第 3 卷增刊 1　　中国无机分析化学　　Vol. 3, Suppl. 1
2013 年 10 月　　Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry　　53～55

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2013.z1.019

粉末压片-能量色散 X 射线荧光光谱法测定基夫赛特直接炼铅炉渣中的主要组分

王军学

（株洲冶炼集团股份有限公司 质量保证部分析中心，湖南 株洲 412004）

摘　要　采用粉末样品直接压片法，使用自制校准样品在布鲁克 S2 RANGER EDX 光谱仪上通过各种基体干扰校正手段，建立了基夫赛特直接炼铅炉渣中 Pb，Zn，Cu，Fe，SiO_2，CaO 的测定工作曲线，并考察了样品粒度、制样条件对结果的影响以及考核了压片精度和方法准确度。方法简便快捷、精密度高、准确度满足主产工艺指标要求。

关键词　主要组分；基夫赛特直接炼铅炉渣；能量色散 X 射线荧光光谱法；粉末压片

中图分类号：O657.34；TH744.15　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：2095-1035(2013)S0-0053-03

0　前言

X-射线荧光光谱法作为一门广泛应用的实验室分析技术已为人们所熟悉，它能对各种形式的样品（固、液、气、泥浆等）进行直接、快速、多元素分析，分析浓度范围广，分析成本低，具有独特的特点。近年来，这种分析技术开始走出化验室，走向生产现场，在流程控制中发挥出积极的作用[1]。其中以放射源激发、Si-PIN 或 SDD 作为探测器的能量色散 X 射线荧光光谱仪由于其分辨率高、占地空间小、价格相对便宜，是一种越来越被广泛应用的分析仪器，目前在冶金、地质矿山、石油化工、水泥生产、宇宙探测等领域的现场分析和过程控制分析中发挥着重要的作用[2-6]。基夫赛特直接炼铅是目前炼铅技术比较成熟及环境污染较小的冶炼方法，适合现代工业的发展趋势。该项目中的主要产品炉渣中的各主要组分检测结果是衡量冶炼过程控制是否达标的主要依据。通过自制校准样品，直接粉末压片在布鲁克 S2 RANGER EDX 光谱仪建立了各主要组分的工作曲线，检测结果令人满意，快速准确地满足了生产的要求。

1　实验部分

1.1　仪器及材料

S2 RANGER EDX 光谱仪（德国布鲁克公司，Pd 靶 X 射线管，50 W）；S2 RANGER SPECTRA^{EDX}分析软件。

5E-PC1×100 制样粉碎机（长沙开元仪器有限公司），YYJ-50 压样机（长春科光机电有限公司）。

硼酸（分析纯），实验用水为二次去离子水。

1.2　校准样品的制备及定值

在已有各元素分析结果的生产样品中，按不同含量梯度选取不少于 20 个样品，经过重新研磨粉碎使其过（0.075 mm）筛，在验证样品的均匀性后，对各元素重新分别采用化学滴定法、原子吸收光谱法、重量法对相应元素进行多次定值，得到至少 6 个标准值，经数据处理后得到各样品中各元素的标准值。真空包装保存。

1.3　粉末压片

称取 10 g 样品，以硼酸镶边垫底，用压样机在 300 kPa 的压力定时 20 s 进行压片，要求制成的样片已压紧、表面平整、无裂痕。吹扫样片表面灰尘后，此样片（内径 32 mm，外径 40 mm）可用来进行

收稿日期：2013-08-30　　**修回日期**：2013-09-03

作者简介：王军学，男，高级工程师，主要从事光谱分析及研究工作。E-mail：junxue_wg@163.com

分析。

1.4　仪器测量条件

根据样品中各元素性质和含量高低，并结合仪器性能，设定测定条件如表 1。

表 1　仪器测量条件

电压/kV	电流/μA	滤光片/μm	积分时间/s	分析谱线		分析气氛
50	50	Cu(250)	100	CaKa1	SiKa1	
40	50	Al(500)	100	FeKa1	PbKa1	真空
20	50	无	100	ZnKa1	CuKa1	

