

Grażyna STANKIEWICZ, Marta KUBICZEK

Instytut Metalurgii Żelaza

# ZASTOSOWANIE TECHNIKI STAPIANIA DO OZNACZANIA SIARKI, SODU I CHLORU W KONCENTRATACH I RUDACH ŻELAZA METODĄ FLUORESCENCYJNEJ SPEKTROMETRII RENTGENOWSKIEJ

*Opracowano parametry stapiania próbek koncentratów i rud żelaza za pomocą automatycznej sześciopozycyjnej stapiarki elektrycznej. Opracowana preparatyka próbek i optymalny dobór wszystkich jej parametrów, pozwoliły na zatrzymanie siarki w stapianej mieszaninie. Właściwy dobór substancji utleniającej umożliwił oznaczanie sodu. Prowadzono także oznaczanie chloru. Wyznaczone podstawowe parametry metrologiczne metody potwierdziły, że opracowany wariant stapiania i ustalone parametry pomiarowe pozwalają, w sposób precyzyjny i dokładny oznaczać siarkę, sód i chlor w koncentratkach i rudach żelaza pochodzących z różnych złóż. Wykazano, że lotność składników i niskie ich zawartości nie są przeszkodą w prowadzeniu oznaczeń tych składników w perlach.*

*Słowa kluczowe:* analiza chemiczna, fluorescencyjna spektrometria rentgenowska, rudy żelaza, siarka, sód, chlor

## APPLICATION OF THE FUSION TECHNIQUE FOR THE DETERMINATION OF SULFUR, SODIUM AND CHLORINE IN IRON CONCENTRATES AND ORES BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

*Fusion parameters of automatic electrical fusion fluxer for samples of concentrates and iron ores have been developed. The method of preparation of samples and selection of all parameters allowed to keep sulfur in melted mixture, whereas appropriate selection of the oxidizing substance allowed the determination of sodium. Determination of chlorine is also possible. Basic metrological parameters of the methods confirmed that the developed way of fusion and the set of measurement parameters for X-ray spectrometer allow precise and accurate determination of sulfur, sodium and chlorine in iron ores and concentrates from various deposits. The volatility of the components and their low content are not an obstacle in their determination with the use of fusion technique.*

*Key words:* chemical analysis, X-ray fluorescence spectrometry, iron ores, sulfur, sodium, chlorine

### 1. WPROWADZENIE

Do połowy lat dziewięćdziesiątych zainteresowania składem chemicznym rud żelaza wśród technologów przemysłu hutniczego ograniczały się wyłącznie do znajomości ich podstawowych składników (Fe, SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO, Mn, K<sub>2</sub>O, P, TiO<sub>2</sub>, V). Nowe kierunki w technologii, a wśród nich metoda redukcji bezpośredniej i wytwarzanie stali czystych, a także względy ekologiczne, związane z powstającymi odpadami, oraz względy ekonomiczne, wynikające z oszczędności gospodarowania kosztownymi pierwiastkami stopowymi, jak i z prawidłową oceną zawartości żelaza, stały się powodem, dla którego koniecznością okazała się kontrola zawartości S, C, Na, Cl, Zn, Pb, Cr, Ni, Co, Cu, As i Fe<sup>+2</sup> w rudach dopuszczanych do procesu hutniczego. Pierwiastki te najczęściej oznaczane są za pomocą metod: emisyjnej spektrometrii optycznej ze wzbudzeniem w plazmie indukcyjnie sprzężonej – OES ICP (Na<sub>2</sub>O, Cr, Ni, Co, Cu, As, Zn, Pb), metodą pomiaru absorpcji

promieniowania podczerwonego – HFIR (S, C), AAS (Na<sub>2</sub>O), spektrofotometrycznej (Cl) i miareczkowej (Fe<sup>+2</sup>).

Wychodząc naprzeciw nowym kierunkom w technologii, niezależnie od prac prowadzonych nad opracowaniem normy ISO [1], w 1998 roku opracowano w Instytucie Metalurgii Żelaza własną metodykę oznaczania techniką fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej z dyspersją fal (WD XRF) pierwiastków występujących w rudach w małych i śladowych zawartościach [2]. Metodyka ta, pomimo modyfikacji w 2010 roku i po wyposażeniu Zakładu Chemii Analitycznej w nowy spektrometr rentgenowski, nie obejmowała oznaczania sodu i chloru, a ołów i cynk oznaczane były tylko w wybranych materiałach. Obecnie, najnowsze rozwiązania techniczne w konstrukcji spektrometrów rentgenowskich, ulepszenia konstrukcyjne automatycznych stapiarek próbek i badania prowadzone w licznych ośrodkach [3–5], stworzyły teoretyczne podstawy do oznaczania zawartości wymienionych pierwiastków metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej.

