Hans Journal of Chemical Engineering and Technology 化学工程与技术, 2013, 3, 4-19
http://dx.doi.org/10.12677/hjcet.2013.31002 Published Online January 2013 (http://www.hanspub.org/journal/hjcet.html)

Study of Energy Dispersion X-Ray Fluorescence Spectrometry Rapid Detection for 11 Elements in Iron Ore

Wenjun Liang[1], Chunfen Mei[1], Huaquan Mei[1], Xuesong Cai[1], Jie Chen[1], Yuhong Zhang[1], Meiyang Pen[2], Hongyu Zhu[1], Yun Fan[1]

[1]Yunnan Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau Technology Center, Kunming
[2]Yunnan University, Kunming
Email: liangwj@ynciq.gov.cn, lwjmzx@yahoo.com.cn

Received: Sep. 2nd, 2012; revised: Oct. 4th, 2012; accepted: Oct. 20th, 2012

Abstract: Energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric is rapid, accurate. Building an ideal detection model, there is a notable feature: iron ore samples can be measured directly, 11 elements can be determined together, and the determination error is smaller; Without other chemical reagents, only use iron ore standard samples; No any wasteful water and gas, no harm to environment or operation persons; It is rapid, high detection efficiency, and the test period is shortened greatly. It is especially suitable for iron ore samples rapid detection.

Keywords: Iron Ore; Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometric; Multi Elements

铁矿石中 11 种元素能量色散 X 射线荧光光谱快速测定方法研究

梁文君[1]，梅春芬[1]，梅华全[1]，蔡学松[1]，陈 洁[1]，张禹红[1]，彭美阳[2]，朱红玉[1]，范 云[1]

[1]云南出入境检验检疫局技术中心，昆明
[2]云南大学，昆明
Email: liangwj@ynciq.gov.cn, lwjmzx@yahoo.com.cn

收稿日期：2012 年 9 月 2 日；修回日期：2012 年 10 月 4 日；录用日期：2012 年 10 月 20 日

摘 要：能量色散 X 射线荧光光谱法测定速度快，结果准确，构建理想检测模型后，具有显著特点：铁矿石试样可直接测定，一次完成多元素的测定，测定元素误差较小；除使用铁矿石标准样品外，不需要其它化学试剂；不产生废水、废气，对环境、操作人员没有危害；测定速度快，检测效率高，检测周期大幅缩短，尤其适用于铁矿石试样快速检测。

关键词：铁矿石；能量色散 X 射线荧光光谱；元素

1. 引言

试样中待测元素受 X 射线照射，原子核外电子产生跃迁，原子处于不稳定状态，外层高能级电子及时回补到低能级，能量降低，多余能量以 X 荧光形式释放，释放的 X 荧光能量与元素浓度成正比，通过测定 X 荧光能量，计算元素含量，该方法为能量色散 X 射线荧光光谱法，简称 X 荧光能谱法[1-4]。

铁矿石是人类历史上使用最早的矿产品之一，是生产钢铁的主要原料，是现代工业的基础，过去人们关注最多的是铁含量及其检测方法，随着铁矿石运用的广泛运用，其它元素含量也受到重视。科技进步、技术发展为铁矿石的检测提供了新的机遇，X 荧光能谱法是一种现代分析测试技术，测定速度快，可多元素同时测定，除使用标准样品绘制校准曲线外，几乎

不需要其它化学试剂，测试过程中不产生废水、废气，减轻技术人员劳动强度，降低分析测试成本。本文研究的目的是运用现代分析测试技术，解决传统产业的分析测试问题，具有较好的经济效益和社会效益，有利于环境保护和人类健康。

X 荧光能谱法测定铁矿石标准样品(或铁矿石质控样品)中已知元素特征 X 荧光能量强度，绘制校准曲线，在相同条件下测定铁矿石试样中元素特征 X 射线能量，经比对、校正，得到铁矿石试样中待测元素的含量[5]。测定相对标准偏差(RSD)：铁 0.92%~1.81%、铝 5.76%~8.87%、钙 2.37%~7.85%、钾 9.16%~9.74%、镁 3.61%~10.87%、锰 3.61%~3.79%、磷 7.24%~9.56%、铅 6.75%~9.09%、硫 4.07%~9.20%、硅 1.75%~6.34%、钛 6.73%~9.37%。

2. 实验部分

2.1. 试剂

铁矿石标准样品。

没有铁矿石准样品时，可使用铁矿石质控样品，铁矿石质控样品至少应具有待测元素铁、铝、硅、镁、磷、硫、钛、锰、钾、钙、铅的准确测定值。

2.2. 仪器与设备

能量色散 X 射线荧光光谱仪(ARL QUANT’X EDXRF Analyzer)，美国 Thermo 公司生产。

2.3. 试样处理

铁矿石试样按照国家标准进行取样、制样[6]，试样全部通过 0.088 mm 标准筛，装入仪器样品专用杯，厚度不小于 1 cm。

2.4. 仪器工作条件

按照表 1 设定仪器工作条件，测定铁矿石标准样品，X 荧光图谱见图 1~4。

2.5. 校准曲线绘制

使用铁矿石标准样品，在仪器设定条件下，测量铁矿石标准样品待测元素特征 X 荧光强度，以元素含量为横坐标、荧光强度为纵坐标，绘制校准曲线。

2.6. 测定

基本参数法测定铁、钾、硅、钙、锰，强度校正法测定镁、钛、铅、铝、磷、硫。

3. 结果与讨论

3.1. 基本参数法模型

按照基本参数法模型理论，所有测定元素及其氧化物总量相加为 100%，在此基础上进行测定。通常情况下，铁矿石主成分为铁及其氧化物，本方法以 Fe_2O_3 进行测定，结果以 Fe 计，次要成分为硅、钙、钾、硫及其氧化物等，经过测定条件优化，用基本参数法模型测定铁、钾、硅、钙、锰等 5 个元素，校准曲线见图 5~9。

3.2. 强度校正法

由于主要成分、次要成分的元素干扰及基体效应，对于一些含量较低或元素周期表中与干扰元素位置相近的元素容易受到干扰，镁、钛、铅、铝、磷、硫等 6 个元素的校准曲线线性回归较差，不宜直接用基本参数法测定，采用强度校正法进行校正后，得到满意结果，测定。校准曲线见图 10~21。

Table 1. The parameters of ARL QUANT’X EDXRF analyzer
表 1. X-荧光能谱仪器工作参数

测定条件	测定 Fe 参数	测定 Al、Si、Mg、P、S 参数	测定 K、Ca 参数	测定 Ti、Mn 参数	测定 Pb 参数
滤光片选择	Mid Zb	Low Za	Low Zb	Low Zc	Mid Zc
滤光片材质	Pd Medium	No Filter	Cellulose	Aluminum	Pd Thick
电压	16 Kv	6 Kv	8 Kv	12 Kv	28 Kv
能量范围	0~20 kev	0~10 kev	0~20 kev	0~20 kev	0~40 kev
测定时间	50 s	50 s	50 s	50 s	50 s
计数速率	Medium	Low	Medium	Medium	Medium
环境	空气	空气	空气	空气	空气

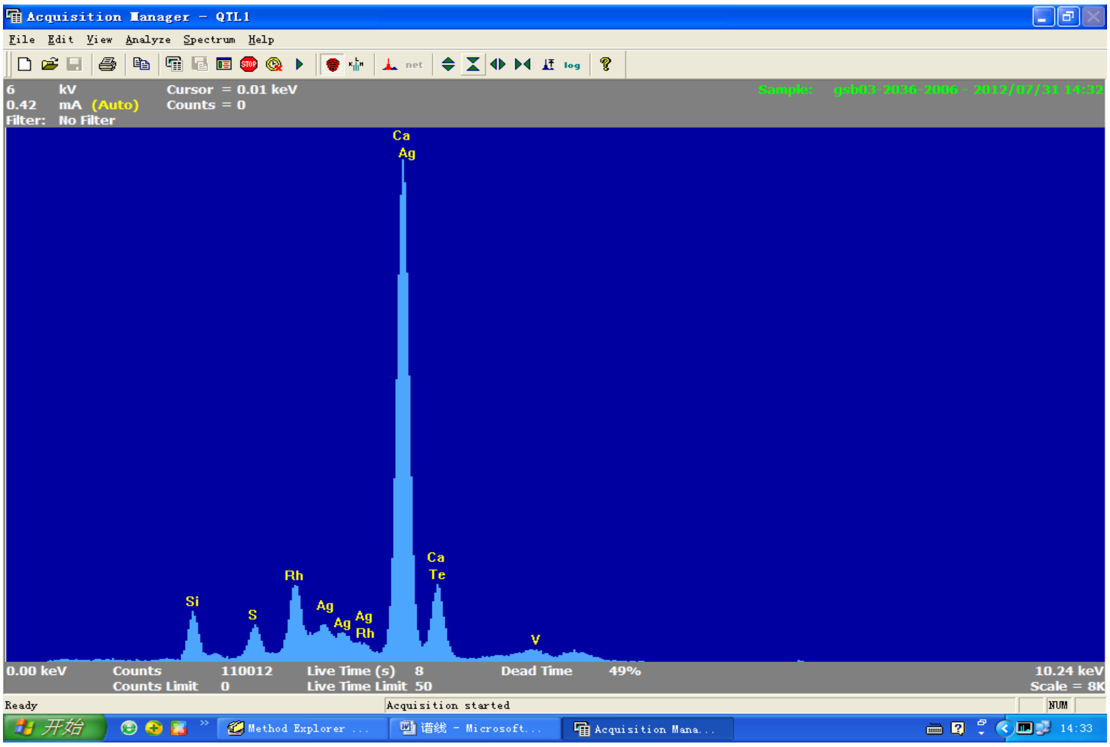

Figure 1. The X-ray fluorescence spectrometric to Al, Si, Mg, P, S
图 1. 测定 Al、Si、Mg、P、S 荧光谱图

