文章编号: 0254 - 5357(2010)02 - 182 - 03

玻璃熔片制样 X 射线荧光光谱法测定矾土中主次量组分

薛秋红, 李 静, 丁玉龙, 马 青
(山东检验检疫技术中心, 山东 青岛 266002)

摘要: 建立了玻璃熔片 - X 射线荧光光谱测定进出口矾土中主、次量组分的分析方法,用可变 α 系数校正元素基体效应,同时进行谱线重叠校正。利用高纯化学试剂配制合成标准参考物质,球磨机混匀,熔融玻璃片法制备系列校准样片,用 X 射线荧光光谱法对样品中的二氧化硅、三氧化二铁、三氧化二铝、氧化钙、氧化镁、氧化钾、五氧化二磷、二氧化钛进行测定。方法回收率为 98.1% ~111.0%,经国家铝矾土标准物质 GBW 07178、GBW 07179 验证,结果与标准值基本一致。建立的方法解决了测试过程中标准样品种类和数量不足的难题。

关键词: X 射线荧光光谱法; 熔融制样; 铝矾土; 主次量组分
中图分类号: O657.34; P578.71 **文献标识码**: B

Determination of Major and Minor Components in Bauxite by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation

XUE Qiu-hong, LI Jing, DING Yu-long, MA Qing
(Shandong Technical Center of Inspection and Quarantine, Qingdao 266002, China)

Abstract: A method for the determination of major and minor components in imported and exported bauxites by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation technique was developed. The matrix effect was eliminated using variable α coefficient method and spectral line overlap was also corrected. The calibration samples were artificially synthesized with high purity compounds. The method has been applied to the determination of SiO_2, Fe_2O_3, Al_2O_3, CaO, MgO, K_2O, P_2O_5 and TiO_2 in national standard reference bauxite samples (GBW 07178 and GBW 07179). The results are in good agreement with certified values with recovery of 98.1% ~111.0%.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; fusion sample preparation; bauxite; major and minor components

矾土又称铝土矿、铝矾土,组成异常复杂,主要化学成分有三氧化二铝、结晶水、二氧化硅、三氧化二铁、二氧化钛、氧化钙、氧化镁等。矿石成分的传统检测方法主要有滴定法[1-5]、重量法[6-7]和比色法[8-10]等化学分析方法,操作繁琐,周期较长,分析结果受分析人员及各种试剂因素影响大。现代仪器分析方法如原子吸收光谱法[11]、原子荧光光谱法[12]、电感耦合等离子体发射光谱法[13]等应用于部分低含量元素的测定,对矿石中微量元素有较高的灵敏度;但样品前处理比较复杂,基体干扰大,对主量组分的测定结果不能令人满意。目前得到广泛应用的 X 射线荧光光谱仪是一种高精度的现代化分析仪器,非常适合于矿石的分析[14-15]。Feret 等[16]利用 X 射线衍射和 X 射线荧光光谱联用的技术测定矾土中的石英成分。Kloprogge 等[17]采用 X 射线光电子能谱对矾土中的主要成分进行研究。

对于矿石的检测,文献中大多采用压片法[18]和熔融法[19]制样。由于粉末压片法制备测试样片很难消除矾土的基体效应[20],本文采用四硼酸锂熔融技术,可以减少矿物效应的影响,同时提高方法精密度。目前收集国内外铝钒土的标准样品很困难,现有的标准样品类型和含量范围又难以满足进出口样品的检测需要,本文利用高纯化学试剂人工合成标准样品,很好地解决了标准样品不全带来的困难。

1 实验部分

1.1 仪器和主要试剂

SRS3000 型顺序式 X 射线荧光光谱仪(德国布鲁克公司,最大输出功率 3 kW)。

RHF 14/8 型高温炉(英国 E. J. Payne 公司,最高温度 1400℃),AG245 分析天平(瑞士梅特勒公司),铂 - 金坩埚(95% Pt + 5% Au),30 mL 铂 - 金模具(95% Pt + 5% Au)。

