

# 波长色散 X 射线荧光光谱法测定中低品位铝土矿和高硫铝土矿中主次组分

陆安军, 苏梦晓

(广西第四地质队, 广西南宁 530031)

**摘要:** 中低品位铝土矿种类繁多,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量较低, 而其他组分较为复杂, 常富含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{S}$  等组分, 应用熔融制样-X 射线荧光光谱法 (XRF) 测定富含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{S}$  的样品在熔融时会腐蚀铂-金坩埚, 样品流动性差, 而且高温下  $\text{S}$  挥发严重。实验使用  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  作为氧化剂, 采用熔融法制样, 建立了波长色散 X 射线荧光光谱法同时测定中低品位铝土矿和高硫铝土矿中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{S}$  的分析方法。为了拓宽  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{S}$  等组分的含量范围, 采用国家标准物质之间互相配制和经多次化学分析的样品来绘制校准曲线; 通过试验确定样品与溶剂的稀释比为 1:20, 加入 1.0 g  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  作为氧化剂, 滴加 0.5 mL  $\text{LiBr}$  溶液作脱模剂, 在 1050 °C 下熔样 8 min, 可制得透彻、玻璃化程度高的样片。各组分的检出限在 27.7~259  $\mu\text{g/g}$  之间, 各组分测定结果的相对标准偏差 (RSD,  $n=12$ ) 小于 3%。经实际样品分析, 各组分测定值与其他方法分析结果相吻合, 有效解决了富含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{S}$  的中低品位铝土矿和高硫铝土矿的制样问题及  $\text{S}$  不易被准确测定的难题, 可用于测定  $\text{S}$  质量分数 15% 以内的铝土矿样品。

**关键词:** 波长色散 X 射线荧光光谱法; 中低品位铝土矿; 高硫铝土矿; 熔融制样; 主次组分

中图分类号: O657.34

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)04-0053-07

尽管我国铝土矿资源相对丰富, 但多数为中低品位难利用矿石。我国铝土矿资源多为一水硬铝石型和铝硅比值 ( $\text{Al}/\text{Si}$ ) 较低的中等品位矿石, 在已探明储量中 80% 以上属于中低品位<sup>[1]</sup>, 贫矿中约 96% 的保有资源储量分布于山西、河南、贵州、广西、重庆 5 个地区<sup>[2]</sup>, 其中  $\text{S}$  含量 ( $w/\%$ , 质量分数, 下同) 大于 0.7%、不能简单利用的高硫铝土矿占总储量 8.5% 以上<sup>[3]</sup>。故针对中低品位铝土矿和高硫铝土矿建立快速准确的分析方法就显得尤为重要了。

铝土矿分析方法主要有滴定法、分光光度法、原子吸收光谱法 (AAS)、电感耦合等离子体发射光谱法 (ICP-AES)、X 射线荧光光谱法 (XRF) 等, ICP-AES 法近几年开始有报道<sup>[4-5]</sup>, 但相比 XRF 法样品前处理比较复杂, 而 XRF 法由于具有分析速度快、节省人力和材料、可同时进行多种组分分析等优点而被广泛应用, 但应用于测定不同类型铝土矿中的主次组分, 也存在一些局限。例如, 文献<sup>[6]</sup>采用粉末压片制样 XRF 法对铝土矿中的主量元素进行测定, 由于存在颗粒效应和矿物效应而不能用于测定

更复杂的铝土矿样品; 文献<sup>[7]</sup>超细制样粉末压片法测定铝土矿中主量元素的含量, 由于使用了超高速行星式碎样机将铝土矿粉碎至几微米, 消除了粒度效应, 但对碎样的要求比较高; 利用熔融玻璃片制样 XRF 法分析铝土矿已有报道<sup>[8-11]</sup>, 但主要是针对  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{MgO}$  等主量组分的测定。

