到了满意的分析结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和测量条件

日本理学3080 E2型X射线荧光光谱仪, 端窗铑靶X射线管, 日本SORD公司M 243计算机, DF-151A软件, 德国AAG 50熔样机。

在铬铁矿中, 主元素和次量元素间的含量相差很大,  $w(Cr_2O_3)$ 为45%~67.90%,  $w(P_2O_5)$ 是0.003%。为了得到尽可能高的计数率和好的峰背比, 获得较高的测量精度和较低的检出限, 又要保证在测量主元素时, 不致因计数率过高而产生漏计, 故对测量条件进行了选择。所选定的各元素测量条件

见表1<sup>[1~3]</sup>。

### 1.2 试剂

使用 $Li_2B_4O_7$ 和 $LiBO_2$ 混合熔剂, 两者质量比为4.5:1。在650℃灼烧45 min, 放干燥器中备用。 $LiF$ (分析纯), 105℃烘2~4 h, 放干燥器中备用。 $NH_4NO_3$ (分析纯), 105℃烘2~4 h, 放干燥器中备用。

$LiBr$ 水溶液,  $\rho=15\text{ g/L}$ 。

### 1.3 熔剂样品质量比的选择

铬铁矿是难熔矿物, 为了制备高质量的玻璃片, 对熔剂和试样质量的比例进行了选择<sup>[1,3]</sup>。通过对 $m_{\text{样}}:m_{\text{熔剂}}$ 为1:20、1:30、1:40和1:50四种比例试验可知, 1:50的比例易制成均匀的样片, 但因稀释比例较大降低了元素分析线的计数率, 不利于低含量元素的测定, 且消耗了较多的熔剂, 分析成本提高。1:20的稀释比, 虽利于低含量元素的测定, 但制样的重现性较差, 且制备的玻璃样片易失透。而1:40的稀释比, 既能制成高质量的玻璃圆片, 又使分析元素(Na除外)有一定的X射线强度。此外, 加入氧化剂 $NH_4NO_3$ , 防止了样品中的还原性物质对铂黄合金坩埚的腐蚀及降低了熔融温度。经试验确定: 称取0.1500 g样品, 6.000 g的混合熔剂, 1.000 g $NH_4NO_3$ 和15 g/L $LiBr$ 溶液1 mL的组合为宜。

收稿日期: 1998-06-19; 修订日期: 1998-12-11

作者简介: 李国会, 男, 教授级高级工程师, 长期从事X射线荧光光谱和X射线全反射分析技术研究。

表1 分析元素的测量条件<sup>①</sup>  
Table 1 Measuring conditions of the elements

分析线 spectral line	晶体 crystall	2θ/(°)		t 测量/s		探测器 detector	脉冲高度 分析器 PHA	干扰谱线 interfering line	$L_D / 10^{-6}$ <sup>②</sup>
		峰值 peak	背景 background	峰值 peak	背景 background				
Na K $\alpha$	TAP	55.17	55.80	40	40	F- PC	7~ 35		300
Mg K $\alpha$	TAP	45.17	48.00	20	20	F- PC	7~ 35		250
Al K $\alpha$	PET	140.85	140.00	20	10	F- PC	7~ 35		100
Si K $\alpha$	RX4	140.62	140.00	20	10	F- PC	10~ 35		100
P K $\alpha$	Ge	141.08	143.50	40	20	F- PC	10~ 35		44
S K $\alpha$	Ge	110.80	114.80	40	20	F- PC	10~ 35		50
K K $\alpha$	LiF 200	136.70	140.00	40	20	F- PC	10~ 35		30
Ca K $\alpha$	LiF 200	113.15	110.00	20	10	F- PC	10~ 35		56
Ti K $\alpha$	LiF 200	86.22	85.00	20	10	F- PC	10~ 35		30
Cr K $\alpha$	LiF 200	69.35	70.50	20	10	F- PC	10~ 35	V K $\beta_1$	40
Mn K $\alpha$	LiF 200	62.78	65.00	40	20	F- PC	7~ 35	Cr K $\beta_1$	25
Fe K $\alpha$	LiF 200	57.52	55.00	20	20	SC	7~ 35		61
V K $\alpha$	LiF 200	76.95	78.00	40	20	F- PC	10~ 35	Ti K $\beta_1$	40
Ni K $\alpha$	LiF 200	48.65	49.65	40	20	SC	7~ 35		4
Rh K $\alpha$ c	LiF 200	18.43		10		SC	7~ 35		