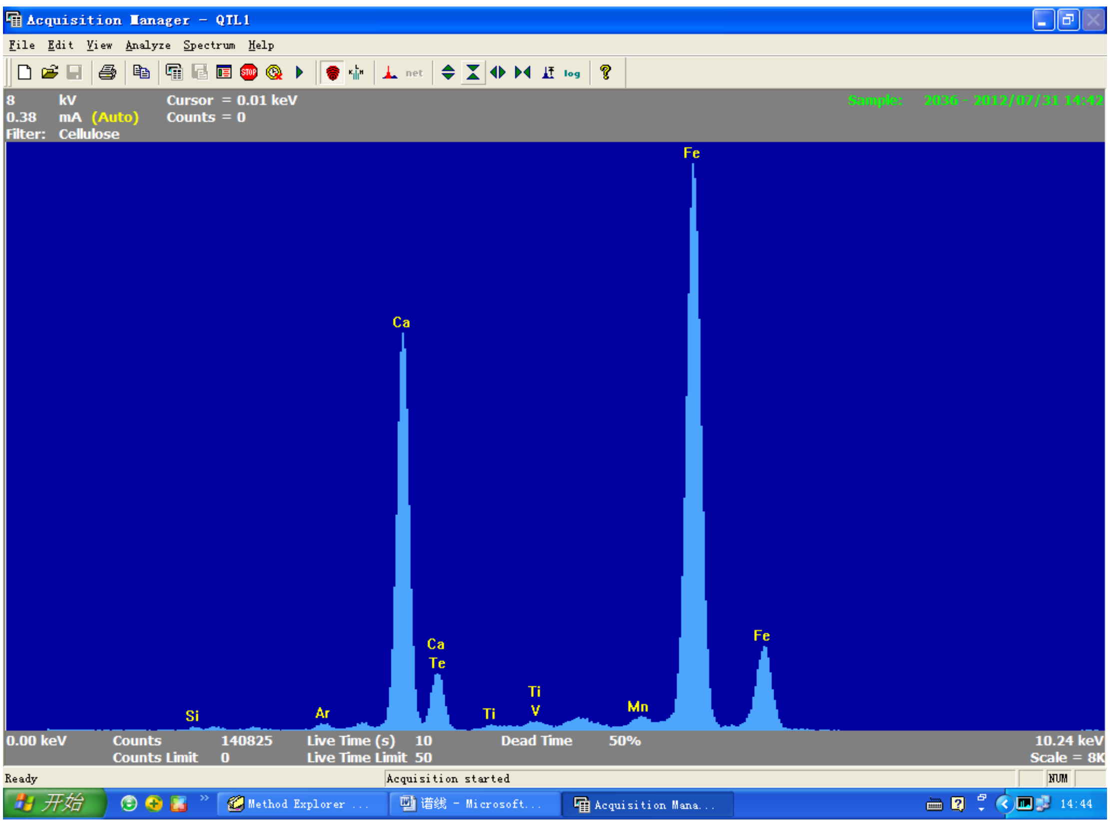

Figure 2. The X-ray fluorescence spectrometric to K, Ca
图 2. 测定 K、Ca 荧光谱图

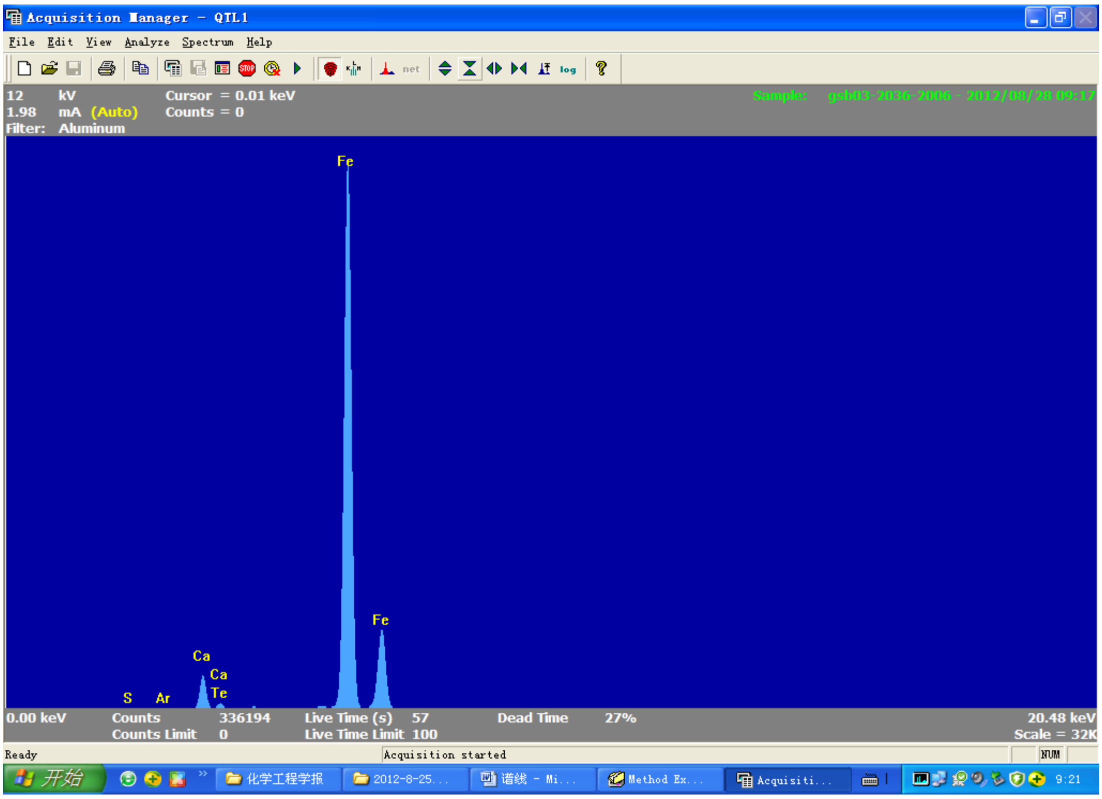

Figure 3. The X-ray fluorescence spectrometric to Ti, Mn
图 3. 测定 Ti、Mn 荧光谱图

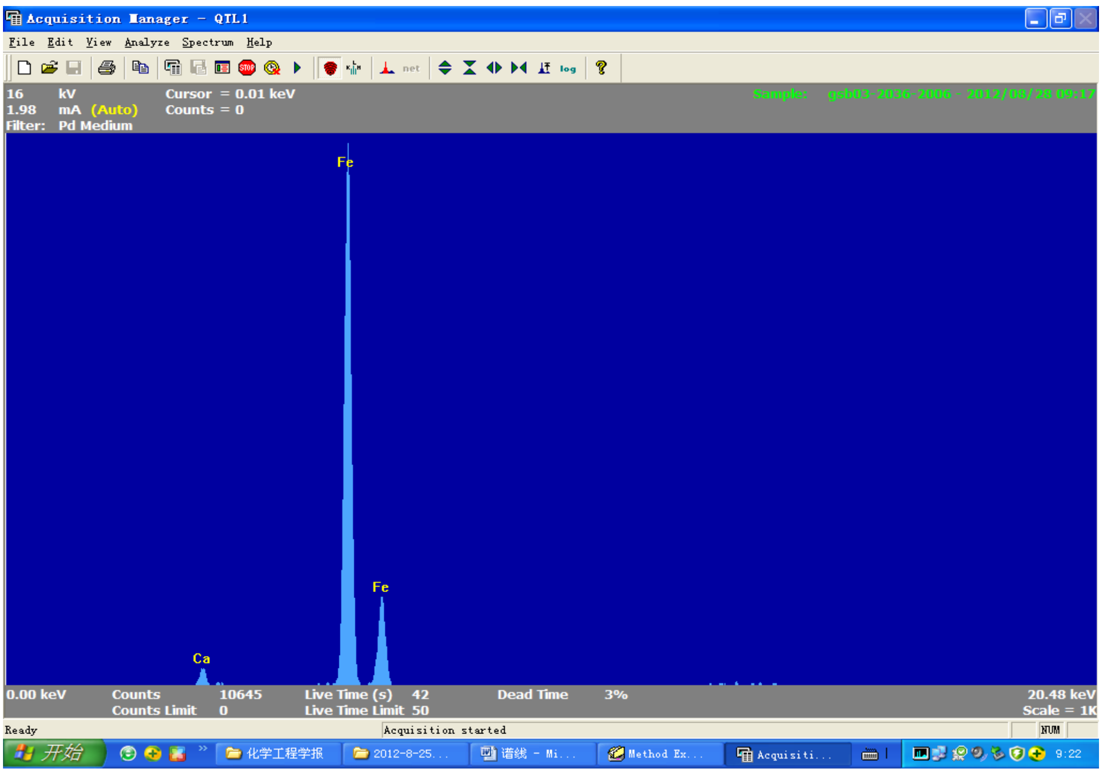

Figure 4 .The X-ray fluorescence spectrometric to Fe, Pb
图 4. 测定 Fe、Pb 荧光谱图

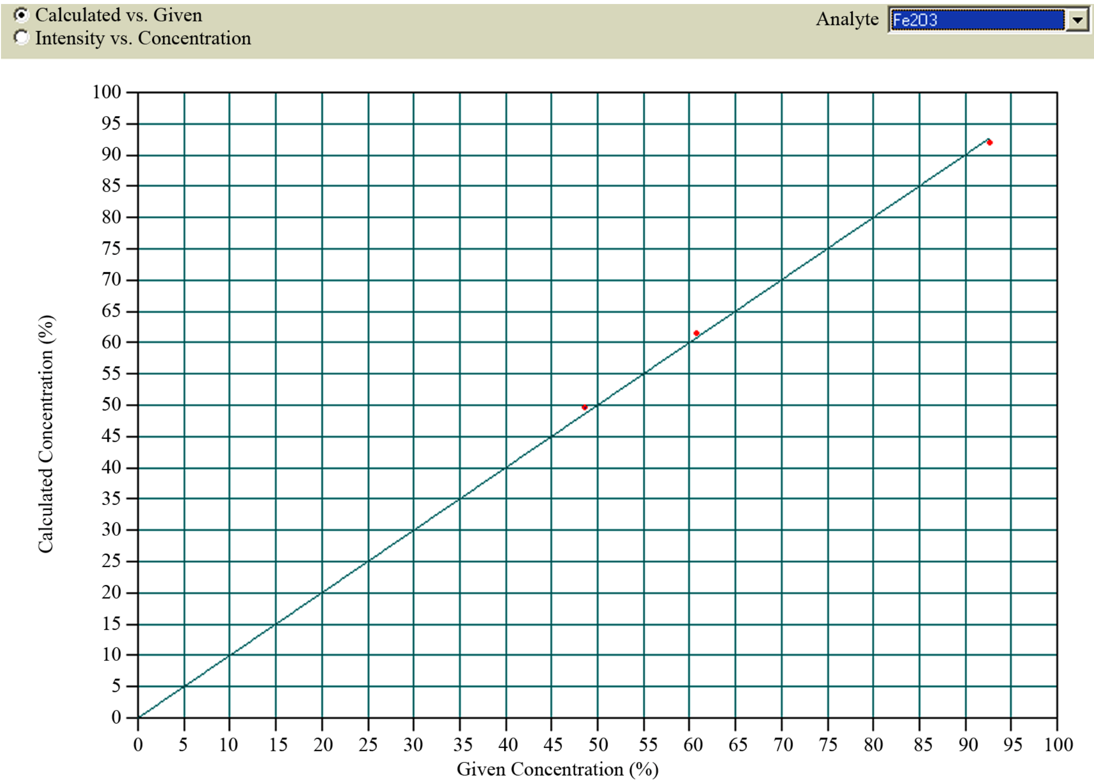