Fe_2O_3、SiO_2、$CaCO_3$、MgO、Al_2O_3、TiO_2 均为优级纯,在 1000℃下灼烧 2 h,空气中冷却 5 min,然后放入干燥器中冷却至室温。KH_2PO_4(优级纯),105℃下烘 1 h,在空气中稍

收稿日期: 2009-06-17; 修订日期: 2009-11-06
作者简介: 薛秋红(1975 -),男,山西太谷人,工程师,从事分析测试工作。E-mail: xueqh2000@163.com。

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn

冷后立即放入干燥器中冷却至室温。

$Li_2B_4O_7$:在 500 ℃灼烧 4 h 后在干燥器中冷却,贮存。

1.2　熔融片制备

按照表 1 准确称取各种试剂,放入塑料瓶中,加入 1 ~ 2 粒玻璃珠后在球磨机上滚动研磨。塑料瓶在球磨坛中要交替平放和立放。混匀后将粉末移至铂皿中,放入高温炉,缓慢升高炉温,在不小于 1 h 内达到 950 ℃进行预灼烧,以保证玻璃片中各样品质量的一致性,在 950 ℃下保温 60 min,取出,置于硅胶干燥器中冷却,贮存于密闭容器中。

准确称取灼烧后的样品(0.8000 ± 0.0001) g 和$Li_2B_4O_7$(8.0000 ± 0.0002) g,转移至铂 - 金坩埚中,将坩埚置于1050 ℃高温炉熔融 15 min,中间至少摇动 3 次混匀,然后倒入已预热的铂 - 金模具中冷却成片,制备好的熔融片贴上标签,待测。根据灼烧减量将测量结果换算为原始样品的含量。

1.3　人工合成标准熔片制备

按表 1 和表 2 的试剂量配比合成标准参考样 S1(表 1 和表 2 中各玻璃片的称量精确至 ±0.0001 g,如果超过这个范围,各成分含量要根据实际称样量计算)。SYN - 0 是由合成标准参考样 S1 直接熔融制备的样片;SYN - 1 ~ SYN - 7是人工合成标准参考样 S1 与 Al_2O_3 等试剂混合而成的标准系列样片,其中 S1 分别制备 2 个样片,用于核查人工合成标准样品的混匀程度。SYN - 7 作为监控样片使用,不参与校准曲线的制备。

表 1　人工合成标准参考物质 S1

Table 1　Synthetic reference material S1

合成标准物质的试剂	称样量 m/g	试剂的化学成分	含量 w_B/%
Al_2O_3	3.9999	Al_2O_3	61.784
Fe_2O_3	0.9999	Fe_2O_3	15.445
SiO_2	0.5000	SiO_2	7.723
TiO_2	0.1999	TiO_2	3.088
CaO	0.3999	CaO	6.177
MgO	0.1999	MgO	3.088
KH_2PO_4	0.2011	K_2O	1.075
		P_2O_5	1.620

表 2　校准系列样片的合成及组分含量

Table 2　Synthetic standard series and concentration of components

组分	w_B/%							
	SYN - 0 (0.8 g S1)	SYN - 1 (0.6 g S1 + 0.2 g Al_2O_3)	SYN - 2 (0.4g S1 + 0.4g Al_2O_3)	SYN - 3 (0.2 g S1 + 0.6 g Al_2O_3)	SYN - 4 (0.1 g S1 + 0.7 g Al_2O_3)	SYN - 5 (0.8 g Al_2O_3)	SYN - 6 (0.1 g SiO_2 + 0.16 g Fe_2O_3 + 0.04 g TiO_2 + 0.5 g Al_2O_3)	SYN - 7 (0.3 g S1 + 0.5 g Al_2O_3)
Al_2O_3	61.784	71.338	80.887	90.440	95.207	100.000	62.500	85.686
Fe_2O_3	15.445	11.584	7.724	3.864	1.937	0.000	20.000	5.790
SiO_2	7.723	5.792	3.862	1.932	0.969	0.000	12.500	2.896
TiO_2	3.088	2.316	1.544	0.772	0.387	0.000	5.000	1.158
CaO	6.177	4.633	3.089	1.545	0.775	0.000	0.000	2.316
MgO	3.088	2.316	1.544	0.772	0.387	0.000	0.000	1.158
K_2O	1.075	0.806	0.538	0.269	0.135	0.000	0.000	0.403
P_2O_5	1.620	1.215	0.810	0.405	0.203	0.000	0.000	0.607

