

文章编号: 0254-5357(2015)01-0099-05

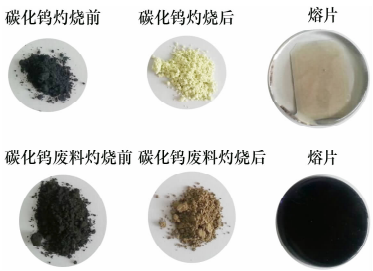
DOI: 10.15898/j.cnki.11-2131/td.2015.01.013

熔融制样 X 射线荧光光谱法测定碳化钨及其废料中的钨

叶淑爱, 王 伟, 普旭力*, 蔡继杰
(厦门出入境检验检疫局检验检疫技术中心, 福建 厦门 361026)

摘要:碳化钨被广泛应用于硬质合金生产材料,其钨的含量关系碳化钨的性能及货物结算,生产过程中因配比错误、打磨等原因还会产生大量的含钨废料,从废料中回收钨能弥补钨资源的不足,因此测定碳化钨及其废料中的钨具有重要意义。目前碳化钨中钨含量的测定通常参照国家标准采用辛可宁重量法,准确度较高,但只适用于检测三氧化钨含量大于 50% 的样品,且过程繁琐,工作量大。本文根据碳化钨在高温下易氧化的特点,借鉴国际标准 ASTM B890-07,提出将碳化钨转化为三氧化钨,采用熔融制样-X 射线荧光光谱(XRF)测定钨含量的方法。即碳化钨先在马弗炉中灼烧至钨完全转化为三氧化钨,再加入五氧化二钽作内标,四硼酸钠-四硼酸锂为混合熔剂,在 1150℃ 下熔融制成试样片,用 XRF 法测定钨的含量。结果表明,最佳的灼烧温度为 800℃,在此温度下碳化钨完全转化成三氧化钨,有效地解决了碳化钨熔融制样的难点;方法精密度(RSD)为 0.2%,实际样品的测定值与国家标准方法(辛可宁重量法)一致,可测量三氧化钨含量的范围为 30%~100%,且分析时间大大缩短,可满足大量实际样品检测的需要。

关键词:碳化钨; 废料; 三氧化钨; 钨; 熔融制样; X 射线荧光光谱法
中图分类号: O614.613; O657.31 **文献标识码:** B



钨属于高价值稀有金属,广泛应用于航天、民用等领域,近年来我国的钨储量已从建国时期占世界储量的 65% 下降到 37.7%,优势迅速减弱^[1]。碳化钨是钨资源的下游产品,广泛应用于硬质合金生产材料,硬度与金刚石相近,为电、热的良好导体,钨的含量关系到碳化钨性能,生产工艺中最重要的步骤就是将钨粉和炭黑按一定比例配料混合,在高温炉中进行碳化,如果钨和碳配比错误或温度不够高等生产问题及产品打磨过程都会产生大量含钨废料,钨废料中的钨含量大概在 30%~70% 之间。因此从碳化钨废料中回收钨^[2]能弥补钨资源不足,大大节省生产成本,是一项极有价值的回收领域,而准确测定碳化钨及其废料中钨的含量极为重要。

目前,碳化钨及其废料中钨含量的测定通常参照国家标准 GB/T 6150.1—2008《钨精矿化学分析方法》,用过氧化氢-硝酸分解矿样,待钨氧化成钨

酸析出后,采用辛可宁重量法进行分析,该方法技术成熟,准确度高,但只适用于检测三氧化钨含量大于 50% 的样品,且实验过程复杂繁琐,工作量大。波长色散 X 射线荧光光谱仪(WDXRF)具有分析元素多(常用的 F~U)、浓度范围广(10^{-6} ~100%)、分析精度高^[3-4]等特点,广泛应用于金属、矿物、岩石等样品的检测^[5-14]。碳化钨属于难熔硬质合金,无法采用传统的切割、打磨、抛光等手段进行制样,也不能直接熔融制样,然而碳化钨的抗氧化能力差,在空气中 500℃ 以上即开始活化氧化,转化为三氧化钨,美国材料试验协会标准 ASTM B890-07^[15]将碳化钨等钨合金样品在(825±25)℃ 下灼烧,全部氧化成氧化态,采用熔融制样 XRF 法测定其中的 Cr、Co、Fe 等 10 种杂质元素。本文根据碳化钨在高温下易氧化的特点,在 ASTM B890-07 标准方法基础上,提出将碳化钨灼烧转化为三氧化钨,以钽为内