①全部元素均使用粗准直器,除 Cr K $\alpha$ 、Fe K $\alpha$  和 Si K $\alpha$  衰减 1/3 外,其余元素均不衰减。

②检出限除 Ni 是以元素计量外,其余检出限全以氧化物计。

#### 1.4 试样的制备

准确称取 0.150 0 ± 0.000 2 g 样品,混合熔剂(包括 0.400 g 的 LiF) 6.000 ± 0.001 g 和 1.000 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 置于铂黄合金坩埚中,搅拌均匀,加入 15 g/L LiBr 溶液 1 mL。将坩埚放于 AAG 50 熔样机上,盖上坩埚盖,以丙烷为燃气,氧气助燃,于 1 050 ~ 1 100 ℃熔融 10 min。中间摇动坩埚内熔融物 3 次,把附着在坩埚壁上的小熔珠收入熔融物中,并使其彻底混匀。然后,把熔融物浇铸到已加热至 800 ℃的铸模中,冷却后取出熔片,贴上标签待测。

#### 1.5 标准样品的制备

由于铬铁矿标样较少,除选用铬铁矿标样 GBW 07201 和 07202 外,又使用超基性岩标样 GBW 07101、07102 及光谱纯试剂 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,与选用的铬铁矿标样按一定比例混合制备 8 个人工标样,使各元素形成既有一定的含量范围又有适当梯度的标准系列(表 2)。

#### 表2 校准曲线含量范围

Table 2 Content range of calibration curves

组分 component	$w_B / 10^{-2}$ content range	组分 component	$w_B / 10^{-2}$ content range
Na <sub>2</sub> O	0.02~ 2.70	CaO	0.32~ 38.22
MgO	10.00~ 40.12	TiO <sub>2</sub>	0.01~ 0.12
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.20~ 12.70	MnO	0.02~ 0.25
SiO <sub>2</sub>	0.60~ 36.00	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.18~ 11.00
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.003 0~ 0.080 0	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50~ 60.00
SO <sub>3</sub>	0.02~ 0.15	Ni	0.020~ 0.250
K <sub>2</sub> O	0.009 4~ 0.270 0		

#### 1.6 基体效应和谱线重叠校正

样品经混合熔剂熔融,消除了不均匀性和粒度效应。但因样品中组分含量变化很大,元素间的吸收-增强效应仍然存在,为了得到好的分析结果,除镍元素用 Rh K $\alpha$  线的康普顿散射线作内标校正基

体效应外,其余元素采用由DRALPHA程序计算的理论 $\alpha$ 系数代入公式(1)进行元素间效应的校正<sup>[1,2]</sup>。

DF-151A软件提供的方程为<sup>[1]</sup>:

$$W_i = (aI_i^2 + bI_i + c_i)(1 + \sum \alpha_{ij} W_j) + \sum B_{ik} W_k \quad (1)$$

谱线重叠干扰的校正采用含量校正法<sup>[2]</sup>:

$$x_i = aI_i^2 + bI_i + c \quad (2)$$

$$W_i = x_i + \sum B_{ik} W_k \quad (3)$$

首先配制不含干扰元素的标准系列制做校准曲线,然后测量一系列标准样品中分析元素*i*和干扰元素*k*在分析元素*i*分析线 $2\theta$ 角位置上的总的净强度*I<sub>i</sub>*,通过(2)式求出分析元素*i*未校正谱线重叠的含量*x<sub>i</sub>*,再经(3)式线性回归求出谱线重叠干扰系数*B<sub>ik</sub>*。