中低品位铝土矿类型繁多,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量通常在 40% 左右, 而其他组分较为复杂, 常富含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{S}$  等, 特别是  $\text{S}$  的含量高 (1%~15%), 应用 XRF 方法进行分析时, 不但腐蚀铂-金坩埚, 且  $\text{S}$  的挥发也会影响主量元素分析结果的准确度。例如, 文献<sup>[12-17]</sup>利用熔融制样-X 射线荧光光谱法对铝土矿中的主次痕量元素进行测定, 其中包含  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$ 、 $\text{S}$  等, 其主要针对的是正常铝土矿样品的研究, 未考虑中低品位铝土矿和高硫铝土矿中富含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{S}$  时线性范围不够宽、需加入足够的氧化剂对样品进行预氧化以及基体效应等影响因素。为

收稿日期: 2018-12-13

作者简介: 陆安军 (1986—), 男, 工程师, 大学本科, 从事地质样品测试及质量管理工作; E-mail: 272038708@qq.com

此,本文在前人工作的基础上<sup>[18-23]</sup>,针对中低品位铝土矿中富含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、S 时制样腐蚀铂-金坩埚的问题及 S 不易被准确测定的难题,在制样时加入 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 作为氧化剂,优化了样品与熔剂稀释比、熔样温度、脱模剂用量等条件,用所建立的分析方法测定来自两个不同矿区的 6 件低品位铝土矿和高硫铝土矿样品,各组分的分析结果与其他分析方法的分析结果相对,均获得比较满意的结果。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及测量条件

Axios Max PW4400 波长色散 X 射线荧光光谱

仪(荷兰 PANalytical 公司),仪器工作条件为:端窗铑靶 X 射线管,功率 4 kW,最大电压 60 kV,最大电流 160 mA, SuperQ5.0F 操作软件; HMS-II-MZ 高频熔样机(成都多林电器有限责任公司),铂金合金坩埚和模具(Pt95% + Au5%); BS/BT224S 电子天平(北京赛多利斯仪器有限公司);电热恒温干燥箱(120℃);马弗炉(1200℃)。

X 射线荧光光谱仪的元素测量条件见表 1。

### 1.2 主要试剂

X 射线荧光光谱专用 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiBO<sub>2</sub> (质量比 67 : 33)混合熔剂(洛阳仁欣仪器设备有限公司),于马弗炉 650℃灼烧 2h,保存于干燥器中; NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>

表 1 X 射线荧光光谱仪的测量条件

Table 1 Detection conditions of X-ray fluorescence spectrometer

元素 Element	谱线 Line	晶体 Crystal	准直器 Collimator/ μm	探测器 Detector	电压 Voltage/ kV	电流 Current/ mA	峰位角 2θ/(°)	PHD		干扰谱线 Interference line
								LL	UL	
Al	Kα	PE 002	300	Flow	30	120	144.9036	22	78	Br Lα <sub>1</sub>
Si	Kα	PE 002	300	Flow	30	120	109.0996	24	78	
Fe	Kα	LiF 200	150	Scint.	60	60	57.4972	21	75	
Ca	Kα	LiF 200	300	Flow	30	120	113.1268	32	73	
Ti	Kα	LiF 200	300	Flow	40	90	86.1686	28	71	Ba Lα
K	Kα	LiF 200	300	Flow	30	120	136.6908	31	74	
Na	Kα	PX1	700	Flow	30	120	27.0138	35	65	Zn Lβ <sub>1</sub>
Mg	Kα	PX1	700	Flow	30	120	22.3584	35	65	3Ca Kα
P	Kα	Ge 111	300	Flow	30	120	140.9712	35	65	
S	Kα	Ge 111	300	Flow	30	120	110.6852	35	65	Mo Lα <sub>1</sub>
Br	Kα	LiF 200	150	Scint.	60	60	29.9352	24	74	
Ba	Lα	LiF 200	300	Flow	40	90	87.1984	30	71	
Zn	Kα	LiF 200	150	Scint.	60	60	41.7826	26	70	
Mo	Kα	LiF 200	150	Scint.	60	60	20.2874	25	78	

(分析纯); LiBr 溶液(500 g/L); NH<sub>4</sub>I(分析纯)。

### 1.3 标准物质的选择

由于铝土矿标准物质较少,为了拓宽各组分的含量范围,使用铝土矿标准物质与铁矿、碳酸盐、岩石、水系沉积物、土壤、重晶石等部分标准物质做适当的组合,可以增加 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、S 等的含量梯度。同时增加一些有外检结果(内部定值,同时也都送上一级单位检测后定值的内部监控样品)的中低品位铝土矿样品,使标准系列中各组分形成既有一定含量范围又有适当梯度的标准系列。使用的国家级标准物质有:铝土矿 GBW07177~GBW07180、GBW07182,铁矿石 GBW07822~GBW07824,碳酸盐 GBW07128、GBW07131、GBW07132、GBW07135、GBW07136,岩石 GBW07103~GBW07105、GBW07108、