1.4　测量条件

扫描 SYN - 0 片,设定最优化条件:真空度 < 1 Pa(0.01 mbar),样品旋转自动校正死时间,每个位置的测量时间按计数率统计偏差 $3\delta < 0.3\%$ 自动优化且最大分析时间为 30 s,背景测量时间为峰测量时间的 30%。Fe 使用流气和闪烁计数器,其他元素使用流气计数器。所有元素都选用 Kα 线,Mg、P 在峰左右设置两个背景校正点,其他元素设置一个背景校正点。各组分的测量条件见表 3。

表 3　组分的测量条件

Table 3　Measurement condition of components

组分	2θ/(°)			分光晶体	脉冲高度	准直器	电压 U/kV	电流 i/mA
	峰	背景 1	背景 2					
Al_2O_3	144.894	143.846	–	PET	50 ~ 157	0.15	30	60
Fe_2O_3	85.690	85.004	–	LiF220	27 ~ 145 37 ~ 167	0.15	60	40
SiO_2	109.110	110.687	–	PET	55 ~ 165	0.46	30	80
TiO_2	86.160	87.617	–	LiF200	13 ~ 150	0.46	50	60
CaO	113.091	114.667	–	LiF200	60 ~ 145	0.46	50	50
MgO	20.035	18.987	21.246	OVO - 55	55 ~ 163	0.46	30	100
K_2O	136.631	135.395	–	LiF200	62 ~ 145	0.46	50	60
P_2O_5	89.532	88.020	90.698	PET	64 ~ 152	0.46	30	100

1.5　谱线重叠效应及干扰校正

采用可变 α 系数进行基体效应校正,Ti Kα 谱线对 Al 进行重叠校正,Al Kα 谱线对 Mg 进行重叠校正。按公式(1)计算谱线的分析线净强度(I_i):

$$I_i = I_P - I_B \tag{1}$$

式中,I_P—峰值强度;I_B—背景强度,如果是两点背景,取平均值。

按公式(2)计算校正样品中组分 i 的推荐值(w_i):

$$w_i = a \times (I_i + \sum B_{ik} w_k) \times (1 + \alpha_{ij} w_j) + b \tag{2}$$

式中,a、b—分析成分 i 的校准曲线常数;B_{ik}—干扰成分 k 对分析成分 i 的谱线重叠干扰校正系数;w_k—干扰成分 k 的含量;α_{ij}—共存组分 j 对分析成分 i 的影响系数(理论 α 系数);w_j—共存组分 j 的含量。

1.6　测量与计算

以 SYN - 0 ~ SYN - 6 校准系列样片(表 2)制作校准曲线,从而使标准样品中各元素形成既有一定含量范围又有适当梯度的系列(表 4),有效解决了铝土矿标准样品种类和数量不全的问题。用 X 射线荧光光谱仪测量样品中待测元素的荧光强度,根据校准曲线计算待测元素的含量。

表 4　校准曲线含量范围

Table 4　Concentration ranges of elements in calibration curves

组分	w_B/%	组分	w_B/%
SiO_2	0.3 ~ 12.5	MgO	0.1 ~ 3.1
Fe_2O_3	0.3 ~ 20.0	K_2O	0.03 ~ 1.1
Al_2O_3	42 ~ 100	P_2O_5	0.03 ~ 1.6
CaO	0.02 ~ 6.2	TiO_2	0.1 ~ 5.0

