技术・方法

熔融制样 - 波长色散 X 射线荧光光谱法测定 铁矿石中主次量组分

张 华,王利兴,司得勇,王开崎 (武警黄金第八支队实验室,新疆乌鲁木齐 830057)

[摘 要]建立了采用波长色散 X 射线荧光光谱法测定铁矿石中 TFe_{SiO_2} AI_2O_3 MgO_{CaO} K_2O_3 Na_2O_3 TiO_2 MnO_3 P_3 P_4 P_5 P_5 P_5 P_6 P_6 P_7 P_8 P_8 P

[关键词] X 射线荧光光谱法 熔融制样 主次量组分 铁矿石 [中图分类号] P618.51 [文献标识码] A [文章编号] 0495-5331(2014) 増刊-1393-06

Zhang Hua, Wang Li-xing, Si De-yong, Wang Kai-qi. Determination of major and minor components in fusion samples of iron ore by the wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. Geology and Exploration, 2014, 50 (Supp.): 1393-1398.

0 引言

铁矿石是重要的工业原料,我国已成为全球铁矿石进口、消耗大国。寻找铁矿资源成为紧迫的任务之一,因此建立快速、准确、简便的铁矿石分析方法具有重要意义。铁矿石国家标准分析方法采用容量法(标准出版社,2007)、重量法(标准出版社,1986)、分光光度法(标准出版社,2006)测定铁矿石中 TFe、SiO₂、AI₂O₃、MgO、CaO、K₂O、Na₂O、TiO₂、MnO、P、S 和 Cu等12种组分,这些分析方法存在流程长,分离步骤繁琐,操作复杂的不足;而现国家标准方法 X 射线荧光光谱法(XRF)测定铁矿石中 SiO₂、AI₂O₃、MgO、CaO、TiO₂、MnO、P和 Ba等8种组分(标准出版社,2005),TFe、K₂O、Na₂O、S和 Cu的测定还需容量法、重量法、原子吸收法解决,因此 XRF 分析的优势没有充分发挥出来。

XRF 分析具有制样简单、分析速度快、重现性和精密度好、能多元素同时测定、对环境污染小的特点,在地质样品、矿产品分析中得到了广泛应用(吉昂等,2003)。本文使用熔融法制样,消除了样品的

粒度效应和矿物效应;加入 Co₂O₃ 作为内标,校正和补偿基体效应,用 XRF 法对铁矿石样品中 12 种高、低组分同时进行测定。通过对国家标准物质测定,表明该方法精密度、准确度能够满足规范要求(标准出版社,2006),其中全铁组分测试结果的精密度优于容量法。用这种方法测定一个样品只需 9~10 min,提高了分析速度与效率,很大程度上克服了化学分析方法测定多元素采用多种分析方法所造成的测试周期长、操作繁琐等缺点。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

Axios MAX 系列 PW4400 型波长色散 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司),仪器性能为:高功率(4kW)、60 kV、125 mA、高透过率、SST 超尖锐长寿命陶瓷端窗(75 μm)铑靶 X 光管。SuperQ5.1H 软件,样品交换器 68 位。主要工作参数见下表 1。

熔融设备为 DY501 型电热熔融设备(上海宇索电器有限公司)。

[[]收稿日期]2014-03-28;[修订日期]2014-09-16;[责任编辑]郝情情。

[[]第一作者]张华(1970年-),女,1990年毕业于长春冶金地质专科学校,高级工程师,长期从事地质样品仪器分析工作。E-mail: xjzhang-hua@163.com。