水系沉积物 GBW07302、GBW07312、GBW07302a、GBW07303a、GBW07308a,土壤 GBW07405、GBW07407,重晶石 GBW07812、GBW07814、GBW07815。标准样品中各组分含量范围见表 2。

表 2 标准样品中各组分的含量范围

Table 2 Content range of components of

standard sample		w/%	
组分 Component	含量范围 Content range	组分 Component	含量范围 Content range
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.1~75.13	K <sub>2</sub> O	0.01~5.2
SiO <sub>2</sub>	1.15~77.29	Na <sub>2</sub> O	0.03~3.86
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.06~61.66	MgO	0.09~20.14
CaO	0.08~35.67	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.04~1.57
TiO <sub>2</sub>	0.01~3.37	S	0.01~16.04

### 1.4 标准样品的制备

称取 0.3000 g 样品(经 105 °C 电热恒温干燥箱烘 2 h)、1.0 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 置于瓷坩埚中,搅拌均匀,转入已经预先铺好 6.0000 g Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiBO<sub>2</sub> 混合熔剂(中间挖成小凹槽)的铂-金坩埚内。加入 6 滴 LiBr 溶液(500 g/L),将坩埚置于熔样机上于 650 °C 预氧化 6 min,再升温至 1050 °C 并同时摇摆和旋转熔融 8 min,途中分 2~3 次加入总量不超过 30 mg 的 NH<sub>4</sub>I 固体脱模剂,熔融均匀后在模具中浇注并冷却,将已成型的样片取出,贴上标签,放于干燥器内保存,防止吸潮和污染。装样测量时,只拿样片的边缘,以免 X 射线测量面被污染。

### 1.5 基体效应及谱线重叠干扰校正

采用熔融制样,样品经过高温熔融,消除了颗粒效应和矿物效应,熔剂的高倍稀释也降低了样品中共存元素间的吸收增强效应,但中低品位铝土矿和高硫铝土矿主次组分含量变化比较大,元素间的影响仍然存在,所以,要对元素间的基体效应进行校正。本法主次元素采用理论 α 系数校正基体效应。SuperQ5.0F 软件所用的综合数学校正公式(1)为:

$$C_i = D_i + E_i R_i (1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} Z_j) - \sum L_{ik} Z_k \quad (1)$$

式中:  $C_i$  为分析元素  $i$  的含量;  $D_i$  为分析元素  $i$  的校准曲线截距;  $E_i$  为分析元素  $i$  的校准曲线斜率;  $R_i$  为分析元素  $i$  的计数率;  $n$  为共存元素的数目;  $\alpha$  为校正基体效应因子;  $Z_j$  为共存元素的含量;  $L_{ik}$  为干扰元素  $k$  对分析元素  $i$  谱线重叠干扰校正系数;  $Z_k$  为干扰元素  $k$  的含量或计数率;  $i$  为分析元素;  $j$  为共存元素;  $k$  为干扰元素。

## 2 结果与讨论

### 2.1 稀释比

分别按样品与 Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-LiBO<sub>2</sub> 混合熔剂稀释比为 1:10、1:15、1:20、1:30 进行试验。发现 1:10、1:15 两种比例熔融时样品流动性不好,脱膜剂的用量多,样片成型差;而 1:20、1:30 两种比例熔融时样品流动性好,脱膜剂的用量少,样片成型好。再用 1:20 和 1:30 比例分别制备 7 个样片(同一样品),用表 1 的仪器测量条件测定得到各元素的净强度,分别计算两种稀释比例各元素测定结果的标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD)。从表 3 中可以看到,1:30 比例会影响轻元素的测量精密度,故本法采用样品与熔剂的稀释比为 1:20。

