

文章编号: 0254 - 5357(2008)01 - 0071 - 03

铝土矿中主成分的 X 射线荧光光谱分析

钟代果

(山西鲁能晋北铝业有限责任公司生产技术部, 山西 原平 034100)

摘要: 利用 X 射线荧光光谱法测定铝土矿中主成分 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 。采用四硼酸锂 - 偏硼酸锂作熔剂, 溴化锂作脱模剂, 国产高频熔样炉高温熔融制备玻璃圆片, 以标准物质制作校准曲线进行测定, 并与化学法进行对照, 结果基本一致。方法操作简单、快速, 准确度和精密度均达到国家标准方法规定的要求, 已用于实际生产中。

关键词: X 射线荧光光谱法; 主成分; 高频熔样; 铝土矿

中图分类号: O657.34; P578.496

文献标识码: B

X-ray Fluorescence Spectrometric Analysis of Major Components in Bauxite Samples

ZHONG Dai-guo

(Department of Production Technology, Shanxi Luneng Jinbei Aluminium Co. Ltd., Yuanping 034100, China)

Abstract: In this article a method for determining Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 in bauxite samples by X-ray fluorescence spectrometry has been proposed. The bauxite sample was fused with lithium tetraborate and lithium metaborate as fusing reagent, lithium bromide as de-moulding reagent. Calibration curves were prepared with standard samples in the same way as the sample preparation. The method has been applied to the determination of these components in bauxite samples and the results are in agreement with those by chemical methods with advantages of high accuracy and precision, simple operation and more efficiency.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; major component; high frequency fusion; bauxite

铝土矿是氧化铝生产的主要原材料, 分析方法主要采用络合滴定法、分光光度法、重量法等^[1], 操作过程繁琐、分析周期长, 分析结果受分析人员及各种试剂因素影响较大。

国外许多铝厂采用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定铝土矿中主次要元素含量, 其中澳大利亚已将 XRF 法分析铝土矿的方法列为国家标准颁布使用^[2], 国内采用 XRF 法分析铝土矿也有报道^[3-7]; 但是, 由于铝土矿来源复杂, 矿物效应及干扰因素较多, 在铝行业内应用成功的不多。

本文在借鉴前人工作的基础上, 采用国产高频熔样炉熔融制样, 用 ARL 9900XP 型 X 射线荧光光谱仪测定铝土矿中主成分 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 。方法操作简单、快速, 准确度和精密度均达到国家标准方法规定的要求。目前该法已用于实际生产, 取得了良好的经济效益。

1 实验部分

1.1 仪器及主要试剂

ARL 9900XP 型 X 射线荧光光谱仪(美国热电公司): 端窗 X 射线管, 阳极铑靶, 7 块分光晶体, FPC(气流正比计数器)和 SC(闪烁计数器)探测器, 3.6 kW 高频发生器, 最大电压 60 kW, 最大电流 120 mA, 12 位自动进样器, Win XRF V3.2 - 1a 分析软件。

Analymate - V2C + 型高频熔样机(北京鑫国利业): 2.2 kW, 触摸屏操作, 分手动模式、自动模式, 预热时间、熔融时间、熔融温度、自冷时间、风冷时间、摇摆模式、摇摆速度均可调。

铂金坩埚(w_{Pt} 95% + w_{Au} 5%), 下底直径 30 mm; 分析天平(精度 0.0001 g)。

混合熔剂: 67% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 33% LiBO_2 (质量分数组成), 优级纯; 溴化锂: 分析纯。

1.2 实验方法

1.2.1 仪器测量条件

经试验得仪器最佳测量条件, 见表 1。

收稿日期: 2007-07-20; 修订日期: 2007-08-20

作者简介: 钟代果(1982 -), 男, 重庆市铜梁县人, 助理工程师, 从事 X 射线荧光光谱仪、电感耦合等离子体发射光谱仪、离子色谱仪等仪器的应用研究。E-mail: kmfreezhong@hotmail.com。

表1 仪器最佳测量条件

Table 1 The optimum measurement conditions of instrument

| 分析 组分 | 分析 谱线 | 分光 晶体 | 探测器 | 准直器 | 测量角度 $\theta/(^{\circ})$ | $t_{\text{测量}}/s$ | 管压 U/kV | 管流 $i/\mu A$ |
|--------------------------------|---------------------|----------|-----|------|-----------------------------|-------------------|--------------|-----------------|
| Al ₂ O ₃ | Al K $\alpha_{1,2}$ | PET | FPC | 0.15 | 144.650 | 30 | 30 | 80 |
| SiO ₂ | Si K $\alpha_{1,2}$ | PET | FPC | 0.60 | 109.00 | 20 | 30 | 80 |
| Fe ₂ O ₃ | Fe K $\alpha_{1,2}$ | LiF 200 | FPC | 0.25 | 57.52 | 30 | 50 | 50 |
| TiO ₂ | Ti K $\alpha_{1,2}$ | LiF 200 | FPC | 0.25 | 86.160 | 20 | 50 | 50 |

