李大勇,朱志雄,李靖,等.X 射线荧光光谱法半定量分析高烧失量矿物的准确度研究[J]. 岩矿测试,2020,39(1):135-142. LI Da - yong, ZHU Zhi - xiong, LI Jing, et al. Accuracy Research of Minerals with High Loss of Ignition during X - ray Fluorescence Spectrometry Semi - quantitative Analysis[J]. Rock and Mineral Analysis,2020,39(1):135-142.

[DOI: 10.15898/j. cnki. 11 – 2131/td. 201903080034]

X 射线荧光光谱法半定量分析高烧失量矿物的准确度研究

李大勇,朱志雄*,李靖,王亮

(贵州省地质矿产中心实验室,贵州贵阳 550018)

摘要:应用X射线荧光光谱半定量分析软件(SQX)分析未知样品时,SQX软件可对样品中的⁹F~⁹²U元素进 行半定量分析,而对H₂O、C这些参数不能直接测定。对于烧失量和结晶水含量较高的铝土矿、CO₂含量较 高的碳酸盐矿物、硫碳含量较高的硫化物金属矿等样品,平衡归一化计算时,未测定参数对样品中的Al₂O₃、 SiO₂、CaO、MgO、Fe等主要元素分析结果影响较大,半定量分析数据的准确度较低。本文通过试验研究,提 出了一种校正模式。该校正模式根据XRF半定量分析初步结果,选择性地对未知样品中的烧失量、结晶水、 二氧化碳、硫等参数进行化学定量分析,将化学定量分析结果输入SQX,二次平衡归一计算得出新的半定量 分析结果。实验结果表明,使用该校正模式分析铝土矿、碳酸盐矿物、硫化物金属矿等高烧失量矿物中 的多元素。

关键词:铝土矿;碳酸盐矿物;硫化物金属矿;X射线荧光光谱法;半定量

要点:

(1) 提出了一种化学定量分析与 X 射线荧光光谱半定量分析结果相结合的校正模式。

(2) 采用该校正模式分析高烧失量矿物中的多元素,平均准确度提高了2.6~4.5倍。

(3) 本方法可快速地测定高烧失量矿物中的多元素。

中图分类号: 0657.34 文献标识码: B

X 射线荧光光谱定性分析技术经过长期的应用 及发展,其应用范围也越来越广泛^[1-4]。目前,XRF 所带的定性分析软件(SQX)可自动对扫描谱图进行 搜索和匹配,包括确定峰位、背景和峰位的净强 度^[5-7],并从 XRF 特征谱线数据库中配对确定元素 的谱线,这对从事 XRF 的分析者而言非常便 利^[8-10]。近年来刘岩等^[11]采用 XRF 无标样分析法 检测催化剂,测定结果的相对标准偏差小于1.3%; 张红菊等^[12]采用 XRF 无标样分析法检测轻合金铝 合金中的主量元素,其测量值与认定值的相对误差低 于±5%,测量结果都具有很好的可靠性和准确度。

自然界矿物种类复杂,应用 XRF 半定量分析软

件(SQX)分析未知样品时,由于 SQX 软件仅对样品 中⁹F~⁹²U 元素进行半定量分析,而对 H₂O、C 这些 参数不能直接测定。对于烧失量(LOI)、结晶水 (H₂O⁺)含量较高的铝土矿,二氧化碳含量较高的 碳酸盐矿物,硫、碳含量较高的硫化物金属矿这类高 烧失量矿物样品,平衡归一化计算时对未知样品中 的 Al₂O₃、SiO₂、CaO、MgO、Fe 等主要元素分析结果 影响较大,半定量分析数据准确度较低。这就要求 XRF 分析人员需要掌握未知样品的来源及基本情 况,根据测定结果对各元素在样品中的结构状态进 行评估,选用更为合理的校正模式,提高半定量分析 的准确性^[13-15]。为了解决这个问题,本文提出了一

收稿日期: 2019-03-08; 修回日期: 2019-07-05; 接受日期: 2019-07-16

基金项目:贵州省地质矿产勘查开发局科研项目(35 号黔地矿科合[2017]35 号)