表 3 不同稀释比例对测量精密度的影响

Table 3 Influence of dilution ratio on the detection precision

组分 Component	稀释比例(1:20)			组分 Component	稀释比例(1:30)		
	平均强度 Average/kcps	标准偏差 SD w/%	RSD/ %		平均强度 Average/kcps	标准偏差 SD w/%	RSD/ %
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41.6	0.096	0.23	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.3	0.097	0.34
SiO <sub>2</sub>	22.5	0.065	0.29	SiO <sub>2</sub>	15.5	0.074	0.48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	168.4	0.52	0.31	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120.3	0.37	0.31
CaO	19.9	0.059	0.30	CaO	14.1	0.062	0.44
TiO <sub>2</sub>	12.5	0.082	0.66	TiO <sub>2</sub>	9.12	0.067	0.74
K <sub>2</sub> O	1.32	0.0089	0.67	K <sub>2</sub> O	1.10	0.021	1.9
Na <sub>2</sub> O	1.32	0.0074	0.56	Na <sub>2</sub> O	0.65	0.016	2.4
MgO	0.92	0.014	1.5	MgO	0.72	0.017	2.3
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.20	0.0021	1.1	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.16	0.0020	1.3
S	26.0	0.64	2.5	S	19.5	0.41	2.1

### 2.2 氧化剂及用量

中低品位铝土矿和高硫铝土矿通常富含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、S 等组分。加入氧化剂,不仅能把金属还原性物质氧化成稳定化合物,还能把 S 氧化成 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 抑制其挥发<sup>[24]</sup>,同时也降低了铂-金坩埚腐蚀程度。文献[18-20]以 LiNO<sub>3</sub> 作为氧化剂,文献[22-23]则以 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 作为氧化剂,都能较好地抑制 S 的挥发。本法采用实验室经常用到的 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 作为氧

化剂,分别称取 0.5、0.8、1.0、1.2 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 高温熔融同一样品,试验发现 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 在高温熔融后挥发,残留量可忽略不计,对样品的重现性无显著影响,考虑到样品中的 S 含量比较高,故选择加入 1.0 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>。最终实验结果表明,加入 1.0 g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 作为氧化剂,对样品进行预氧化,最后可得到均匀、稳定、重现性好的玻璃样片,而且 S 的挥发对测量结果没有显著影响。

### 2.3 熔样温度

文献[18]报道在 1100℃ 时 S 可能会以  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  的形式挥发。故本法使用高频熔样机在 1000、1050、1100℃ 进行条件试验。研究发现,在 1000℃ 熔融出来的样片不够透彻,特别是样品中  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  含量比较高时,样片明显不均匀;而 1050℃ 和 1100℃ 熔融出来的样片很透彻,样品熔融完全。分别测量 1000、1050 和 1100℃ 熔样温度下制好的样片(同一样品),得到 S 的净强度及 S 在样片中的残留量(表 4),从表 4 中发现,在 1100℃ 时 S 的损失比较严重,故选择熔融温度为 1050℃。

表 4 温度对硫测定的影响

Table 4 Influence of temperature on the detection of sulfur

温度 Temperature/℃	净强度 Net intensity/kcps	残留量 Content w/%
1000	29.6	5.78
1050	27.0	5.25
1100	22.6	4.35

### 2.4 脱模剂

富含  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、S 等组分的中低品位铝土矿,在熔融过程中流动性比较差,难以得到均匀的样片。加入适量的脱模剂可以使熔融物流动性变好,易于赶气泡,且熔片均匀,冷却后更易于剥离。本法采用的脱模剂有 LiBr 溶液和易于挥发的  $\text{NH}_4\text{I}$  固体。分别用 0.2、0.5 和 0.8 mL LiBr 溶液进行试验,结果表明 LiBr 溶液用量为 0.2 mL 时熔融物流动性很差,样片中有气泡且不易剥离;用量 0.5 mL 和 0.8 mL 时,熔融物流动性都很好,样片均匀无气泡。但 LiBr 的加入量不宜太多,因为  $\text{BrL}\alpha_1$  线会对  $\text{AlK}\alpha$  分析线有干扰<sup>[12]</sup>,故本法选择 LiBr 溶液的用量为 0.5 mL(约 6 滴)。 $\text{NH}_4\text{I}$  易于挥发,用熔融时间可以控制  $\text{NH}_4\text{I}$  的残留量,无论是否定量加入,其结果无显著差异,不影响制样的精度。故本法采用熔融前滴加 6 滴

