

X射线荧光光谱法快速测定锰矿石的Mn含量

肖飞燕, 胡 洁, 于丽丽

广东省资源综合利用研究所, 广东 广州 510650

摘 要:采用粉末压片法制样,用X射线荧光光谱法测定锰矿石中Mn的含量,分析测试结果与化学法基本一致,相对标准偏差(RSD)小于2.0%($n=9$).该法操作简单、快捷,能够满足矿石样品的分析要求.

关键词:X射线荧光光谱法;锰;粉末压片法;锰矿石

中图分类号:O657.34

文献标识码:A

关于锰矿石成分的分析方法通常采用原地质矿产部行业规范《岩石矿石分析规程》中的《锰及锰矿石分析规程》.该规程介绍的是采用化学分析方法,用酸溶法或碱熔法分解试样后,先用氧化剂将锰氧化至较高的价态,然后用还原剂滴定.硫酸亚铁铵滴定法是分析锰矿石中Mn元素最常用的方法,作为氧化剂的过硫酸铵,过量时必须煮沸破坏.煮沸时间过短,过硫酸铵分解不完全,使分析结果偏高;若煮沸时间过长,则高锰酸分解,导致分析结果偏低.因此该方法操作过程不好控制,分析流程长,成本高,劳动强度大,远远不能满足快速测定的需求.随着X射线荧光光谱(XRF)分析技术的快速发展,用X射线荧光光谱法测定矿石中金属元素含量的技术得到广泛应用,其快速、准确、简单、经济的特点越来越受到分析工作者和生产企业的重视.本文采用X射线荧光光谱法对锰矿石样品中Mn元素含量进行测定,测定结果准确,且测试时间由化学法的3~4 h缩短至不足10 min,大大减轻了劳动强度.

1 实验部分

1.1 仪器和测量条件

仪器:ASIOX型X射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科X射线分析仪器公司),最大功率4.0kW,最大电

压60kV,最大电流120mA,端窗铑靶X光管,SuperQ5.0软件;ZHY-401A型压样机(北京众和创业科技发展有限公司),最大压力40t.

仪器测量条件:元素Mn的 $K\alpha$ 分析线;分光晶体LiF200;准直器300 μ m;气流探测器;电压60kV;电流60mA.

1.2 样品制备

用粉碎机和磨矿机将样品磨细至 -0.074 mm,在105℃烘干2h后置于干燥器中备用.称取5~6g样品放入塑料环(外径40mm,内径34mm)内,在30MPa的压力下保压30s,制成样片,确保样片均匀光滑、无裂纹,放入干燥器中待测.

1.3 标准样品的选择与制备

X射线荧光光谱分析中,选择标样的基本原则是:与分析样品类型相近的标准物质作为标样,不仅要尽可能与样品的化学元素组成相近,还要尽可能与样品的物质结构相近.本实验采用经化学定值、不同含锰量的锰矿石样品作为标准样品,Mn的质量分数范围10%~30%.所选择的标准样品有代表性,化学组成基本相似,含量范围具有适当的梯度,能覆盖试验样品的含量范围.

标准样品中各组分的含量范围见表1,实验中使用硫酸亚铁铵滴定法分析14个标准样品的Mn含量,化学分析定值结果列于表2.

表 1 标准样品中各组分的含量范围

Table 1 The concentration range of elements of the standard sample

组 分	Mn	Fe	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	BaO
质量分数 $\omega/\%$	10~30	10~30	0.05~0.5	10~40	10~30	0.5~1.50	0.5~2.0

表 2 标准样品的分析结果

Table 2 Analytical results of standard sample

编 号	Mn 含量 $\omega/\%$
Mn—01	10.23
Mn—02	11.35
Mn—03	15.19
Mn—04	15.55
Mn—05	16.72
Mn—06	18.09
Mn—07	19.04
Mn—08	21.88
Mn—09	22.17
Mn—010	23.18
Mn—011	25.75
Mn—012	26.50
Mn—013	27.19
Mn—014	27.22

2 试验结果与讨论

2.1 谱线重叠和基体校正

粉末压样存在基体效应和颗粒效应,因为标准样品和试验样品都是来自同一矿山,基体效应基本相似.对曲线校正采用经验系数法,建立曲线时加入 Al_2O_3 , Fe , SiO_2 , BaO , CaO 作为校正元素.