1.5　校准曲线绘制

将定值好的 20 个校准样品各元素的含量登记到标样表中，在设定仪器测量条件下分别测定各个标准样品，得到各元素强度值，然后按式(1)进行回归，求出校准曲线的斜率、截距和谱线重叠校正系数，用随机分析软件 SPECTRA^{EDX} 中的可变理论 α 系数法进行基体效应校正：

$$C_i = S\times(I_i+\beta_{ij}\times I_k)\times(1+\Sigma\alpha_{ij}\times C_j)+b \qquad (1)$$

式中：C_i 和 C_j 分别为测量元素和影响元素的浓度 ；S 和 b 分别为校准曲线的斜率和截距；I_i 为测量元素的 X 射线荧光强度；β_{ij} 为谱线重叠校正系数；I_k 为重叠谱线的理论计算强度；α_{ij} 为影响元素对测量元素的可变理论系数。

通过以上工作，使校准曲线标准偏差大大提高，满足分析测定要求。表 2 为各元素校准曲线绘制情况。

表 2　各元素校准曲线情况

元素	可变理论 α 系数法干扰元素	谱线重叠干扰元素	校准曲线含量范围 w/%	校准曲线标准偏差/%
Zn	无	无	4.30～12.58	0.27
Pb	Si	Bi	2.17～34.52	0.58
Cu	无	无	0.26～0.58	0.030
Fe	无	Mn	15.52～22.62	0.55
CaO	Pb，Si	无	9.24～16.32	0.53
SiO_2	Zn，Fe，Ca	无	12.41～25.13	1.32

1.6　样品测量

将生产样品按校准样品制备要求制成样片，根据新建的测定方法进行测定，大约 10 min，各元素的分析结果将自动显示出来。

2　结果与讨论

2.1　样品粒度影响

对粒度为 0.120，0.08，0.075 mm 的同一样品分别进行分析，0.075 mm 的样品的均匀度和分析结果满足分析要求，本试验选取样品粒度为 0.075 mm。称取约 50 g 样品，在振荡磨中研磨 6 min，可使样品全部达到 0.075 mm。

2.2　压片压力的影响

将样品分别采取 250，300，350 kPa 压力压片，实验表明压力为 300，350 kPa 时，无需添加粘结剂，样品成片情况良好，分析结果稳定准确，本方法选取 300 kPa 压力。

2.3　保压时间的影响

实验表明，保压时间在 15，20，30 s 时对分析结果无明显影响，本实验选取保压时间 20 s。

2.4　仪器稳定性考核

在一天内将同一样片重复测定 5 次，考核仪器短期稳定性；将此样片在一周内每天测定一次，考核仪器长期稳定性；考核数据见表 3 和表 4。

表 3　短期稳定性考核数据(n=5)　　/%

元素	Zn	Pb	Cu	Fe	SiO_2	CaO
平均值	8.92	9.83	0.38	19.67	20.37	13.53
极差	0.06	0.04	0.01	0.08	0.12	0.08
相对标准偏差 RSD	0.247	0.153	1.32	0.157	0.245	0.244

表 4　长期稳定性考核数据　　/%

元素	Zn	Pb	Cu	Fe	SiO2	CaO
7 次平均值(n=7)	8.96	9.82	0.38	19.65	20.29	13.57
极差	0.09	0.05	0.02	0.09	0.15	0.10
相对标准偏差(RSD/%)	0.368	0.234	2.50	0.178	0.246	0.295

从表 3、表 4 可以看出，该仪器性能稳定，满足生产要求。

2.5　方法精密度

取一生产样，在相同压饼条件下，压 5 次饼进行测定，统计见表 5。

表 5　精密度考核　　/%

元素	Zn	Pb	Cu	Fe	SiO_2	CaO
第 1 次(n=1)	10.12	5.68	0.41	20.31	20.47	13.49
第 2 次(n=2)	10.16	5.72	0.40	20.35	20.40	13.55
第 3 次(n=3)	10.11	5.68	0.41	20.27	20.51	13.47
第 4 次(n=4)	10.18	5.67	0.42	20.29	20.37	13.45
第 5 次(n=5)	10.15	5.64	0.41	20.39	20.45	13.52
极差	0.07	0.08	0.02	0.12	0.14	0.10
平均值	10.14	5.68	0.41	20.32	20.44	13.50
相对标准偏差 RSD	0.284	0.504	1.72	0.237	0.272	0.294

