

X 射线荧光光谱测定铝矿石中主次量元素含量 Determination of Major, Minor and Trace Elements in Bauxite by XRF Spectrometry

王力前, 赵雷, 刘辉庭

WANG Li-qian, ZHAO Lei, LIU Hui-ting

(广西地矿测试研究中心, 广西南宁 530023)

(Guangxi Research Institute of Geophysical and Geochemical Exploration, Nanning, Guangxi, 530023, China)

摘要:用熔融玻璃片制样,用理论 α 系数和基本参数法校正元素间的效应,用 X 射线光谱仪对铝矿石样品中的 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 、 MnO 、 S 、 Pb 、 Zn 、 Sr 、 Sc 、 Zr 、 V 、 Ga 、 Cr 等 19 种组分进行测定。结果表明,各组分的 RSD 均小于 9.80%,除个别组分元素的含量在检测限附近误差较大,其余组分元素含量与标准值基本吻合。该测定方法的精密度和准确度可与化学法相媲美。

关键词:X 射线荧光光谱 铝矿石 理论 α 系数 散射线内标法 熔融法

中图分类号:O657.34 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2010)03-0295-03

Abstract:An X-ray fluorescence spectrometric method with a fusion technique and pressed pellet sample preparation has been established for determining Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、 P_2O_5 、 MnO 、 S 、 Pb 、 Zn 、 Sr 、 Sc 、 Zr 、 V 、 Ga 、 Cr in bauxite. The theoretical α coefficients and Compton scattered line as internal standard were used to correct matrix effect. The result shows that the RSD is below 9.80%. Except some individuals, most of the elements match with the standards. The precision and accuracy of the method is comparable with chemical method.

Key words:X-ray fluorescence spectrometry, bauxite, theoretical α coefficients, scattered line as internal standard, fusion technique.

铝矿石中 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、和 TiO_2 含量的多少对氧化铝生产非常重要。其主次量元素的测定常采用容量法、光度法和原子吸收光谱法,痕量元素的测定常采用有机试剂萃取光度法^[1]。这些传统的化学分析方法,操作过程繁琐,分析周期长,分析结果受人为及各种试剂因素影响较大。文献[2,3]用熔融玻璃片制样 X 射线荧光光谱法测定铝矿石中的主量元素。该方法虽然有现代仪器分析,如 ICP 原子发射光谱对微量元素有较高的灵敏度,但是对主量成分的测定,其结果往往不能令人满意,而且需要前处理。本文在前人工作的基础上^[4,5],采用熔融玻璃片制样,用理论 α 系数和基本参数法校正元素间的效应,用 X 射线荧光光谱法测定铝矿石中的主次

量元素。

1 实验部分

1.1 仪器和测定条件

PANAxiOS(PW4400)X 射线光谱仪,端窗铍靶 X 射线管;Dell 计算机;superQ 软件;GGB-2 型高频融样机。铝矿石各元素测定均用粗准直器,真空光路,除 Pb 用 $L_{\beta 1}$ 线外,其余各元素均采用 K_{α} 线作为分析线,如表 1。

1.2 试样的制备

准确称取 0.2500g 样品,5.2000g 混合熔剂(四硼酸锂和偏硼酸锂)放入瓷坩埚中,搅拌均匀,转入铂-金合金坩埚(95%Pt+5%Au)内。加入 50%硝酸铵溶液 2ml,7 滴溴化锂饱和溶液,将坩埚置于 700℃ 熔样机上预氧化 5min,再升至 1165℃ 熔融 6min,在坩埚冷却制备玻璃片。标准样品同样制备。