作者简介:李大勇,高级工程师,长期从事化学分析及 X 射线荧光光谱分析工作。E-mail: 48304206@ qq. com。

通信作者:朱志雄,教授级高级工程师,长期从事分析技术及质量管理工作。E-mail: 2366635624@qq.com。

种校正模式。该校正模式根据半定量分析初步结 果,采用重量法、碘量法、酸碱测定法、红外光谱法有 选择性地对未知样品中的LOI、S、C、H₂O⁺等项目进 行定量分析,然后将定量分析结果输入SQX 该参数 的固定结果中,二次平衡归一计算得出新的半定量 分析结果。应用该校正模式校正后,铝土矿、碳酸盐 矿物、硫化物金属矿等高烧失量矿物的半定量分析 结果的准确度得到大幅度提高。

1 实验部分

1.1 仪器与测量条件

ZSX Primus IV型顺序扫描波长色散 X 射线荧光 光谱仪(日本理学电机工业株式会社),端窗铑靶 X 射线管,工作电压 20 ~ 60kV,工作电流 2 ~ 160mA,铍窗厚度 30μm,视野光栏 0.5~30mm,准直 器: S2/S4,探测器: PC/SC,分光晶体:RX 25/Ge/ PET/LiF200^[16-19]。测量元素范围⁹F~⁹²U。BP-1 型压样机(丹东北方科学仪器公司)。各元素具体 的测量条件见表 1。

1.2 SQX 分析模拟计算流程

XRF 半定量分析可选择测定未知样品中 F~U 或 Ti~U之间的元素,分析测试程序完成后会自动 报出大于仪检出限的各元素的分析结果,这时应根 据测试结果作一个初步判断是否需要进行 SQX 计 算;如不需要,则可以直接报出测定结果;如测定结 果与样品实际结构状态有较大差别,则需选用更为 合适的校正模式、平衡组分或添加其他方法测试结 果后进行 SQX 计算,以得到更为合理的测定结果。 定性分析的基本流程见图1。



图1 定性分析基本流程

Fig. 1 Flow chart of qualitative analysis

1.3 样品制备及实验方法

为验证本文提出的半定量分析模式分析校正效 果,选用国家标准物质铝土矿 GBW(E)70036、碳酸 盐矿物 GBW07131、硫化物多金属矿 GBW07166 作 为待测样品,在105℃下烘干2h,称取4.5±0.1g,倒 入放置于平板模具上的 PVC 塑料环(外径40mm,内 径35mm,高5mm)中,在30t 压力下加压30s 压制成 型,编号,置于样品盒内,用 X 射线荧光光谱仪半定 量分析方法进行测试^[20-22]。仪器自动计算出各元 素的含量。

根据 XRF 半定量初步分析结果,按化学标准方法 YS/T 575.19—2007、GB/T 3286.8—2014、GB/T 3286.7—2014、GB/T 14353.12—2010、GB/T 8151.2—2012、SN/T 3598—2013、GB/T 2469—1996、YS/T 575.18—2007选择性分析未知样品中的烧失量(LOI)、硫(S)、碳(C)、结晶水(H₂O⁺),计算出定量结果,备用。

表1 仪器测量条件

Table 1 Measuring conditions of the XRF e	equipment
---	-----------

分析元素	数据库	靶材	电流 (kV)	电压 (mA)	滤光片	衰减器	准直器	晶体	探测器	PHA
重元素	Standard	Rh	50	60	OUT	1/1	S2	LiF(200)	SC	100 ~ 300
重元素(1)	Sta – Ni400	Rh	50	60	Ni - 400	1/1	S2	LiF(200)	SC	$150\sim\!250$
Ca – Kα	Standard	Rh	40	75	OUT	1/1	S4	LiF(200)	PC	$100\sim 300$
$K - K \alpha$	Standard	Rh	40	75	OUT	1/1	S2	LiF(200)	PC	$100\sim 300$
Cl – $\mathrm{K}\alpha$	Standard	Rh	30	100	OUT	1/1	S4	Ge	PC	$150\sim\!300$
$\mathrm{S}-\mathrm{K}\alpha$	Standard	Rh	30	100	OUT	1/1	S4	Ge	PC	$150\sim\!300$
$P - K\alpha$	Standard	Rh	30	100	OUT	1/1	S4	Ge	PC	$150\sim\!300$
$\mathrm{Si}-\mathrm{K}lpha$	Standard	Rh	30	100	OUT	1/1	S4	PET	PC	$100\sim 300$
$\mathrm{Al}-\mathrm{K}\alpha$	Standard	Rh	30	100	OUT	1/1	S4	PET	PC	$100\sim\!250$
$\mathrm{Mg}-\mathrm{K}\alpha$	Standard	Rh	30	100	OUT	1/1	S4	RX25	PC	$100\sim\!250$
Na – Kα	Standard	Rh	30	100	OUT	1/1	S4	RX25	PC	$100\sim\!250$
$F-K\alpha$	Standard	Rh	40	75	OUT	1/1	S4	RX25	PC	$100\sim 300$