地质与勘探 2014 年

表 1 X 射线荧光光谱仪元素测量条件

Table 1 Measurement conditions for elements by XRF

	// 4E //b	干扰	-1. I	晶体	探测器	准直器	滤光片	电压	电流		2θ/(°)		t/	's	Pl	HD
元素	分析线	元素	内标	X – tal	採測器	μm	μm	U/kV	I/mA	峰值	背景1	背景 2	峰值	背景	LL	UL
TFe	Κα	Ba	Co	LiF200	F-PC	150	Al(750)	60	60	57. 5220	0. 8604		20	10	15	68
SiO_2	$K\alpha$			PE002	F-PC	300	None	30	120	109. 1104	1. 8812		24	10	24	78
$\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3$	$K\alpha$	Br Co		PE002	F-PC	300	None	30	120	144. 9264	- 1. 4904		26	12	22	78
$_{ m MgO}$	$K\alpha$	Ca		PX1	F-PC	700	None	30	120	22. 8600	1. 8028	-1.7478	40	14	35	65
CaO	$K\alpha$	Fe		LiF200	F-PC	300	None	30	120	113. 1266	1. 5400		26	10	29	73
$\mathrm{Na_2O}$	$K\alpha$	Zn		PX1	F-PC	700	None	30	120	27. 5912	1. 9922	-1.2224	50	20	35	65
$\mathbf{K_2}\mathbf{O}$	$K\alpha$			LiF200	F-PC	300	None	30	120	136. 6978	1. 4310		32	14	31	69
${\rm TiO}_2$	$K\alpha$	Ba		LiF200	F-PC	300	None	30	120	86. 1600	- 1. 1534		34	10	29	71
MnO	$K\alpha$	\mathbf{Cr}	Co	LiF200	F-PC	150	None	60	60	62. 9890	1. 1244		30	10	15	68
P	$K\alpha$	Cu		GE111	F-PC	300	None	30	120	141. 1050	1.8000		40	12	35	65
S	$K\alpha$	Mo P Cu		GE111	F-PC	300	None	30	120	110. 6834	2. 0722		36	12	35	65
Cu	$K\alpha$		Rh1	LiF200	F-PC	150	Al(200)	60	60	45. 0500	1. 2534		34	10	34	66
Co1	$K\alpha$			LiF200	F-PC	150	Al(750)	60	60	52. 8070	1. 2464		20	10	16	67
Mo1	Κα			LiF200	SC	150	Al(200)	60	60	20. 2952	0. 7920		20	10	25	78
Ba1	L_{α}			LiF200	F-PC	300	None	40	90	87. 1756		0.7644	24	10	30	67
Zn1	$K\alpha$			LiF200	SC	150	Al(200)	60	60	41. 7758	0. 9936		20	10	24	71
Cr1	$K\alpha$			LiF200	F-PC	300	None	60	60	69. 3766	1. 1534		16	10	11	69
Rh1	Kα-C			LiF200	SC	150	None	60	60	18. 4692			10		26	78
Br1	$K\alpha$			LiF200	SC	150	Al(750)	60	60	29. 9478	1. 0522		16	6	20	78

注: F-PC 为流气计数器,SC 为闪烁计数器;PHD 为脉冲高度分析器,LL 为下甄别阀,UL 为上甄别阀。Col 以后元素用于扣除谱线重叠干 扰。

1.2 主要试剂

铂-金合金坩埚(95% Pt + 5% Au), XRF 分析 专用混合熔剂(67% LiBO2+33% Li2B4O2,分析纯, 洛阳耐特化学试剂厂)。

500 g LiBr 溶液, NH₄NO, 饱和溶液, Co, O, 固体 试剂,以上试剂均为分析纯。

1.3 实验方法

铁矿石样品在 105℃的烘箱内烘 2h,去除吸附 水备用;混合熔剂在600℃的马弗炉中灼烧2h,干燥 器中冷却后,在玛瑙研钵中磨细备用。

依次准确称取 7.0000 g 混合熔剂 、0.2500 g 样 品、0.1300 g 三氧化二钴试剂置于黄铂金合金坩埚 中,用圆头小玻璃棒轻轻搅拌均匀,加入10~12滴 NH₄NO₃ 饱和溶液和 6 滴 500 g LiBr 溶液,置于电热 熔样机上,设置预热温度 500℃,预热时间 0 min;氧 化温度 700℃, 氧化时间 3 min, 使还原物被 NH₄NO, 充分氧化,保护坩埚免受腐蚀;然后升温至1050℃, 熔融 5 min,旋转 9 min,静置 1 min,此时铂合金模具 已升温至850℃,待熔融物自动倒入模具中,用坩埚 钳夹住模具边轻轻摇动赶走气泡(勿迅速夹离加热 筒,否则熔片易裂),风冷冷却2 min。待熔片与模 具自动剥离,在凸面帖上标签,底面为分析面,待测。