2.6　分析结果对照

在一段时间内，我们从生产样品中抽取部分样

品对各元素采取荧光光谱法分析和化学分析同时比对分析结果,部分数据如表 6 所示。

表 6　分析结果对照　　/%

样品批号	SiO_2（XRF法）	SiO_2（化学法）	Cu（XRF法）	Cu（化学法）	CaO（XRF法）	CaO（化学法）
12121009	17.78	17.91	0.38	0.38	11.35	11.26
12121321	15.34	15.11	0.28	0.27	10.40	10.51
12121805	19.21	19.39	0.37	0.40	12.28	12.21
12122009	18.65	18.43	0.44	0.41	14.31	14.48
12122219	21.98	22.14	0.38	0.37	10.70	10.64
13010521	21.86	21.62	0.34	0.37	15.64	15.65
13010809	19.69	19.97	0.31	0.33	13.51	13.68
13011213	18.84	18.72	0.27	0.27	12.82	12.63
13021505	19.34	19.50	0.42	0.44	9.61	9.43
13021913	23.64	23.48	0.38	0.36	10.24	10.45
13031109	22.38	22.41	0.37	0.36	11.96	11.79
13031317	21.01	21.14	0.42	0.43	13.83	13.67
样品批号	Zn（XRF法）	Zn（化学法）	Fe（XRF法）	Fe（化学法）	Pb（XRF法）	Pb（化学法）
12121009	6.18	6.32	16.97	17.08	22.54	21.32
12121321	7.71	7.65	15.21	15.39	23.35	23.46
12121805	7.02	6.85	18.67	18.78	28.86	28.70
12122009	7.06	7.02	17.98	18.06	18.01	17.95
12122219	10.01	10.11	21.25	21.02	19.66	19.64
13010521	11.32	11.35	20.56	20.38	12.59	12.69
13010809	9.58	9.47	19.48	19.26	11.72	11.79
13011213	8.51	8.62	19.19	19.35	7.48	7.40
13021505	12.31	12.28	18.54	18.62	8.39	8.42
13021913	11.25	11.16	22.84	23.10	6.34	6.28
13031109	10.26	10.20	21.97	21.82	5.67	5.60
13031317	10.98	10.85	20.69	20.54	5.88	5.99

3　结语

通过精密度和准确度实验数据考核,并从快速指导生产的要求出发,本实验取得了令人满意的结果。通过对仪器进行定期铜片校正,对方法进行不定期的漂移校正,本方法实现了基夫赛特直接炼铅炉渣中 Zn,Fe,Pb,Cu,SiO_2,CaO 等元素的准确快速测定,满足了生产控制的需要。

参考文献

[1] 陈永欣,唐梦奇,黎香荣,等 . X 射线荧光光谱法同时测定富锰渣中主次组分[J]. 中国无机分析化学,2012,2(4):39-42,46.

[2] 章连香,符斌 . X-射线荧光光谱分析技术的发展[J]. 中国无机分析化学,2013,3(3):1-7.

[3] 王斌. 偏振能量色散 X 射线荧光光谱法测定炼钢污泥中的化学成分[J]. 中国无机分析化学,2012,2(1):61-63.

[4] 王玉红,姚桂莲 . X 射线荧光分析法在地质分析领域应用新进展[J]. 西部探矿工程,2008(6):128-130.

[5] 王毅民,王晓红 . 我国地质分析中 X 射线光谱技术的回顾与展望[J]. 岩矿测试,2000,19(4):275-276.

[6] 卓尚军 . X 射线荧光光谱分析[J]. 分析试验室,2009,28(7):112-114.