将化学分析结果作为 XRF 半定量分析软件 (SQX)中该元素的固定结果,重新进行平衡计算出 新的半定量结果。

2 结果与讨论

2.1 烧失量对铝土矿类型矿物半定量分析结果的 影响

铝土矿是一种土状矿物,化学组成为 Al₂O₃ · nH₂O, 含水不定,多为单水或三水矿物^[23-24]。由于 XRF 的局 限性,对于 H₂O、C 这些未定量的参数,其含量在铝土矿 中较高^[25],平衡归一化计算时会对 Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃ 等元素的影响较大。这时可采用烧失量校正的方法, 添加烧失量(LOI)作为该样品的固定值,运行半定量分 析软件(SQX)重新计算出新的结果。将 GBW(E) 70036 作为未知样品用 XRF 定性分析方法进行分析, 各种校正模式的计算值与认定值对照结果见表2。

据表2可知,GBW(E)70036 以氧化物模式的 测试结果与认定值误差较大,当添加LOI校正计算 后,其多个元素的平均相对误差由32.8%降至 12.3%,准确度大幅提高。此外,在确定未知样品是 未经高温灼烧的情况下,还可以采用H₂O作为平衡 组分直接计算,其计算结果也与认定值较为相近。

2.2 二氧化碳与烧失量对碳酸盐类型矿物半定量 分析结果的影响

碳酸盐矿物中 CO₂的占比较高,而 CO₂是 SQX 软件未能定量参数之一,给定性分析结果带来较大 误差。为提高定性分析的准确度,可对 CO₂或烧失 量进行定量分析^[26],添加烧失量或 CO₂定量分析结

表 2 铝土矿标准物质 GBW(E)70036 各种校正模式计算值与认定值对比 Table 2 Calculated values and standard values of bauxite standard material GBW(E)70036 in various correction models

分析元素	氧化物模式测试 结果(%)	添加 LOI 校正结果 (%)	H ₂ O 作平衡 校正结果(%)	GBW(E)70036 认定值(%)	氧化物模式测试结果 相对误差(%)	LOI 校正结果 相对误差(%)
MgO	0.136	0.121	0.116	0.120	13.33	0.83
Al_2O_3	76.94	67.51	64.46	69.74	10.32	-3.20
SiO_2	7.91	6.62	6.12	4.88	62.09	35.66
P_2O_5	0.159	0.132	0.121	0.120	32.50	10.00
SO_3	0.182	0.00	0.139	0.047	-	-
K ₂ O	1.07	0.880	0.810	0.710	50.70	23.94
CaO	0.258	0.212	0.195	0.180	43.33	17.78
TiO_2	5.10	4.17	3.81	3.97	28.46	5.04
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	7.42	5.97	5.35	6.09	21.84	-1.97
LOI	*	13.70	\bigtriangleup	13.74	-	-
H_2O	*	\bigtriangleup	18.26	-	-	-

注:"*"表示 XRF 不能直接分析该参数,无数据;"△"表示在 LOI 或 H₂ O 其中一项参数有测量结果时,另一项结果不参与校正计算; "-"表示未定值或未统计计算。

表 3 碳酸盐标准物质 GBW07131 各种校正模式计算值与认定值对比

Table 3 Calculated values and standard values of carbonate standard material GBW07131 in various correction models

分析元素	氧化物模式 测试结果(%)	CO ₂ 平衡 校正结果(%)	添加 LOI 校正结果(%)	钙镁元素以碳酸盐 计平衡计算(%)	GBW07131 认定值(%)	氧化物模式测试 结果相对误差(%)	LOI 校正结果 相对误差(%)
MgO	29.73	19.57	19.18	20.4	20.14	47.62	4.77
Al_2O_3	0.759	0.454	0.449	0.451	0.290	161.72	-54.83
SiO_2	2.18	1.29	1.27	1.28	1.15	89.57	-10.43
P_2O_5	0.051	0.030	0.030	0.030	0.016	218.75	- 87.50
SO_3	0.442	0.256	0.00	0.254	-	-	_
K_2O	0.292	0.161	0.160	0.160	0.160	82.50	0.00
CaO	64.54	31.76	32.07	31.50	30.93	108.66	-3.69
TiO_2	0.045	0.018	0.0186	0.0178	0.013	246.15	-43.08
MnO	0.038	0.015	0.016	0.011	0.012	216.67	-33.33
$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	0.435	0.169	0.176	0.167	0.170	155.88	-3.53
CO_2	*	45.66	\triangle	-	-	-	_
LOI	*	\triangle	45.67	-	45.73	-	0.13