表 2 各组分的含量范围 Table2 Concentration ranges for elements in calibration samples

组分	ω(B)/%	组分	ω(B)/%
TFe	13. 13 ~ 66. 87	$\mathbf{K_2}\mathbf{O}$	0. 037 ~ 0. 85
${\rm SiO}_2$	3. 48 ~ 60. 86	${\rm TiO}_2$	0. 073 ~ 10. 63
$\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3$	0. 99 ~ 29. 26	MnO	0. 072 ~ 0. 288
$_{ m MgO}$	0.045 ~ 6.16	P	0.01 ~ 0.138
CaO	0.081 ~ 6.38	S	0.007 ~ 2.44
$\mathrm{Na_2O}$	0.012 ~ 0.28	Cu	0. 0014 ~ 0. 068

1.4 校准样品的选择与制备

选择8个铁矿石国家一级标准物质 GBW07822

~ GBW07830 及 W88301a(武钢钢研所研制的标准

样品)、GBW07224(攀钢钢研院原矿一号国家标准物质)、土壤国家标准物质 GBW07407 作为校准样品。按照实验方法对校准样进行样片制备。

2 结果与讨论

2.1 熔片制备

2.1.1 熔剂的选择

试验了 $Li_2B_4O_7$ 和 $LiBO_2$ – $Li_2B_4O_7$ 混合熔剂熔融样品。结果表明,采用 $Li_2B_4O_7$ 为熔剂,熔片易出现结晶斑或碎裂现象。采用混合熔剂,熔片形成均匀的单相玻璃体,表面光滑、易脱模,测定结果重现性好。原因在于加入 $LiBO_2$ 碱性氧化物降低了熔融体的酸性,使其黏性变小,熔融效果增强,提高了玻璃化程度。有资料表明,单独采用 $Li_2B_4O_7$ 为熔剂, S 的测定含量偏低;而混合熔剂中 $LiBO_2$ 能够抑制 S 的挥发。因此本实验采用市售混合熔剂,配比为 m $(LiBO_2)$: $m(Li_2B_4O_7)$ = 67:33。

2.1.2 氧化剂

氧化剂有助熔作用,可调节熔剂的酸碱性,有利于降低熔剂的熔融分解温度,使熔剂能更好地熔解样品,添加氧化剂还能够增加熔体的流动性,提高玻璃熔片的稳定性,提高元素荧光强度和元素检测强度,特别是对于含还原性物质 Fe、Cu、Zn、S 较高的试样,进行预氧化处理,能够有效保护黄铂合金坩埚,防止坩埚腐蚀。同时,由于所测组分 S 在高温下易挥发,加入氧化剂使其转化成 SO₄² 保存在熔体内,可抑制挥发。

常用的氧化剂有 Li、Na、NH₄的硝酸盐和碳酸盐,如 LiNO₃、NaNO₃、NH₄NO₃等,由于加入 NaNO₃会影响 Na₂O 组分的测定,加入碳酸盐熔融时会分解放出二氧化碳,可对熔融物起搅拌作用,但也可能在玻璃体中形成气泡。而 LiNO₃或 NH₄NO₃能减少因其引入的基体效应和元素干扰效应成为首选。有资料表明,使用混合氧化剂 LiNO₃ + LiF,对难熔的铁矿石如钛铁矿、铬铁矿的熔样效果更好。本实验选择滴加 NH₄NO₃ 饱和溶液进行预氧化处理,简便易行。

如样品中 S 含量较高,需使用固体氧化剂硝酸铵在马弗炉中低温预氧化处理后,才能使用黄 - 铂金坩埚熔样,否则易损坏坩埚。未知样品可用粉末压片法制备样片,用 X 射线荧光光谱法粉末压片 - 多金属分析程序测量或使用定性分析程序进行扫描测量了解大致情况后,再选择是否熔融制样测量。本文加入氧化剂量和稀释倍数适合于 S 含量 \leq 5%

