

熔融制样 -X 射线荧光光谱法测定铝土矿中主次组分

MXF-017

摘要：本文参考行业标准《YS/T 575.23-2009 铝土矿石化学分析方法 第 23 部分 X 射线荧光光谱法测定元素含量》，样品用无水四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂熔融，以消除矿物效应和粒度效应，并铸成适当形状的玻璃片，使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪测量元素荧光 X 射线强度，建立 Fe_2O_3 、 MnO 、 TiO_2 、 CaO 、 K_2O 、 S 、 P_2O_5 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Na_2O 等主次组分的校准曲线，实现对铝土矿中主次组分的 X 射线荧光光谱分析。用此方法分析铝土矿标准样品，分析结果与标准值在允许误差范围内，能满足此类样品日常检测的需要。

关键词：熔融制样 X 射线荧光光谱法 铝土矿 主次组分

铝是地壳中含量最丰富的金属元素，在航空、航天、汽车、机械制造、船舶及化学工业中已大量应用。地壳中的含铝矿物约有 250 种，但工业生产炼铝最主要的矿石资源只是铝土矿（又称铝矾土或矾土），世界上 95% 以上的氧化铝是用铝土矿生产的。

行业标准《YS/T 575.23-2009 铝土矿石化学分析方法 第 23 部分 X 射线荧光光谱法测定元素含量》虽

然给出了 X 射线荧光光谱法测定铝土矿中各元素含量的方法，但对标准样品中灼烧减量差异较大时的影响考虑不够，本文采用岛津 MXF-N3 Plus 型 X 射线荧光光谱仪，参照该标准中的样品制备方法和分析条件，建立了铝土矿中主次组分的测定方法。经实验验证，使用本方法分析铝土矿样品简单快速、准确可靠、方便可行。

■ 实验部分

1.1 仪器设备与试剂

X 射线荧光光谱仪：岛津 MXF-N3 Plus 型，配备铝土矿分析需要的 Fe、Mn、Ti、Ca、K、S、P、Si、Al、Mg、Na 等固定通道；

熔样炉：TNRV-01C 型，洛阳特耐实验设备有限公司；

干燥箱：101-1 型电热鼓风干燥箱，北京科伟永兴仪器有限公司；

天平：AUW220 型电子天平，岛津；

铂黄坩埚：与熔样炉配套；

瓷坩埚：50ml 若干；

混合熔剂：67% 四硼酸锂 +33% 偏硼酸锂；

脱模剂：碘化铵溶液（30%）。



1.2 分析条件

各组分的分析条件见表 1:

表 1 各组分的分析条件

元素	分析谱线	电压 /KV	电流 /mA	分光晶体	检测器	PHA	2θ/°	测量时间 /s
Fe ₂ O ₃	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	20-175	57.54	40
MnO	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	20-100	62.97	40
TiO ₂	Kα	40	70	LiF	Ar Exatron	15-100	86.19	40
CaO	Kα	40	70	LiF	Ne Multitron	25-110	113.17	40
K ₂ O	Kα	40	70	LiF	Ar Exatron	25-100	136.87	40
S	Kα	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	25-125	144.61	40
P ₂ O ₅	Kα	40	70	Ge	Ne Exatron(Be)	20-105	141.03	40
SiO ₂	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25-130	108.98	40
Al ₂ O ₃	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	35-135	144.57	40
MgO	Kα	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	30-115	45.19	40
Na ₂ O	Kα	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-125	22.91	40

■ 样品前处理

标准样品在 105±5°C 烘干 2 小时, 放至干燥器中冷却至室温。称取混合熔剂 7.0000 克、灼烧基样品 0.7000 克至瓷坩埚中混匀, 转移至铂黄坩埚中。加入 5 滴脱模剂, 先升温至 700°C 使还原性物质全部氧化 60 秒, 然后自动升温至 1050°C 熔融 720 秒, 熔融过程中熔样炉自动转动和摇动坩埚, 使熔融物混合均匀, 计时结束后取出坩埚赶出气泡, 让熔融物在坩埚内成型, 冷却至室温后, 在玻璃圆片上用油性记号笔做好标记, 取出。

■ 结果与讨论

3.1 标准样品

使用 ZBK394、ZBK395、ZBK396、GSB04-1703-2004、GSB04-1704-2004、GSB04-1705-2004、510、YSS064-2013、YSS065-2013、YSS066-2013、YSS067-2013 等铝土矿和钒土标准样品共 11 个及 GSB03-2857-2012 铁矿石标准样品、GBW03101a 粘土标准样品。高钠低铝标准样品 2 个: 使用铝土矿、铁矿石、粘土标准样品和优级纯碳酸钠配制。标准样品含量见表 2 (称样量单位为克, 各组分单位为 %)

