X射线荧光光谱法测定矿中铌元素的对比试验*

范旭东

(包头钢铁(集团)有限责任公司宝山矿业公司,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 使用X荧光光谱仪与分光光度法分别测定样品中的铌元素。两种方法的分析结果与标准值和参考值吻合,10次测定的相对标准偏差(RSD)小于10%。X荧光光谱仪分析检测报出结果速率是分光光度法的3倍,大幅度降低了分析成本。X射线荧光光谱法更适合当前公司生产分析。

关键词: X射线荧光光谱法; 分光光度法; 铌元素; 白云鄂博矿

中图分类号: O657.34 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2021)06-0096-03

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2021.06.010

Comparison Experiment for Determining Niobium Element in Ore with X-ray Fluorescence Spectrometry

Fan Xu-dong

(*Baoshan Mining Co. of Baotou Iron & Steel (Group) Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The niobium element in sample is determined with X-ray fluorescence spectrometer and spectrophotometry respectively. The analytical results of the two methods are consistent with standard and reference values as well as the relative standard deviation (RSD) of ten times of determinations is smaller than 10%. The results of analysis and detection with X-ray fluorescence spectrometer is as three times as that with spectrophotometry so that the analysis cost is greatly reduced. Therefore, the X-ray fluorescence spectrometry is more suitable for current production analysis of company.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; spectrophotometry; niobium element; Baiyuneboite

白云鄂博矿中的铌元素对于国防工业有极其重要的作用。在实际化学分析过程中,根据生产需求要对样品中的铌元素进行确定。化学分析方法主要是采用等离子体及比色分析,需酸溶或碱熔分解样品,流程长、劳动强度大、费用高。光谱定量分析是极其有效地分析方法,但其灵敏度较低。本文在借鉴相关分析方法的基础上[1-3],对比分光光度法,通过试验研究了采用X射线荧光光谱仪分析铌元素的测量条件。选用包钢自制的标准物质和生产试样,细致地选择了测定元素合适的分析线、峰位、背景点、准直器、PHA等,对标准样品进行测量,回归标准曲线。对光谱法和分光光度法的准确度及精密度进行了对比。X射线荧光光谱法与分光光度法的分析结果均可以达到要求,X射线荧光光谱法更适合公司生产过程中的快速分析。

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

(1) X射线荧光光谱法。MXF-2400型岛津多道X射线荧光光谱仪,4.0 kW端窗铑靶X射线管,

* 收稿日期:2021-10-21

作者简介:范旭东(1991-),男,内蒙古包头市人,助理工程师,现从事冶金分析工作。

中国知网 https://www.cnki.net

MP－35 岛津压样机。

(2) 分光光度法。焦硫酸钾，酒石酸，盐酸，EDTA，UV－9600 紫外分光光度计。

1.2　样品制备

(1) X 射线荧光光谱法。样品粉碎至 75 μm 以下，在 105 ℃烘干 2 h，称取 4 g 样品放于聚乙烯模具中，用硼酸垫底，加压 35 kPa 保持 15 s，制成直径为 32 mm 的圆片，写上编号放入干燥器中待测。

(2) 分光光度法。样品粉碎至 75 μm 以下，并预先在 105～110 ℃烘干 1 h。做试样空白时，需加入少量的铁以抵消干扰。试样以焦硫酸钾熔融，酒石酸溶液浸取，在加入盐酸的介质中消除其他有色离子的影响，加入 EDTA 以掩蔽干扰元素，在有一定量高价铁时无需加入还原剂，直接加入显色剂，利用氯代磺酚－C 与铌形成可溶性蓝色络合物进行比色测定。在 UV－9600 分光光度计上，选择在波长 660 nm处，用 3 cm 比色皿，以试剂空白为参比，测其吸光度。在工作曲线上查得五氧化二铌的含量。

1.3　标准样品与标准曲线的选择

选用的标准样品为包头稀土研究院研制的稀土尾矿 80#、包头稀土研究院研制的精矿 40#、包钢化检验中心自制标准样品 1003、包钢化检验中心自制标准样品 1004、光谱纯五氧化二铌、五氧化二铌标准溶液。

为确保 X 射线荧光光谱法标准曲线的可靠性，选用光谱纯五氧化二铌配制标准溶液系列。谱线标准样品中铌元素的含量范围为 0.005 5%～5.000 0%。按表 1 分析条件测量后用于回归标准曲线。

分光光度法绘制工作曲线是吸取五氧化二铌标准溶液(10 μg/mL) 1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL，分别加入 50 mL 容量瓶中，加 1 mL三氯化铁溶液，按 1.2 中分光光度法测量其吸光度，以五氧化二铌含量为横坐标，吸光度为纵坐标，绘制工作曲线。

