

按本法分解试样和富集方法, Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Al^{3+} , Zn^{2+} 等无价态变化者不干扰测定; Fe^{3+} , Pb^{2+} 的干扰用氟化铵消除, Au^{3+} 不干扰; NO_3^- 等干扰 Cu^{2+} 与 KI 反应的氧化性酸根加 HCl 蒸至近干已不复存在; 试样中变价元素砷、锑氧化呈五价, 过柱分离, 不再干扰测定; 其它变价元素如 Mo(VI) , V(V) 在一定条件下正干扰, Mo(VI) 允许量较大, Mo(VI) 小于 150mg/L , V(V) 小于 0.5mg/L 不干扰测定。

2.5 试样分析结果对照

按实验方法, 分别分析两种试样(白铅矿和水样), 并与资料^[1]的 P-E503 原子吸光光度法作了对照, 结果见表 1。

表 1 铜测定结果对照(g/t)

试样	原子吸光光度法 ^[1]	本法 (n=4)	差值
白铅矿	3.30	3.29	-0.01
水样	0.46	0.44	-0.02

2.6 回收率试验

对测定的水样作了加入回收试验, 结果表明回收率在 97% ~ 103% 之间。

3 参考文献

- 1 北京矿冶研究总院分析室, 矿石及有色金属分析, 北京: 冶金工业出版社, 1990:59
- 2 杭州大学化学系分析教研组, 分析化学手册(第 3 分册), 北京: 化学工业出版社, 1982:414
- 3 刘春明等, 光谱学与光谱分析, 1997, 17(3):69

(收稿日期: 1997-08-11)

XRF, 光谱分析, 炉渣分析

X 射线荧光光谱法在炉渣分析中的应用

高军* 张焱

(东北大学分析化验中心, 沈阳, 110006)

刘迪

(沈阳市油制气厂化验室, 沈阳, 110005)

(8) 47-49

TF03

炉渣中需分析的元素较多, 采用化学方法分析大批试样需要花费大量的试剂和人力, 并且分析速度慢。鉴于 X 射线荧光光谱分析法(XRF)具有速度快, 不破坏试样, 重现性好, 精度高, 可对高低含量元素同时测定等独特优点^[1], 根据分析要求, 我们对炉

渣中的主量及微量元素进行了 XRF 光谱分析法的探讨, 制定了具体分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器与测定条件

3080E3 型 X 射线荧光光谱仪(日本理

表 1 各元素测量条件

元素 分析线	分析 晶体	探测器	衰减	狭缝	脉冲高度	$2\theta (^{\circ})$		测量时间(s)	
						谱峰	背景	谱峰	背景
SiK α	RX-4	F-PC	1/3	细	10~35	144.65	147.80	20	10
AlK α	PET	F-PC	1/3	粗	7~35	144.80	147.30	20	20
CaK α	PET	F-PC	1/10	粗	10~30	45.23	47.00	20	10
MgK α	RX30	F-PC	1	细	7~35	27.00	29.18	20	20
MnK α	LiF2	SC	1	粗	10~35	95.21	96.30	40	20
FeK α	LiF1	SC	1	粗	10~35	57.54	58.07	20	10
PK α	Ge	F-PC	1	细	7~35	141.10	144.19	20	20
SK α	Ge	F-PC	1/3	粗	15~30	110.81	109.91	20	20
TiK α	LiF3	SC	1/3	细	10~35	86.32	85.20	10	10

学),端窗铯靶 X 射线管;

日本 SORD 公司 M243 计算机; DATAFLAX-151B 软件; 40t 油压机。

测定条件: X 光管电压 45 kV, 电流 45mA, PR 气体流量 30ml/min, 真空光路, 视野光阑直径为 30mm, 无滤波器, 其余条件见表 1。

1.2 样品制备

称取样品约 4g, 研磨至通过 200 目, 于 105 ℃ 烘箱内, 干燥 2h。取出放置干燥器内冷却至室温, 用低压聚乙烯镶边垫底, 在 30t 压力下制成直径 32mm 的圆片。置于干燥器内, 待测。

1.3 标准样品和工作曲线

我们选用了冶金工业部电炉渣、平炉渣、高炉渣共计 15 个标准样品作为标样。按样品制备方法制样。制好的标样按照测定条件测量。

根据回归曲线方程 (1), 以最小二乘法计算标准曲线系数⁽²⁾

$$X_i = AI_i^2 + BI_i + C \quad (1)$$

式中: X_i 为元素未经校正值; I_i 为元素 i 分析线净强度值; A, B, C 为校准曲线系数。

再根据方程 (2), 用经验系数法求出基体校正系数⁽²⁾。

$$W_i = X_i [1 + K_i + \sum_j A_j F_{ij}] + \sum_j B_j F_{ij} + \sum_{j,k} D_{jk} F_{ij} F_{jk} + C_i \quad (2)$$

式中: W_i 为元素 i 基体校正值; X_i 为元素 i 未经校正的定量分析值; F_j , F_k 分别为共存元素 j, k 的强度值; K_i , A_j , B_j , C_i 均为基体校正系数。

校正曲线的各组分含量范围见表 2。

表 2 校准曲线各组分含量范围 (%)

元素	含量范围	元素	含量范围	元素	含量范围
SiO ₂	12.58~40.30	MgO	3.52~24.36	TiO ₂	0.27~0.64
Al ₂ O ₃	2.73~16.27	MnO	0.07~7.39	P ₂ O ₅	0.0026~2.59
CaO	20.50~50.24	TFe	0.21~22.94	S	0.032~1.24