Figure 5. The standard spectrometric of Fe
图 5. 铁校准曲线

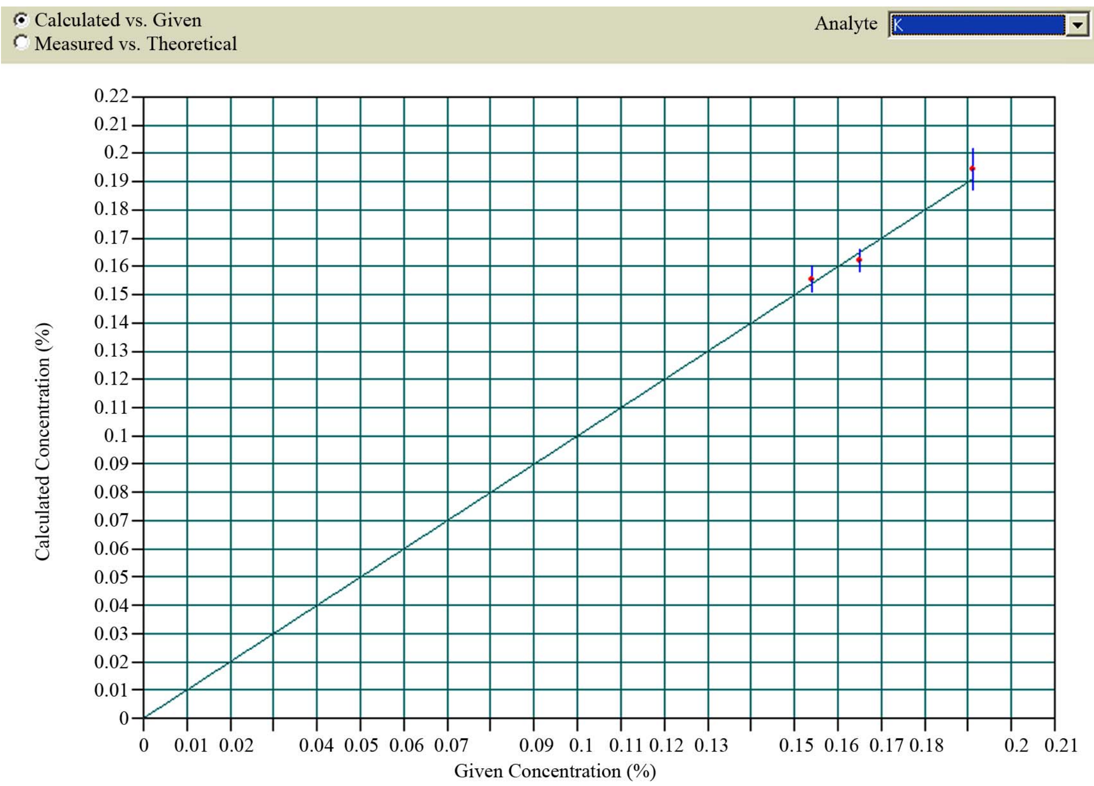

Figure 6. The standard spectrometric of K
图 6. 钾校准曲线

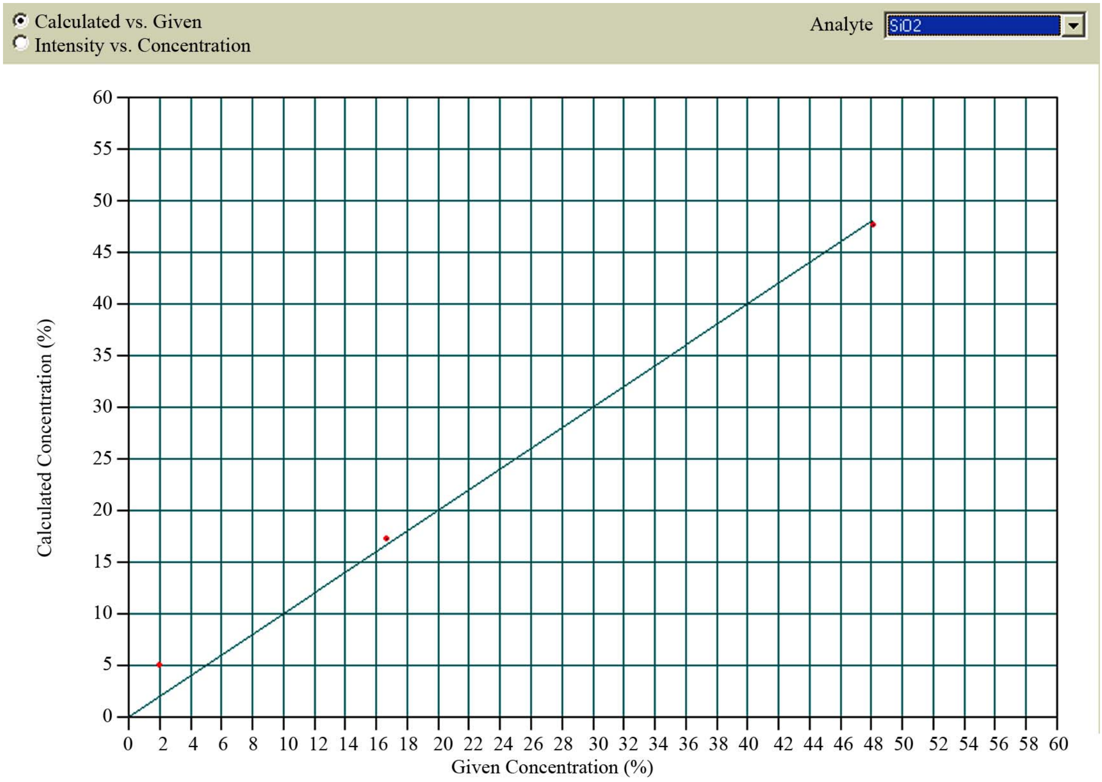

Figure 7. The standard spectrometric of Si
图 7. 硅校准曲线

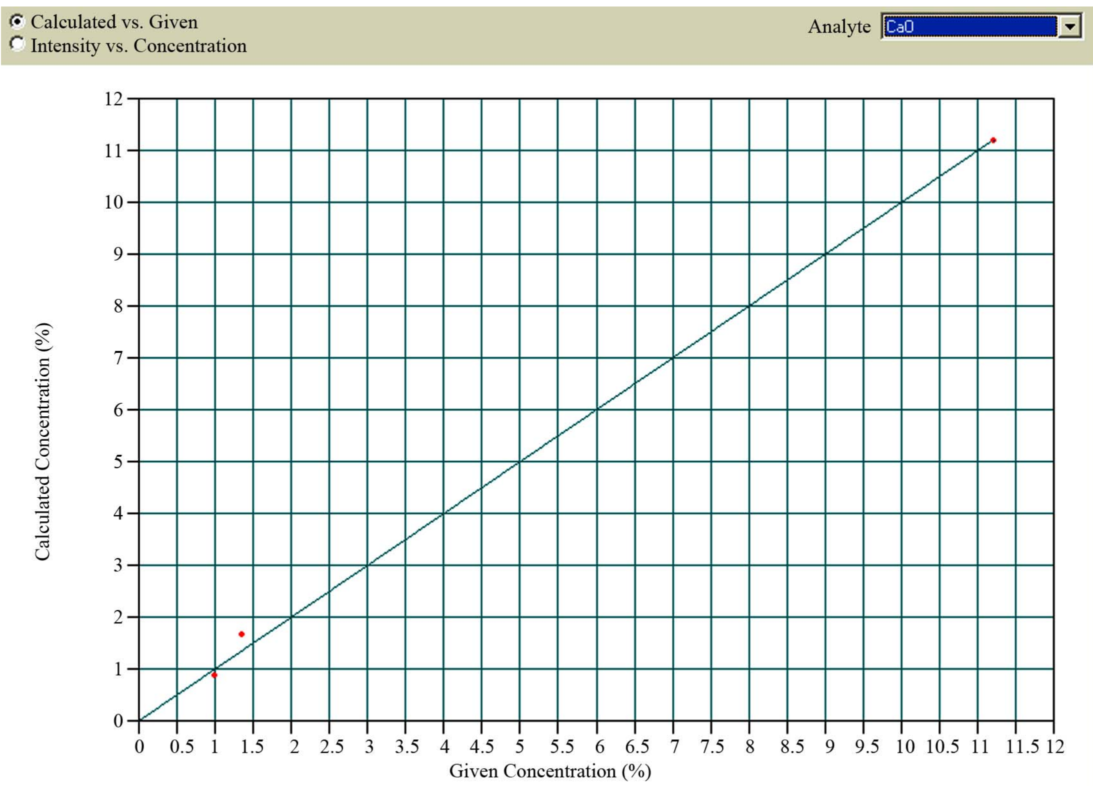

Figure 8. The standard spectrometric of Ca
图 8. 钙校准曲线

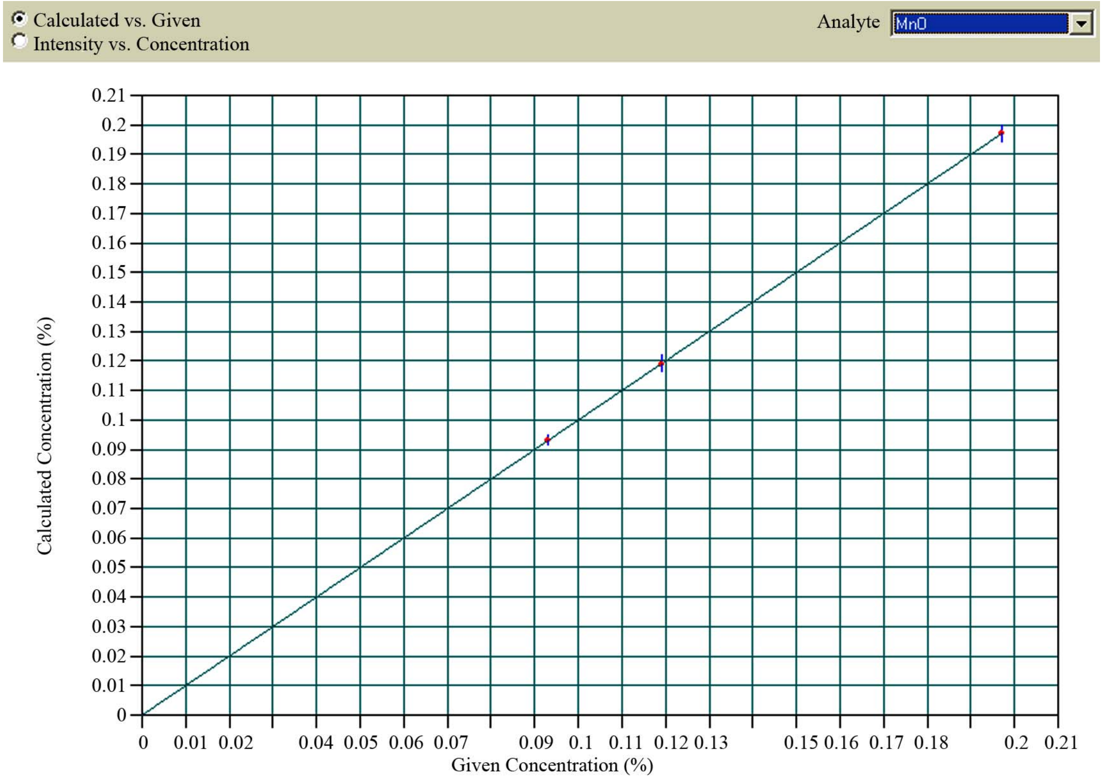

