

MXF-N3 plus 多道 X 射线荧光光谱仪测定 氧化铝中镓及其它杂质

MXF-058

摘要：参考 GB/T 6609.30-2022《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 30 部分：微量元素含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》，采用研磨压片制样方法将氧化铝粉用振动磨研磨至一定粒度，使用专用压片机压制成为荧光分析用测试样片，于 X 射线荧光光谱仪上测定微量元素镓及其它杂质含量。对方法精度及准确度进行了考察，分析结果符合国家标准要求，方法可用于生产样品检测。

关键词：氧化铝 微量元素 镓 研磨压片制样 多道 X 射线荧光

技术特点：

- ❖ 采用研磨粉末压片法制样，简单、快速、灵敏度高；
- ❖ X 射线荧光光谱法多元素同时测定，分析效率高，在分析 Ga 的同时还可以分析其他杂质元素。

氧化铝是铝土矿原料经过化学处理，除去硅、铁、钛等的氧化物而制得的产物。将铝土矿粉碎后用高温氢氧化钠溶液浸渍，获得偏铝酸钠溶液；过滤去掉残渣，将滤液降温并加入氢氧化铝晶体，经长时间搅拌，铝酸钠溶液会分解析出氢氧化铝沉淀；将沉淀分离出来洗净，再在高温下煅烧，就得到氧化铝粉末，母液可循环利用。此法由奥地利科学家拜耳 (K. J. Bayer) 在 1888 年发明，是工业生产氧化铝的主要方法，人称“拜耳法”。拜耳法生产的氧化铝仍然含有部分杂质，其中 Si、Fe、Na、K、Ca、Zn 和 Ga 是常见杂质，工业氧化铝主要用于电解金属铝，电解生产金属铝对氧化铝中杂质含量是有一定要求的，X 射线荧光光谱法是氧化铝杂质含量测定的常用方法之一。

在拜耳法生产氧化铝的过程中铝土矿的某些杂质成分会逐步富集到循环母液中，从循环母液分离之后成为氧化铝生产的副产品，Ga 就是其中重要元

素之一，随着 Ga 金属的国际地位越来越高，生产中 Ga 的分析变得必不可少。国家标准 GB/T 6609.30-2022《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 30 部分：微量元素含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》规定了氧化铝微量元素检测方法，其中就包含了 Ga 元素的分析，为了确认岛津 MXF-N3 Plus X 射线荧光光谱仪分析氧化铝的可行性，我们按标准要求进行了方法实验。标准包括熔融制样法和研磨压片制样法，研磨压片制样法快速简单，检测成本低，更适合工业生产使用，本实验针对研磨压片制样法进行试验。

岛津 MXF-N3 plus 多道同时型波长色散 X 射线荧光光谱仪，具有稳定性好、故障率低等特点，特别适合工业检测使用。实验结果表明，分析结果精度良好，可以满足工业氧化铝中 Ga 及其它杂质检测需求。

■ 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：岛津 MXF-N3 Plus 多道 X 射线荧光光谱仪；
振动磨样机：ZHM-1A 型配碳化钨研钵。

1.2 光谱仪工作条件

元素	光管电压	光管电流	晶体	检测器	PHA 低限	PHA 高限	积分时间
Si	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	25	120	40
Fe	40	70	LiF	Ar Multitron	20	105	40
Na	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	20	125	40
K	40	70	LiF	Ar Exatron	25	125	40
Ca	40	70	LiF	Ne Multitron	25	115	40
Zn	40	70	LiF	Ar Multitron	20	100	40
Ga	40	70	LiF	Ar Multitron	25	110	40

1.3 样品前处理

称取氧化铝样品 10.0 g，置于洁净的碳化钨研钵中，加入 2 滴 1,2- 丙二醇，研磨 100 s；取适量研磨之后的样品，设置压样机压力 300 kN，加压时间 20 s，以硼酸镶边垫底的方式压制成荧光分析用样片。

■ 结果与讨论

2.1 校准样品

本实验采用郑州轻研院研制的 GAO-1~GAO-8 系列市售标准样品建立校准曲线，各组分浓度见表 1。氧化铝产品元素成分差异较小，市售的标准样品与生产样品成分组成一致性较好，采用市售标准样品建立校准曲线即可满足生产需求。

表 1 标样含量表 (%)

Standard	GAO-1	GAO-2	GAO-3	GAO-4	GAO-5	GAO-6	GAO-7	GAO-8
SiO ₂	0.027	0.0051	0.014	0.019	0.029	0.046	0.065	0.090
Fe ₂ O ₃	0.016	0.0072	0.011	0.012	0.014	0.017	0.020	0.026
Na ₂ O	0.286	0.351	0.236	0.247	0.274	0.317	0.335	0.408
K ₂ O	0.037	0.011	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017	0.017
CaO	0.114	0.012	0.018	0.022	0.030	0.044	0.058	0.081
ZnO	0.0044	0.013	0.0046	0.0045	0.0043	0.004	0.0036	0.0032
Ga ₂ O ₃	0.015	0.013	0.013	0.013	0.013	0.012	0.011	0.0092