1.2.2 标准样品的来源

铝土矿标准样品较少。本文除选择 GBW(E)070036、GBW 07177、GBW 07178 外,自制了一批内控样品一起作为校准曲线用标准样品,使标样中各元素形成既有一定含量范围又有适当梯度的标准系列。各组分含量(w_B ,质量分数)为 Al₂O₃ 51.24% ~ 79.93%, SiO₂ 0.68% ~ 15.24%, Fe₂O₃ 0.90% ~ 18.65%, TiO₂ 2.02% ~ 4.03%。

1.2.3 样品制备

将样品[预先过 0.125 mm(120 目)目筛]在(110 ± 5) °C 的烘箱中烘干至恒重(约 2 h),取出放入干燥器中冷却至室温。在分析天平上准确称取(5.0000 ± 0.0002) g 混合熔剂及(0.50000 ± 0.0002) g 样品于铂金坩锅内,搅拌均匀后滴入 2 滴 LiBr 饱和溶液,放入高频熔样炉中,设置熔样温度为 1050 °C,预热时间 180 s,熔融时间 180 s,自冷时间 120 s,风冷时间 180 s,熔融完毕成片后,取出贴上标签放入培养皿中备用。

1.2.4 测量与计算

将标准物质玻璃熔片的标准值输入计算机,按测量条件逐一测量,测量完毕对数据进行处理,计算回归方程,建立校准曲线。按同样方法测定待测样品,计算机将自动计算结果。

2 结果与讨论

2.1 样品制备条件的选择

2.1.1 样品制备方法

固体粉末样品的制备一般有压片法和熔融法^[8]。压片法操作简单、快速、经济,但由于物相和粒度很难与标准样品相一致,所以各种干扰严重,致使测量精度和准确度较差;熔融法操作复杂,技巧性较强,但通过熔融,物相得到统一,粒度效应得以消除,再加之通过熔剂稀释,基体效应下降,因此测量精度和准确度较好。本文采用国产高频熔样炉进行熔融制样。

2.1.2 熔融条件

影响熔融制样的因素很多^[9]。本文主要考虑了熔剂与样品比例、熔融温度、熔融时间和脱模剂的添加量。

熔剂量少,熔融困难;熔剂量大有利于熔融,但由于稀释和吸收使得元素分析线强度下降,对轻元素测定不利并且成本较高^[10]。经过大量试验,本文确定了 10:1 的稀释比,即混合熔剂 5 g,样品 0.5 g。

制备 XRF 待测样品的熔融温度采用 950 ~ 1400 °C^[11],虽然高温有利于熔融试样、缩短熔样时间和易于驱赶气泡;但在高温下熔融时升华逸失增多,且对铂金坩锅损害较大。综合考虑本文采用 1050 °C 的熔融温度。在此温度下,进行熔样时间试验,经过多次反复试验,确定预热时间 180 s,熔融时间 180 s,自冷时间 120 s,风冷时间 180 s。

熔融法常用的脱模剂有 NH₄I、NH₄Br、LiI、LiBr 等。在不同的挥发时间内虽然大部分脱模剂可挥发;但还会有不等的残余量,因此必须控制脱模剂的加入量。脱模剂用量视具体情况而定,如熔剂种类、脱模剂种类、熔融温度、熔融时间、坩锅新旧等等,总的原则是在能脱模的前提下使用最少量的脱模剂^①。本文采用 LiBr 作脱模剂,经过试验,确定加入 2 滴饱和 LiBr 溶液。

2.2 长期稳定性试验

在同一实验室,一定的时间段内,由不同的分析人员对同一样品制成不同的样片进行测定,并对测量结果进行统计分析,以检查分析方法的精密度与长期稳定性。长期稳定性是一个综合考核指标,它主要包括了分析方法考核、制样重复性考核,还包括了仪器综合稳定性考核及分析人员考核。本实验从 2006 年 6 月至 7 月共 3 名分析员进行了 101 次测定,统计分析结果见表 2。从表 2 可见,方法的精密度及长期稳定性较好。