LiBr 溶液,熔融中间和定型前根据熔融物流动性分 2~3 次加入总量不超过 30 mg 的  $\text{NH}_4\text{I}$  固体,所制备的样片均匀,且脱模效果比较好。

### 2.5 方法检出限

各组分的检出限为 3 倍背景信号波动的标准偏差所对应的含量,根据公式(2)计算各组分的检出限( $L_D$ ),见表 5。

$$L_D = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \quad (2)$$

式中: $m$  为单位含量的计数率; $I_b$  为背景计数率; $t_b$  为背景的计数时间。

检出限与样品的基体有关,不同的样品因组分和含量的不同,散射的背景强度也不同。表 5 列出的各组分检出限是用测量 50 个标准样品中各分析元素的背景强度平均值来计算得到的。因此,检出限的数据具有一定的代表性,能反映中低品位铝土矿和高硫铝土矿样品的实际情况。

表 5 各组分的检出限

Table 5 Detection limits of each components  $\mu\text{g/g}$

组分 Component	检出限 Detection limit	组分 Component	检出限 Detection limit
$\text{Al}_2\text{O}_3$	259	$\text{K}_2\text{O}$	39.3
$\text{SiO}_2$	122	$\text{Na}_2\text{O}$	104
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	27.7	$\text{MgO}$	54.8
$\text{CaO}$	37.3	$\text{P}_2\text{O}_5$	33.2
$\text{TiO}_2$	47.0	S	48.0

### 2.6 方法精密度

本法选择了一个各组分含量适当的中低品位铝土矿样品(孟麻 1#)制备 12 个样片,按照表 1 中的仪器条件进行测量,计算每个组分的标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD),以考察方法的精密度。由表 6 数据可知,各组分的 RSD 均小于 3%,说明本法的重现性好,精密度高。

表 6 方法精密度( $n=12$ )

Table 6 Precision tests of method

组分 Component	平均值 Average w/%	SD w/%	RSD/ %	组分 Component	平均值 Average w/%	SD w/%	RSD/ %
$\text{Al}_2\text{O}_3$	46.46	0.14	0.29	$\text{K}_2\text{O}$	0.13	0.0022	1.7
$\text{SiO}_2$	21.21	0.063	0.30	$\text{Na}_2\text{O}$	0.55	0.011	1.9
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	9.83	0.037	0.37	$\text{MgO}$	0.20	0.0047	2.3
$\text{CaO}$	3.26	0.014	0.44	$\text{P}_2\text{O}_5$	0.05	0.0015	2.8
$\text{TiO}_2$	1.74	0.011	0.61	S	5.05	0.13	2.5

## 2.7 方法正确度

本法选取来自两个不同矿区的 2 件中低品位铝土矿和 4 件高硫铝土矿样品按照实验方法进行熔融制备,按照表 1 的仪器条件进行测定。另外,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 已经有化学结果和外检结果,P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 由磷钼黄分光光度法(YS/T 575.16—2007)测定,S 则由管式炉内燃烧后碘酸钾滴定法(YS/T 575.17—

2007)测定,其他组分用 ICP-AES 法测定而得。不同方法的测定值见表 7,从分析结果中可以看出本法的测定值与其他方法的测定值接近,可用于富含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、S 等中低品位铝土矿和高硫铝土矿的分析。但 S 的含量越高,其挥发也就越严重,当 S 达到 15%时,在 1050℃下熔融还是会有一定的损失,但这种损失在地质规范的误差要求以内。

表 7 中低品位铝土矿和和高硫铝土矿分析结果对照

Table 7 Analytical results of medium-low grade bauxite and high-sulfur bauxite by different methods