Figure 9. The standard spectrometric of Mn
图 9. 锰校准曲线

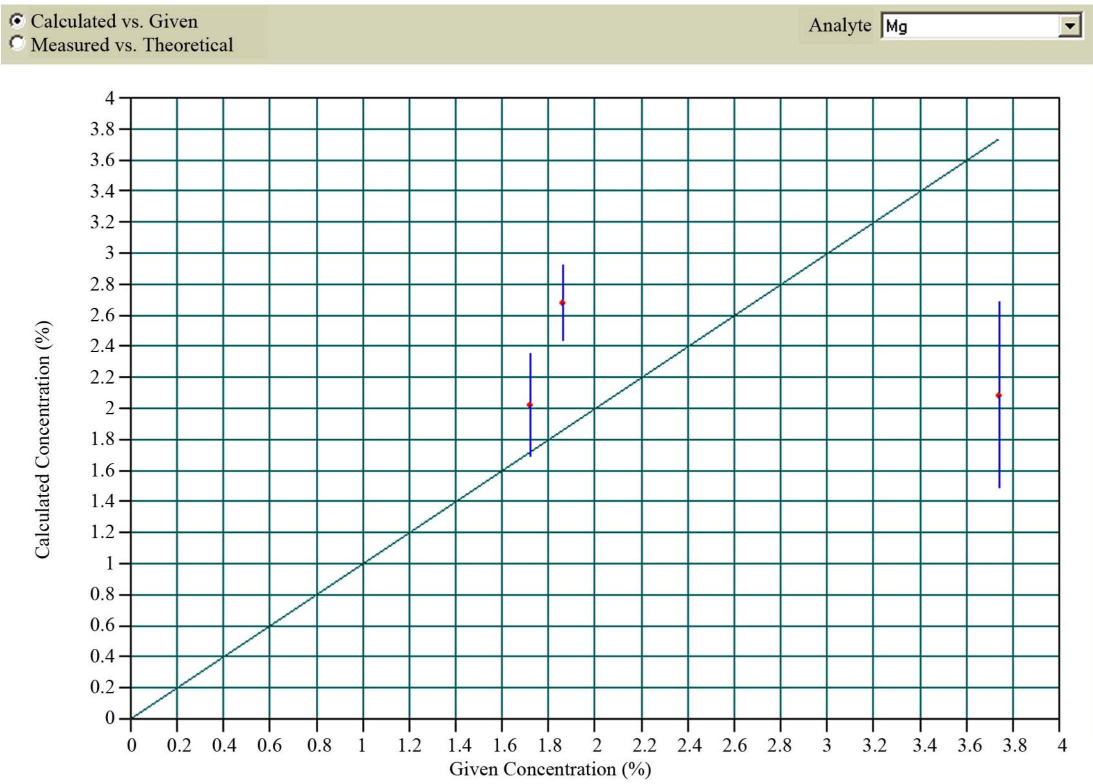

Figure 10. The standard spectrometric of Mg (without correction)
图 10. 镁校准曲线(未校正)

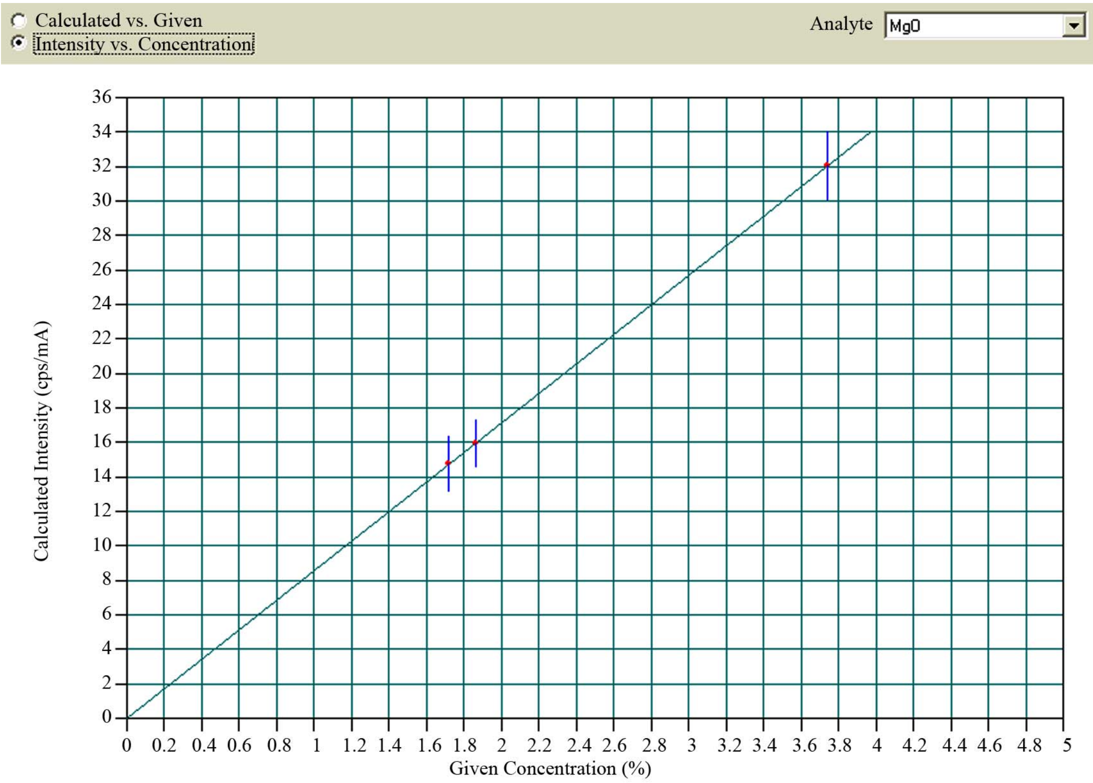

Figure 11. The standard spectrometric of Mg (corrected)
图 11. 镁校准曲线(校正后)

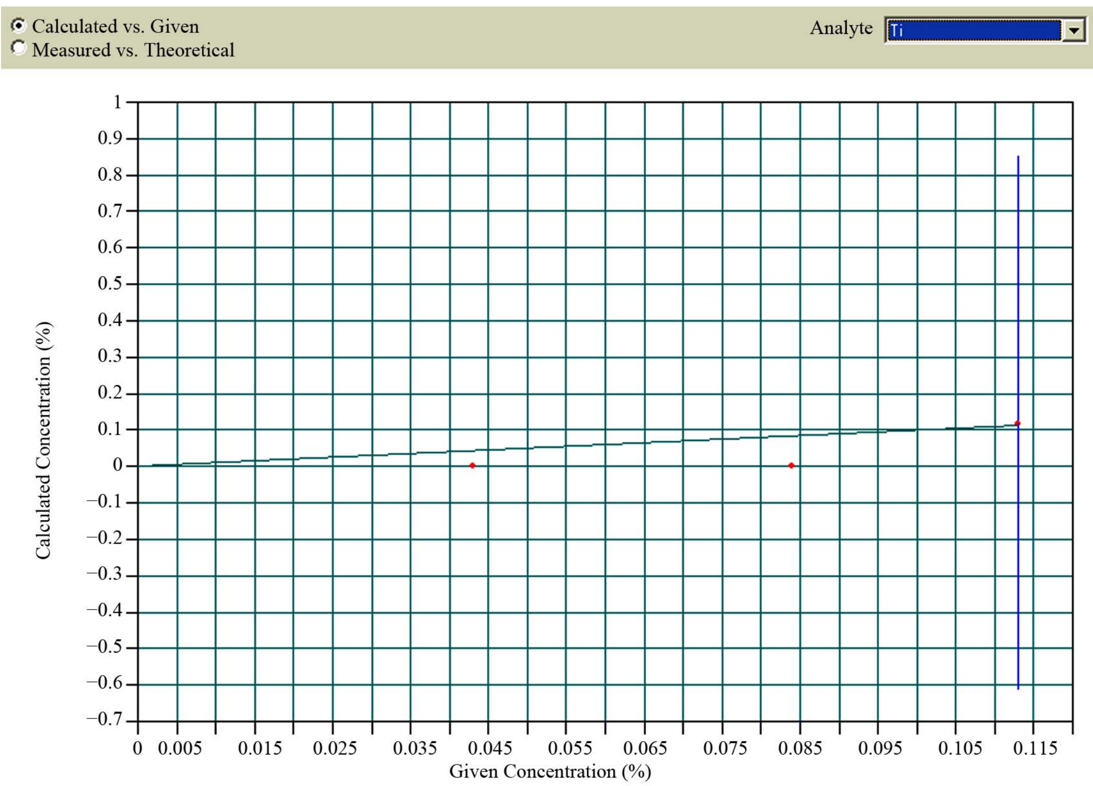

Figure 12. The standard spectrometric of Ti (without correction)
图 12. 钛校准曲线(未校正)

