

熔融制样-X 射线荧光光谱法测定红土型 铝土矿中主次量组分

杜天军^{1,2} 乔丽君^{1,2} 赵亚男^{1,2} 赵华^{1,2*} 田彩芳^{1,2}

(1. 河南省地质研究院, 郑州 450052;

2. 河南省有色金属深部找矿勘查技术研究重点实验室, 郑州 450052)

摘 要 铝土矿中主次量组分的准确测定对其资源综合利用具有重要意义。熔融制样-X 射线荧光光谱法已广泛应用于铝土矿中主次量组分的测定中。而马达加斯加红土型铝土矿基体与常用的铝土矿标准物质有很大的不同, 现有的标准物质不能满足该类型铝土矿主次量组分的测定需要。将部分铝土矿标准物质分别与锆矿石标准物质、氧化铁基准物质混合, 制成校准样片, 加入校准系列, 扩大了氧化锆和氧化铁的测定范围, 建立了熔融制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定马达加斯加红土型铝土矿中主次量元素的方法。对该样品的熔融方法进行了研究, 对基体干扰的校正进行了探索, 实现了对铝土矿中 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 MnO 、 P_2O_5 、 ZrO_2 、 Ga_2O_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 共 14 种组分的快速准确测定。将实验方法应用于其他铝土矿标准物质中主次量组分的测定, 结果的相对误差(RE) 为 $-8.64\% \sim 8.33\%$, 相对标准偏差(RSD, $n=12$) 不大于 9.2% 。采用实验方法对马达加斯加红土型铝土矿样品进行测定, 测定结果的相对标准偏差($n=6$) 不大于 7.4% , 测定值和其他分析方法的结果进行了比对, 结果一致。

关键词 熔融制样; 红土型铝土矿; 主次量组分; X 射线荧光光谱法

中图分类号: O657.34 TH744.16 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2023)10-1083-07

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

DU Tianjun^{1,2}, QIAO Lijun^{1,2}, ZHAO Ya'nan^{1,2}, ZHAO Hua^{1,2*}, TIAN Caifang^{1,2}

(1. Henan Academy of Geology, Zhengzhou, Henan 450052, China;

2. Key Laboratory of Deep Ore-prospecting Technology Research for Non-ferrous Metals of Henan Province, Zhengzhou, Henan 450052, China)

Abstract The determination of major and minor components in laterite-type bauxite is of great significance for the utilization of bauxite ores. X-ray fluorescence spectrometry(XRF) with fusion sample preparation

收稿日期: 2022-12-09 **修回日期**: 2023-01-28

基金项目: 河南省 2016 年度“两权价款”地质科研项目(2015199203)

作者简介: 杜天军, 女, 高级工程师, 主要从事岩石矿物分析和方法研究。E-mail: yuhang7118@163.com

* **通信作者**: 赵华, 男, 工程师, 主要从事岩石矿物分析及仪器自动化研究。E-mail: zzkeyu@126.com

引用格式: 杜天军, 乔丽君, 赵亚男, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定红土型铝土矿中主次量组分[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(10): 1083-1089.

DU Tianjun, QIAO Lijun, ZHAO Ya'nan, et al. Determination of Major and Minor Components in Laterite-type Bauxite by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(10): 1083-1089.

has been applied for the determination of major and minor components in bauxite. However, Malagasy laterite bauxite has higher levels of iron(Ⅲ) oxide, silicon dioxide and zirconia. The existing standard materials can hardly meet the requirements. To establish a rapid and accurate method for the analysis of major and minor components in laterite-type bauxite, this study mixed zirconium ore reference material (GBW07157), ferric oxide reference material and the bauxite standard materials to make calibration samples, and expanded the determination range of iron(Ⅲ) oxide and zirconia. The melting method of the sample was investigated and the correction of matrix interference was explored. The proposed method was applied for the determination of major and minor components in certified reference materials of bauxite. The relative errors(RE) of results were between -8.64% and 8.33% . The relative standard deviations (RSD, $n=12$) were less than 9.2% . The laterite-type bauxite samples from Madagascar were determined according to the experimental method, and the RSD of results were less than 7.4% . The proposed method satisfies the determination of Malagasy laterite-type bauxite, and provides the results of 14 major and minor components.