组分 Component	孟麻 2#		孟麻 3#		游昌 1#		游昌 2#		游昌 3#		游昌 4#	
	本法	其他	本法	其他	本法	其他	本法	其他	本法	其他	本法	其他
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	42.66	42.51	39.89	40.01	37.84	38.06	25.88	25.41	31.73	31.97	38.12	37.80
SiO <sub>2</sub>	2.35	2.36	10.82	10.65	12.21	12.54	8.56	8.80	9.39	9.31	11.42	11.48
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40.82	41.19	16.56	16.38	20.92	21.29	13.51	13.72	42.66	43.01	11.16	11.32
CaO	0.05	0.06	8.74	8.88	0.87	0.85	20.14	19.85	0.10	0.10	10.68	11.03
TiO <sub>2</sub>	3.72	3.68	1.56	1.52	3.93	4.02	2.47	2.59	3.52	3.41	3.29	3.23
K <sub>2</sub> O	0.02	0.02	0.05	0.05	0.25	0.21	0.20	0.18	0.23	0.21	0.35	0.33
Na <sub>2</sub> O	0.09	0.08	0.26	0.28	0.44	0.45	0.42	0.42	0.38	0.36	0.46	0.48
MgO	0.11	0.12	0.14	0.14	0.29	0.27	0.28	0.25	0.26	0.28	0.33	0.32
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.05	0.05	0.02	0.03	0.01	0.01	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
S	0	0	10.02	9.70	15.53	15.93	10.11	9.83	0	0	9.11	8.93

## 3 结语

采用国家标准物质不同比例混合和实际定值样品来拓宽各组分的线性范围,有效解决因个别组分含量过高而对其他组分含量的影响。加入 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> 作为氧化剂,可以有效防止在熔融过程中还原性物质对铂-金坩埚的腐蚀,同时又抑制了 S 的挥发。经过对试验条件的优化,本法可以对富含 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、MgO、S 等中低品位铝土矿和高硫铝土矿中的 10 种组分进行快速准确的测定。

自方法建立以来已经完成超过 100 个样品的检测任务,并用湿法做内检,两种方法的测试结果都在允许误差范围内,没有超差的情况。在实际分析中发现,熔样造成的误差远远超过仪器漂移带来的误差,特别是熔融温度对 S 的分析结果有显著影响。所以用高频熔样机熔融样品时,使用稳压器可以获得稳定的工作电压,建议每天开始熔样前最好放空的铂-金坩埚对高频熔样机进行预热,以确保样品熔融温度和建校准曲线时的熔融温度一致,这样才能保证 S 分析结果的可靠性,同时避免了 S 的误差对其他组分的影响。但是 S 的含量越高,特别是含量高于 15%时,其挥发也就越严重,应根据样品的实际

情况适当增加氧化剂的用量,或者寻找更匹配的标准物质重新绘制校准曲线。

## 参考文献:

- [1] 陈滨,肖利,唐娴敏.中低品位贵州铝土矿石灰拜尔法溶出工艺[J].中南大学学报:自然科学版,2014,45(5):1397-1402.  
CHEN Bin, XIAO Li, TANG Xian-min. Digestion technology of Guizhou diasporic bauxite with low and medium grades by lime Bayer process[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2014, 45(5): 1397-1402.
- [2] 梁汉轩,鹿爱莉,李翠平,等.我国铝土矿贫矿资源的开发利用条件及方向[J].中国矿业,2011,20(7):10-13.  
LIANG Han-xuan, LU Ai-li, LI Cui-ping, et al. Conditions and directions for utilization of low-grade bauxite in China [J]. China Mining Magazine, 2011, 20(7): 10-13.
- [3] 王鹏,魏德洲.高硫铝土矿脱硫技术[J].金属矿山,2012(1):108-110.  
WANG Peng, WEI De-zhou. Desulfuration technique research of high-sulfur bauxite[J]. Metal Mine, 2012(1): 108-110.
- [4] 文加波,李克庆,向忠宝,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定铝土矿中 40 种组分[J].冶金分析,2011,31(12):43-49.