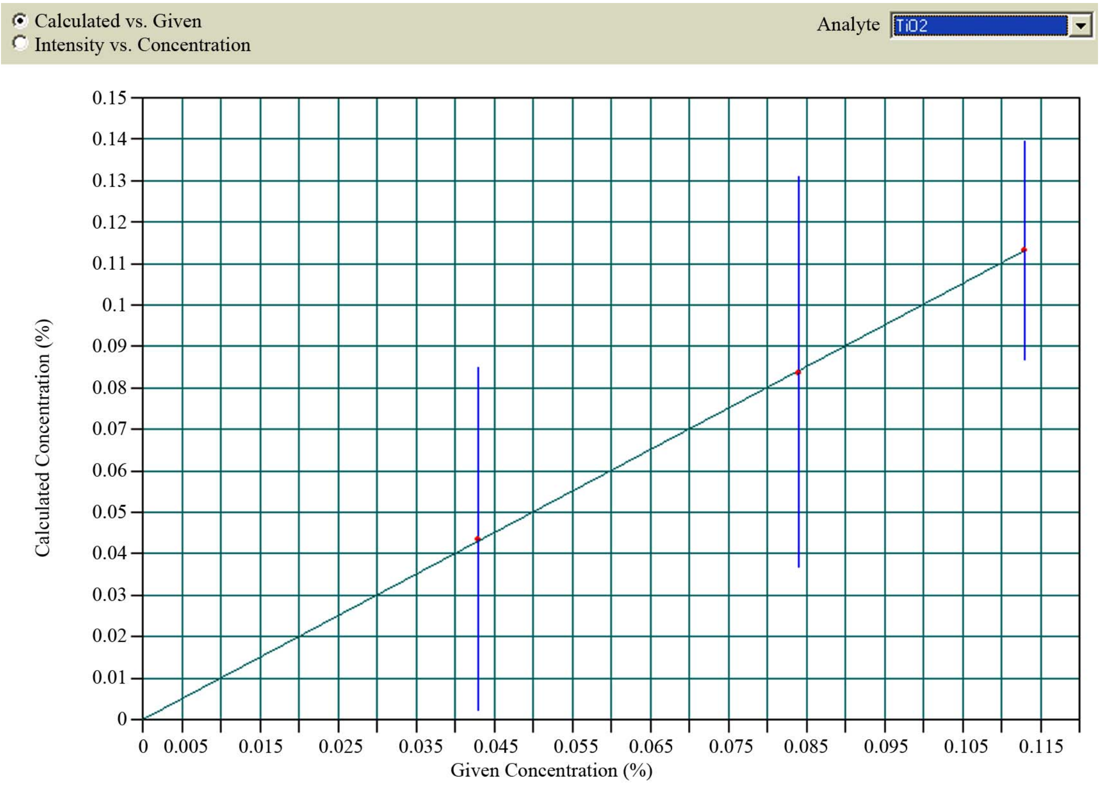

Figure 13. The standard spectrometric of Ti (corrected)
图 13. 钛校准曲线(校正后)

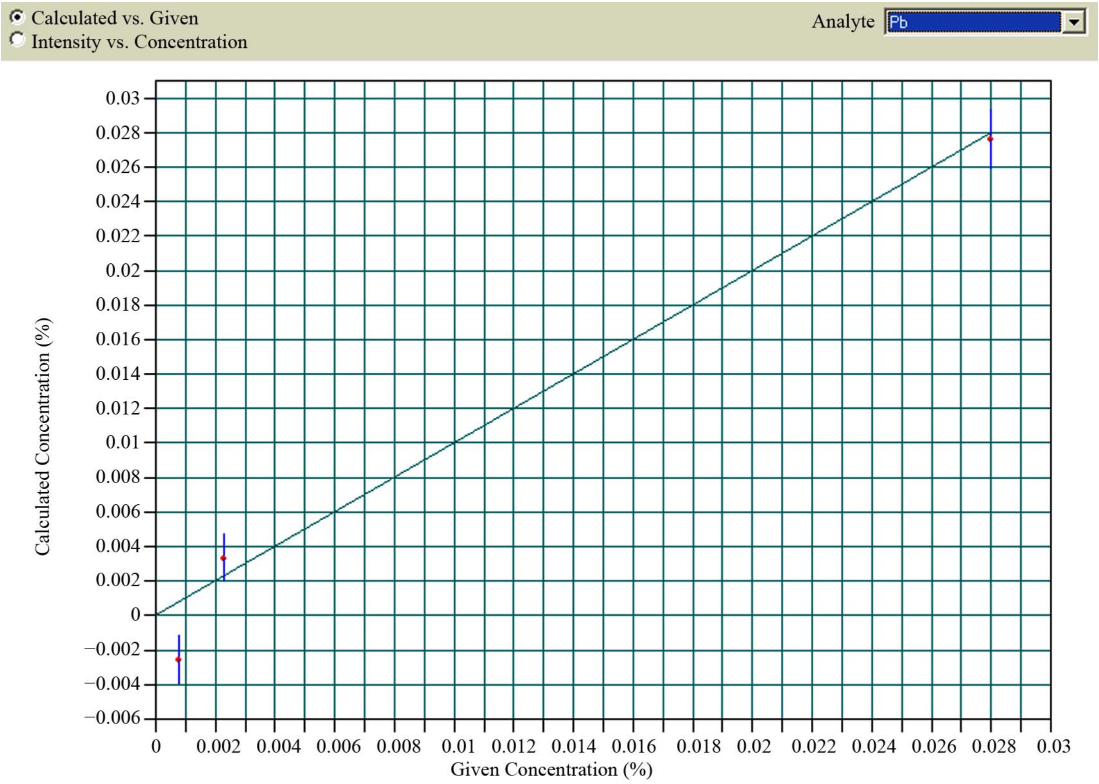

Figure 14. The standard spectrometric of Pb (without correction)
图 14. 铅校准曲线(未校正)

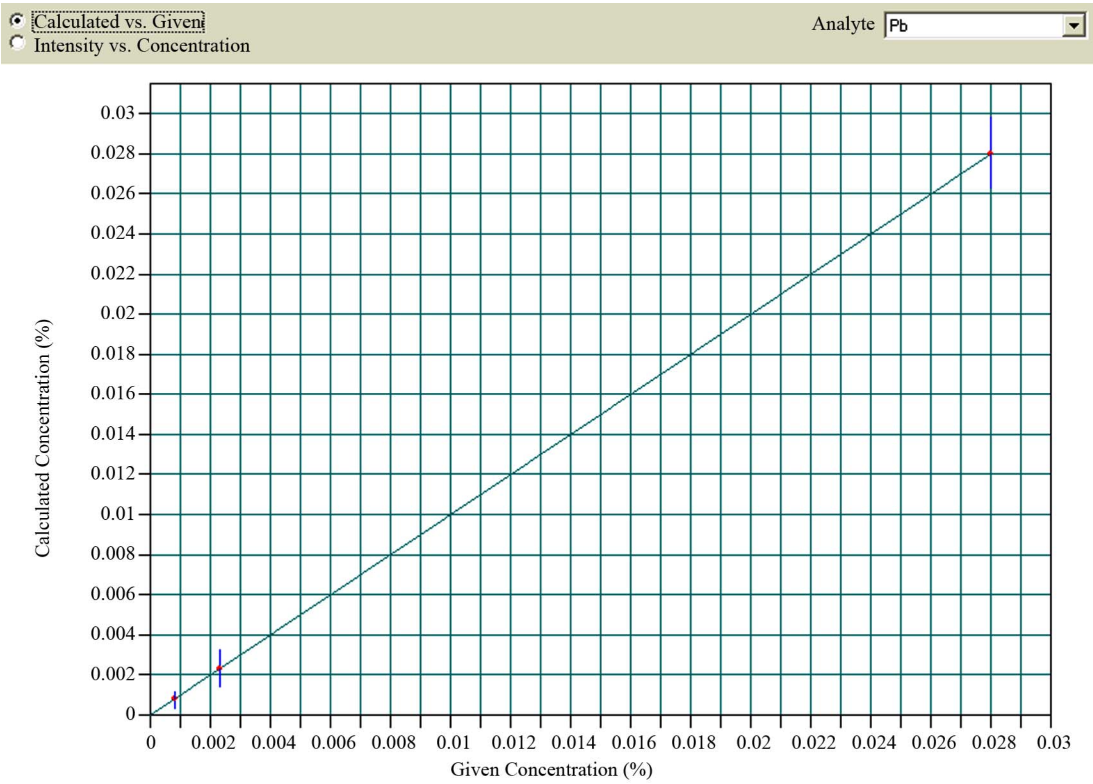

Figure 15. The standard spectrometric of Pb (corrected)
图 15. 铅校准曲线(校正后)