Problemem wymagającym rozwiązania pozostała nadal konieczność modyfikacji zarówno mieszaniny topników, stosowanych utleniaczy i czynnika zmniejszającego zwilżalność platyny przez stop, jak i ustalenia wszystkich parametrów procesu stapiania.

W związku z powyższym, celem zrealizowanej w 2015 roku w Instytucie Metalurgii Żelaza (IMŻ) pracy było przeprowadzenie badań nad zastosowaniem techniki stapiania do równoczesnego, z pozostałymi składnikami, oznaczania siarki, sodu i chloru w rudach, koncentratkach i spiekach żelaza metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej.

Włączenie oznaczania sodu, siarki i chloru do programów analitycznych spektrometru rentgenowskiego zostało poprzedzone doбором optymalnych parametrów instrumentalnych (dla tych pierwiastków), identyfikacją wpływów międzypierwiastkowych i wyznaczeniem, z uwagi na zmianę techniki stapiania, nowych wykresów kalibracyjnych dla wszystkich oznaczanych w badanych materiałach składników.

## 2. MATERIAŁ, ZAKRES I METODYKA BADAŃ

### 2.1. OZNACZANIE SIARKI

Oznaczanie siarki w próbkach przygotowywanych do analizy WD XRF na drodze stapiania, uwarunkowane jest takim wyborem parametrów procesu stapiania, aby w maksymalnym stopniu zatrzymać siarkę w stopionym materiale. Straty siarki podczas stapiania są tym mniejsze, im większa jest zasadowość topnika, im niższa jest temperatura stapiania i im krótszy jest czas stapiania. Pogodzenie tych trzech warunków, dla określonego rodzaju materiału stapianego, najczęściej wymaga kompromisu. Do końca 2014 roku, stapianie próbek rud żelaza w Zakładzie Chemii Analitycznej IMŻ prowadzono w sposób ręczny, w tradycyjnym komorowym piecu oporowym, w temperaturze 1100°C. Jako topnik stosowano czteroboran litu (zasadowość  $L_{12}O/B_2O_3 = 0,5$ ; temperatura topnienia – 925°C), a jako utleniacz – azotan sodu (temperatura topnienia 307°C, temperatura rozkładu – 380°C). Różnica między temperaturą stapiania, a temperaturą topnienia topnika wynosiła 175 stopni. Tak dobrane parametry, pozwalały otrzymać stop o dużej płynności i w efekcie końcowym jednorodne perły, w których była zatrzymana siarka.

Intensyfikacja analiz prowadzonych w Zakładzie Chemii Analitycznej i wykonywanie w ciągu miesiąca, w wymaganym czasie, około 200 kompletnych analiz rud i spieków, w tym każdorazowo oznaczanie siarki, wpłynęły na decyzję o wyposażeniu Zakładu w elektryczną sześciopozycyjną automatyczną stapiarkę (Katanax Prime2), (Rys. 1). A to z kolei, wymagało zrewidowania dotychczasowego sposobu postępowania i opracowania nowych warunków stapiania. Przyjęto przy tym założenie, że w perlach oznaczany będzie też chlor i sód. Planowane oznaczanie sodu wyeliminowało stosowanie jako utleniacza azotanu sodu. Zastąpienie go azotanem litu, charakteryzującym się znacznie wyższą temperaturą rozkładu (temperatura topnienia 264°C, temperatura rozkładu – 600°C) i większą higroskopijnością, wymagało eksperymentalnego potwierdzenia jego przydatności.



Rys. 1. Elektryczna sześciopozycyjna automatyczna stapiarka (Katanax Prime2)

Fig. 1. 6-positional electrical fusion fluxer (Katanax Prime2)

Z drugiej strony, zastąpienie azotanu sodu azotanem litu było korzystne z tego względu, że masowy współczynnik absorpcji przez azotan litu promieniowania charakterystycznego oznaczanych pierwiastków, w tym także promieniowania siarki i chloru, jest prawie dwukrotnie mniejszy:

$$\begin{aligned} - \mu_{NaNO_3}^{SK\alpha} &= 600 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} > \mu_{LiNO_3}^{SK\alpha} = 391 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \\ - \mu_{NaNO_3}^{ClK\alpha} &= 418 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} > \mu_{LiNO_3}^{ClK\alpha} = 271 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1} \end{aligned}$$