2 结果与讨论

2.1 精密度

为了考察方法的精密度, 我们对 BH0125-7 平炉渣标样连续进行 10 次平行测量。求出各元素的平均值 \bar{X} , 标准偏差 S, 相对标准

偏差 RSD, 列于表 3。其中 $S = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$

$$RSD = \frac{S}{\bar{X}} \times 100\%$$

2.2 准确度

为了验证所用测量条件和工作曲线进行分析的可靠性, 我们把 3 个冶金部标准样品作为未知样品测量。结果见表 4。

2.3 讨论

炉渣当中的 SiO₂, Al₂O₃, CaO, TFe, MgO

表 3 精密度实验 (n=10)

	测定组分								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe	MgO	MnO	S	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅
测得最低值 (%)	13.34	9.16	10.26	21.82	1.21	0.083	39.53	0.37	0.27
测得最高值 (%)	13.44	9.19	10.29	21.93	1.23	0.084	39.64	0.38	0.27
平均值 (\bar{X} , %)	13.41	9.17	10.28	21.89	1.22	0.084	39.60	0.37	0.27
S	0.020	0.011	0.010	0.040	0.007	0.0003	0.037	0.0032	0
RSD (%)	0.149	0.120	0.097	0.183	0.574	0.357	0.093	0.865	0

表 4 标样分析结果对照 (%)

标样	项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TFe	MgO	MnO	S	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅
电炉渣	推荐值	26.98	16.27	0.35	11.63	0.64	0.27	41.95	0.36	0.023
	本法	26.92	16.30	0.33	11.78	0.64	0.29	42.23	0.37	0.024
高炉渣	推荐值	39.49	8.87	0.51	6.17	0.10	0.76	42.60	0.38	0.008
	本法	39.37	8.78	0.52	6.23	0.11	0.80	42.84	0.38	0.0085
平炉渣	推荐值	13.52	9.22	10.27	21.79	1.20	0.089	39.78	0.38	0.27
	本法	13.41	9.17	10.28	21.89	1.22	0.084	39.60	0.37	0.27

互相间的基体干扰较大,对微量元素也有明显的基体效应。本法中的基体效应以经验系数法进行校正。实践证明,采用粉末压片法制样简便,分析快速,其结果的精密度和准确度均较理想,可以节约大量的化学试剂和人力,大大提高工作效率。该法是大批量分

析炉渣的有效手段。

3 参考文献

- 1 谢忠信等, X 射线光谱分析, 北京: 科学出版社, 1982
- 2 理学电机株式会社, 3080 型 X 射线荧光光谱仪说明书

(收稿日期: 1997-04-11)

氢化物发生—流动注射电热原子吸收

光谱法测定矿石中微量铋

杨毅

(昆明冶金研究院分析室, 昆明, 650031)

矿石, 铋

氢化物发生, 流动注射

电热原子吸收, 光谱分析

矿石中微量铋的测定通常采用萃取光度法, 但该方法操作繁琐, 有机试剂污染环境; 火焰原子吸收光谱法因其灵敏度低、重现性差而很少被利用。在文献^[1-4]启示下, 我们改用氢化物发生—流动注射电热原子吸收光谱法测定矿石中微量铋, 方法灵敏度高、简便、准确, 一般干扰可用混合掩蔽剂加以消除。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WFX-1A 型原子吸收分光光度计(北京第二光学仪器厂); WHG-102A 型流动注射氢化物发生器(北京瀚时制作所); 电热石英管($\phi 0.8 \times 14\text{cm}$); XWTD-100 自动平衡记录仪(上海大华仪表厂)。

硼氢化钾溶液: 2%, 2g KBH_4 溶于 100ml 0.2% NaOH 溶液中(现用现配); 硫脲—抗坏血酸—碘化钾混合掩蔽剂: 称取 5g 硫脲、5g 抗坏血酸、2g 碘化钾溶于 100ml 水中, 摇匀; 铋标准溶液: 按常规法配制, 用 HCl (1+9) 逐级稀释成 $0.5\mu\text{g}/\text{ml}$ 的铋标准溶液。

1.2 仪器的工作条件

见表 1。

1.3 实验方法

取 $2.5\mu\text{g}$ 铋标准溶液于 25ml 比色管

表 1 仪器工作条件

波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭缝 (nm)	载气流量 (L/min)	加热管电压 (V)
306.7	4	0.2	0.1~0.3	140

中, 加 2.5ml 浓盐酸, 5ml 混合掩蔽剂, 用水稀释至刻度, 摇匀。在选定的工作条件下进行测定。

2 结果与讨论

2.1 波长的选择

铋三条谱线 (nm) 206.1, 222.8, 306.7 的特征浓度分别为 (ng/ml): 5.8, 1.2, 1.4, 相应的仪器光电管的负高压为 (V): 670, 530, 370。我们选用 306.7nm 作为测定波长。

2.2 加热电压及载气流量的选择

我们用 700W 电炉丝加热石英管, 在不同电压下测量吸收信号, 结果发现, 电压为 140V, 吸收峰值最大, 要求温度不太高, 测铋较理想。

为得到稳定及较强的吸收信号, 载气流量选用 0.15 L/min 为好。

2.3 硼氢化钾的浓度及混合掩蔽剂的用量

试验表明, 硼氢化钾浓度 (%) 适用范围为 1~3, 选用 2%。

混合掩蔽剂适用量为 1~8ml, 选用 5ml。

(19)49-50
TD912