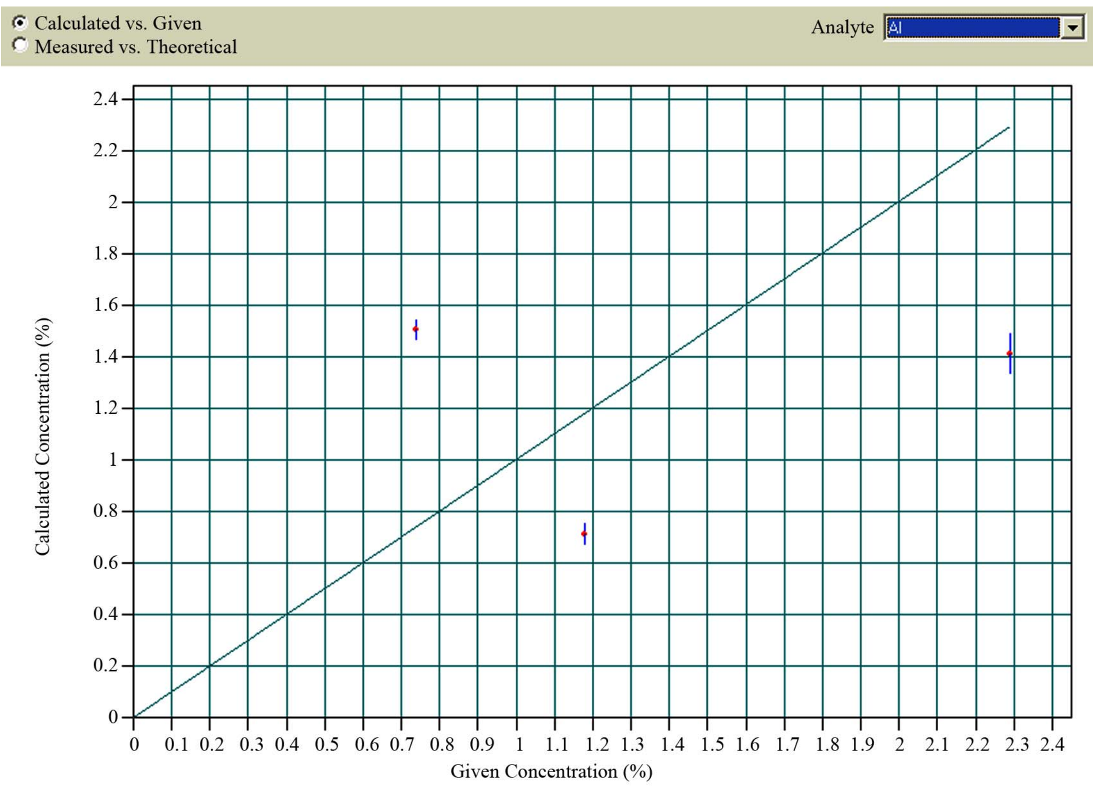

Figure 16. The standard spectrometric of Al (without correction)
图 16. 铝校准曲线(未校正)

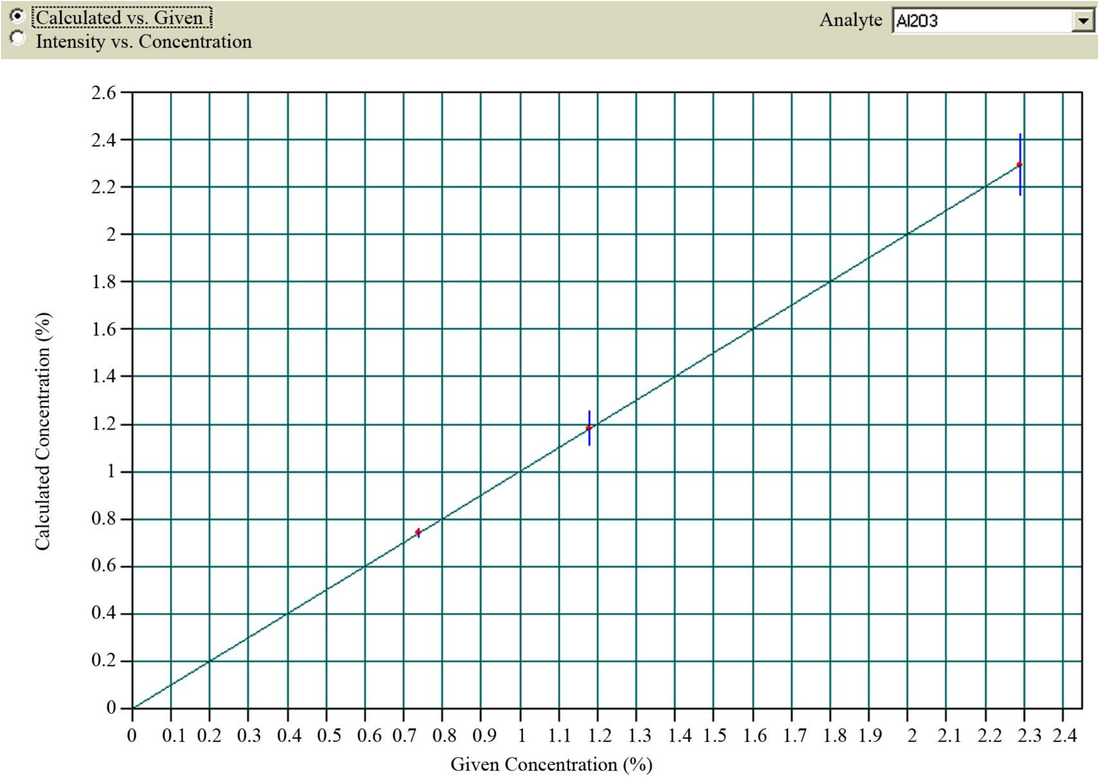

Figure 17. The standard spectrometric of Al (corrected)
图 17. 铝校准曲线(校正后)

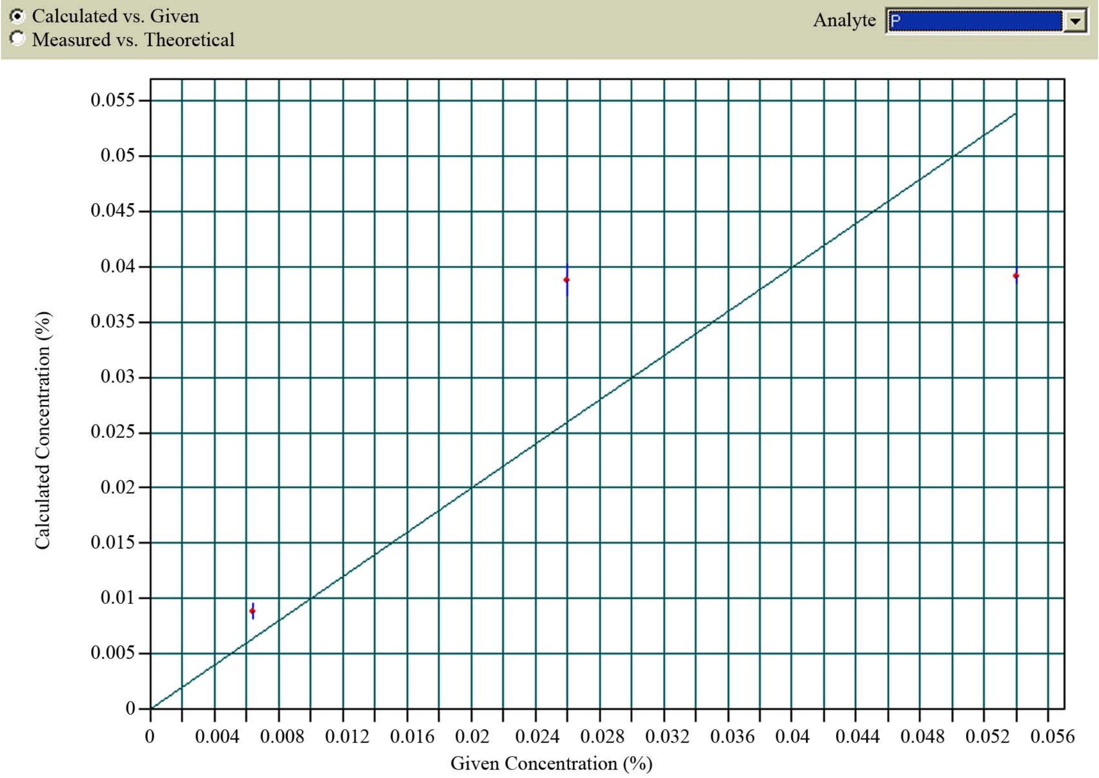

Figure 18. The standard spectrometric of P (without correction)
图 18. 磷校准曲线(未校正)

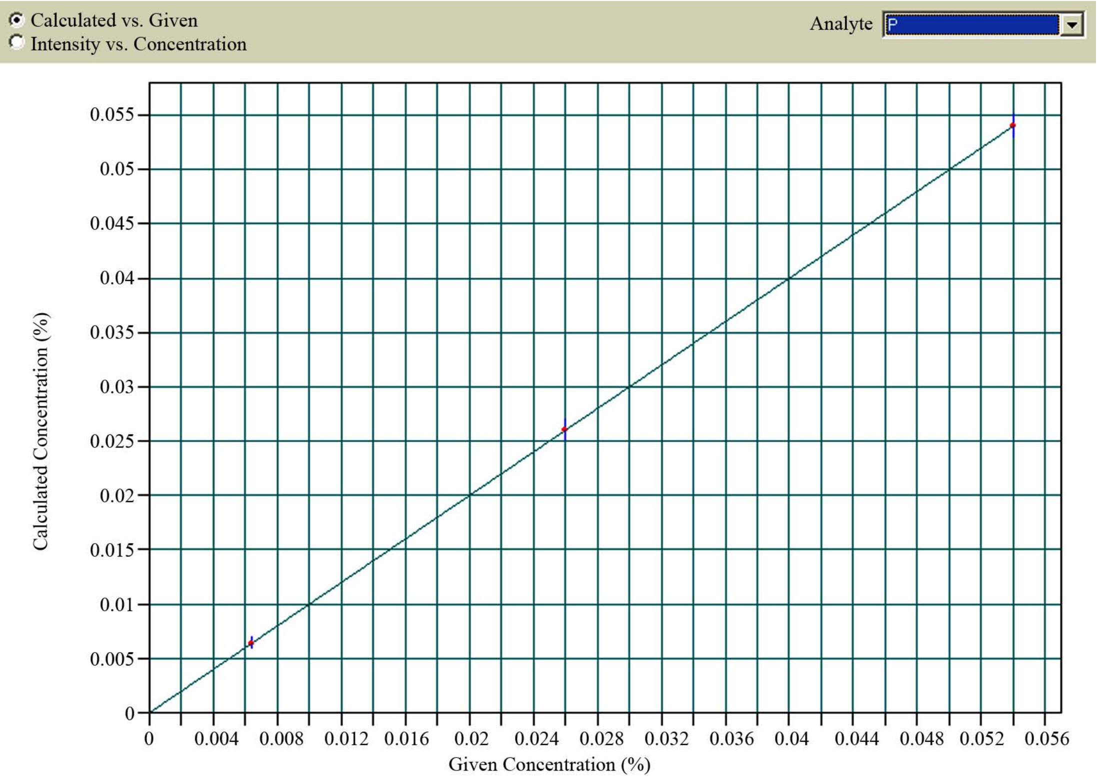

Figure 19. The standard spectrometric of P (corrected)
图 19. 磷校准曲线(校正后)

