

应用 XRF 分析仪快速分析铁精矿中的 Si、S、K 和 TFe 含量

肖刚毅, 赖万昌, 葛良全

(成都理工大学 应用核技术与自动化工程学院, 四川 成都 610059)

摘 要: 论述了快速分析铁精矿中 Si、S、K 和 TFe 含量的现场 X 射线荧光技术, 其分析精度、准确度均符合化学分析的误差标准, 满足实际生产要求。

关键词: X 射线荧光分析; 铁精矿; 现场快速分析

中图分类号: P575.6 文献标识码: A 文章编号: 1000-8918(2002)04-0312-03

X 射线荧光(XRF)技术已广泛应用于工业产品、半成品及原料的质量检测, 特别是在矿产、冶金领域用于矿石品位的检测。在铁精矿生产中, 采用 XRF 技术分析铁精矿中的全铁(TFe)品位, 其测量准确、可靠、省时, 极大地提高了生产效益。

白云鄂博铁矿是包钢的原料基地, 该类铁矿石以“贫、杂、细、难选”而闻名世界, 铁矿石中以铁、稀土、铌和萤石为主, 兼含有 P、S、K、Na、Mn、Si 等共 70 多种元素, 组成 140 多种矿物。为保证铁精矿质量, 需同时对其中 Si、S、K 和 TFe 品位等进行监测, 为此, 笔者等依托新一代高精度多元素 XRF 分析仪, 开展了快速分析试验, 取得了较好的分析结果。

1 仪器设备和工作条件选择

分析仪器采用成都理工大学研制的 IED-2000P 型 XRF 快速分析仪, 该仪器由探头、主机、电源、粉末压片机等组成。探头采用硅(锂)半导体探测器(探测器的面积为 30 mm², 对 5.9 keV 的 X 射线的能量分辨率为 170 eV), 主机带有数据处理软件, 在微机控制下自动采集光谱信号和处理数据, 直接报出含量。同位素源采用双激发源(即⁵⁵Fe 和²³⁸Pu), 可同时测量 Si、S、K、Ca、Ti、Fe 等元素的特征荧光, 以及激发源的反散射射线。

2 基体效应校正模型

2.1 基体效应分析

选矿厂生产的铁精矿的主要成分有: Fe(占 61~66%)、O、Si、Ca、Al、S、K、Na、Mg 等, 它们的总含

量超过 98%。由于 Fe 含量较高, Fe 又是重元素, 因此 Fe 元素对各个待测元素的特征荧光都具有强烈的吸收作用; 铁精矿中 Ca 含量虽然不高, 但其变化范围较大(Ca 特征荧光计数率变化达 200%), 因此, 在 TFe 含量的高精度分析中, Ca 的影响不容忽视; 另一方面,⁵⁵Fe 激发源对 Ca 的激发效率极高, 样品中 Ca 峰计数率比 Si、S、K 峰的计数率高 5~10 倍, 因此 Ca 对 Si、S、K 有较强的特征增强作用。

综上所述, 分析 Si、S、K 含量时, 基体效应主要是 Fe 的吸收效应、Ca 的特征增强效应和其它元素的吸收效应; 分析 TFe 含量时, 基体效应主要是 Fe 的自吸收效应、Ca 的特征吸收效应、轻元素(O、Si、Al、S、K、Na、Mg 等)的吸收效应。

2.2 基体效应校正模型

采用粉末直接压片方法进行快速分析, 使得样品的基体效应比较显著, 特别是 Fe 和 Ca 的影响。为了提高快速分析的精度和准确度, 采用了特散比法与经验系数法联合校正基体效应, 即先以特散比法校正轻元素的吸收效应, 再用经验系数法校正 Ca 对 Fe 的特征吸收效应对 Si、S、K 元素的特征增强效应。具体方法如下。

1. 以待测元素的特征荧光计数率与激发源的一次射线在样品表面的反散射射线计数率之比, 即特散比作参数。

2. 以待测元素和 Ca、Fe 的特散比参数一起建立三元线性数学模型。即有:

$$C_K = A_{K0} + A_{K1} \times R_1 + A_{K2} \times R_2 + A_{K3} \times R_3。$$
式中: C_K 为待测元素的含量; R_i 为待测元素及干扰