收稿日期: 2014-05-26; 修回日期: 2014-12-10; 接受日期: 2015-01-05
基金项目: 国家质检总局科技计划项目——特殊稀土产品的成分和放射性检测研究项目(2013IK020)
作者简介: 叶淑爱, 硕士, 工程师, 从事进出口矿产品及金属材料检验工作。E-mail: jszx-gks-yesa@xmcic.gov.cn。
通讯作者: 普旭力, 博士, 高级工程师, 从事进出口矿产品及金属材料检验工作。E-mail: puxuli@126.com。

标,四硼酸钠 - 四硼酸锂为熔剂熔融制样,用 XRF 法测定样品碳化钨及其废料中钨的含量。

1 实验部分

1.1 仪器及工作条件

ARL 9900 XP 型 X 射线荧光光谱仪(瑞士 ARL 公司),端窗铑靶 X 光管,功率 3.6 kW。样品均在真空条件下测量,其他测量条件见表 1。

D8 Advance X 射线衍射仪(德国 BrakerAXS 公司)。

Analymate V2B Pro 高频熔融制样仪(北京鑫国利业科技有限公司):分析熔融样品灼烧前后的物相变化。

铂金坩埚(Pt 95% - Au 5%,天津耀安公司)。Mettler AT261 Delta Range 型电子天平(瑞士 Mettler 公司)。马弗炉(THEMOLYNE)。瓷坩埚 50 mL。

表 1 分析元素的 XRF 测量条件

Table 1 Measurement conditions of the elements by XRF

元素	分析线	晶体	实际 2θ (°)	准直器 (μm)	探测器	电压 (kV)	电流 (mA)	测量时间 (s)
W	Lα	LiF200	43.003	0.15	SC	60	50	20
Ta	Lα	LiF200	44.399	0.15	SC	60	50	20

1.2 样品和主要试剂

碳化钨样品及其废料:来源于厦门钨业有限公司。四硼酸钠 - 四硼酸锂(质量比 65 : 35)混合溶剂:经过 600℃ 灼烧 2 h,置于干燥器中备用。

硝酸锂溶液(220 g/L,分析纯),溴化锂溶液(400 g/L,分析纯)。

三氧化钨、五氧化二钽为光谱纯。

1.3 样品灼烧损失测定

称取已烘干的样品 3.0 g(精确至 0.0001 g)置于已灼烧至恒重的瓷坩埚内,放入马弗炉中灼烧至恒重,按下式计算烧损值,灼烧后的样品置于干燥器中备用。

$$GOI = \frac{m_1 - (m + m_0)}{m} \times 100$$

式中:GOI 为样品灼烧增量(%),m 为样品质量(g),m₁为灼烧后样品和瓷坩埚的总质量(g),m₀为灼烧后空坩埚质量(g)。

1.4 样品制备

准确称取(8 ± 0.0005) g 混合熔剂、(0.25 ± 0.0002) g 灼烧后的样品和(0.25 ± 0.0002) g 五氧化二钽,置于铂金坩埚中,用玻璃棒搅匀,加入 1 mL 220

g/L 硝酸锂溶液和 10 滴 400 g/L 溴化锂溶液,置于高频熔融炉中,先在 700℃ 下预热 3 min,然后升温至 1150℃ 熔融 5 min,倒入模具中冷却成玻璃熔片,待冷却后置于 X 射线荧光光谱仪中进行测量。