注:"*"表示 XRF 不能直接分析该参数,无数据;"△"表示在 LOI 或 CO₂其中一项参数有测量结果时,另一项结果不参与校正计算;"-"表示 未定值或未统计计算。 果作为该样品的固定值,运行 SQX 重新计算出新的 结果。将 GBW07131 作为未知样品用 XRF 定性分 析方法进行分析,各种校正模式的计算值与认定值 对照结果见表3。

据表3可知,GBW07131 以氧化物模式测试结 果较认定值误差较大。当添加LOI校正计算后,其 多个元素的平均相对误差由122.4%降至27.2%, 准确度大幅提高。此外,采用滴加稀盐酸确定未知 样品是碳酸盐矿物的情况下,可以采用CO₂作为平 衡组分直接计算或者将CaO、MgO换算成为CaCO₃、 MgCO₃计算模式重新平衡计算,其结果也与认定值 较为相近。

2.3 碳硫元素对硫化物多金属矿类型矿物半定量 分析结果的影响

硫化物多金属矿中的碳、硫元素含量较高,以氧 化物模式对该类型样品进行半定量分析时误差较 大。当采用化学法测定这类样品的烧失量时,硫化 物金属矿中的硫在高温下会被空气中的氧替换,不 仅会出现烧蚀减量,还会出现烧蚀增量,使得烧失量 的结果是不准确的^[27-28],因此不能把烧失量校作为 该未知样品的固定值对测定结果进行平衡计算。这 时可以采用化学法测定该未知样品中的 C、S 元素, 作为该样品的固定值,运行半定量分析软件(SQX) 重新计算出新的结果。将 GBW07166 作为未知样 品用 XRF 半定量程序进行分析,各种校正模式的计 算值与认定值对照结果见表4。

据表 4 可知, GBW07166 以氧化物模式或添加 LOI 校正计算结果后,测试结果较认定值误差较大, 当添加全硫、全碳校正计算结果后,其多个元素的平 均相对误差由 27.2% 降至 9.5%,准确度大幅提高。 此外,在没有条件测定全硫、全碳元素时,选用 SQX 软件中 Sulfide 校正模式重新平衡计算,其结果也与 认定值较为相近。

3 应用实例

选取3件不同类型的未知样品,应用XRF半 定量程序分析,根据XRF半定量初步分析结果,计 算对照结果见表5。未知样品1、2在添加烧失量 (LOI)校正计算后半定量分析结果与化学法分析结 果比较,多个元素的平均相对误差分别由46.2%降 至18.0%和37.6%降至7.1%。未知样品3添加总 硫、总碳校正计算结果后,其多个元素的平均相对误 差由28.1%降至10%,准确度得到了明显提高。若 与DZ/T130—2006《地质矿产实验室测试质量管理 规范》要求定量分析规范中误差允许限(Y_e)相比 较,除少部分项目能满足规范要求外,大部分项目还 是达不到定量分析要求。但是如铝土矿中的Al₂O₃, 碳酸盐矿物中的CaO、MgO,硫化物多金属矿中Fe、 Zn、Cu、Pb等元素的相对误差均在5%以内,与DZ/T 130—2006要求较为接近。

4 结论

实验证明采用本文提出的校正模式进行校正, 分析铝土矿、碳酸盐矿物和硫化物多金属矿中多元 素的平均准确度提高了2.6~4.5倍,半定量分析结 果准确度大幅提高。其中,铝土矿中的Al₂O₃,碳酸 盐矿物中的CaO、MgO,硫化物矿物中Fe、Zn、Cu、Pb 等主量元素的相对误差均在5%以内,与化学法分

表4 硫化矿多金属矿标准物质 GBW07166 各种校正模式计算值与认定值对比

Table 4 C	Calculated values and	l standard v	alues of	sulfide	polymetallic	ore standard	material	GBW07166	n various	correction	models
-----------	-----------------------	--------------	----------	---------	--------------	--------------	----------	----------	-----------	------------	--------