元素的特散比参数($I=1,2,3$); A_{KI} 为经验系数($I=0,1,2,3$),通过多元线性回归分析求得。

3 样品制备及测量

3.1 样品制备

将铁精矿样品(30~50 g)装入专用模具中,放到粉末压片机上,加压到 20~22 MPa 并保持 10~20 s,然后取下待测。

3.2 样品测量

将制备好的样品放到探头上测量,计数时间为 200 s。测量结束后,仪器自动计算峰面积、特散比参数和待测元素含量,并通过显示器或打印机输出结果。

3.3 工作曲线的建立

1. 选取一批(20 件)具有代表性的铁精矿“生产样”,经精确化验后作“标准样品”,并与 1~2 个标准样品一起组成刻度 XRF 快速分析仪的标准样品。

2. 在调试好工作状态的仪器上精确测定标准样品的特散比参数。

3. 采用多元线性回归分析方法,求取 Si、S、K、Fe 标准曲线中各项拟合系数。在进行回归分析时,应当注意剔除偏离工作曲线较大的样品,以保证拟合系数的准确、可靠性。回归结果如下:

$$C_{Si} = -3.5 \times 10^{-2} + 4.18 \times 10^{-3} \times R_{Si} + 2.623 \times 10^{-5} \times R_{Fe} - 8.629 \times 10^{-5} \times R_{Ca};$$

$$C_S = -5.5 \times 10^{-2} + 3.89 \times 10^{-2} \times R_S + 2.276 \times 10^{-5} \times R_{Fe} - 1.367 \times 10^{-4} \times R_{Ca};$$

$$C_K = -1.8 \times 10^{-2} + 3.32 \times 10^{-2} \times R_K + 1.988 \times 10^{-5} \times R_{Fe} - 1.973 \times 10^{-4} \times R_{Ca};$$

$$C_{Fe} = 23.63 + 1.573 \times 10^{-2} \times R_{Fe} + 1.458 \times 10^{-5} \times R_{Ca}。$$

4 分析结果

4.1 XRF 快速分析与化学分析结果对比

表 1 为 XRF 快速分析和化学分析结果,从表中可得:分析 SiO₂、S、K₂O 和 TFe 的最大绝对误差分别小于 0.17%、0.08%、0.02%、0.5%;最大相对误差分别小于 4.16%、6.35%、8.69%、0.80%;平均绝对误差分别为 0.09%、0.05%、0.12%、0.23%;

表 1 抽查样品的 XRF 快速分析与化学分析结果 $w_B/\%$

样品	SiO ₂		S		K ₂ O		TFe	
	XRF	化验值	XRF	化验值	XRF	化验值	XRF	化验值
1	5.28	5.14	1.30	1.33	0.21	0.23	61.0	61.3
2	5.46	5.54	1.18	1.26	0.21	0.20	60.8	60.6
3	4.45	4.51	1.00	1.00	0.21	0.22	63.5	63.5
4	3.64	3.57	0.92	0.87	0.20	0.19	62.3	62.8
5	3.92	4.09	0.80	0.73	0.16	0.15	64.1	64.2
6	4.80	4.82	1.19	1.15	0.24	0.25	62.2	61.9
加权平均	4.592	4.612	1.065	1.057	0.205	0.206	62.32	62.38

平均相对误差为 1.95%、4.26%、5.66%、0.37%。

4.2 XRF 快速分析的重现性检查

对 3 号样品进行了 10 次重复测量,从检结果可见(表 2):XRF 分析 Si、S、K、TFe 含量的标准差分别为 0.058%、0.041%、0.010%、0.117%,分析精密度分别为 1.29%、4.07%、4.72%、0.184%。综上所述,应用 IED-2000P 型 XRF 快速分析仪测试铁精矿中 Si、S、K、TFe 含量,其精密度、准确度均符合化学分析的误差标准,完全可满足生产的需要。

表 2 XRF 快速分析仪的重复分析结果 $w_B/\%$

项目	SiO ₂	S	K ₂ O	TFe
重复分析值	4.45,4.49	1.00,1.04	0.21,0.20	63.5,63.6
	4.55,4.40	0.98,0.94	0.20,0.22	63.3,63.4
	4.46,4.56	0.99,1.06	0.22,0.21	63.6,63.3
	4.45,4.41	1.05,0.96	0.23,0.21	63.4,63.6
	4.50,4.43	1.05,1.01	0.20,0.22	63.4,63.5
平均值	4.479	1.008	0.212	63.46
标准差	0.058	0.041	0.010	0.117
相对标准差	1.29	4.07	4.72	0.184

5 结束语

应用 IED-2000P 型 XRF 快速分析仪分析铁精矿中 Si、S、K、Fe 含量,具有流程短、操作简易、分析结果快捷且准确可靠的优点,初步表明该方法可满足实际生产中铁精矿产品品质鉴定的需要,这对选矿工艺的控制亦可发挥指导性作用。

在工作中得到包钢选矿厂质检科、机动科有关领导和工程技术人员的大力支持以及指导老师的悉心指导,在此表示感谢!

参考文献:

[1] 赖万昌,葛良全,吴建平,等.铁矿石 XRF 现场取样技术的研究与应用[J].核技术,1995,18(12):744—749.
[2] 赖万昌.EDXRF 法直接测定铁氧体中 MnO、ZnO 和 Fe₂O₃ 的含量[J].核技术,1994,17(9):531—534.
[3] 葛良全,周四春,赖万昌,等.原位 X 辐射取样技术[M].成都:四川科学技术出版社,1997.