表 2 标准样品的化学值

编号	称样量	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	S	灼碱
ZBK394	0.9377	44.50	5.17	22.16	0.18	0.030	0.075	1.66	0.026	0.03	0.015	0.043	25.35
ZBK395	0.9161	43.38	7.45	22.69	0.52	0.051	0.057	1.35	0.044	0.023	0.025	0.058	23.59
ZBK396	0.9333	45.75	4.88	19.43	0.087	0.035	0.183	3.96	0.028	0.025	0.023	0.014	25.00
GSB04-1703-2004	0.8646	71.14	3.16	2.01	0.754	0.09	0.221	3.04	0.0036	0.477	0.022		19.04
GSB04-1704-2004	0.8515	64.53	8.02	6.06	0.262	0.246	0.185	2.59	0.0115	0.22	0.030		17.79
GSB04-1705-2004	0.8361	57.15	6.31	16.11	0.089	0.235	0.077	2.65	0.021	1.00	0.031		16.28
510	0.8039	52.00	17.05	15.31	0.21	0.38	0.26	1.20	0.19	0.23	0.040		12.92
YSS064-2013	0.8023	46.52	22.96	14.01	0.69	0.37	0.35	1.36	0.13	0.25	0.10		12.75
YSS065-2013	0.7605	60.41	17.82	9.69	0.51	0.26	0.30	2.22	0.082	0.22	0.070		7.96
YSS066-2013	0.7335	70.28	14.20	6.64	0.37	0.18	0.25	2.85	0.053	0.20	0.051		4.57
YSS067-2013	0.7011	83.07	9.69	2.71	0.22	0.088	0.18	3.64	0.011	0.17	0.022		0.15

标准样品原始含量换算为灼烧基含量时按式 (1) 进行计算, 换算后含量见表 3。称样量按式 (2) 进行计算。

$$C = \frac{C_0 \times 100}{100 - LOI} \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

C ——换算后含量

C_0 ——标样元素原始含量

LOI ——灼减 (单位: %)

$$M = \frac{0.7 \times 100}{100 - LOI} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

M ——称样量

LOI ——灼减 (单位: %)

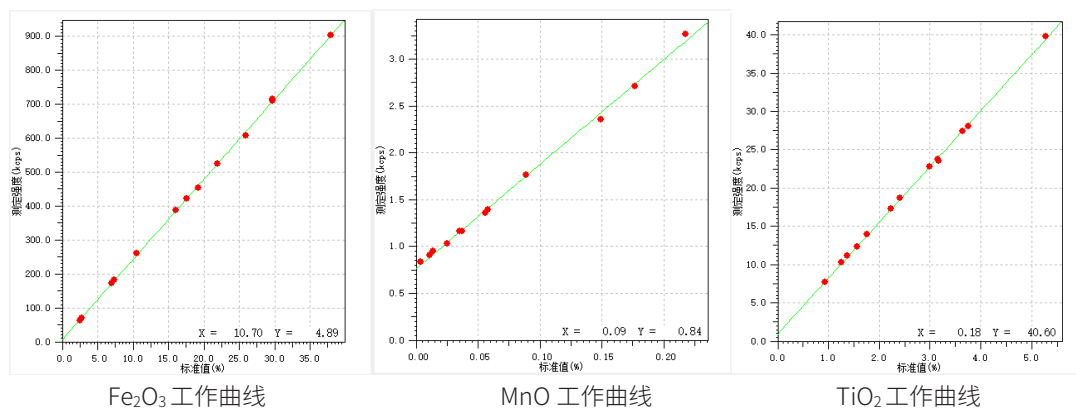
表 3 标准样品的换算值 (单位: %)

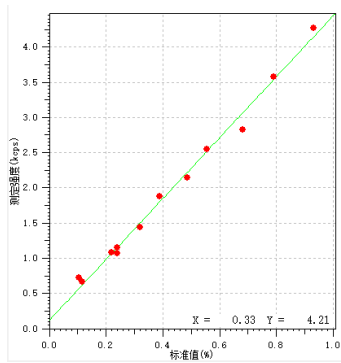
编号	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	P ₂ O ₅	TiO ₂	MnO	K ₂ O	Na ₂ O	S
ZBK394	59.611	6.926	29.685	0.241	0.04	0.1	2.224	0.035	0.04	0.02	0.058
ZBK395	56.772	9.75	29.695	0.681	0.067	0.075	1.767	0.058	0.03	0.033	0.076
ZBK396	60.998	6.506	25.906	0.116	0.047	0.244	5.28	0.037	0.033	0.031	0.019
GSB04-1703-2004	87.868	3.903	2.483	0.931	0.111	0.273	3.755	0.004	0.589	0.027	
GSB04-1704-2004	78.496	9.756	7.372	0.319	0.299	0.225	3.151	0.014	0.268	0.036	
GSB04-1705-2004	68.262	7.537	19.242	0.106	0.281	0.092	3.165	0.025	1.194	0.037	
510	59.718	19.581	17.582	0.241	0.436	0.299	1.378	0.218	0.264	0.046	
YSS064-2013	53.319	26.315	16.057	0.791	0.424	0.401	1.559	0.149	0.287	0.115	
YSS065-2013	65.64	19.363	10.529	0.554	0.283	0.326	2.412	0.089	0.239	0.076	
YSS066-2013	73.643	14.88	6.958	0.388	0.189	0.262	2.986	0.056	0.21	0.053	
YSS067-2013	83.201	9.705	2.714	0.22	0.088	0.18	3.646	0.011	0.17	0.022	
P-1	40.155	14.83	37.939	0.717	0.269	0.139	1.261	0.177	0.183	3.38	0.146
P-2	32.839	39.455	21.988	0.486	0.508	0.253	0.936	0.158	0.6	2.166	0.069