八七二声	氧化物模式测试	总硫、总碳固定	LOI 平衡计算	Sulfide 模式	GBW07166	氧化物模式测试	总硫、总碳校正
刀竹儿系	结果(%)	平衡计算(%)	(%)	校正结果(%)	认定值(%)	结果相对误差(%)	结果相对误差(%)
MgO	0.360	0.350	0.675	0.505	0.310	16.13	12.90
$\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$	1.60	1.55	3.03	2.29	1.25	28.00	24.00
SiO_2	3.34	3.50	6.26	4.86	3.78	-11.64	7.41
S	18.43	33.80	0.00	27.75	33.80	-	-
K_2O	0.306	0.433	0.387	0.484	0.320	-4.38	35.31
CaO	2.05	2.02	2.61	3.27	1.96	4.59	3.06
Fe	18.22	28.58	27.45	30.84	29.60	- 38.45	-3.45
Cu	15.50	28.00	30.72	28.42	24.20	- 35.95	15.70
Zn	0.025	0.057	0.049	0.055	0.057	-56.14	0.00
С	*	0.138	\bigtriangleup	-	-	-	-
LOI	*	\wedge	27.04	_	_	_	_

注:"*"表示 XRF 不能直接分析该参数,无数据;"△"表示在 LOI 或 C 其中一项参数有测量结果时,另一项结果不参与校正计算;"-"表示 未定值或未统计计算。

表 5 某未知样品各种校正模式的计算值与化学分析值对比

Table 5 Calculated values and chemical analysis values of various correction modes for the unknown sample

投口公口	八七二書	氧化物模式测试	平衡校准计算	化学法测定值	氧化物模式测试	平衡校准计算结果	允许限 Y_c
件前编写	分析儿系	结果(%)	结果(%)	(%)	结果相对误差(%)	相对误差(%)	(%)
	Al_2O_3	86.97	76.11	78.01	11.49	-2.44	0.63
	SiO_2	2.94	1.82	1.31	124.43	38.93	4.17
未知样品1	$\mathrm{Fe}_2\mathrm{O}_3$	3.26	2.54	2.55	24.84	-0.46	5.11
	TiO_2	4.29	3.4	3.10	38.38	9.78	4.80
	K_2O	0.19	0.17	0.16	18.75	6.25	10.45
	CaO	0.33	0.31	0.31	6.45	0.00	9.00
	MgO	0.29	0.25	0.20	45.00	25.00	9.95
	P_2O_5	0.28	0.22	0.14	100.00	61.37	10.76
	LOI	*	14.6	14.6	-	-	2.58
	Na ₂ O	0.76	0.71	0.781	-2.59	-8.72	7.17
	MgO	0.29	0.24	0.21	39.14	14.95	9.84
	Al_2O_3	0.48	0.39	0.31	54.13	26.16	9.00
	SiO_2	1.15	0.93	0.83	38.66	12.45	7.05
	P_2O_5	1.24	1.00	0.97	28.34	2.88	6.77
	Fe_2O_3	1.70	1.21	1.18	44.18	2.13	6.41
未知样品2	S	4.72	\bigtriangleup	3.21	47.04	-	4.74
	CaO	1.13	0.81	0.83	36.64	-2.40	7.05
	Cr	18.49	13.09	12.89	43.46	1.53	2.75
	Ni	22.81	16.18	16	42.55	1.12	2.47
	Cu	14.53	10.31	10.33	40.62	-0.23	3.04
	Zn	3.04	2.16	2.02	43.24	5.94	5.49
	LOI	*	37.00	37.00	-	-	-
	MgO	0.21	0.200	0.185	14.49	8.11	10.12
	Al_2O_3	0.53	0.472	0.427	23.87	10.61	8.34
	SiO_2	2.18	1.818	1.650	32.00	10.15	5.83
	P_2O_5	0.02	0.024	0.028	-34.29	-13.21	14.91
	S	18.84	34.02	34.02	-	-	-
	K_2O	0.05	0.048	0.042	15.44	13.31	13.77
未知样品3	CaO	0.15	0.127	0.137	7.72	-7.50	10.81
	TiO_2	0.03	0.031	0.026	30.98	20.78	15.18
	Fe	4.52	6.942	6.720	-32.81	3.31	3.64
	Cu	0.68	1.057	1.218	-44.37	-13.18	6.36
	Zn	32.24	50.517	48.250	-33.18	4.70	1.15
	Pb	1.58	2.505	2.646	-40.46	-5.33	5.05
	С	*	1.21	1.21	-	-	-