的一般铁矿石样品。

2.1.3 稀释比的选择

稀释比即样品重量与熔剂重量的比值,也称熔样比。稀释比越大,可减小基体效应影响,且熔融物的流动性好,易脱模,熔片质量也高,但过大的稀释比会使低含量组分测量误差变大,如本实验中 K₂O、Na₂O和 Cu。由于模具大小是固定的,所以熔剂量一般为 6.0000 或 7.0000 g。通常情况下,稀释比为1:10。但铁矿石中 Fe、Cu、Zn、S 等还原性物质含量高,本法所采用的预氧化方式不能完全消除其腐蚀坩埚的可能性,因此选择1:14,1:28、1:35 稀释比用S含量稍高的国家标准物质 GBW07826 进行实验。实验表明稀释比1:14,熔融物流动性稍差,稀释比1:28、1:35 熔融物流动性好,均未见坩埚有腐蚀。考虑到轻元素 K、Na 和低含量 Cu 元素测量误差,本实验选择1:28 的熔样比例。

2.1.4 熔样的温度

有文献报道(作利萍等,2011),使用 LiBO₂ - Li₂B₄O₇,混合熔剂在 1100℃时,即使样品中 S 被氧化成 $SO_4^{2\pi}$,也会以 LiSO₄ 形式挥发。在 1050℃和 1150℃制备熔片进行对比,样片均透亮,但 S 元素测定荧光强度值有差异,因此本实验加入氧化剂,同时选择熔融温度 1050℃,高价硫基本不挥发,解决了分析硫的难题。

2.1.5 脱模剂

熔融物有粘附或浸润铂合金模具的倾向,常常使得熔片很难与模具剥离,有时导致碎裂,因此需要使用脱模剂。常用的脱模剂为卤化物,如 LiBr、NH₄Br、NH₄I等。有资料表明,NH₄I熔融物比 LiBr熔融物流动性好,便于消除气泡、易脱模、不易碎裂,但因其易挥发分解,通常在熔融摇动后期过程中加入固体 NH₄I,本室自动熔样设备无法在中间过程加入。脱模剂的用量不用很多,一般 20~50 mg 即可,可以加入固体,也可以用溶液加入,用溶液加入相对来说较好,这样可以更精确地控制加入量。因此本室选择 500 g/LiBr 溶液做脱模剂,但 Br 元素对 Al 元素的测定会产生干扰,需进行干扰校正。在实验中增加摇动时间,消除气泡残留,个别熔片内残留气泡通过摇动去除或摇至样片边缘。

2.2 基体效应和谱线重叠干扰校正

基体效应是 XRF 分析中普遍存在的问题,是元素分析的主要误差来源(魏培德,2002)。在本法中样品通过熔剂的高倍稀释,经高温熔融后,消除了试样的颗粒度和不均匀性等复杂的矿物效应和颗粒效

应;采用与样品基体相匹配的国家标准物质制作校准曲线,大大降低了基体效应,吸收-增强效应随之降低;通过加入内标元素 Co,对主量元素 TFe 也起到了减少或补偿基体效应作用。但基体效应和谱线重叠干扰校正仍然存在。本实验的分析谱线和干扰谱线见表 1,待测元素 Mo、Ba、Zn、Cr、Br 分别用于扣除对 S、Ti、Na、Fe 和 Al 的谱线重叠干扰,Co(K_{α})线用作 TFe、MnO 的内标; Rh(K_{α} - c)康普顿散射线用作 Cu(K_{α})的内标,校正基体效应。

采用帕纳科公司 SuperQ 软件的综合数学校正公式校正基体效应:

$$\boldsymbol{\omega}_{i} = \boldsymbol{D}_{i} - \sum_{i=1}^{n} (\boldsymbol{L}_{ik} \cdot \boldsymbol{Z}_{k}) + \boldsymbol{E}_{i} \boldsymbol{R}_{i} (1 + \sum_{j=1}^{n} \boldsymbol{\alpha}_{ij} \cdot \boldsymbol{Z}_{j})$$

公式中, ω_i 为分析元素 i 的含量; D_i 为分析元素 i 校准曲线截距; L_k 为干扰元素 k 对分析元素 i 的 谱线重叠干扰校正系数; E_i 为分析元素 i 的校准曲线斜率; R_i 为分析元素 i 的计数率(或与内标线的强度比值); Z_k 为干扰元素 k 的含量或计数率; Z_j 为共存元素 i 的含量或计数率; α_{ij} 共存元素 i 对分析元素 i 的影响因子;n 为共存元素 j 的数目;i、j、k 为分析元素 i 对影响因子;n 为共存元素 j 的数目;i、i0 为分析元素 i1 大大元素、干扰元素。分析元素的校准参数见表 i3。