Jodek amonu, stosowany dotychczas jako czynnik antyadhezyjny, zastąpiono jodkiem litu. Oprócz eksperymentalnego ustalenia temperatury i czasu stapiania, należało także ustalić intensywność i czas mieszania stopu podczas stapiania, co związane było z przejściem z okresowego „wirowego” mieszania ręcznego na ciągłe „wahadłowe” mieszanie automatyczne. Konieczne było także ustalenie intensywności i czasu chłodzenia perły. Parametry konstrukcyjne stapiarki i mniejsza pojemność tygli (35 cm<sup>3</sup> zamiast 50 cm<sup>3</sup>) wymusiły zastosowanie topnika o większej gęstości nasypowej. W odróżnieniu od sypkiej postaci stosowanego dotąd czteroboranu, zastosowano granulację o dużo większej średnicy ziarna, którego wymieszanie przed stapianiem z utleniaczem i próbką było bardziej kłopotliwe i wymagało większej uwagi. Rozważano dwa warianty stapiania. W wariantcie pierwszym założono: wykorzystanie jako topnika czteroboranu litu (9,0 g), wprowadzenie w nadmiarze utleniacza (0,54 g), stapianie przez 5 minut w temperaturze 1050°C i przez minutę w temperaturze o 20 stopni wyższej i stopniowe chłodzenie perły – przez 2 minuty łagodne i bardziej intensywne w strumieniu powietrza przez 5 minut. W wariantcie drugim przyjęto: zmianę topnika na mieszaninę cztero- i metaboranu litu, charakteryzującą się mniejszą kwasowością i niższą temperaturą topnienia (66% Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> / 34% LiBO<sub>2</sub> – temperatura topnienia – 875°C; zasadowość  $L_{12}O/B_2O_3 = 0,67$ ), utrzymano nadmiar utleniacza i obniżono obie temperatury stapiania (do 1020° i 1050° odpowiednio). Mimo to, różnica między temperaturą stapiania, a temperaturą topnienia topnika była o 30 stopni większa niż w pierwszym wariantcie stapiania. Masa próbki w obu wariantach była taka sama (0,9 g). Po porównaniu przebiegu stapiania, wyglądu perły i uzyskanych dla siarki wyników, wybrano drugi wariant stapiania. Czynnikiem, który zadecydował o wyborze, była przede wszystkim większa płynność stopu podczas stapiania; siarka była zatrzymana w przetopie w obu wariantach stapiania. Pomiar natężenia promieniowania charak-

terystycznego siarki prowadzono za pomocą spektrometru ZSX Primus 2 firmy Rigaku, w poniższych warunkach:

- lampa rentgenowska: anoda Rh, 4 kW, okienko Be 30  $\mu\text{m}$ ,
- wzbudzenie: 50 kV, 50 mA; kryształ: Ge; licznik: proporcjonalny przepływowy;
- czas pomiaru: 20 sekund.

Prawidłowe oznaczanie siarki w koncentratkach i różnych gatunkach rud żelaza wymagało indywidualnego podejścia do korekcy wpływów absorpcyjnych. Mając na uwadze fakt, że dwa podstawowe składniki, których zawartości zmieniają się w przybliżeniu odwrotnie proporcjonalnie, czyli żelazo i krzem, absorbują promieniowanie charakterystyczne siarki na zbliżonym poziomie (odpowiednio 1102 i 1156  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), można było wnioskować, że o wielkości wpływów oprócz nie zawsze zrównoważonej zawartości krzemu, decydują zmienne zawartości tych składników, które absorbują promieniowanie  $\text{SK}\alpha_{1,2}$  w mniejszym stopniu (mangan, tytan, wapń). W badanych koncentratkach siarka występowała w zakresie od 45 ppm do 0,85%, a w rudach, w zależności od złoża, od 20 ppm do 1,2%. W przypadku koncentratów odchylenie standardowe wykresu, sporządzonego przy użyciu 24 wzorców, jest na poziomie 12 ppm, a zgodność wyników z wartościami atestowanymi nie jest gorsza od tej, jaką można uzyskać stosując do oznaczania siarki metodę HFIR. Podobne wyniki oznaczania siarki uzyskano też przy wykorzystaniu, skonstruowanego przy użyciu 47 wzorców, programu analitycznego przeznaczanego do analizy rud hematytowych (Rys. 2) oraz niezależnych programów przygotowanych do analizy rud o charakterze hematytowo-magnetytowym (39 wzorców), syderytowym (9 wzorców) i pizolitowym (24 wzorce). Z zamieszczonego na rys. 2 fragmentu zapisu wyników widać, że prawidłowe jest oznaczanie zarówno siarki na poziomie 0,11%, jak i na poziomie bliskim granicy oznaczalności tj. 0,002%; odchylenie standardowe wykresu wynosi 8 ppm.