注:"*"表示 XRF 不能直接分析该参数,无数据;"△"表示在 LOI 有测量结果时,该项结果不参与校正计算;"-"表示未定值或未统计计算。

析结果较为相近。本方法可快速、较为准确地测定 铝土矿、碳酸盐矿物和硫化物矿物中多元素的含量。

这种化学法与半定量分析软件相结合的半定量 校正模式,不仅可用于铝土矿、碳酸盐矿物和硫化物 矿物,还适用于烧失量较高的锰矿、磷矿等矿物的压 片半定量分析^[29-30]。对于硫化物矿物等多金属矿 的定量全分析,因为这类矿物容易腐蚀铂坩埚而很 少采用熔片制样 XRF 分析^[31],通常采用化学分析 法,但流程繁琐,本文研究方法可作为一种有效的矿 石全分析的补充手段。

5 参考文献

- Platbood G, Serbyns M, Quitin J M. Automated qualitative wavelength – dispersive X – ray fluorescence analysis
 [J]. X – Ray Spectrometry, 1982, 11(2):83 – 88.
- [2] Vila E, Bermuder Polonio J, Jimenez Seco J L. Computer method for qualitative wavelength – dispersive X – ray fluorescence analysis [J]. X – Ray Spectrometry, 1984,13(4):187 – 191.
- [3] Jordanov J, Tsanov T, Stafanov R, et al. Problems of automatic qualitative X – ray fluorescence analysis: Part one[J]. X – Ray Spectrometry, 1986, 16:255 – 259.

- [4] Jordanov J, Tsanov T, Stafanov R, et al. Problems of automated qualitative X - ray fluorescence analysis.
 2. Location of maxima and line identification [J]. X -Ray Spectrometry, 1988, 17:117 - 121.
- [5] Janssens K, Espen P V. Implementation of an expert system for the qualitative interpretation of X - ray fluorescence spectra[J]. Analytica Chimica Acta, 1986, 184:117-132.
- [6] Janssens K, van Espen P. Evaluation of energy dispersive X – ray spectra with the aid of expert systems
 [J]. Analytica Chimica Acta, 1986, 191:169 – 180.
- [7] Janssens K, Dorrine W, Espen P V. The development process of an expert system for the automated interpretation of large EMPA data sets[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 1988, 4:147 - 161.
- [8] 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,2005:145.
 Ji A, Tao G Y, Zhuo S J, et al. X - ray Fluorescence Spectrum Analysis [M]. Beijing: Science Press, 2005: 145.
- [9] 吉昂. X 射线荧光光谱 30 年[J]. 岩矿测试,2012,31 (3):383-398.

Ji A. Development of X – ray fluorescence spectrometry in the 30 years[J]. Rock and Mineral Analysis,2012,31 (3):383 – 398.

[10] 刘敏, 庹先国, 李哲, 等. SDD - EDXRF 中 FP 法无标 样校正钒钛铁间吸收增强效应[J]. 核电子学与探测 技术,2012,32(10):1192-1195.
Liu M, Tuo X G, Li Z, et al. The application of fundamental parameters method in EDXRF based on SDD [J]. Nuclear Electronics & Detection Technology,2012,

32(10):1192-1195.

[11] 刘岩,孙杨,李冬梅,等.X射线荧光光谱无标样分析
 法在催化剂检测中的应用[J].分析试验室,2017,36
 (12):1398-1401.

Liu Y, Sun Y, Li D M, et al. Application of X – ray fluorescence spectrometry in catalyst composition determination without standard [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory,2017,36(12):1398 – 1401.

 [12] 张红菊,张丁非,余大亮,等.X射线荧光光谱无标样 分析在轻合金中的应用[J].分析试验室,2017,36
 (2):147-149.

> Zhang H J,Zhang D F,Yu D L, et al. Application of X – ray fluorescence spectrometer in the determination of light alloys [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2017,36(2):147 – 149.

[13] 张淑英,卜赛斌.X射线荧光光谱无标半定量分析稀土 元素方法的改进[J].岩矿测试,2003,22(1):37-39. Zhang S Y, Bu S B. A semi – quantitative method improved for rare – earth element analysis by XRF without standards[J]. Rock and Mineral Analysis,2003, 22(1):37-39.