- WEN Jia-bo, LI Ke-qing, XIANG Zhong-bao, et al. Simultaneous determination of forty elements in bauxite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(12): 43-49.
- [5] 王琰, 孙洛新, 张帆, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定含刚玉的铝土矿中硅铝铁钛 [J]. 岩矿测试, 2013, 32(5): 719-723.
- WANG Yan, SUN Luo-xin, ZHANG Fan, et al. Determination of Si, Al, Fe and Ti in bauxite by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2013, 32(5): 719-723.
- [6] 邓赛文, 梁国立, 方明渭, 等. X 射线荧光光谱快速分析铝土矿的方法研究 [J]. 岩矿测试, 2001, 20(4): 305-308.
- DENG Sai-wen, LIANG Guo-li, FANG Ming-wei, et al. A rapid in site method for bauxite analysis by XRF [J]. Rock and Mineral Analysis, 2001, 20(4): 305-308.
- [7] 张莉娟, 曾江萍. 超细制样粉末压片法测定铝土矿中主量元素的含量 [J]. 轻金属, 2014(7): 6-9.
- ZHANG Li-juan, ZENG Jiang-ping. Determination of main elements of bauxite by pressed ultrafine powder pellet [J]. Light Metals, 2014(7): 6-9.
- [8] 钟代果. 铝土矿中主成分的 X 射线荧光光谱分析 [J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 71-73.
- ZHONG Dai-guo. X-ray fluorescence spectrometric analysis of major components in bauxite samples [J]. Rock and Mineral Analysis, 2008, 27(1): 71-73.
- [9] 薛秋红, 李静, 丁玉龙, 等. 玻璃熔片制样 X 射线荧光光谱法测定矾土中主次量组分 [J]. 岩矿测试, 2010, 29(2): 182-184.
- XUE Qiu-hong, LI Jing, DING Yu-long, et al. Determination of major and minor components in bauxite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(2): 182-184.
- [10] 高志军, 陈静, 陈浩凤, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定硅酸盐和铝土矿中主次组分 [J]. 冶金分析, 2015, 35(7): 73-78.
- GAO Zhi-jun, CHEN Jing, CHEN Hao-feng, et al. Simultaneous determination of major and minor components in silicate and bauxite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(7): 73-78.
- [11] 周存款, 袁永海. X 射线荧光光谱法测定硅酸盐和高铁高钛铝土矿中主次组分 [J]. 理化检验: 化学分册, 2018, 54(3): 303-307.
- ZHOU Cun-kuan, YUAN Yong-hai. Determination of major and minor components in silicate and bauxite with high content of iron and titanium by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2018, 54(3): 303-307.
- [12] 张爱芬, 马慧侠, 李国会. X 射线荧光光谱法测定铝矿石中主次痕量组分 [J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 307-310.
- ZHANG Ai-fen, MA Hui-xia, LI Guo-hui. Determination of major, minor and trace elements in bauxite by XRF spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2005, 24(4): 307-310.
- [13] 刘江斌, 段九存, 党亮, 等. X 射线荧光光谱法同时测定铝土矿中主、次组分及 3 种痕量元素 [J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(10): 1211-1226.
- LIU Jiang-bin, DUAN Jiu-cun, DANG Liang, et al. XRFS determination of major, minor components and 3 trace elements in bauxites [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2011, 47(10): 1211-1226.
- [14] 谢静思, 甘学锋. X 射线荧光光谱法测定铝土矿中的主次量组分 [J]. 广东化工, 2013, 40(24): 149-150.
- XIE Jing-si, GAN Xue-feng. Determination of major and minor components in bauxite with X-ray fluorescence spectrometry [J]. Guangdong Chemical Industry, 2013, 40(24): 149-150.
- [15] 彭南兰, 华磊, 秦红艳. X 射线荧光光谱法测定文山地区铝土矿中多种组分 [J]. 矿物学报, 2013, 33(4): 530-534.
- PENG Nan-lan, HUA Lei, QIN Hong-yan. Determination of multiple elements in Wenshan bauxite by XRF spectrometry [J]. Acta Mineralogica Sinica, 2013, 33(4): 530-534.
- [16] 袁海燕. X 射线荧光光谱法测定高铁铝土矿石中的主次量元素 [J]. 化学工程师, 2016(7): 33-36.
- YUAN Hai-yan. Simultaneous determination of major and minor components in high-iron type bauxite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Chemical Engineer, 2016(7): 33-36.
- [17] 钟坚海. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定铝矿中 15 种组分 [J]. 冶金分析, 2018, 38(11): 24-29.
- ZHONG Jian-hai. Determination of fifteen components in aluminum ore by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(11): 24-29.
- [18] 李国会, 卜维, 樊守忠. X 射线荧光光谱法测定硅酸盐中硫等 20 个主、次、痕量元素 [J]. 光谱学与光谱分析, 1994, 14(1): 105-110.
- LI Guo-hui, BU Wei, FAN Shou-zhong. Determination of twenty major, minor and trace elements in silicate by XRF spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 1994, 14(1): 105-110.
- [19] 普旭力, 吴亚全, 王鸿辉, 等. X 射线荧光光谱法同时测定铁矿石中主次量组分 [J]. 岩矿测试, 2008, 27(5): 353-