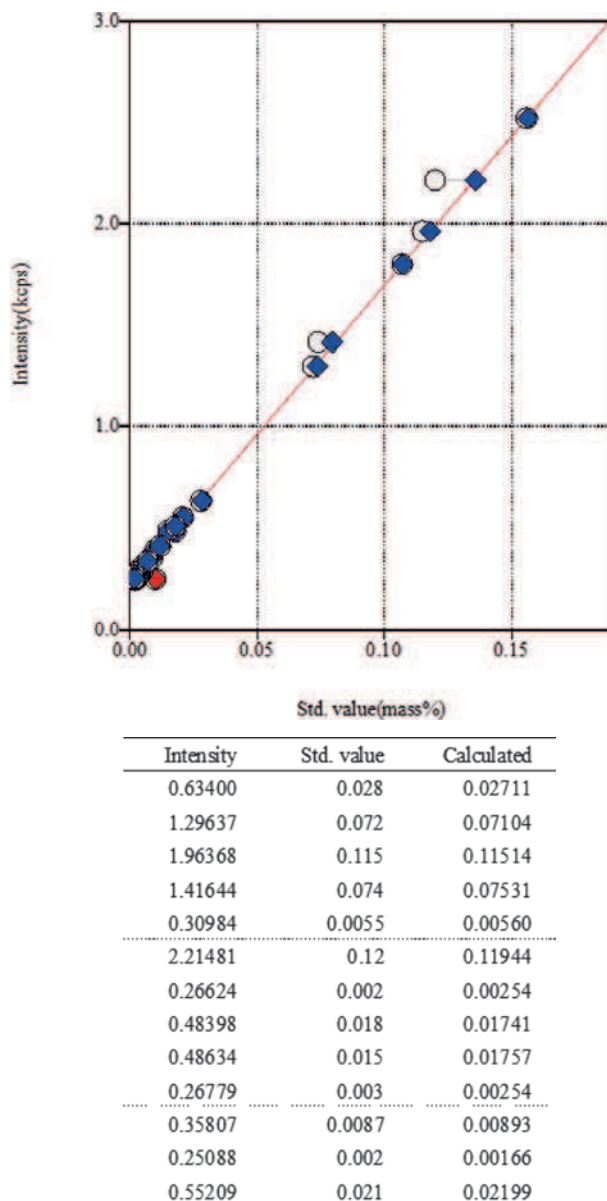
## 2.2. OZNACZANIE SODU

Sód występuje w koncentratkach w zakresie od 60 ppm do 0,12% i w rudach, w zależności od złoża, w ilościach od 10 ppm do 0,3%. Z zapisu linii  $\text{K}\alpha$  sodu (Rys. 3), wykonanego dla pereł sporządzonych z koncentratów zawierających trzy różne poziomy zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$  wynikało, że oznaczanie sodu jest możliwe, ale jednocześnie ujawniły się pewne niedogodności. Tło po obu stronach maksimum linii jest zróżnicowane, a w rozkładzie energetycznym pojawiły się maksima odpowiadające pikowi ucieczki i fluorescencji kryształu, oba o znaczącym natężeniu. Po wyborze optymalnych parametrów pomiarowych (zwłaszcza parametrów wzbudzenia):

- wzbudzenie: 25 kV, 140 mA; kryształ: RX25; licznik: PC;
- czas pomiaru: 40 sekund (dla linii sodu) i 20 sekund (dla tła);
- PHA: LL – 100, UL – 250,

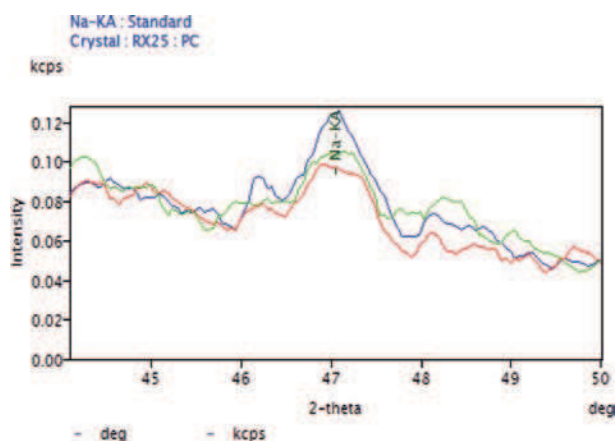
i po skorygowaniu tła, mierzonego po obu stronach linii  $\text{NaK}\alpha_{1,2}$  w odległości  $1,3^\circ$  od maksimum, uzyskano na poszczególnych poziomach zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$ , wyraźnie zróżnicowane natężenie promieniowania charakterystycznego:

- 0,117% – 0,06282 kCps,
- 0,077% – 0,04106 kCps,



Rys. 2. Wykres kalibracyjny oznaczania siarki w rudach typu hematytowego

Fig. 2. Calibration plot for determination of sulfur in hematite iron ores



Rys. 3. Zapis linii  $\text{NaK}\alpha_{1,2}$  dla koncentratów zawierających 0,117%, 0,077% i 0,051%  $\text{Na}_2\text{O}$