- [14] 宋焕玲,吴亲娟,张兵.分析有机物中钾的 IQ + 无标样定量分析软件[J].科学技术与工程,2006,6(18):2981-2982.
 Song H L, Wu Q J, Zhang B. Analysis of potassium in organic compounds by using IQ + standardless quantitative analysis program [J]. Science Technology and Engineering,2006,6(18):2981-2982.
- [15] 朱志秀,冯健,李晨,等.X射线荧光光谱无标样分析 技术在出入境矿产品检验中的应用[J].理化检验 (化学分册),2009,45(7):832-835.
 Zhu Z X, Feng J, Li C, et al. Application of XRFS without using standard samples to inspection of mineral products in exits and entrances at customs [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2009,45(7):832-835.
- [16] 梁述廷,刘玉纯,胡浩.X射线荧光光谱法同时测定土 壤样品中碳氮等多元素[J]. 岩矿测试,2004,23(2): 102-108.

Liang S T, Liu Y C, Hu H. Determination of C, N and other 36 elements in soil samples by XRF[J]. Rock and Mineral Analysis, 2004, 23(2):102 – 108.

[17] 张勤,樊守忠,潘宴山,等.X射线荧光光谱法测定化 探样品中主、次和痕量组分[J].理化检验,2005,41
(8):547-552.
Zhang Q, Fan SZ, Pan YS, et al. X - ray fluorescence

spectrometric determination of major, minor and trace elements in geochemical samples [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2005,41(8):547-522.

- [18] 修凤凤,樊勇,李俊雨,等. 波长色散 X 射线荧光光谱 法测定金矿型构造叠加晕样品中 18 种次量元素[J]. 岩矿测试,2018,37(5):526-532.
 Xiu F F, Fan Y, Li J Y, et al. Determination of 18 minor elements in the structural superimposed Halo samples from gold deposits by wavelength dispersive X - ray fluorescence spectrometry with pressed - powder pellets
 [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37 (5): 526-532.
- [19] 刘玉纯,林庆文,马玲,等. 粉末压片制样-X 射线荧 光光谱法分析地球化学调查样品测量条件的优化
 [J].岩矿测试,2018,37(6):671-677.
 Liu Y C, Lin Q W, Ma L, et al. Optimization of measurement conditions for geochemical survey sample analysis by X - ray fluorescence spectrometry with

— 140 —

pressed powder pellet sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37(6):671-677.

[20] 卜兆杰,蒋春宏,陶泽秀,等.粉末压片制样-X射线 荧光光谱法测定稀土镁中间合金中镁锰硅钛钙铁
 [J].冶金分析,2018,38(3):61-64.

Bu Z J, Jiang C H, Tao Z X, et al. Determination of magnesium, manganese, silicon, titanium, calcium, iron in rare earth – magnesium intermediate alloy by X – ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet [J]. Metallurgical Analysis,2018,38(3):61-64.

[21] 李强,张学华.粉末压片-X射线荧光光谱法快速分析多金属核和富钴结壳中22种组分[J].冶金分析, 2014,34(1):28-33.

Li Q, Zhang X H. Rapid determination of twenty – two components in polymetallic nodule and cobalt – rich crusts by X – ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(1): 28 – 33.

[22] 曾江萍,李小莉,张楠,等. 粉末压片制样-X 射线荧光光谱法测定锂云母中的高含量氟[J]. 岩矿测试, 2019,38(1):71-76.

Zeng J P, Li X L, Zhang N, et al. Determination of high concentration of fluorine in lithium mica by X – ray fluorescence spectrometry with pressed – powder pellets [J]. Rock and Mineral Analysis, 2019, 38(1):71 – 76.

- [23] 《岩石矿物分析》编委会. 岩石矿物分析(第四版 第 三分册)[M]. 北京:地质出版社,2011:234.
 The Editorial Committee of Rock and Mineral Analysis.
 Rock and Mineral Analysis (The Fourth Edition: Vol. Ⅲ)[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2011: 234.
- [24] 杨重愚.氧化铝生产工艺学[M].北京:冶金工业出版社,1993:5-6.
 Yang Z Y. Alumina Production Technology [M]. Beijing:

Metallurgical Industry Press, 1993:5 – 6.

[25] 刘静,马慧侠,彭展,等. 浅析铝土矿烧失量放入差异 在 X 射线荧光光谱(XRF)分析中造成的影响[J]. 中国无机分析化学,2018,8(4):26-29.

Liu J, Ma H X, Peng Z, et al. Influence of measurement on the ignition loss difference of bauxite by X – ray fluorescence (XRF) [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(4):26 – 29.