1.5 数据处理

测得灼烧后样品中三氧化钨含量,按下式换算成样品中钨含量:

$$w(W) = 0.7930 \times w(WO_3) \times (1 + GOI)$$

式中:w(W)为碳化钨中钨含量(%),0.7930 为三氧化钨含量转换为钨含量的换算系数,w(WO₃)为 XRF 测得的三氧化钨含量(%);GOI 为样品灼烧增量(%)。

2 结果与讨论

2.1 样品灼烧温度的选择

碳化钨及其废料中钨转化为三氧化钨的关键在于灼烧温度,本文重点讨论了碳化钨和碳化钨废料在 400 ~ 1000℃ 分别灼烧 3 h 的实验结果。其灼烧增量结果如图 1,外观随温度升高的变化见表 2。结合图 1 和表 2 实验结果可以看出,在 400℃ 温度下,样品灼烧增量值很小,样品外观无明显变化;而在 500℃ 以上,灼烧增量值急剧增大;至 500 ~ 800℃ 时,灼烧增量值变化不明显,但样品体积逐渐变大,黑色碳化钨明显变成黄色的三氧化钨;在 1000℃ 时,由于三氧化钨会有少量升华,因此灼烧增量值变小,且样品结块明显。灼烧后的碳化钨经熔融制样变成无色透明玻璃熔片,而碳化钨废料因含有多种杂质元素灼烧后颜色变成灰色,经熔融制样变成黑色玻璃熔片。因实验采用内标法测量,样片颜色差异大,但并不影响检测结果。

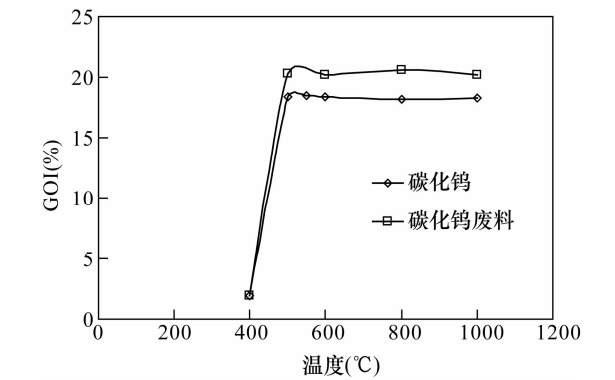


图 1 不同温度下的 GOI 值变化
Fig. 1 The changes of GOI at different temperature

表 2 碳化钨和碳化钨废料在不同温度下灼烧的样品外观
Table 2 The appearance of different samples at different temperature

灼烧温度	碳化钨	碳化钨废料
常温	黑色粉末	黑色粉末
400℃	黑色粉末	黑色粉末
500℃	黄色带有少量墨绿色粉末	灰色带有黄色粉末
600℃	黄色粉末,体积变大明显	灰色带有黄色粉末,体积变大明显
800℃	黄色粉末,体积变大较明显	灰色粉末,体积变大较明显
1000℃	黄色粉末,带部分结块	灰色粉末,带部分结块

采用 X 射线衍射仪对样品灼烧前后的物相进行分析,结果见图 2。可见,样品在灼烧前(图 2f)主要物相为碳化钨,在 500 ~ 1000℃ 灼烧后样品物相完全转化为三氧化钨,温度越高,晶型基线越好。综合考虑,本文选择 800℃ 作为灼烧温度。

2.2 标准曲线

本文以光谱纯 WO₃ 制作校准样片,加入 Ta₂O₅ 作为内标,按表 3 配制 5 个校准样片,应用 XRF 建立标准曲线。标准曲线方程为: $w(WO_3) = 0.09594x - 1.5068$, 相关系数 (R^2) 为 0.9999, 表明以 Ta₂O₅ 为内标建立的标准曲线线性良好。

2.3 方法准确度和精密度

因缺少标准物质,本实验对同一个经化学法准确定值的碳化钨及碳化钨废料试样各制备 11 个熔融片进行检测,验证分析方法的准确性及精密度。

表 4 数据显示,钨的相对标准偏差 (RSD) 均为 0.2%, 本方法测定的钨含量与国家标准 GB/T 6150.1—2008 的辛可宁重量法(化学法)检测结果符合良好,可见该方法具有较好的准确度和精密度。