收稿日期:2010-06-15

作者简介:王力前(1964-),男,高级工程师,主要从事荧光光谱分析及方法研究。

表1 元素测定条件

分析线	晶体	2θ(°)		计数时间(s)		探测器	PHD	干扰谱线
		峰值	背景	峰值	背景			
AlKa	PE002	144.8802	2.9880	20	10	Flow	22-78	BrLa
SiKa	PE002	109.0920	2.6706	20	10	Flow	24-78	—
FeKa	LiF200	57.5216	0.8004	20	8	Flow	13-68	—
TiKa	LiF200	86.1770	-1.189	20	10	Flow	28-71	—
KKa	LiF200	136.7258	2.1934	40	20	Flow	31-74	—
NaKa	PX1	27.4648	2.2276	40	20	Flow	20-76	ZnLa
CaKa	LiF200	113.1316	1.6772	40	20	Flow	29-73	—
MgKa	PX1	22.7262	2.3206	40	20	Flow	19-78	CaKa
PKa	Ge111	140.9384	2.288	40	20	Flow	25-78	—
SKa	Ge111	110.6602	2.5120	40	20	Flow	27-78	MoLa
MnKa	LiF200	62.9936	1.7964	30	10	Flow	12-68	Cr Kβ1
PbLβ	LiF200	28.1946	1.3120	40	20	Flow	21-72	—
ZnKa	LiF200	41.7618	0.9854	30	14	Scint	15-78	—
SrKa	LiF200	25.0962	-0.5950	30	12	Flow	22-78	—
ZrKa	LiF200	22.4798	1.9914	24	10	Scint	20-78	Sr Kβ1
VKa	LiF200	77.0038	1.1640	40	20	Flow	33-70	TiKβ1
GaKa	LiF200	38.8754	0.5990	30	10	Scint	16-78	PbL1
CrKa	LiF200	69.3714	1.2552	30	10	Flow	35-69	VKβ1
ScKa	LiF200	97.7396	-1.7434	24	10	Scint	32-72	—
RhK-C	LiF200	18.2978		10		Scint	26-78	—

1.3 制样误差的校正

试验时坩埚使用次数越多制样带来的误差就越大,而且制样误差在整个测量误差中所占比例远比其他因素带来的误差大,如仪器漂移等,因此校正制样误差十分必要。在制样时加入内标是一种控制制样误差的有效手段^[6],但加入内标会使制样过程更加繁琐不利于大批量样品分析。我们通过试验发现在测定前重新融制一个标准化样品,并用该样品来标准化即可有效消除制样误差及仪器漂移给测定带来的影响。

1.4 标准样品及标准化样品的选择

铝矿石的标准样品较少,分析的样品比较杂,要求元素的范围宽,除选用 GBW07177-GBW07182 和 GBW0036 国家标准样品外,我们增加了一些本室有化学结果和外检结果的铝矿石样品作为标样,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,见表2。

表2 校准曲线含量范围

组分	含量范围	组分	含量范围	组分	含量范围
Al ₂ O ₃	10.67~90.63	CaO	0.05~8.81	Zn	0.0007~0.05
SiO ₂	0.50~73.89	MgO	0.068~2.01	Sr	0.0008~0.2
Fe ₂ O ₃	0.05~63.32	P ₂ O ₅	0.05~0.95	Zr	0.002~0.16
TiO ₂	0.02~3.80	MnO	0.002~0.11	V	0.009~0.05
K ₂ O	0.04~5.01	S	0.012~0.10	Ga	0.0027~0.02
Na ₂ O	0.03~3.86	Pb	0.0004~0.05	Cr	0.004~0.11

标准化样品通常只用来校正仪器漂移带来的测定误差,但是考虑到要校正制样误差须反复多次制样,所以选定一个样源量大性质稳定且价格不高的样品(桂实 3-17)来做标准化样品。

1.5 基体效应校正

在铝矿石样品的分析中,由于主次量元素的含量变化范围较大,样品虽然经混合熔剂熔融,但元素间的效应仍然存在,故需要进行元素间吸收-增强效应的校正。

对于 Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃、TiO₂、K₂O、Na₂O、CaO、MgO、P₂O₅、MnO、Sc、V、Cr 等组分,采用经验 a 系数法校正元素间的效应。数学公式^[6]以质量分数 ω × 100 表示为:

$$C_i = LO_i + D_i + E_i \times R_i \times [1 + M_i], \quad (1)$$

$$[1 + M_i] = 1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \times C_j + \sum_{j=1}^n \beta_{ij} \times C_j / (1 + \delta_{ij} \times C_j) + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \gamma_{i,j,k} \times C_j \times C_k, \quad (2)$$