2.2 锰的标准工作曲线及线性

对本法制备的锰含量为 10%~30% 的标准样

品系列按照 1.2 的方法制备实验样片,根据所选的测量条件测量 Mn 的荧光强度,然后绘制工作曲线.把 14 个标准样品的 Mn 含量作为横坐标,计数率作为纵坐标,得到图 1 所示的工作曲线.由图 1 可知,工作曲线具有良好的线性关系.

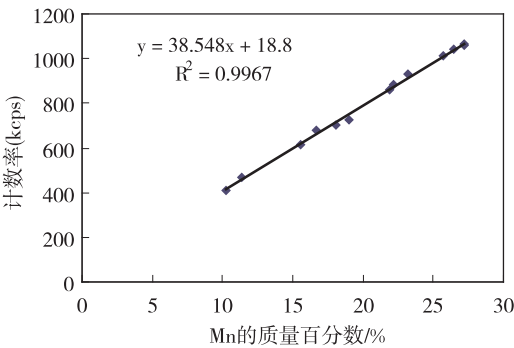


图 1 锰的标准工作曲线

Fig. 1 Standard curve of manganese

2.3 方法的精密度

将试验样品精矿和尾矿分别测试 9 次,考察仪器的精密度和稳定性,测试结果列于表 3.由表 3 可知,所测精矿的相对标准偏差(RSD)为 0.53%,尾矿的相对标准偏差(RSD)为 1.11%.说明仪器的稳定性很高,分析测试结果的精密度良好.

2.4 方法的准确度

选取一组选矿试验产品,采用本方法和硫酸亚铁铵滴定法分别进行测定,测定结果列于表 4.由表 4 可知,XRF 法与化学法测定结果基本一致,说明本方法准确度高,能满足选矿试验样品的定量分析要求.

表 3 仪器精密度测试

Table 3 Precision tests of the instrument

样品	测定值/ $\%$										SD/ $\%$	RSD/ $\%$
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	平均值		
精矿	26.73	26.52	26.55	26.85	26.70	26.78	26.88	26.64	26.49	26.68	0.14	0.53
尾矿	11.74	11.90	11.65	11.87	11.89	11.60	11.55	11.66	11.71	11.73	0.13	1.11

表 4 样品分析结果对比

Table 4 Analytical results for samples and comparison of results

样 品	$w(\text{Mn})/\%$	
	XRF 法	化学法
精矿 1	26.34	26.64
精矿 2	29.69	29.84
精矿 3	25.01	25.18
中矿 1	19.89	19.98
中矿 2	15.19	15.25
尾矿 1	11.78	11.66
尾矿 2	12.56	12.72

3 结 论

用 X 射线荧光光谱法快速测定锰矿石中 Mn 的含量,采用直接粉末压片,操作简单、快速、环保. 该

法的分析测试结果与化学法基本一致,相对标准偏差(RSD)小于 2.0%($n=9$),该方法的准确度和精密密度令人满意,完全能够满足锰矿石中 Mn 的含量测定要求.

参考文献:

[1] 吉昂,陶光仪,卓尚军,等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2003: 199-204.

[2] 仵利萍,刘卫. X 射线荧光光谱测定钒钛磁铁矿中柱状量元素[C]//帕纳科第十二届用户 X 射线仪器技术交流会论文集. 杭州: 帕纳科中国用户 X 射线仪器技术交流会常设组织委员会, 2012:185-190.

[3] 薛萍,刘春红,王雅. X-射线荧光直接压片法测定硅合金中的硅、锰、磷元素[C]//X 光衍射、X 光荧光技术委员会第十届研讨会论文集. 厦门: 全国冶金物理测试信息网, 2007: 51-58.

[4] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 北京: 地质出版社, 1991: 297-300.

Fast determination of manganese in ore by X-ray fluorescence spectrometry

XIAO Feiyan, HU Jie, YU Lili

Guangdong Institute of Resource Comprehensive Utilization, Guangzhou 510650, China

Abstract: This paper describes the way of fast determination of manganese in ore by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet. The result shows that the measurement results have an agreement well with chemical standard values. The relative standard deviation (RSD) is less than 2% ($n=9$). This method is simple and quick, which can meet the requirements of ore samples.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; manganese; pressed powder pellet method; manganese ores