Fig. 3.  $\text{NaK}\alpha_{1,2}$  line for concentrates containing 0,117%, 0,077% and 0,051%  $\text{Na}_2\text{O}$

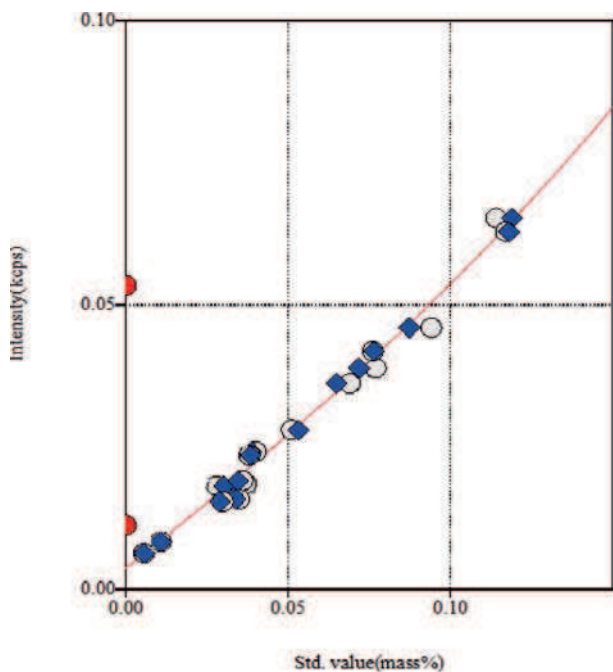
0,051% – 0,02791 kCps,  
 0,039% – 0,02521 kCps,  
 0,028% – 0,01808 kCps,  
 0,0056% – 0,00333 kCps.

Wykres kalibracyjny dla sodu w koncentratkach, to krzywa drugiego stopnia, poprowadzona przez punkt odpowiadający najniższej zawartości sodu, po skorygowaniu wpływów wapnia, magnezu, krzemu i tytanu, po odjęciu tła (Rys. 4). Porównując wartości odczytane z wykresu z zawartościami zamieszczonymi na atestach wzorców, można stwierdzić, że z powodzeniem techniką WD XRF można oznaczać w stopionych próbkach koncentratów sód, o ile zawartość  $\text{Na}_2\text{O}$  jest powyżej granicy oznaczalności (56 ppm). Sód jest składnikiem oznaczanym także w programach analitycznych przygotowanych dla rud typu hematytowego (Hematyty\_2), hematytowo – magnetytowego (He-Mag\_2) i pizolitowego (Pizolity\_2). Ze względu na brak wzorców rud syderytowych z atestowaną zawartością  $\text{Na}_2\text{O}$ , oznaczenia sodu nie włączono do programu Syderyty\_2.

Tabela 1. Wpływy absorpcyjne korygowane podczas oznaczania sodu

Table 1. Absorption effect corrected while determining the sodium

Program analityczny	Korygowane wpływy	Odchylenie standardowe
Koncentraty_Fe2	Mg, Ca, Ti, Si	0,0027%
He_Mag_2	Al, Mn, Fe, Ca, Mg, Si, Ba, Zn	0,0036%
Hematyty_2	Si, Al, Fe, Mg	0,0050%
Pizolity_2	Si, Al	0,0013%



Matrix correction		$W=X(1+K+\sum(AF_j)+\sum(QF_jF_k))$	
Type	1st Comp.	2nd Comp.	Coefficient
A	MgO		(2.99489e-002)
A	CaO		(-3.08785e-002)
A	TiO2		(4.98176e-003)
A	SiO2		(2.94274e-003)

Rys. 4. Wykres kalibracyjny oznaczania  $\text{Na}_2\text{O}$  w koncentratkach

Fig. 4. Calibration plot for determination of  $\text{Na}_2\text{O}$  in iron concentrates

W odróżnieniu od sytuacji jaka była podczas oznaczania siarki, zróżnicowanie sumarycznej absorpcji promieniowania  $\text{NaK}\alpha_{1,2}$  przez badane koncentraty i rudy żelaza jest wyraźnie większe w obrębie poszczególnych grup materiałowych i wymaga wprowadzenia do równań korekcyjnych współczynników odpowiedzialnych za wpływy absorpcyjne różnych składników (Tab. 1).

### 2.3. OZNACZANIE CHLORU

Chlor w rudach i koncentratkach żelaza występuje w podobnych ilościach jak sód:

- koncentraty:  $0,006 \pm 0,08\%$  Cl,
- rudy:  $0,001 \pm 0,31\%$  Cl.