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn

2　结果与讨论

2.1　准确度

通过测定回收率和国家标准物质来检验方法的准确度。

2.1.1　回收率

选择一个样品分别制备 3 个玻璃片,样品量分别是 0.8 g 样品、0.6 g 样品 +0.2 g S1(低水平添加)、0.4 g 样品 +0.4 g S1(高水平添加),计算回收率为 98.1% ~111.0%(见表 5)。

表 5　回收率试验

Table 5　Recovery test of the method

组分	w_B/%		回收率 R/%	w_B/%		回收率 R/%
	加入量	回收量		加入量	回收量	
MgO	0.772	0.781	101.2	1.544	1.584	102.6
Al_2O_3	15.450	15.158	98.1	30.88	30.70	99.4
SiO_2	1.933	1.949	100.8	3.864	3.869	100.1
P_2O_5	0.403	0.399	99.0	0.805	0.792	98.4
K_2O	0.267	0.266	99.6	0.535	0.530	99.1
CaO	1.545	1.562	101.1	3.088	3.093	100.2
TiO_2	0.773	0.858	111.0	1.545	1.555	100.6
Fe_2O_3	3.865	4.042	104.6	7.73	7.87	101.8

2.1.2　标准样品的测定

选取铝矾土国家标准物质 GBW7178、GBW7179,用本方法进行测定,表 6 结果表明,测定值与标准值进行比较,K_2O、MgO、CaO 相对偏差(RE)的绝对值小于 4%,其他组分相对偏差的绝对值小于 1.5%,表现出很好的一致性。

表 6　准确度试验

Table 6　Accuracy test of the method　　w_B/%

组分	GBW 07178		相对偏差 RE/%	GBW 07179		相对偏差 RE/%
	测定值	标准值		测定值	标准值	
Al_2O_3	54.68	54.94	-0.47	62.95	63.17	-0.35
SiO_2	15.16	15.24	-0.52	16.49	16.62	-0.78
Fe_2O_3	9.04	9.04	0.00	0.67	0.68	-1.47
TiO_2	2.46	2.46	0.00	3.29	3.28	0.30
K_2O	0.30	0.31	-3.23	0.99	1.0	-1.00
CaO	2.19	2.22	-1.35	0.165	0.17	-2.94
MgO	0.25	0.26	-3.85	0.34	0.33	3.03
P_2O_5	0.21	0.21	0.00	0.25	0.25	0.00

2.2　精密度

选择 BCS 394、BCS 395(英国标准样品),YSBC 13803 - 510、GBW 13803 - 94(冶金行业铝土矿标准样品),GBW 07178、GBW 07179共 6 个浓度水平的标准物质,由 7 个实验室对该标准物质按照本方法进行测定,测定结果依据 GB/T 6379—2004[21] 的相关程序进行分析,精密度数据见表 7。

表 7　方法重复性和再现性

Table 7　Repeatability and reproducibility of the method

元素	w_B/%	重复性 r	再现性 R	元素	w_B/%	重复性 r	再现性 R
SiO_2	1.34 ~ 16.67	0.084	0.24	K_2O	0.0052 ~ 0.98	0.0033	0.0099
Fe_2O_3	0.66 ~ 15.91	0.039	0.52	P_2O_5	0.12 ~ 0.247	0.0078	0.0387
TiO_2	1.27 ~ 4.35	0.016	0.042	CaO	0.062 ~ 2.19	0.0069	0.0090
Al_2O_3	50.82 ~ 88.37	0.48	1.25	MgO	0.039 ~ 0.47	0.021	0.17

3　结语

(1) 采用高纯化学试剂,混合配制标准参考物质,可以按照铝矾土样品的实际含量,灵活制备校准曲线,有效解决铝矾土标准种类和数量不足的难题。四硼酸锂熔融制样,减少了样品中矿物效应和颗粒度的影响,同时提高了测量结果的精密度。

(2) 将高纯试剂放入盛有玻璃珠的塑料瓶中,然后在球磨机上滚动,这种方式可以保证组分充分混合。

4　参考文献

[1] 白小叶. 氧化还原滴定法测定矿石中的钼[J]. 有色冶矿,2007,23(6):58 -61.