表 3 校准样片中钨的含量
Table 3 Concentration of elements in calibration samples

校准样片 编号	称样量 (g)		WO ₃ 含量 (%)
	WO ₃	Ta ₂ O ₅	
STD0	0	0.2500	0
STD1	0.0625	0.2500	25.0
STD2	0.1250	0.2500	50.0
STD3	0.1875	0.2500	75.0
STD4	0.2500	0.2500	100.0

3 实际样品分析

本法能测定的三氧化钨含量范围为 30% ~ 100%, 将本法应用于碳化钨及其废料(样品来源于厦门钨业有限公司)中钨含量的测定,其结果与 GB/T 6150.1—2008 的辛可宁重量法测量值进行对比,结果列于表 5。可以看出,本法能准确测定碳化钨及其废料中钨的含量,且灼烧时间 3 h,过程简单,熔融制样时间只需 20 min,仪器测量时间只需 10 min,与辛可宁重量法相比,工作量明显减少,分析时间缩短,具有较好的实用价值。

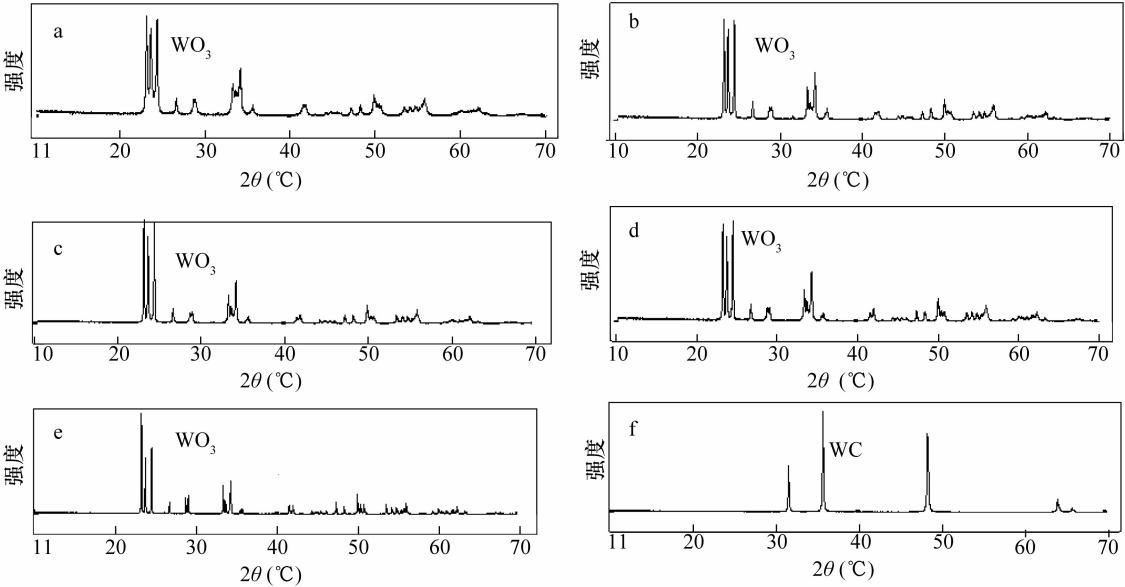


图 2 不同温度下灼烧前后样品 XRD 衍射图谱
Fig. 2 The changes of tungsten carbide crystal at different temperature
a 为 500℃ 灼烧后样品 XRD 衍射图; b 为 600℃ 灼烧后样品 XRD 衍射图; c 为 700℃ 灼烧后样品 XRD 衍射图; d 为 800℃ 灼烧后样品 XRD 衍射图; e 为 1000℃ 灼烧后样品 XRD 衍射图; f 为样品灼烧前样品 XRD 衍射图。

表4 方法准确度和精密度

Table 4 Accuracy and precision tests of the method

样品	XRF 法测定值(%)									RSD (%)	化学法测定值 (%)
	分次测定值						最大值	最小值	平均值		
碳化钨	93.18	93.26	92.92	93.49	93.41	93.22	93.49	92.92	93.23	0.2	93.46
	93.28	93.19	93.22	93.19	93.23						
碳化钨废料	33.12	33.19	33.20	33.08	33.11	33.19	33.28	32.95	33.11	0.2	33.14
	33.02	33.06	33.28	32.95	33.00						