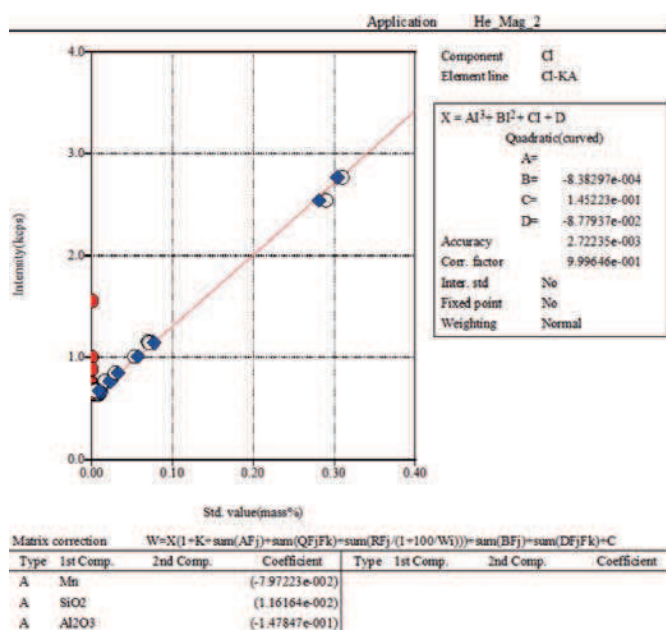
Linia  $\text{Ka}$  chloru, położona jest na zboczach linii  $\text{La}$  rodu. Pomimo to tło mierzone w odległości 1 stopnia od maksimum linii jest na zbliżonym poziomie. Stosując takie same parametry wzbudzenia jak w przypadku oznaczania sodu, czyli 25 kV i 140 mA, Ge jako kryształ analizujący, czterdziestosekundowy czas pomiaru i ustawiając dokładnie progi energetyczne dyskryminatora wysokości impulsów, uzyskano wyraźne zróżnicowanie natężenia promieniowania charakterystycznego  $\text{ClK}\alpha_{1,2}$  na poszczególnych poziomach zawartości chloru:

- 0,083% – 1,17430 kCps,
- 0,047% – 0,96361 kCps,
- 0,018% – 0,72446 kCps,
- 0,0068% – 0,67248 kCps,
- 0,0056% – 0,66545 kCps,
- 0,0007% – 0,63597 kCps.

Cenne jest zwłaszcza uzyskanie różnicy między 56 i 68 ppm chloru oraz wyraźnej różnicy w stosunku do tła. W przypadku oznaczania chloru, przeszkodą nie

Zawartość $\text{Na}_2\text{O}$ (%)	
wg atestu	wg WD XRF
0,114	0,115
0,117	0,115
0,012	0,029
0,034	0,031
0,094	0,093
0	0,016
0	0,21
0,039	0,047
0,051	0,050
0,0056*	0,0056
0,028	0,029
0,040	0,043
0,037	0,037
0,077	0,076
0,069	0,072
0,035	0,031
0,040	0,045
0,030	0,026
0,038	0,042
0	0,097
0,076	0,078
0,036	0,035

\* – wykres przechodzi przez punkt



Rys. 5. Wykres kalibracyjny oznaczania chloru w rudach hematytowo-magnetytowych

Fig. 5. Calibration plot for determination of chlorine in iron ores

jest mała dokładność oznaczeń czy też niska precyzja pomiaru, ale brak dostatecznej ilości wzorców z atestowaną jego zawartością. Na 24 wzorce wykorzystane w programie analitycznym Koncentraty\_Fe2, tylko w ośmiu była atestowana zawartość chloru. A jak wynika z wartości odczytanych z wykresu, w niektórych z tych wzorców zawartość chloru jest wyższa niż atestowana; przekracza nawet 0,1%. Konieczne było skorygowanie wpływu absorpcyjnego wapnia. Natomiast w programie przygotowanym dla rud o charakterze hematytowo-magnetytowym, na 38 wzorców użytych do przygotowania programu analitycznego, zawartość chloru była znana w 19 materiałach (zakres 0,005 do 0,3% Cl), z tym, że w większości tj. w 11 wzorcach była to zawartość poniżej 0,01%. Mimo to, wykorzystując prezentowany wykres (Rys. 5), po skorygowaniu wpływów manganu, krzemu i glinu, można poprawnie oznaczać chlor zarówno na najniższym poziomie – 45 ppm, jak i najwyższym – 0,3%. Z kolei w programie Hematyty\_2 zawartość chloru atestowana była w 23 wzorcach (na 47 wykorzystanych do utworzenia programu), z tym, że w 9 wzorcach była to zawartość w zakresie od 1 do 41 ppm, a więc poniżej granicy oznaczalności chloru w perłach. Prawidłowe oznaczanie chloru według programu Hematyty\_2 wymagało skorygowania wpływów wapnia, manganu i fosforu (obecnego w niektórych wzorcach maksymalnie na poziomie 0,6%, ale absorbującego promieniowanie charakterystyczne chloru w dużym stopniu –  $1632 \text{ cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