[2] 曾波,付韬,贺铀,付志军. 库仑滴定在锰矿石中硫的分析应用[J]. 中国锰业,2003,21(3):41 -42.

[3] 陈涛,代金荣. EDTA 滴定法测定锰矿石中的氧化钙和氧化镁[J]. 分析试验室,2008,27(12):311 -313.

[4] 卢振国,黄文娴,彭速标,翟翠萍,郑建国,刘健斌,钟志光. 自动电位滴定法测定铁矿中水溶性氯化物[J]. 理化检验:化学分册,2007,43(9):732 -734.

[5] 成凤贵,欧知义. N - 溴代丁二酰亚胺滴定法测定铁矿石中铁[J]. 理化检验:化学分册,2000,36(11):498 -499.

[6] 范福南,邢富,范秀娥. 高热硫酸溶解重量法测定矿石中的钡[J]. 岩矿测试,2002,21(3):219 -222.

[7] 张巍,李海涛. 高氯酸脱水重量法测定矿石中高含量硅[J]. 当代化工,2006,35(3):233 -224.

[8] 吴平. EDTA - H_2O_2 比色法测定铁矿石中的铁[J]. 四川建材,2006(1):23 -25.

[9] 孙琳. 比色法测定矿石中的钼[J]. 贵州地质,2008,25(3):234 -235.

[10] 戴安. 泡沫塑料吸附硫代米蚩酮比色法测定矿石中痕量金[J]. 长沙航空职业技术学院,2003,3(4):57 -60.

[11] 胡晓静,曾泽,黄大亮. 石墨炉原子吸收光谱法测定磷矿石中微量铅[J]. 理化检验:化学分册,2006,42(5):383 -384.

[12] 付冉冉,鲍慧君,张爱珍. HG - AAS 和 AFS 测定铁矿石中砷含量及比较[J]. 金属矿山,2008(9):82 -83.

[13] 寿曼立. 发射光谱分析[M]. 北京:地质出版社,1985:10.

[14] 李国会. X 射线荧光光谱法测定铬铁矿中主次量元素[J]. 岩矿测试,1999,18(2):131 -134.

[15] Idris Y, Funtua I I, Umar I M. Rapid analysis with energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry for bauxite investigation on the Mambilla Plateau, North Eastern Nigeria [J]. *Chemie der Erde*,2004, 64:385 -398.

[16] Feret F R, Roy D. Determination of quartz in bauxite by a combined X-ray diffraction and X-ray fluorescence method[J]. *Spectrochimica Acta Part B*,2002,57:551 -559.

[17] Kloprogge J T, Duong L V, Wood B J, Frost R L. XPS study of the major minerals in bauxite: Gibbsite, bayerite and (pseudo-) boehmite[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 296:572 -576.

[18] 单华珍,卓尚军,盛成,申如香. 粉末压片法波长色散 X 射线荧光光谱分析铁矿石样品的矿物效应校正初探[J]. 光谱学与光谱分析,2008,28(7):1661 -1664.

[19] 蒋薇,刘伟. X 射线荧光光谱法测定锰矿石成分[J]. 冶金标准化与质量,2006,44(5):10 -12.

[20] Bertin E P. Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis [M]. 2ed. New York: Plenum,1975:397.

[21] GB/T 6379—2004,测量方法与结果的准确度[S].

All rights reserved. http://www.ykcs.ac.cn