式中,C_i为标准样品中分析元素*i*的推荐值或未知样品中分析元素*i*基体校正后的含量;L、D、E为校准曲线常数;R_i为标准样品(或未知样品)中分析元素*i*的X射线强度;n为待分析元素数;αβγ为用于基体校正的因子;i是待分析元素,j、k是干扰元素;其中α因子可用理论影响系数法计算,也可以用经验系数法计算。βγ为经验系数,根据标准样品的浓度

和测量强度通过回归求得。

对于 Pb、Zn、Sr、Zr、Ga 等痕量元素, 采用铈靶 K α 线的康普顿散射射线作内标来校正基体效应。

2 结果

2.1 检测限

根据公式(3)和表 1 中各待测元素的测量时间, 得到元素的检测限(除 S、Pb、Zn、Sr、Zr、V、Ga、Cr 的检出限用元素表示外, 其余均用氧化物表示)。

$$LLD = [3/m(R_b/T)]^{1/2}, \quad (3)$$

式中, m 为单位浓度元素的荧光强度; R_b 为背景的计数率; T 为峰值和背景的总计数时间。各待测元素的检测限(ppm)分别为 Al₂O₃: 175, SiO₂: 147, Fe₂O₃: 30, TiO₂: 31, K₂O: 26, Na₂O: 180, CaO: 51, MgO: 33, P₂O₅: 10, S: 35, MnO: 12, Pb: 13, Zn: 7.4, Sr: 7.1, Sc: 12.9, Zr: 5.8, V: 2.5, Ga: 5.0, Cr: 10。

2.2 精密度

用 GBW07178 等标样各重复制备 12 个样品, 将测量的结果进行统计, 求得各组分的标准偏差 RMS 和相对标准偏差 RSD(表 3)。由表 3 可知, 各组分的 RSD 均小于 9.80%, 说明本方法制样的重现性良好。

表 3 样品的重现性试验结果*

组分	GBW07178			T05 海 0535		
	平均值	RMS	RSD (%)	平均值	RMS	RSD (%)
Al ₂ O ₃	55.08	0.152	0.21	58.75	0.148	0.25
SiO ₂	15.51	0.022	0.34	6.35	0.032	0.50
Fe ₂ O ₃	9.07	0.029	1.12	16.45	0.041	0.25
TiO ₂	2.47	0.011	0.32	3.30	0.013	0.39
K ₂ O	0.31	0.0025	0.50	0.26	0.002	0.77
Na ₂ O	0.072	0.005	9.80	0.11	0.0065	5.91
CaO	2.18	0.006	1.05	0.091	0.0031	3.41
MgO	0.27	0.008	3.23	0.10	0.0038	3.80
P ₂ O ₅	0.221	0.006	4.80	0.085	0.006	7.06
MnO	0.037	0.00021	2.80	0.058	0.0016	2.76
S	0.043	0.0045	11.11	0.084	0.0042	5.00
Pb	0.0012	0.0006	6.0	0.011	0.0006	6.0
Zn	0.0028	0.0003	1.67	0.017	0.0003	1.76
Sr	0.067	0.0011	3.43	0.0042	0.00015	3.57
Zr	0.073	0.0028	2.95	0.14	0.0028	2.00
V	0.021	0.00068	2.27	0.036	0.00068	1.89
Ga	0.0056	0.00042	3.82	0.0089	0.00012	1.35
Cr	0.0191	0.0022	7.86	0.11	0.0056	4.18

*: 质量分数为 10⁻²。

2.3 准确度

把 GBW070036、GBW07177、GBW07404 和桂实 3-17 作为未知样品进行测量, 结果对照见表 4。由表 4 中的数据可知, 除个别元素的含量在检测限附近误差较大外, 其余元素含量与标准值基本吻合。