### 3. DYSKUSJA WYNIKÓW I WNIOSKI

Parametrem potwierdzającym poprawność wykonania pereł według opracowanej metodyki jest odtwarzalność preparatyki (Tab. 2). Aby ją wyznaczyć, przygotowano sześć pereł wykonanych przez jedną osobę, w trzech różnych dniach; pomiar natężenia promieniowania przeprowadzony został w jednym dniu. W przypadku siarki, występującej w próbce w ilości 130 ppm, odchy-

Intensity	Std. value	Calculated
0.65500	0	0.00443
0.67824	0	0.00661
1.00727	0.053	0.05289
1.15348	0.07	0.07239
2.76874	0.31	0.31420
2.54220	0.29	0.28464
0.84558	0.029	0.03041
0.67118	0.0048	0.00456
1.14430	0.0712	0.07104

Tabela 2. Odtwarzalność preparatyki pereł i precyzja pomiaru

Table 2. The reproducibility of the beads preparation and precision of measurement

Oznaczany składnik	Średnia zawartość (%)	Odchylenie standardowe, (%)	
		$\Sigma$ (odtwarzalność preparatyki + precyzja pomiaru)	Precyzja pomiaru
S	0,013	0,0003	0,0002
Na	0,070	0,0026	0,0018
Cl	0,015	0,0006	0,0003

lenie standardowe charakteryzujące zarówno odtwarzalność preparatyki, jak i precyzję pomiaru wynosi 3 ppm. Odzwierciedlają to pojedyncze wyniki oznaczania siarki w sześciu perłach: 0,0127%, 0,0130%, 0,0133%, 0,0132%, 0,0133% i 0,0128%. Sama precyzja pomiaru jest na zbliżonym poziomie i wynosi 2 ppm, (trzy kolejne oznaczenia siarki dla jednej pereły to 0,0132%, 0,0132% i 0,0129%). Wyznaczona doświadczalnie granica oznaczalności siarki w perłach wynosi 21 ppm. Z kolei, przy zawartości  $\text{Na}_2\text{O}$  w rudzie wynoszącej 700 ppm, odtwarzalność preparatyki jest na poziomie 26 ppm, a precyzja pomiaru natężenia promieniowania  $\text{NaK}\alpha_{1,2}$  wynosi 18 ppm. Granica oznaczalności sodu w perłach jest na poziomie 56 ppm. W takiej sytuacji, inną metodą analityczną, na przykład w warunkach IMŻ metodą OES ICP, trzeba stosować tylko do analizowania surowców, w których zawartość  $\text{Na}_2\text{O}$  jest w zakresie od 10 do 55 ppm. A takie surowce, są w zdecydowanej mniejszości.

Odtwarzalność preparatyki przy zawartości chloru wynoszącej 150 ppm jest na poziomie 6 ppm, precyzja pomiaru natężenia promieniowania  $\text{ClK}\alpha_{1,2}$  wynosi 3 ppm, a granica oznaczalności – 45 ppm.

O jakości otrzymywanych pereł świadczą też, zamieszczone w tabeli 3, wyniki uzyskane przez dwie osoby, dla trzech różnych rud żelaza.

Mierząc wielokrotnie tę samą perłę, zawierającą rudę o najniższej wśród badanych koncentratów zawartości

Tabela 3. Porównanie wyników oznaczania S, Na<sub>2</sub>O i Cl uzyskanych przez dwie osobyTable 3. Comparison of results of the determination of S, Na<sub>2</sub>O and Cl obtained by two persons

	Ruda 1			Ruda 2			Ruda 3		
	% Cl	% Na <sub>2</sub> O	% S	% Cl	% Na <sub>2</sub> O	% S	% Cl	% Na <sub>2</sub> O	% S
Osoba 1	0,0039	0,0036	0,013	0,257	0,204	0,012	0,013	0,051	0,013
Osoba 2	0,0041	0,0038	0,013	0,261	0,204	0,012	0,013	0,053	0,014

Tabela 4. Wpływ czasu na natężenia promieniowania charakterystycznego ClK<sub>α1,2</sub> i SK<sub>α1,2</sub>Table 4. Effect of time on the change in intensity of the characteristic radiation ClK<sub>α1,2</sub> and SK<sub>α1,2</sub>