## 2 检出限 精密度和准确度

### 2.1 检出限

根据公式(4)<sup>[1]</sup>和表1中各分析元素的测量时间,计算出各元素检出限见表1。

$$L_D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{T}} \quad (4)$$

式中:*m*为单位含量的计数率;*I<sub>b</sub>*为背景计数率;*T*为峰值和背景的总计数时间。

表3 方法的精密度<sup>①</sup>

Table 3 Precision of this method

组分 components	<i>w<sub>B</sub>/10<sup>-2</sup></i>		RSD/% (n=10)
	<i>x̄</i>	<i>s</i>	
Na <sub>2</sub> O	ND		
MgO	17.62	0.035	0.20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.33	0.033	0.30
SiO <sub>2</sub>	5.15	0.011	0.22
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	ND		
S	0.073	0.006	8.0
K <sub>2</sub> O	0.01	0.001	10.0
CaO	0.45	0.005	1.09
TiO <sub>2</sub>	0.117	0.0005	0.43
MnO	0.232	0.001	0.43
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.30	0.030	0.20
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.62	0.100	0.22
NiO	0.178	0.0015	0.84

①ND为未检出。

### 2.2 精密度

将铬铁矿GBW 07292(铂族元素地球化学标准物质GPt-5)熔融制备10个样片,按表1中的分析条件进行测量,将所得结果进行统计,结果见表3。由表中的结果可知,本法制样的重现性是好的。

### 2.3 准确度

采用本法对GBW 07202和GBW 07292铬铁矿标准物质进行测量,其分析结果对照见表4。由表中的数据可知,本法与标样的标准值符合较好。

表4 分析结果对照<sup>①</sup>

Table 4 A comparison of analytical results with certified values of standard sample

组分 components	GBW 07292(GPt-5)		GBW 07202	
	本法 this method	化学值 chemical values	本法 this method	标准值 certified values
Na <sub>2</sub> O	0.02	ND	ND	ND
MgO	17.62	17.75	16.90	16.95
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	11.33	11.45	13.30	13.37
SiO <sub>2</sub>	5.15	5.20	4.10	4.20
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.003	ND	0.003	0.003
S	0.060	0.074	ND	0.003
K <sub>2</sub> O	0.01	(0.015)	0.01	0.01
CaO	0.45	0.48	0.65	0.66
TiO <sub>2</sub>	0.117	0.125	0.076	0.077
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46.62	46.64	48.85	48.97
MnO	0.232	0.217	0.130	0.120
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.30	15.25	14.00	14.01
NiO	0.178	0.17	0.185	0.180
烧失量 <sup>②</sup>	2.85	2.85	2.30	2.30
$\Sigma$	99.94	100.21	100.60	100.85

①ND为未检出。

②烧失量(loss on ignition)使用重量法结果。

### 3 结语

采用熔融法制样,理论 $\alpha$ 系数校正基体效应,X射线荧光光谱测定铬铁矿中主、次量元素,方法简便、快速、准确经济且减少环境污染。

用熔融法制备样片时,铸模要预先烧红,否则浇铸冷却后,熔片易产生失透。

### 4 参考文献

- 1 李国会, 卜维, 樊守忠. 熔融法 X 射线荧光光谱测定硅酸盐样品中的硫等 20 个元素 [J]. 光谱学与光谱分析. 1994, 14(1): 105.
- 2 李国会. X 射线荧光光谱法测定海洋沉积物中 35 种元素 [J]. 地质实验室. 1997, 13(4): 225.
- 3 Lee R F, McConchie D R. Comprehensive Major and Trace Analysis of Geological Material by X-ray Fluorescence Using Low Dilution Fusion [J]. *X-ray Spectrometry*. 1982, 11(2): 55.

## Determination of Major and Minor Elements in Chromite by X-ray Fluorescence Spectrometry

LI Guo-hui

(Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Langfang, 065000, China)

**Abstract:** A X-ray fluorescence spectrometric method has been developed for the determination of Na, Mg, Al, Si, P, S, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe and Ni in chromite with fusion sample preparation technique in which a mixed flux of Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> and LiBO<sub>2</sub> is used. The inter-element effect is corrected by using the theoretical alpha coefficient. The method has been verified by the determination of these major and minor elements in standard reference materials. The results are in agreement with certified values with precision of 0.20% to 10.0% RSD( $n = 10$ ). It is proved that the method is simple, rapid, cost-effective and reliable.

**Key words:** chromite; mixed flux; X-ray fluorescence spectrometry; theoretical alpha coefficient