1.4　X 射线荧光光谱法测量条件

(1) X 射线荧光光谱法选择不同含量的标准样品进行测量，分别测定了铌元素合适的分析线、峰位、背景点、准直器、PHA 等，测量后回归标准曲线，综合分析得到光谱法分析铌元素的测量条件见表 1。

表 1　光谱法分析元素的测量条件

元素	分析线	电压/kV	电流/mA	晶体	PHA	衰减器	准直器	探测器	2θ/(°)		时间/s	
									峰值	背景	峰值	背景
Nb	Nb Kα	60	60	LiF1	80～300	1/1	S4	F－PC	21.356	20.530	20	10

(2) 谱线重叠干扰和基体元素校正。当样品中主要组成包含多种元素的时候，内部产生的 X 荧光受其他元素(基体元素)的影响，因此当射线到达样品表面的时候，强度改变了。若基体元素和分析元素的 X 射线波长接近的话，会强烈重叠，结果是被分析元素的强度产生改变，为消除基体元素的影响，可以用基体元素校正公式对标准曲线进行校正。使用岛津公司软件提供的校正曲线和基体校准一体的回归方法进行谱线重叠干扰和基体校正[4]，将计算的各系数存于测量方法中以备试验。表 2 列出在多元素分析与铌元素间效应需要的重叠谱线和影响元素。单一谱线没有重叠谱线的影响。

表 2　重叠谱线和影响元素

元素	内标线	重叠谱线	影响元素
Nb	Rh KAC	BaKα　ThLβ	Ca，Fe

2　结果与讨论

2.1　测量条件的选择

X 射线荧光光谱法对于分析铌元素来说，荧光强度比较低。通过试验选择粗狭缝 S4，以增强测量强度，效果比较好。S4 的缺点是分辨率低，对基体复杂的样品一定要先进行优化扫描确定有无干扰。在背景的选择上，对于谱峰低、谱图过于宽大的元素，不要改变背景的选择，否则谱线强度可能出现负值，影响测定的灵敏度。在分析过程中一定要注意重叠谱线对测量结果的影响。对于目标元素以外的元素一定要进行准确的回归计算，否则会导致测量结果误差偏大而失真。

分光光度法测量铌元素时显色剂在体系中逐渐退色，虽不影响铌元素的发色，但影响参比液的吸光度，因此参比液与试样应连续加入显色剂，否则结果不稳定。因白云鄂博冬天气温低，所以需要注意控

中国知网　https://www.cnki.net

制室内温度。当室温低于20 ℃时,可在30 ℃的温水中显色30 min。显色剂不能多加,并严格控制其用量。

2.2 精密度和准确度对比

用稀土尾矿80#、精矿40#、标准样品1003、标准样品1004进行重复测量,光谱法按表1测量条件对铌元素进行测量,分光光度法用1.2节方法进行测量,分别计算精密度。从表3可知,各方法相对标准偏差(RSD)均小于10%,说明光谱法和分光法测量结果精密度均良好。

取白云鄂博生产试样进行对比分析,结果见表4。试样的测量值基本相符,准确度均良好。

表3 精密度和准确度对比分析 %

元素	标准值	光谱法测定平均值	RSD	分光法测定平均值	RSD
Nb	0.086	0.082	7.02	0.080	7.23
Nb	0.105	0.102	9.02	0.099	9.04
Nb	0.160	0.156	7.68	0.153	8.87
Nb	0.220	0.216	8.37	0.208	9.54

表4 白云鄂博生产试样测定结果 %

元素	测量方法	标准样品测定平均值	RSD	生产试样测定平均值	RSD
Nb	光谱法	0.262	9.22	0.189	9.76
Nb	分光光度法	0.251	9.59	0.181	9.89

3 结束语

通过对两种方法进行对比分析,两种方法的精密度和准确度都比较好。X射线荧光光谱法更适合目前公司生产分析需要,在保证生产数据的准确性同时保证了及时性,其相对化学分析法操作更加简便,一次简单粉末压片制样就可以对样品中铌元素快速分析。在以后的多元素分析中也能同时分析铈、钪等元素。

参 考 文 献

[1] 金秉慧. 岩矿分析与经典法[J]. 岩矿测试,2002,21(1):37-41.

[2] 张淑英,葡赛斌. X射线荧光光谱法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.

[3] 刘江斌,赵峰,余宇,等. X射线荧光光谱法同时测定地质样品中铌钽锆铪铈镓钪铀等稀有元素[J]. 岩矿测试,2010,29(1):74-76.

[4] 梁述廷,刘玉纯,胡浩,等. X射线荧光光谱法同时测定土壤中碳氮等多元素[J]. 岩矿测试,2004,23(2):102-107.

中国知网 https://www.cnki.net