注: P-1, P-2 为使用铝土矿、铁矿石、粘土标准样品和优级纯碳酸钠配制的两个高钠低铝标准样品。

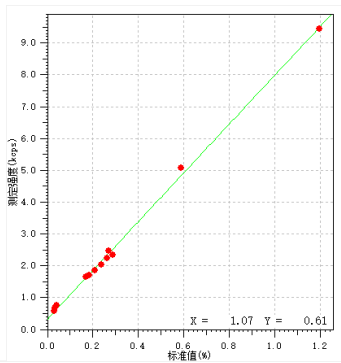
3.2 工作曲线的制作

用上面的分析条件测定各标准样品中被测元素的强度, 用强度和表 3 中的换算化学值制作工作曲线, 曲线线性良好。如下图:

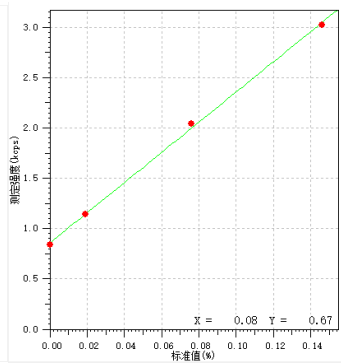




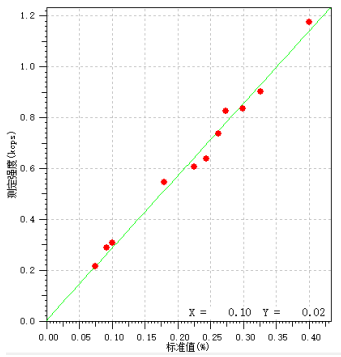
CaO 工作曲线



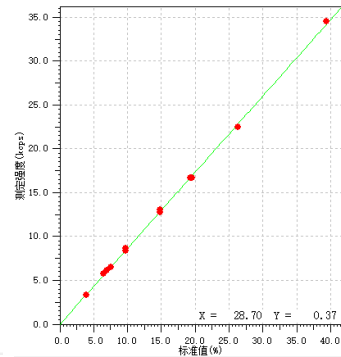
K₂O 工作曲线



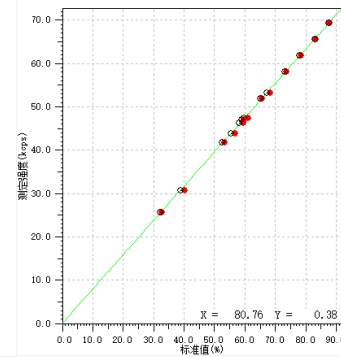
S 元素工作曲线



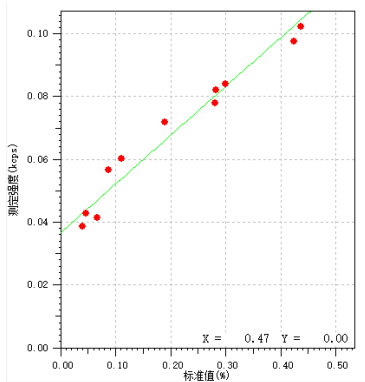
P₂O₅ 工作曲线



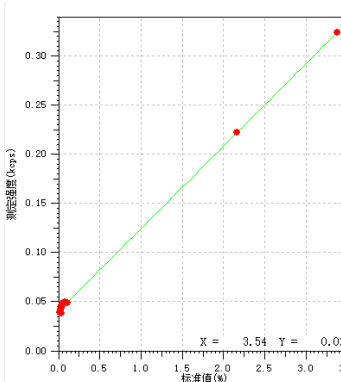
SiO₂ 工作曲线



Al₂O₃ 工作曲线



MgO 工作曲线



Na₂O 工作曲线

3.3 样品测定结果的计算

测定样品时称样量需要按式 (2) 进行计算，这样仪器直接给出的测定结果为样品灼烧基元素含量，需要换算为原始含量，其计算方法按下式 (3) 进行。仪器软件具有附件计算功能，通过输入烧减量，编辑计算公式，可以自动计算出试样中元素原始含量。

$$C_0 = \frac{C \times (100 - LOI)}{100} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

C₀——试样中元素原始含量

C——仪器测定含量

LOI——灼减 (单位：%)

■ 结论

铝土矿使用无水四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂熔融制成玻璃熔片，使用岛津 MXF-N3 plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高，可作为铝土矿主次元素分析的快速、准确、可靠的检测手段。

岛津应用云