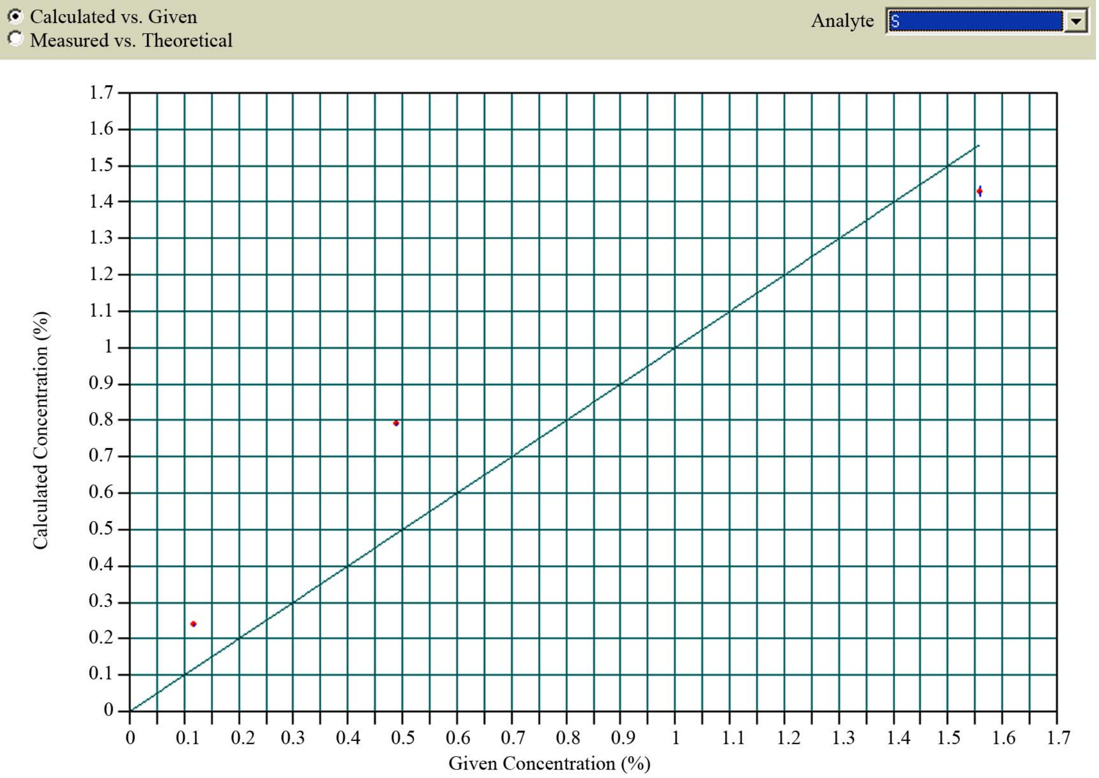

Figure 20. The standard spectrometric of S (without correction)
图 20. 硫校准曲线(未校正)

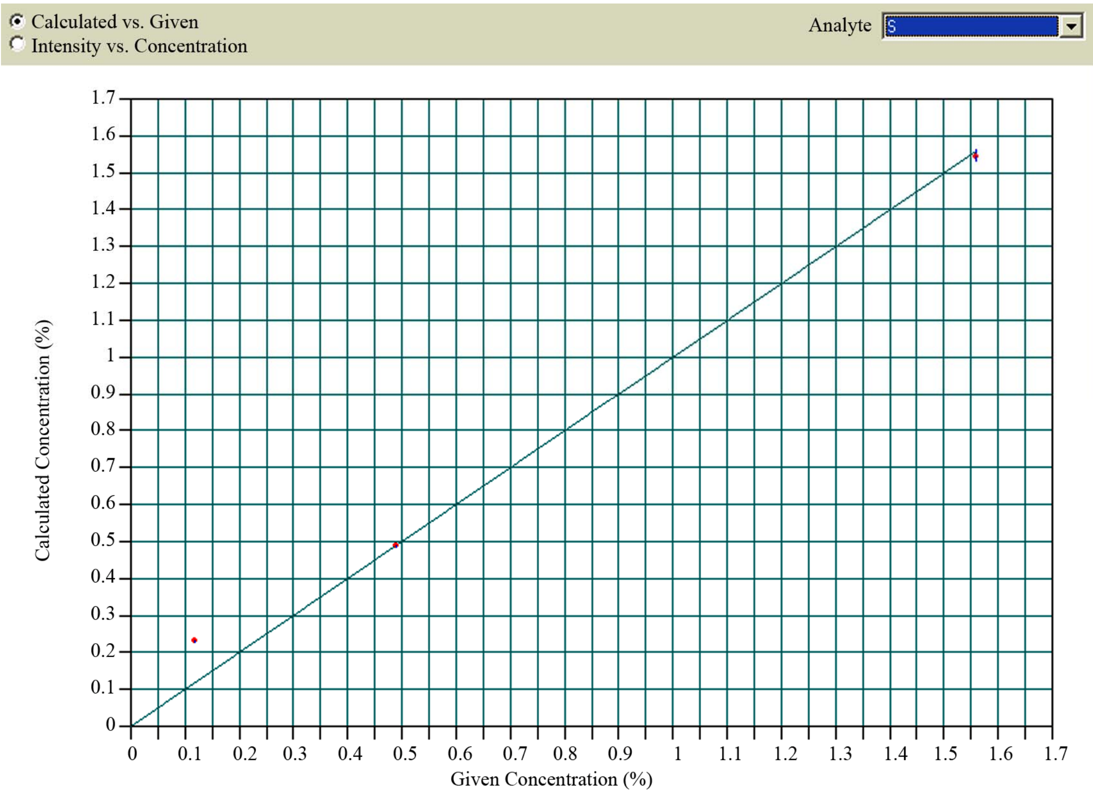

Figure 21. The standard spectrometric of S (corrected)
图 21. 硫校准曲线(校正后)

3.3. 测定重复性

测定铁矿石标准样品中铁、钾、硅、钙、锰、镁、钛、铅、铝、磷、硫等 11 个元素各 10 次，每次测定前混匀铁矿石试样、装入新样品杯，进行测定重现性实验，结果见表 2~4。

测定相对标准偏差(RSD)：铁 0.92%~1.81%、铝 5.76%~8.87%、钙 2.37%~7.85%、钾 9.16%~9.74%、镁 3.61%~10.87%、锰 3.61%~3.79%、磷 7.24%~9.56%、铅 6.75%~9.09%、硫 4.07%~9.20%、硅 1.75%~6.34%、钛 6.73%~9.37%。

3.4. 测定方法比较

铁矿石分析测试方法较多，国家标准《铁矿石化学分析方法》(GB6370)几乎涵盖了铁矿石主要有价值元素及有害元素的检测，主要检测方法有重量法、容量法、分光光度法、FAAS 法、ICP-AES 法、选择电极法、原子荧光法、极谱法、波长色散 X 射线荧光光谱法等，传统化学分析方法、现代分析测试技术一应俱全。FAAS 法测定钙、镁、钾、钠等 4 个元素，原子荧光法测定砷、汞、镉、铅、铋等 5 个元素，ICP-AES 法测定铝、钙、镁、锰、磷、硅、钛等 7 个元素，波长色散 X 射线荧光光谱法测定钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝、钡等 8 个元素，所有测定方法均需进行样品前处理[7,8]。与传统化学分析方法及其它测试方法比较，能量色散 X 荧光法测定铁、钾、硅、钙、锰、镁、钛、铅、铝、磷、硫等 11 个元素有四个优点：构建基本参数法、强度校正法测定模型后，铁矿石试样中 11 个元素的测定一次完成；除使用铁矿石标准样品外，不需要其它化学试剂；不产生废水、废气，对环境、操作人员没有危害；试样不需要进行前处理，测定速度快，检测效率高，尤其适用于铁矿石试样的快速检测。

化学分析测试中试样的化学前处理非常繁琐，劳动强度大，操作时间长，占分析测试四分之三以上的时间和成本，且经常出现试样前处理不同导致测定结果不同，甚至因试样前处理不当，而出现测定结果偏离，作为分析测试的基础工作，试样前处理历来受到分析测试人员的高度重视。能量色散 X 荧光法测定铁

Table 2. The results of iron ore standard samples GSB03-2036-2006 (%)
表 2. 铁矿石标准样品 GSB03-2036-2006 测定结果（%）