表 3 分析元素的校准参数
Table3 Calibration parameters for analyzed elements

组分	通道	斜率	截距	离散度 RMS/%	K/%
TFe	Fe	0. 46729	59. 74370	0. 26631	0. 03933
${\rm SiO}_2$	Si	0.00872	1. 32357	0. 35832	0.07074
$\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3$	Al	- 0. 09271	1. 66830	0. 11725	0. 04497
MgO	Мд	0.06204	0. 57166	0. 07132	0.06635
CaO	Ca	- 0. 02864	0. 22761	0. 04985	0. 03675
$\mathrm{Na}_2\mathrm{O}$	Na	- 0. 01613	0. 03943	0.06076	0. 12616
$\mathbf{K}_2\mathbf{O}$	K	- 0. 03811	0. 20628	0. 02323	0. 02947
${\rm TiO}_2$	Ti	0. 01118	0. 20189	0. 06654	0. 02905
MnO	Mn	- 0. 02591	4. 71704	0. 00648	0. 01395
P	P	- 0. 00232	0. 26003	0. 00222	0.00577
S	S	- 0. 07262	0. 22287	0. 02473	0.06338
Cu	Cu	- 0. 01510	66. 94592	0. 00094	0. 00275

由表 3 结果可见,通过加入内标校正,使用理论 α 系数法和经验系数相结合的方法校正,各分析元素的校准曲线 RMS < 0.5%,品质系数 K < 0.1%,有效消除了基体效应和谱线重叠干扰。

2.3 方法检出限

根据表 1 中各分析元素的测量时间,计算方法 检出限(L_D)的公式为:

$$L_D = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t}}$$

公式中,m 为单位含量的计数率; L_p 为背景计数率;t 为峰值及背景的总测量时间)。方法检出限及按照 3 倍的检出限所计算的测定下限见表 4。

表 4 方法的检出限
Table 4 Detection limits of the method

组分	$L_D/$ (µg. g ⁻¹)	测定 下限%	组分	$L_{D}/$ ($\mu g. g^{-1}$)	测定 下限%
TFe	142. 50	0. 043	K20	22. 01	0. 0066
${\rm SiO}_2$	90. 95	0. 027	TiO2	25. 20	0.0076
$\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3$	56. 34	0.017	MnO	37. 17	0. 011
$_{ m MgO}$	38. 37	0.012	P	16. 86	0. 0051
CaO	23. 49	0. 0070	s	13. 71	0. 0041
Na ₂ O	28. 02	0.0084	Cu	8. 82	0. 0026

2.4 方法的精密度

对标准样品 GBW07824 重复制备 7 个样片,按表 1 的测量条件分别对 7 个样片进行测量,统计方法精密度;然后再将其中一个样片重复测量 7 次,统计仪器精密度。由表 5 数据可知,各组分的方法精密度均小于 3% (RSD, n=7)。

表 5 精密度试验 Table 5 Precision test of the method

	Tuble & Treels	non test	or the method		
- National Control	仪器精密原	度	方法精密度		
部分	平均测量结果/%	RSD/%	平均测量结果/%	RSD/%	
TFe	40. 86	0. 14	40. 92	0. 59	
${\rm SiO_2}$	33. 85	0. 14	33.68	0.46	
$\operatorname{Al}_2\operatorname{O}_3$	2. 21	0. 27	2. 25	0. 74	
$_{ m MgO}$	2. 22	0. 26	2. 24	0. 91	
CaO	2. 02	0.33	2. 02	0.84	
${ m Na_2O}$	0. 15	0. 87	0. 16	2. 26	
$\mathbf{K}_2\mathbf{O}$	0. 26	0.80	0. 25	2. 48	
${\rm TiO}_2$	0. 107	1.33	0. 115	2. 62	
MnO	0. 154	1.38	0. 150	1. 94	
P	0. 029	1.83	0. 030	2. 56	
S	0. 914	0.40	0. 925	2. 28	
Cu	0. 027	1.08	0. 029	2. 89	