2.2 共存元素影响

共存元素之间的影响可以概括为两种，一种是吸收增强影响，一种是重叠影响。氧化铝中需要测定的元素含量较低，且样品中 Al₂O₃ 含量通常在 99% 以上，基体差异很小，测定元素受到基体差异影响很小，可以不用考虑元素之间的吸收增强影响。另外，氧化铝中主要杂质为 Si、Fe、Na、K、Ca、Zn 和 Ga 元素，只有 Na 会受到 Zn 的重叠影响，但样品中 Na 含量远高于 Zn 含量，这种影响可以忽略不计。

2.3 校准曲线

按 1.2 的工作条件测定所有标准样品，元素测定强度将自动录入组条件，以软件默认方式计算元素校准曲线，元素校准曲线见图 1，所有元素校准曲线使用未经共存元素校正的二元一次方程。

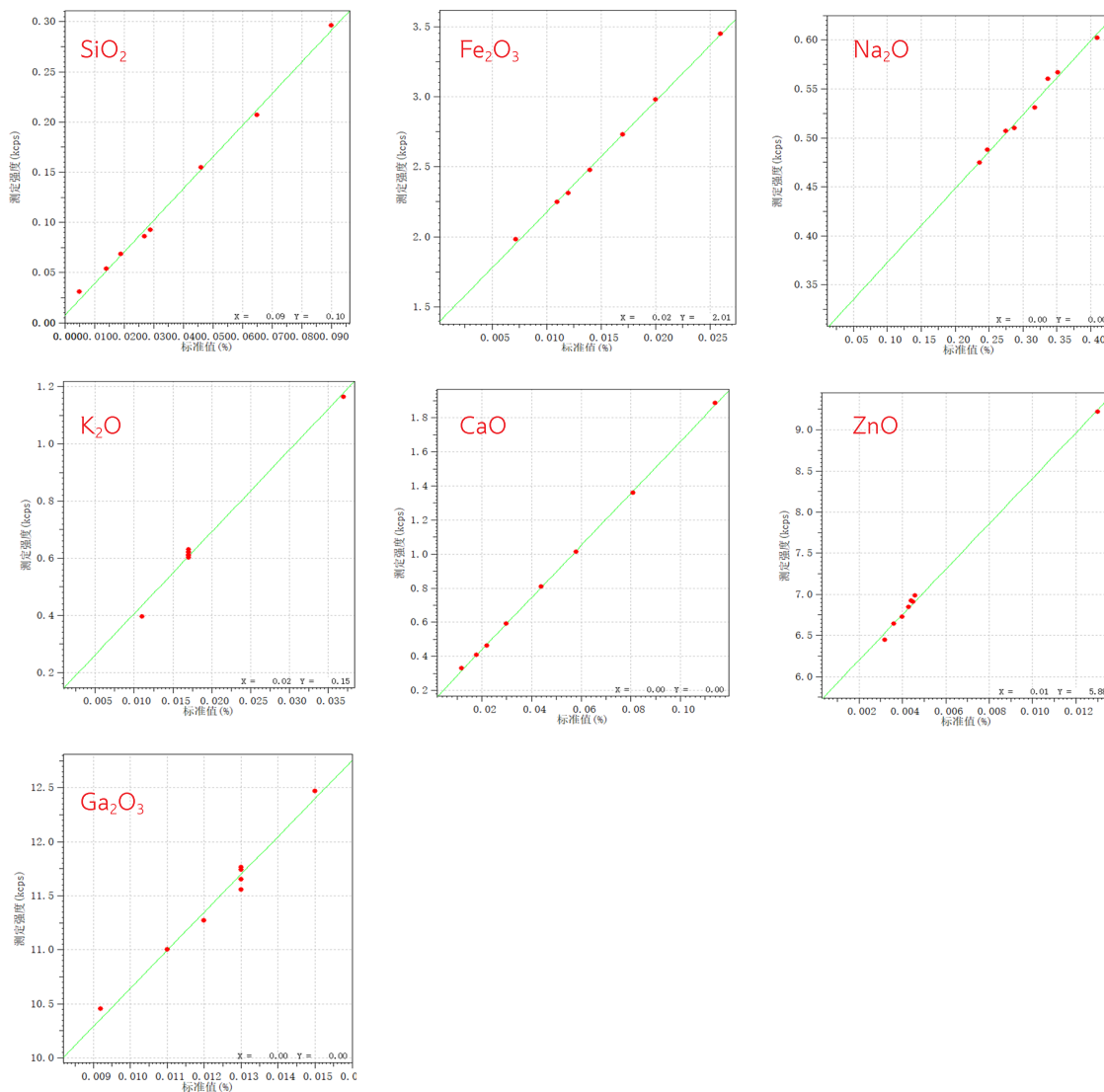


图 1 元素校准曲线

2.4 仪器测定精度

任意选取两个样品，按 1.3 样品前处理方法制备成两个荧光分析用样片，每个样片连续测定 10 次，对数据进行统计分析，结果见表 2 和表 3。参考标准 GB/T 6609.30-2022 规定重复性限对结果进行判定，精度符合要求。