元素	标样值	测定值					平均值	标准偏差	RSD, %
Fe	42.59	41.90	41.44	42.67	42.44	41.90	42.22	0.388	0.92
		42.46	42.16	42.14	42.52	42.58			
Al_2O_3	2.29	2.15	2.39	2.75	2.17	2.39	2.458	0.218	8.87
		2.64	2.60	2.57	2.67	2.25			
CaO	11.21	11.472	11.068	11.028	10.785	11.485	11.12	0.263	2.37
		11.126	10.713	10.965	11.336	11.190			
K_2O	0.191	0.201	0.204	0.209	0.204	0.191	0.190	0.0174	9.16
		0.202	0.167	0.173	0.160	0.189			
MgO	3.74	3.31	3.41	3.49	4.02	4.11	3.714	0.4038	10.87
		4.02	4.33	3.22	3.31	3.98			
MnO	0.197	0.193	0.179	0.182	0.181	0.175	0.183	0.0066	3.61
		0.186	0.186	0.178	0.178	0.195			
P	0.026	0.0298	0.0232	0.0262	0.0244	0.0266	0.0265	0.00192	7.24
		0.0282	0.0251	0.0278	0.0271	0.0264			
Pb	0.0023	0.0022	0.0024	0.0019	0.0020	0.0023	0.0022	0.00020	9.09
		0.0019	0.0025	0.0021	0.0021	0.0022			
S	1.56	1.477	1.317	1.344	1.406	1.301	1.387	0.095	6.85
		1.574	1.311	1.397	1.278	1.465			
SiO_2	16.73	17.16	17.23	17.03	17.27	17.04	17.07	0.322	1.89
		17.14	16.63	16.87	17.72	16.63			
TiO_2	0.113	0.124	0.098	0.119	0.127	0.112	0.112	0.0103	9.20
		0.099	0.114	0.111	0.099	0.114			

Table 3. The results of iron ore standard samples GSB03-2037-2006 (%)
表 3. 铁矿石标准样品 GSB03-2037-2006 测定结果（%）

元素	标样值	测定值					平均值	标准偏差	RSD, %
Fe	64.89	66.17	66.09	63.25	65.74	65.18	64.92	1.148	1.77
		64.05	63.10	64.97	66.02	64.63			
Al_2O_3	1.18	1.09	1.15	1.01	1.10	1.03	1.074	0.0619	5.76
		1.05	1.05	0.99	1.08	1.19			
CaO	1.36	1.445	1.325	1.361	1.404	1.471	1.408	0.0547	3.88
		1.402	1.467	1.479	1.378	1.353			
K_2O	0.154	0.148	0.126	0.157	0.165	0.158	0.151	0.0147	9.74
		0.158	0.154	0.123	0.163	0.158			
MgO	1.72	1.90	2.00	1.60	1.67	1.69	1.743	0.166	9.52
		1.70	1.45	1.85	1.90	1.67			
MnO	0.119	0.119	0.122	0.112	0.117	0.120	0.121	0.00459	3.79
		0.124	0.126	0.123	0.127	0.116			
P	0.0064	0.0072	0.0087	0.0087	0.0078	0.0080	0.0078	0.00064	8.21
		0.0067	0.0081	0.0081	0.0074	0.0075			
Pb	0.0008			未检出					
S	0.409	0.437	0.488	0.471	0.482	0.459	0.467	0.0190	4.07
		0.490	0.486	0.448	0.448	0.464			
SiO_2	3.51	3.19	3.67	3.17	3.47	3.09	3.306	0.2095	6.34
		3.19	3.20	3.19	3.30	3.58			
TiO_2	0.084	0.094	0.088	0.076	0.085	0.088	0.084	0.00787	9.37
		0.092	0.075	0.093	0.074	0.078			

Table 4. The results of iron ore standard samples GSB03-2038-2006 (%)
表 4. 铁矿石标准样品 GSB03-2038-2006 测定结果 (%)

元素	标样值	测定值					平均值	标准偏差	RSD, %
Fe	34.05	33.31	33.04	34.06	34.52	35.04	33.95	0.613	1.81
		34.38	33.94	33.51	33.52	34.20			
Al_2O_3	0.74	0.673	0.797	0.757	0.723	0.666	0.753	0.0564	7.49
		0.709	0.817	0.812	0.787	0.787			
CaO	0.99	0.849	0.874	0.843	0.897	1.047	0.888	0.0697	7.85
		0.810	0.864	0.831	0.953	0.910			
K_2O	0.165	0.167	0.188	0.158	0.188	0.138	0.163	0.0152	9.33
		0.158	0.154	0.165	0.156	0.162			
MgO	2.86	2.81	3.07	2.83	2.52	3.03	2.80	0.2007	7.17
		2.74	2.52	2.61	3.05	2.77			
MnO	0.093	0.0931	0.0942	0.0958	0.1001	0.0930	0.0947	0.00349	3.69
		0.0917	0.0943	0.0981	0.0883	0.0981			
P	0.054	0.0516	0.0466	0.0427	0.0400	0.0473	0.0455	0.00435	9.56
		0.0432	0.0441	0.0450	0.0469	0.0473			
Pb	0.028	0.0299	0.0293	0.0258	0.0296	0.0267	0.0283	0.00191	6.75
		0.0282	0.0313	0.0287	0.0252	0.0283			
S	0.118	0.1074	0.1193	0.1091	0.0991	0.1016	0.113	0.0104	9.20
		0.1279	0.1189	0.1282	0.1047	0.1089			
SiO_2	48.27	49.66	49.21	47.54	47.41	47.52	48.10	0.841	1.75
		48.86	47.43	48.07	47.38	47.95			
TiO_2	0.043	0.044	0.046	0.045	0.048	0.044	0.044	0.00296	6.73
		0.039	0.040	0.048	0.043	0.044			

矿石，试样不需要进行化学前处理，只需通过 0.088 mm 标准筛，装入仪器样品专用杯即可。

3.5. 铁矿石标准样品测定结果比对

使用 X 荧光能谱基本参数法测定铁矿石铁、钾、硅、钙、锰等 5 个元素，强度校正法测定镁、钛、铅、铝、磷、硫等 6 个元素，11 个元素的检测一次完成，测定 3 个铁矿石标准样品进行比对，测定结果见表 5。

3.6. 局限性和检出限

局限性：没有铁矿石标准样品，无法测定；铁矿石标准样品与实测铁矿石试样成分、含量相差较大，测定不准确。解决方案是用其它分析测试方法准确测定元素含量，制备铁矿石管理样品，然后进行测定。

检出限：X 荧光能谱法理论检出限可达 0.0010% (即 10 ppm)，实际运用过程中，建议不进行低于铁矿石标准样品值的测定，若需进行此类测定，所测定元素结果必须用其它方法进行校正。

3.7. 注意事项

选择 X 荧光能谱测定的标准样品很重要，应当选择基体基本一致、主要成分、次要成分及杂质元素含量水平相当的铁矿石标准样品，确认铁矿石标准样品与待测样品基本信息后再进行测定，并用其它分析方法进行必要的验证，否则，容易产生较大测定误差。

4. 结论

使用 X 荧光能谱仪，按照测定元素性质、铁矿石试样特性，通过实验构建理想检测模型，基本参数法测定铁、钾、硅、钙、锰等 5 个元素，强度校正法测镁、钛、铅、铝、磷、硫等 6 个元素，11 个元素的测定一次完成，测定速度快，检测效率高，适用于铁矿

Table 5. The results of iron ore standard samples (%)
表 5. 铁矿石标准样品测定结果 (%)

元素	GSB 03-2036-2006			GSB 03-2037-2006			GSB 03-2038-2006		
	标样值	测定值	误差	标样值	测定值	误差	标样值	测定值	误差
Fe	42.59	42.58	−0.01	64.89	64.63	−0.26	34.05	34.20	+0.15
Al_2O_3	2.29	2.25	−0.004	1.18	1.19	+0.01	0.74	0.79	+0.05
CaO	11.21	11.19	−0.02	1.36	1.35	−0.01	0.99	0.91	−0.08
K_2O	0.191	0.189	−0.02	0.154	0.158	+0.004	0.165	0.162	−0.003
MgO	3.74	3.98	+0.24	1.72	1.67	−0.05	2.86	2.77	−0.09
MnO	0.197	0.195	−0.02	0.119	0.116	−0.003	0.093	0.098	+0.005
P	0.026	0.026	-	0.0064	0.0075	+0.0011	0.054	0.047	−0.007
Pb	0.0023	0.0022	−0.0001	0.0008	未检出	-	0.028	0.028	-
S	1.56	1.47	−0.09	0.409	0.464	+0.054	0.118	0.109	−0.009
SiO_2	16.73	16.63	−0.1	3.51	3.58	+0.07	48.27	47.95	−0.32
TiO_2	0.113	0.114	+0.001	0.084	0.078	−0.006	0.043	0.044	+0.001

石试样的快速检测。通过使用现代分析测试技术，解决传统产业的分析测试问题，具有较好的经济效益和社会效益。

分析测试过程中除使用铁矿石标准样品外，不需要其它化学试剂，且铁标准样品不需要溶解，不产生废水、废气，对环境、操作人员没有危害。

X 荧光能谱法测定铁矿石各元素的相对标准偏差(RSD)范围 0.92%~9.56%，测量重现性、再现性好，测定结果准确。

5. 致谢

本文编写过程中，得到云南大学化学科学与工程学院副院长、博士研究生导师林军教授的指导与帮助，本文研究及相关实验得到云南铜业公司王传飞、贵研铂业公司徐光二位高级工程师的大力支持和帮助，在此一并感谢。

参考文献 (References)

[1] 刘崇华, 黄宗平. 光谱分析仪器使用与维护[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 215-240.
[2] 吉昂, 陶光仪, 卓沿军, 罗立强. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京: 科学工业出版社, 2009.
[3] 罗立强, 詹秀春, 李国会. X 射线荧光光谱仪[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
[4] 常铁军, 刘喜军. 材料近代分析测试方法[M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2007: 1-164.
[5] 中华人民共和国国家标准. 电子探针和扫描电镜 X 射线能谱定量分析方法通则(GB/T 17359)[S]. 北京: 中国标准出版社, 1998.
[6] 出入境检验检疫行业标准. 铁矿石安全卫生检验技术规范第 1 部分: 取样手工法(SN/T 1797.1)[S]. 北京: 国家认证认可监督管理委员会, 2008.
[7] 中华人民共和国国家标准. 铁矿石钙、硅、镁、钛、磷、锰、铝和钡含量的测定, 波长色散 X 射线荧光谱法(GB/T6730.62)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
[8] 中华人民共和国国家标准. 铁矿石铝、钙、镁、锰、磷、硅和钛含量的测定, 电感耦合等离子体发射光谱法(GB/T 6730.63)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.