2.5 方法的准确度

本法经未参加校准曲线制作的铁矿石国家标准

物质 GBW07275、GBW07271 验证,结果与标准值相符(见表6)。

表 6 分析结果对照 Table 6 Comparison of analytical results

	G	BW7271		GBW07275			
组分	标准值/%	本法/%	RE/%	标准值/%	本法/%	RE/%	
TFe	44. 67	44. 51	0.36	26. 90	27. 09	0. 73	
SiO_2	19. 12	18. 87	1.62	55. 08	54. 84	0.44	
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	1. 35	1.38	2. 22	0. 90	0.91	1. 11	
MgO	3. 60	3. 56	1. 11	3. 20	3. 19	0.31	
CaO	4. 10	4. 14	0. 98	1. 83	1.86	1.64	
${ m Na}_2{ m O}$	0.071	0.068	4. 23	0. 024	0.026	8. 33	
$\mathbf{K}_2\mathbf{O}$	0. 22	0. 21	0.45	0. 106	0.12	1. 32	
${\rm TiO}_2$	0. 242	0. 235	2.90	0. 022	0.021	4. 55	
MnO	0. 190	0. 188	1.05	0. 151	0. 147	2. 65	
P	0. 145	0. 142	2. 07	0. 035	0.037	5.71	
S	1.31	1. 28	2. 29	0. 091	0.086	5. 49	
Cu	0. 37	0. 368	0. 54	0.0096	0.0090	6. 25	

3 结语

使用混合熔剂熔融制备样品, X 射线荧光光谱 法测定铁矿石中多种元素,采用内标法、理论 α 系 数法和经验系数相结合的方法校正,有效消除了基 体效应和谱线重叠干扰,方法简便、准确、快速,目前 本室已应用于一般铁矿石主、次量元素的分析。

但由于钛铁矿、铬铁矿、菱铁矿属难熔矿石类型,且样品基体与一般铁矿石有较大不同,用本法测量铬铁矿样品,主量元素 TFe 的测定结果偏低,其它元素偏高。因此需使用钛铁矿、铬铁矿国家标准物质建立校准曲线,选择合适熔剂、熔融温度、助熔剂制备样片和测量条件,建立匹配的分析程序开展此类型铁矿石的准确测量(吴秀兰等,2004)。

[References]

- DZ/T0130.1.2006. The specification of testing quality management for geological laboratories [S]. Beijing: Standards Press of China: 32 33 (in Chinese)
- GB/T6730.5 2007. Iron ores-Determination of total iron content-Titanium(III) chloride reduction methods. [S]. Beijing: Standards Press of China: 1 9 (in Chinese)
- GB/T6730.10 1986. Methods of chemical analysis of iron ores-The gravimetric method for the determination of silicon content [S]. Beijing: Standards Press of China: 472 480 (in Chinese)
- GB/T6730.11 2007. Iron ores-Determination of aluminium content-EDTA titrimetric method [S]. Beijing: Standards Press of China: 1

- -8 (in Chinese)
- GB/T6730.14 1986. 1986. Methods of chemical analysis of iron ores The flame atomic absorption spectrophotometric method for the determination of calcium and magnesium content [S]. Beijing: Standards
 Press of China: 510 516(in Chinese)
- GB/T6730.16 1986. 1986. Methods of chemical analysis of iron ores-The barium sulfate gravimetric method for the determination of sulfur content [S]. Beijing: Standards Press of China: 536 - 538 (in Chinese)
- GB/T6730.19 2006. Methods of chemical analysis of iron ores -The bismuth phosphomolybdate blue photometric method for the determination of phosphorus content [S]. Beijing: Standards Press of China: 1-7(in Chinese)
- GB/T6730.59 2005. Iron ores-Determination of manganese content-The flame atomic absorption spectrophotometric method [S]. Beijing; Standards Press of China; 1-5 (in Chinese)
- GB/T6730. 23 2006. Iron ores-Determination of titanium content-The ferric ammonium sulfate titrimetric method. [S]. Beijing; Standards Press of China; 1 5 (in Chinese)
- GB/T6730.49 1986. Methods of chemical analysis of iron ores -The flame atomic absorption spectrophotometric method for the determination of potassium and sodium content [S]. Beijing: Standards Press of China: 703 711 (in Chinese)
- GB/T6730.36 1986. Methods of chemical analysis of iron ores -The flame atomic absorption spectrophotometric method for the determination of cupper content [S]. Beijing: Standards Press of China: 640 642 (in Chinese)
- GB/T6730.62 2005. Iron ores-Determination of calcium, silicon, magnesium, titanium, phosphorus, manganese, aluminum and barium content - Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry [S]. Beijing; Standards Press of China; 1-6 (in Chinese)
- Ji Ang, Zhuo Shang-jun . 2003 . The X-ray Fluorescence Spectrometry analysis [M]. Beijing: Science and Technology Press of China: 1 7 (in Chinese)
- Wu Li-ping, Liu wei. 2011. Determination of Major and Minor Elements in baryte Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry with fusion Sample Preparation [J]. rock and mineral analysis, 30(2):217 221 (in Chinese)
- Wei Pei-de. 2002. Apply of The common background method in Determination geological-chemical sample by X-ray Fluorescence Spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 21(2):147 149 (in Chinese)
- Wu Xiu-lan, Zhu Ming-da, Zhang Zhi-feng, Wang Yi-qin. 2004. Determination of Major Elements in tungsten and chromite Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry with fusion Sample Preparation [J]. rock and mineral analysis, 23(1):73-74 (in Chinese)