表5 样品中钨的分析结果

Table 5 Analytical results of W in samples

样品	钨含量的测定值(%)	
	本法	辛可宁重量法
碳化钨样品1	93.37	93.46
碳化钨样品2	93.32	93.47
废钨料1	52.33	52.30
废钨料2	50.42	50.53
废钨料3	33.11	33.14
废钨料4	68.95	69.06

4 结语

本文通过高温灼烧,将碳化钨及其废料转化为三氧化钨,灼烧后的样品用四硼酸钠-四硼酸锂熔融制样,采用XRF法测定钨的含量,测定结果与目前采用的国家标准方法(辛可宁重量法)一致。实验重点研究了灼烧温度对碳化钨转化为三氧化钨的影响,确定灼烧温度800℃为最佳温度,在此温度下,碳化钨转化完全,钨损失少,有效地解决了碳化钨熔融制样的难点。本方法数据可靠,准确性和精密度达到了传统分析方法的要求,且分析时间大大缩短,具有较好的实用价值。

5 参考文献

[1] 许礼刚. 废钨回收产业的价值和发展模式探析[J]. 有色金属科学与工程,2013,4(5):113-116.
Xu L G. Value and Development Pattern of Tungsten Waste Recycling Industry[J]. Nonferrous Metals Science and Engineering,2013,4(5):113-116.

[2] 黄新,彭书杰,孙亚丽,等. 含钨废料中提取钨的研究[J]. 中国矿业,2008,17(11):77-81.
Huang X, Peng S J, Sun Y L, et al. Study on Extraction Process of Rare Elements from Waste Materials Containing Tungsten[J]. China Mining Magazine,2008,17(11):77-81.

[3] 吉昂,卓尚军. X射线荧光光谱分析[J]. 分析试验室,2006,25(5):113-122.
Ji A, Zhuo S J. X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(5):

113-122.

[4] Safi M J, Rao M B, Rao K S P, et al. Chemical Analysis of Phosphate Rock Using Different Methods—Advantages and Disadvantages[J]. X-Ray Spectrometry, 2006, 35: 154-158.

[5] Ustundag Z, Ustundag I, Kadioglu Y K. Multi-element Analysis of Pyrite Ores Using Polarized Energy-dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Applied Radiation and Isotopes,2007,65:809-813.

[6] 王再田,牛素琴,邓虹. XRF光谱测定钨精矿WO₃(%)简便方法[J]. 光谱学与光谱分析,1999,19(1):93-94.
Wang Z T, Niu S Q, Deng H. A Simple Method for the Determination of Tungsten Ores by XRF Spectrometer[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,1999,19(1):93-94.

[7] Xia N, Zhang Q, Yao D, Li G H. Geochemical Analysis of Marine Sediments Using Fused Glass Disc by X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Chinese Journal of Oceanology and Limnology,2008,26(4):475-479.

[8] 曾江萍,吴磊,李小莉,等. 较低稀释比熔融制样X射线荧光光谱法分析铬铁矿[J]. 岩矿测试,2013,32(6):915-919.
Zeng J P, Wu L, Li X L, et al. Determination of Chromite by X-ray Fluorescence Spectrometry with Sample Preparation of a Lower-dilution Fusion[J]. Rock and Mineral Analysis,2013,32(6):915-919.

[9] 李小莉,张勤. 粉末压片-X射线荧光光谱法测定土壤、水系沉积物和岩石样品中15种稀土元素[J]. 冶金分析,2013,33(7):35-40.
Li X L, Zhang Q. Determination of Fifteen Rare Earth Elements in Soil, Stream Sediment and Rock Samples by X-ray Fluorescence Spectrometry with Pressed Powder Pellet[J]. Metallurgical Analysis,2013,33(7):35-40.