356.  
PU Xu-li, WU Ya-quan, WANG Hong-hui, et al. Simultaneous determination of major and minor components in iron ore samples by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2008, 27(5): 353-356.
- [20] 廖海平,付冉冉,任春生,等.熔融制样-X 射线荧光光谱法测定硫铁矿中主次成分[J]. *冶金分析*, 2014, 34(12): 29-32.  
LIAO Hai-ping, FU Ran-ran, REN Chun-sheng, et al. Determination of major and minor components in pyrite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(12): 29-32.
- [21] 李小莉,安树清,徐铁民,等.熔片制样-X 射线荧光光谱法测定煤灰样品中主次量组分[J]. *岩矿测试*, 2009, 28(4): 385-387.  
LI Xiao-li, AN Shu-qing, XU Tie-min, et al. Determination of major and minor components in coal ash samples by X-ray fluorescence spectrometry with fused bead sample preparation [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2009, 28(4): 385-387.
- [22] 李国会.X 射线荧光光谱法测定铬铁矿中主次量组分[J]. *岩矿测试*, 1999, 18(2): 53-56.  
LI Guo-hui. Determination of major and minor elements in chromite by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 1999, 18(2): 53-56.
- [23] 张莉娟,徐铁民,李小莉,等.X 射线荧光光谱法测定富含硫砷钒铁矿石中的主次量元素[J]. *岩矿测试*, 2011, 30(6): 772-776.  
ZHANG Li-juan, XU Tie-min, LI Xiao-li, et al. Quantification of major and minor components in iron ores with sulfur, arsenic and vanadium by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2011, 30(6): 772-776.
- [24] Baker J W. Volatilization of sulfur in fusion techniques for preparation of discs for X-ray fluorescence analysis [J]. *Advances in X-ray Analysis*, 1982, 25: 91-94.

## Determination of major and minor components in medium-low grade bauxite and high-sulfur bauxite by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry

LU An-jun, SU Meng-xiao

(Guangxi 4th Geology Team, Nanning 530031, China)

**Abstract:** There is a great variety of medium-low grade bauxite. The content of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is low and the composition of other components is complicated. It usually contains rich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$  and S. During the determination of samples containing rich  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and S by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) after fusion sample preparation, the platinum-gold crucible can be corroded in sample melting. Moreover, the flowability of sample is poor and the volatilization of S at high temperature is serious.  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  was used as oxidizing agent for fusion sample preparation. The simultaneous determination method of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  and S in medium-low grade bauxite and high-sulfur bauxite by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry was established. In order to broaden the content range of components such as  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and S, the calibration curve was plotted using the national standard substances and samples after chemical analysis. The dilution ratio of sample and flux was 1 : 20. In experiments, 1.0 g of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  was used as oxidizing agent and 0.5 mL of LiBr solution was used as release agent. After fusion at 1050 °C for 8 min, the transparent sample pellet with high vitrification degree could be prepared. The detection limits of components ranged from 27.7  $\mu\text{g/g}$  to 259  $\mu\text{g/g}$ . The relative standard deviations (RSD,  $n=12$ ) of determination results were all less than 3%. The actual sample was analyzed and the found results were consistent with those obtained by other methods. The proposed study effectively solved the sample preparation problem for  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and S-rich medium-low grade bauxite and high-sulfur bauxite as well as the problem that the content of S was difficult to be accurately determined. The proposed method was applicable for the analysis of bauxite samples with S content less than 15%.

**Key words:** wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry; medium-low grade bauxite; high-sulfur bauxite; fusion sample preparation; major and minor components