[附中文参考文献]

- DZ/T0130.1.2006. 地质矿产实验室测试质量管理规范[S]. 北京:中国标准出版社:32-33
- GB/T6730.5 2007. 铁矿石全铁含量测定三氯化钛还原法[S]. 北京:标准出版社:1 9
- GB/T6730.10 1986.铁矿石化学分析方法重量法测定硅量[S].北

地质与勘探 2014 年

- 京:标准出版社:472-480
- GB/T6730.11 2007. 铁矿石铝含量测定 EDTA 滴定法[S]. 北京:标准出版社:1 8
- GB/T6730.14-1986. 铁矿石化学分析方法原子吸收分光光度法测定钙和镁量[S]. 北京:标准出版社:510-516
- GB/T6730.16 1986. 铁矿石化学分析方法硫酸钡重量法测定硫量 [S]. 北京: 标准出版社: 536-538
- GB/T6730.19 2006. 铁矿石磷含量测定钼蓝分光光度法[S]. 北京: 标准出版社:1-7
- GB/T6730.59 2005. 铁矿石锰含量测定火焰原子吸收光谱法 [S]. 北京:标准出版社:1-5
- GB/T6730.23 2006. 铁矿石钛含量测定硫酸铁铵滴定法 [S]. 北京:标准出版社:1-5
- GB/T6730.49 1986. 铁矿石化学分析方法原子吸收分光光度法测定钠和钾量[S]. 北京:标准出版社:703 711

- GB/T6730.36-1986. 铁矿石化学分析方法原子吸收分光光度法测定铜量[S]. 北京:标准出版社:640-642
- 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[S].北京:标准出版社:640-642
- 吉昂,卓尚军. 2003. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京:科学出版社:1-7
- 仵利萍,刘卫. 2011. 熔融制样 X 射线荧光光谱法测定重晶石中主次量元素 [J]. 岩矿测试,30(2):217 221
- 魏培德. 2002. 公共背景法在 X 射线荧光光谱分析化探样品中的应用[J]. 岩矿测试,21(2):147 149
- 吴秀兰,朱明达,张志峰,王伊琴. 2004. 高倍稀释熔融制样 X 射线荧光光谱法测定钨砂和铬铁矿中主量元素 [J]. 岩矿测试, 23(1): 73-74

Determination of Major and Minor Components in Fusion Samples of Iron Ore by the Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry

ZHANG Hua, WANG Li-xing, SI De-yong, WANG kai-qi (No. 8 Gold Branch Laboratory of CAPF, Urumqi, Xinjiang 830057)

Abstract: A new method has been developed for the determination of 12 components including TFe, SiO₂, AI₂O₃, MgO, CaO, K₂O, Na₂O, TiO₂, MnO, P, S and Cu in iron ore by the wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry. The samples are fused with mixture flux of LiBO₂-Li₂B₄O₇ (67:33) and the calibration samples are artificially synthesized with high purity compounds. The common background method is used for background calibration and the variable theoretical α-coefficient method is employed for matrix effect calibration. This method has the advantages of high accuracy and precision, and high efficiency, and has been applied to the routine analysis of iron ore.

Key words: X-ray Fluorescence spectrometry, Fusion Sample Preparation, Major and Minor Components, Iron Ore