表 4 分析结果对照*

组分	GBW070036		GBW07177		GBW07404		桂实 3-17		
	标准值	本法	标准值	本法	标准值	本法	化学值	本法 1:10**	
Al ₂ O ₃	69.74	69.88	71.06	70.86	23.45	23.55	71.70	71.87	73.46
SiO ₂	4.88	4.85	7.80	7.85	50.95	50.65	5.50	5.50	5.56
Fe ₂ O ₃	6.09	6.12	1.82	1.85	10.30	10.14	2.82	2.52	2.59
TiO ₂	3.97	4.04	3.08	3.08	1.80	1.79	4.45	4.42	
K ₂ O	0.71	0.72	0.20	0.21	1.03	1.03	0.20	0.17	
Na ₂ O	0.031	0.044	0.06	0.06	0.11	0.10	0.45	0.205	
CaO	0.18	0.22	0.40	0.42	0.26	0.27	0.36	0.20	
MgO	0.12	0.14	0.14	0.14	0.49	0.51	0.08	1.10	
P ₂ O ₅	0.12	0.13	0.25	0.25	0.159	0.155	-	0.061	
MnO	0.028	0.029	0.019	0.018	0.183	0.185	-	0.042	
S	0.047	0.034	0.039	0.043	0.018	0.034	0.054	0.037	
Pb	-	0.0092	0.0116	0.0108	0.0058	0.057	-	0.0056	
Zn	-	0.0014	0.0024	0.0020	0.021	0.017	-	0.0022	
Sr	-	0.0380	0.0691	0.0672	0.0077	0.0082	-	0.084	
Zr	0.115	0.119	0.0886	0.0861	0.0500	0.0504	-	0.198	
V	0.030	0.0026	0.0198	0.0224	0.0247	0.0358	-	0.0103	
Ga	0.011	0.0098	0.0070	0.0068	0.0031	0.0029	-	0.0082	
Cr	-	0.0315	0.0215	0.0213	0.0370	0.0352	-	0.113	

*: 质量分数为 10⁻²; **: 样品与熔剂比例 1:10 时所测数据。

3 结束语

本文采用 X 射线荧光光谱法测定铝矿石中 19 种元素含量, 取得了较满意的效果。该方法有自己的优点, 也有不足之处。由于铝矿石的分析着重于主量 Al₂O₃、SiO₂、Fe₂O₃ 的分析, 对其分析质量要求相对也较高, X 射线荧光光谱法的分析中主量成分的基体效应相对较大, 为了尽量减低基体效应相的影响, 对于铝矿石样品中的主次量元素采用较高稀释比例(1:20)熔融法制样, 不仅更好地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, 而且使制样过程可靠稳定, 还能很好地保护了铂-金合金坩埚而大大延长其使用寿命, 从而降低制样成本。同时, 由于采用了较高稀释比例熔融法制样, 致使微量组分的检测限变差, 对于含量较低的微量组分检测结果不太可靠, 须结合粉末压片法来分析。

参考文献:

- [1] 张树朝, 任联营, 朱玉华, 等. 铝土矿石化学分析方法国家标准修订(GB/T3257-1999)[S]. 1999.
- [2] 袁汉章, 刘洋. 铝土矿和赤泥的 X 射线荧光光谱测定[J]. 分析化学, 1990, 18(5): 451-453.
- [3] 张爱芬, 马慧侠, 李国会. X 射线荧光光谱法测定铝矿石中的主次痕量组分[J]. 岩矿测试, 2005, 307(4): 71-74.
- [4] 李国会. X 射线荧光光谱法测定橄榄岩主次痕量元素[J]. 光谱实验室, 1997, 14(6): 32-36.
- [5] Australian standard 2564-1982. 铝土矿的 X 荧光光谱分析法[S].
- [6] 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, 2003.

(责任编辑: 尹 闯)