表 2 样品 1 测定精度 (%)

项目	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	ZnO	Ga ₂ O ₃
GAO-7-1	0.063	0.020	0.335	0.017	0.058	0.0035	0.011
GAO-7-2	0.065	0.020	0.334	0.017	0.058	0.0035	0.011
GAO-7-3	0.066	0.020	0.334	0.017	0.058	0.0036	0.011
GAO-7-4	0.064	0.020	0.327	0.017	0.058	0.0036	0.011
GAO-7-5	0.065	0.020	0.324	0.017	0.058	0.0036	0.011
GAO-7-6	0.066	0.020	0.333	0.017	0.058	0.0036	0.011

GAO-7-7	0.067	0.020	0.322	0.017	0.058	0.0035	0.011
GAO-7-8	0.065	0.020	0.334	0.017	0.058	0.0034	0.011
GAO-7-9	0.067	0.020	0.329	0.017	0.058	0.0034	0.011
GAO-7-10	0.068	0.020	0.318	0.017	0.058	0.0034	0.011
平均值	0.065	0.020	0.329	0.017	0.058	0.0035	0.011
标准偏差	0.0016	0.0001	0.0060	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001
0.52r	0.0036	0.0010	0.0104	0.0005	0.0016	0.0004	0.0005
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

表 3 样品 2 测定精度 (%)

项目	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	ZnO	Ga ₂ O ₃
GAO-1-1	0.025	0.017	0.263	0.035	0.114	0.0045	0.015
GAO-1-2	0.025	0.017	0.268	0.035	0.115	0.0045	0.015
GAO-1-3	0.024	0.017	0.267	0.035	0.115	0.0043	0.015
GAO-1-4	0.024	0.017	0.272	0.035	0.114	0.0044	0.015
GAO-1-5	0.025	0.017	0.267	0.035	0.114	0.0045	0.015
GAO-1-6	0.027	0.017	0.268	0.035	0.115	0.0044	0.015
GAO-1-7	0.026	0.017	0.266	0.035	0.114	0.0044	0.015
GAO-1-8	0.028	0.017	0.269	0.035	0.114	0.0045	0.015
GAO-1-9	0.028	0.017	0.270	0.035	0.114	0.0044	0.015
GAO-1-10	0.027	0.017	0.266	0.035	0.114	0.0044	0.015
平均值	0.026	0.017	0.268	0.035	0.114	0.0044	0.015
标准偏差	0.0016	0.0001	0.0023	0.0002	0.0005	0.0001	0.0001
0.52r	0.0026	0.0010	0.0104	0.0046	0.0014	0.0006	0.0010
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

2.5 正确度验证

选取两个标准样品，按 1.3 样品前处理方法制备成两个荧光分析用样片，按 1.2 的工作条件用做好的校准曲线测定，将测定值与参考值进行比较，对照结果见表 4 和表 5。参考标准 GB/T 6609.30-2022 规定的允许差，并参考 GB/T6379.6-2009 对测定结果与参考值进行比较，测定结果在规定范围之内。

表 4 样品 1 测定结果与标准值比较 (%)

项目	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	ZnO	Ga ₂ O ₃
测定值	0.027	0.014	0.277	0.017	0.030	0.0043	0.013
参考值	0.029	0.014	0.275	0.017	0.030	0.0043	0.013
偏差	0.002	0.000	0.002	0.000	0.000	0.0000	0.000
CD _{0.95}	0.0066	0.0019	0.019	0.0020	0.0032	0.0012	0.0019
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

表 5 样品 2 测定结果与标准值比较 (%)

项目	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	K ₂ O	CaO	ZnO	Ga ₂ O ₃
测定值	0.047	0.017	0.309	0.018	0.044	0.0039	0.012
参考值	0.046	0.017	0.318	0.017	0.044	0.0040	0.012
偏差	0.001	0.000	0.009	0.001	0.000	0.0001	0.000
CD _{0.95}	0.0063	0.0019	0.0339	0.0020	0.0104	0.0013	0.0019
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

■ 结论

本方参考国家标准 GB/T 6609.30-2022《氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 30 部分：微量元素含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》，采用研磨压片法制样，利用 X 射线荧光光谱法测定氧化铝样品中杂质元素含量，测试精度和正确度均符合标准要求。此方法快速简便且灵敏度高，是一种方便可行的氧化铝中杂质元素含量分析方法，适合有检测需求的工业企业和检测机构。

岛津应用云