[26] 孙晓飞,文孟喜,杨丹丹.康普顿散射线结合经验系数法校正在 X 射线荧光光谱测定石灰石和白云石中

的应用[J]. 冶金分析, 2016, 36(1):11-17.

Sun X F, Wen M X, Yang D D. Application of Compton scatter and empirical coefficient correction in X – ray fluorescence spectrometric determination of limestone and dolomite [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36 (1): 11 – 17.

- [27] 田琼,张文昔,宋嘉宁,等. 波长色散 X 射线荧光光谱 法测定锌精矿中主次量成分[J]. 岩矿测试,2012,31
 (3):463-467.
 Tian Q, Zhang W X, Song J N, et al. Determination of major and minor components in zinc concentrate by wavelength dispersive - X - ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis,2012,31
 (3):463-467.
- [28] 王谦,应晓浒,张建波.X射线荧光光谱分析样品烧增 量的影响及校正[J].光谱学与光谱分析,2011,31
 (9):2574-2577.
 Wang Q,Ying X H,Zhang J B. The influence of the gain on ignition and correction in X - ray fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,

2011,31(9):2574-2577.
[29] 曲月华,王一凌,张悫,等.熔融制样-X射线荧光光 谱法测定锰矿中9种组分[J].冶金分析,2011,31 (9):24-29.
QuYH,WangYL,ZhangQ,et al. Determination of nine components in manganese ore by X - ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis,2011,31(9):24-29.

[30] 曾江萍,张莉娟,李小莉,等. 超细粉末压片-X射线 荧光光谱法测定磷矿石中 12 种组分[J]. 冶金分析, 2015,35(7):37-43.
Zeng J P, Zhang L J, Li X L, et al. Determination of twolve components in physical area by X area

twelve components in phosphate ore by X – ray fluorescence spectrometry with ultra – fine powder tabletting [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35 (7): 37 – 43.

[31] 宫嘉辰,白小叶,姜炳南.熔融制样-X射线荧光光谱 法测定钒钛磁铁矿中12种组分[J].冶金分析,2019, 39(2):66-70.

Gong J C, Bai X Y, Jiang B N. Determination of twelve components in vanadium – titanium magnetite ore by X – ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(2): 66 – 70.

Accuracy Research of Minerals with High Loss of Ignition during X – ray Fluorescence Spectrometry Semi – quantitative Analysis

LI Da - yong, ZHU Zhi - xiong*, LI Jing, WANG Liang

(Guizhou Central Laboratory of Geology and Mineral Resources, Guiyang 550018, China)

HIGHLIGHTS

- A calibration mode combined chemical quantitative analysis with X ray fluorescence spectrometry semi quantitative analysis was proposed.
- (2) The average accuracy of multi element in bauxite, carbonate minerals and sulfide metal minerals was increased by 2.6 to 4.5 times using this calibration mode.
- (3) This method can be used to quickly determine multi element in minerals with high loss of ignition.



ABSTRACT

BACKGROUND: The SQX, X – ray fluorescence spectrometry semi – quantitative analysis software, was used to analyze an unknown sample. The software can analyze the range of ${}^{9}F - {}^{92}U$ elements, but cannot directly analyze the parameters such as H₂O and C. Employing the balanced normalized calculation to test a special sample, such as bauxite with high loss of ignition and high crystalliferous water content, carbonate minerals with higher CO₂ content, sulfide metal minerals with higher sulfur and carbon content, the analysis results for main elements like Al₂O₃, SiO₂, CaO, MgO and Fe are largely affected by undetermined parameters resulting in low accuracy of semi – quantitative analysis data.

OBJECTIVES: To propose a new calibration mode through experimental research.

METHODS: The calibration mode quantitatively and selectively analyzes the parameters such as loss of ignition, crystalliferous water, carbon dioxide and sulfur of an unknown sample, based on the preliminary results of semi – quantitative analysis. By putting the quantitative analysis result into SQX, the new semi – quantitative analysis results were obtained by using the second equilibrium normalization calculation.

RESULTS: The experimental results show that the average accuracy of multi – element in bauxite, carbonate minerals and sulfide metal minerals was increased by 2.6 to 4.5 times using this calibration mode.

CONCLUSIONS: The method can quickly and accurately determine multi – element in minerals with high loss of ignition, including bauxite, carbonate minerals, and sulfide metal minerals.

KEY WORDS: bauxite; carbonate minerals; sulfide metal ore; X – ray fluorescence spectrometry; semi – quantitation

— 142 —