Data	% Cl	% Na <sub>2</sub> O	% S
25.06	0,0049	0,070	0,0039
08.07	0,0044	0,071	0,0039
13.07	0,0052	0,076	0,0039
15.07	0,0049	0,074	0,0040
17.07	0,0053	0,070	0,0039
21.07	0,0057	0,070	0,0045
22.07	0,0058	0,072	0,0048
24.07	0,0071	0,073	0,0050
30.07	0,0070	0,076	0,0061
31.07	0,0076	0,077	0,0060
03.08	0,0048	0,077	0,0039
04.08	0,0052	0,076	0,0041
11.08	0,0053	0,076	0,0042
12.08	0,0056	0,072	0,0044
13.08	0,0053	0,075	0,0047
26.08	0,0063	0,077	0,0047
31.08	0,0064	0,077	0,0058
22.09	0,0073	0,073	0,0057
24.09	0,0067	0,070	0,0060
11.09	0,0046	0,073	0,0038

chloru i siarki, zaobserwowano sukcesywny wzrost natężenia promieniowania charakterystycznego obu pierwiastków i co za tym idzie, pozorny wzrost ich zawartości procentowych. Podobnego zjawiska, w tak krótkim czasie, nie obserwowano dla sodu i pozostałych składników oznaczanych w rudach żelaza. Przetarcie powierzchni perły miękką ściereczką pogłębiało nieprawidłowość wyników. Wykonanie nowej perły (daty w wyróżnionych polach – Tab. 4) pozwalało uzyskać prawidłowe wskazania. W związku z tym przyjęto, że w celu zapewnienia prawidłowości kontroli przebiegu wykresów kalibracyjnych, nowe próbki kontrolne rud zawierających poniżej 50 ppm Cl i S należy wykonywać co 2 tygodnie.

Tabela 5. Niepewność (U; dla k = 2) oznaczania siarki, sodu i chloru w koncentratkach i rudach żelaza

Table 5. The uncertainty of the determination of sulfur, sodium and chlorine in concentrates and iron ores

% S	U (±%)	% Cl	U (±%)	% Na <sub>2</sub> O	U (±%)
0,002	0,001	0,0045	0,0003	0,0056	0,0006
0,005	0,001	0,0070	0,0004	0,0070	0,0007
0,010	0,002	0,010	0,001	0,010	0,001
0,020	0,003	0,015	0,001	0,015	0,001
0,05	0,005	0,025	0,002	0,025	0,002
0,10	0,007	0,050	0,003	0,050	0,004
0,20	0,012	0,075	0,005	0,075	0,007
0,50	0,024	0,100	0,006	0,100	0,008
0,70	0,032	0,15	0,01	0,15	0,01
0,90	0,040	0,20	0,01	0,20	0,015
1,00	0,044	0,25	0,015	0,25	0,02
		0,30	0,02	0,30	0,02
		0,32	0,02	0,32	0,02

Opracowana technika przygotowywania próbek do analizy WD XRF posłużyła do wykonania perel umożliwiających przygotowanie pięciu niezależnych programów analitycznych spektrometru rentgenowskiego do oznaczania składu chemicznego (w tym zawartości siarki, sodu i chloru) koncentratów i rud żelaza pochodzących z różnych złóż.

Wyznaczone podstawowe parametry metrologiczne metody (odtworzalność preparatyki, precyzja pomiaru, precyzja metody, niepewność oznaczeń (Tab. 5), dryf długoterminowy) potwierdziły, że opracowany wariant stapiania, ustalone optymalne parametry pomiarowe oraz przeprowadzone korekcje wpływów absorpcyjnych, pozwalają, w sposób precyzyjny i dokładny, oznaczać siarkę, sód i chlor w koncentratkach i w rudach żelaza pochodzących z różnych złóż. Wykazano, że lotność składników i niskie ich zawartości nie są przeszkodą w prowadzeniu oznaczeń tych składników w perlach. Dzięki temu można wykorzystać technikę WD XRF do oznaczania dwudziestu jeden składników w koncentratkach, spiekach i rudach żelaza, z jednej próbki przygotowywanej do analizy poprzez stapianie. W warunkach przemysłowych, informacja o pełnym składzie chemicznym dociera do technologów w czasie nie dłuższym niż 35 minut.

## LITERATURA

1. ISO 9516-1: 2003, Iron ores – Determination of various elements by X-ray fluorescence spectrometry – Part 1: Comprehensive procedure
2. Stankiewicz G.: Oznaczanie w rudach żelaza pierwiastków śladowych metodą fluorescencyjnej spektrometrii rentgenowskiej. Prace Instytutu Metalurgii Żelaza, nr 3, 1998, 28-33
3. JIS M8205: 2000, Iron ores – X-ray fluorescence spectrometric analysis
4. Loubser M.: Chemical and physical aspects of lithium borate fusion. University of Pretoria, 2009
5. Watanabe M.: Sample preparation for X-ray fluorescence analysis. IV. Fusion bead method – part 1, basic principles. Rigaku journal, 31, nr 2, 2015, 12-17