表2 长期稳定性试验结果统计

Table 2 Statistical data of long-term stability

| 测量组分 | $w_B/\%$ | | | RSD/% |
|--------------------------------|----------|-------|-------|-------|
| | 最大值 | 最小值 | 平均值 | |
| Al ₂ O ₃ | 69.94 | 69.29 | 69.60 | 0.19 |
| SiO ₂ | 4.96 | 4.86 | 4.91 | 0.48 |
| Fe ₂ O ₃ | 6.15 | 6.10 | 6.12 | 0.16 |
| TiO ₂ | 3.93 | 3.89 | 3.91 | 0.23 |

2.3 准确度

采用本方法与国家标准分析法^[1]以及与其他单位进行了分析结果对比(表 3),各组分分析结果均在国家标准允许差规定的范围之内,效果良好。

3 结语

(1) 对于铝土矿中的主元素采用熔融法制样,消除了样品中的颗粒度效应、矿物效应和不均匀性,提高了分析结果的准确度和精密度。

(2) 通过试验制定的 X 荧光光谱分析方法测定铝土矿中主成分 Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃、TiO₂ 的含量,完全能达到国家标准分析方法允许差的要求,分析数据可靠。

① ThermoARL 公司(中国地区). ARL X 射线荧光光谱仪用户基础培训资料[Z]. 2003:33.

表 3 铝土矿样品分析结果对照^①
Table 3 Comparison of analytical results of bauxite samples

| 样品 编号 | 分析 方法 | $w_B/\%$ | | | | 样品 编号 | 分析 方法 | $w_B/\%$ | | | |
|----------|----------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|----------|----------|--------------------------------|------------------|--------------------------------|------------------|
| | | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ | | | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | TiO ₂ |
| 1 | 化学法 | 73.51 | 4.91 | 2.62 | - | 11 | 荧光法 | 67.17 | 7.30 | 6.27 | 3.37 |
| | 荧光法 | 73.51 | 4.84 | 2.67 | - | | 开曼铝业 | 66.62 | 7.30 | 6.14 | 3.34 |
| 2 | 化学法 | 72.90 | 5.10 | 3.27 | - | 12 | 荧光法 | 80.22 | 0.77 | 0.84 | 3.00 |
| | 荧光法 | 73.28 | 5.10 | 3.46 | - | | 开曼铝业 | 80.57 | 0.73 | 0.90 | 2.97 |
| 3 | 化学法 | 67.10 | 5.92 | 8.20 | - | 郑州轻研院 | 79.81 | 0.79 | 1.00 | 2.93 | |
| | 荧光法 | 66.86 | 5.92 | 8.35 | - | | 13 | 荧光法 | 54.47 | 5.88 | 13.71 |
| 4 | 化学法 | 65.30 | 6.70 | 6.92 | - | 开曼铝业 | | 54.05 | 5.89 | 13.60 | 2.18 |
| | 荧光法 | 65.88 | 6.67 | 7.09 | - | 郑州轻研院 | 54.08 | 5.75 | 13.80 | 2.22 | |
| 5 | 化学法 | 61.60 | 6.68 | 9.50 | - | 14 | 荧光法 | 65.12 | 6.16 | 10.01 | 2.91 |
| | 荧光法 | 61.56 | 6.74 | 9.51 | - | | 开曼铝业 | 65.20 | 6.18 | 9.98 | 2.87 |
| 6 | 化学法 | 62.70 | 6.52 | 12.10 | - | 郑州轻研院 | 64.90 | 6.07 | 9.74 | 2.84 | |
| | 荧光法 | 62.82 | 6.65 | 12.11 | - | | 15 | 荧光法 | 75.94 | 2.56 | 2.94 |
| 7 | 化学法 | 72.80 | 6.75 | 1.36 | - | 开曼铝业 | | 76.48 | 2.55 | 2.97 | 2.69 |
| | 荧光法 | 72.79 | 6.72 | 1.30 | - | 郑州轻研院 | 75.63 | 2.45 | 2.93 | 2.66 | |
| 8 | 荧光法 | 68.46 | 9.42 | 3.49 | 3.16 | 16 | 荧光法 | 69.26 | 4.45 | 7.60 | 3.27 |
| | 开曼铝业 | 68.37 | 9.52 | 3.55 | 3.16 | | 开曼铝业 | 69.14 | 4.43 | 7.54 | 3.28 |
| 9 | 荧光法 | 71.34 | 5.95 | 3.11 | 3.33 | 郑州轻研院 | 69.19 | 4.38 | 7.40 | 3.25 | |
| | 开曼铝业 | 70.80 | 5.85 | 3.13 | 3.28 | | | | | | |
| 10 | 荧光法 | 73.14 | 5.01 | 1.27 | 3.50 | | | | | | |
| | 开曼铝业 | 73.33 | 4.93 | 1.28 | 3.49 | | | | | | |