[10] 杨新能,李小青,杨大军. X射线荧光光谱法测定含还原剂的炼钢辅料中化学成分[J]. 冶金分析,2013,34(2):40-43.
Yang X N, Li X Q, Yang D J. Determination of Chemical Composition of Steelmaking Auxiliary Materials Containing Reducing Agents by X-ray Fluorescence Spectrometry[J]. Metallurgical Analysis,2013,34(2):

40-43.

[11] 陆晓明,金德龙,胡莹. X 射线荧光光谱法测定镍铬合金中 15 种元素[J]. 冶金分析,2013,33(10):49-55.
Lu X M, Jin D L, Hu Y. Determination of Fifteen Elements in Nickel-Chromium Alloy by X-ray Fluorescence Spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2013,33(10):49-55.

[12] 曲月华,王翠艳,王—凌. 熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定石灰石中 5 种组分[J]. 冶金分析,2013,33(2):230-235.
Qu Y H, Wang C Y, Wang Y L. Determination of Five Components Limestone by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation [J]. Metallurgical Analysis,2013,33(2):230-235.

[13] 罗学辉,苏建芝,鹿青,等. 熔融制样 X 射线荧光光谱法测定铜矿石中 16 种主次量元素[J]. 岩矿测试,

2014,33(2):230-235.

Luo X H, Su J Z, Lu Q, et al. Determination of 16 Elements in Copper Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fused Sample Preparation [J]. Rock and Mineral Analysis,2014,33(2):230-235.

[14] 乔蓉,郭钢. X 射线荧光光谱法测定白云石、石灰石中氧化钙、氧化镁和二氧化硅[J]. 冶金分析,2014,34(1):75-78.
Qiao R, Guo G. Determination of Calcium Oxide, Magnesium Oxide and Silicon Dioxide in Dolomite and Limestone by X-ray Fluorescence Spectrometry [J]. Metallurgical Analysis,2014,34(1):75-78.

[15] ASTM B890-07, Standard Test Method for Determination of Metallic Constituents of Tungsten Alloys and Tungsten Hardmetals by X-ray Fluorescence Spectrometry[S].

Determination of Tungsten Content in Tungsten Carbide and Waste Product by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation

YE Shu-ai, WANG Wei, PU Xu-li*, CAI Ji-jie
(Xiamen Technology Center, Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Xiamen 361012, China)

Abstract: Tungsten carbide is widely used in the production of cemented carbide materials and the content of tungsten in tungsten carbide has a significant impact on its performance and cargo accounts settlement. The ratio error and grinding in the production process produces generous tungsten-containing waste, and the recovery of tungsten from waste material can make up for the shortage of tungsten resources, so it is important to determine tungsten in tungsten carbide and its waste. At present, the determination of tungsten in tungsten carbide is usually estimated by the national standard and is analyzed by using the cinchonine gravimetric method. The method has high accuracy, but, only for the detection of tungsten trioxide content greater than 50% of the sample and the process is tedious and work intensive. According to the characteristics of tungsten carbide, such as easy oxidation at high temperature, reference to the international standard ASTM B890-07, it can be converted into tungsten trioxide, and the tungsten content can then be detected by melting the sample preparation for X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF). To achieve this, the tungsten carbide was first placed in a muffle furnace to make convert the tungsten completely into tungsten trioxide, then tantalum pentoxide was added as the internal standard, with sodium borate-lithium tetraborate as mixed solvent, to a temperature of 1150℃ to make a sample piece, and then the tungsten was determined by XRF. Experiments show that the optimum temperature of ignition is 800℃, and at this temperature tungsten carbide is completely converted into tungsten trioxide, so the tungsten carbide fusion sample preparation, which is normally considered difficult is effectively solved; the precision of the method (RSD) is 0.2; the actual sample determination value is consistent with the national standard method (cinchonine gravimetric method); tungsten trioxide content range is 30%-100% through measure. The analysis time is greatly shortened and it meets the need of a large number of actual sample detection.

Key words: tungsten carbide; waste product; tungsten trioxide; tungsten; fusion sampling; X-ray Fluorescence Spectrometry