Keywords fusion sample preparation; laterite-type bauxite; major and minor components; X-ray fluorescence spectrometry

铝土矿是工业制铝的基本原料,优质的铝土矿还广泛用作耐火材料、电熔刚玉、研磨材料、化学制品及高铝水泥的原料,在国民经济建设过程中有着重要作用^[1]。铝土矿用途不同,其质量要求各异。铝土矿中除了主成分 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 之外,还伴生有 ZrO_2 、 Ga_2O_3 、 V_2O_5 、 Cr_2O_3 等多种次要成分^[2-3]。铝土矿中主次量成分的准确测定,可为铝土矿的地质找矿、矿石质量评价、生产工艺的确定、资源综合利用以及成矿地质过程研究等提供技术支持^[4]。

铝土矿中多组分的测定传统方法通常有滴定法^[5]、重量法^[6]、分光光度法^[7]。这些方法操作过程繁琐、分析周期长、试剂消耗量大,近年来应用较少;现代仪器分析方法有原子吸收光谱法^[8]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[9]、电感耦合等离子体质谱法^[10],其中后两种方法虽然也用于多元素同时测定,但同样需要溶解样品,流程长、操作繁琐、基体效应干扰大。X 射线荧光光谱法具有谱线简单、干扰少、背景低、灵敏度高,共存元素间的谱线重叠和基体的吸收-增强效应具有明确的数学校正模式、宽广的元素分析范围和含量覆盖范围且样品制备简单快速等特点^[11-13],近年来成为铝土矿主次含量分析中最重要的分析方法之一。

2017 年,河南省有色金属地质矿产局在马达加斯加岛北部约 200 km 的区域勘探发现某红土型铝土矿,资源储量巨大,主要矿石矿物为三水铝石,对于马达加斯加岛的矿业发展具有里程碑式意义^[14]。该红土型铝土矿中氧化铁、氧化锆及二氧化硅含量较常用的铝土矿标准样品中的高,如果用此类标准

样品分析马达加斯加红土铝土矿样品,受基体效应的影响分析误差较大。为解决上述问题,快速准确测定该铝土矿中主次量成分含量,在参考文献^[15-16]的基础上对该样品的熔融方法进行了研究,并采用加入氧化铁基准物质和锆矿石标准物质、添加部分土壤和黏土标准物质的方式扩大了氧化铁、氧化锆及二氧化硅的测量范围,建立了 X 射线荧光光谱法测定马达加斯加红土型铝土矿中主次量组分的方法。方法操作简单、准确度高,分析速度快,结果满意。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

ZSX Primus II 型 X 射线荧光光谱仪(日本理学电企仪器有限公司),4.0 kW 端窗铑靶 X 射线管,真空光路,视野光栏 $\Phi 30$ mm;TNRY-01A 型多功能熔样机;铂-黄坩埚(95:5),规格 30 mL,为保证坩埚底面及内壁平整光滑,要定期进行抛光处理。

X 射线荧光光谱分析专用试剂[无水四硼酸锂(65)+偏硼酸锂(25)+氟化锂(10),洛阳特耐实验设备有限公司],在 700 °C 灼烧 2 h,在干燥器中冷却备用。氧化铁(经过 700 °C 灼烧 30 min)为基准物质,硝酸铵溶液(500 g/L),饱和溴化铵溶液。

1.2 仪器测量条件

为获得较高的灵敏度和较少的基体干扰,分别考察了不同的管电压、管电流、测量角度等对荧光强度的影响,优化了测量条件。各组分的测量条件如表 1 所示。所有元素的谱线均为 $K\alpha$,测定时均不使用衰减器,激发功率为 3 kW(满功率为 4 kW)。

表 1 各组分的分析测量条件

Table 1 Measurement conditions for components by XRF

测定组分	电压/kV	电流/mA	PHA	晶体	探测器	测量角度 $2\theta/(^{\circ})$		测量时间 t/s	
						峰值	背景	峰值	背景
SiO ₂	50	60	110~310	PET	PC	109.046		30	
Al ₂ O ₃	50	60	110~300	PET	PC	144.745		30	
Fe ₂ O ₃	50	60	90~340	LiF1	SC	57.504		20	
TiO ₂	50	60	90~330	LiF1	SC	86.133	87.950	20	8
CaO	50	60	110~290	LiF1	PC	113.094	110.110	20	8
MgO	50	60	110~260	RX25	PC	38.426	40.950	20	8
K ₂ O	30	100	110~300	LiF1	PC	136.655	138.750	40	10
Na ₂ O	30	100	110~280	RX25	PC	46.690	49.010	40	10
MnO	30	100	100~310	LiF1	SC	62.973	64.610	20	8
P ₂ O ₅	30	100	130~280	Ge	PC	141.057	143.230	20	8
ZrO ₂	30	100	100~300	LiF1	SC	22.551	24.050	20	8
Ga ₂ O ₃	30	100	100~300	LiF1	SC	38.917	40.153	20	8
V ₂ O ₅	30	100	100~300	LiF1	SC	77.015	78.860	20	8
Cr ₂ O ₃	30	100	100~300	LiF1	SC	69.347	70.550	20	8

1.3 试料片的制备

称取(0.70±0.000 2) g 于 105 ℃烘干 2 h 的样品、(7.0±0.000 5) g 无水四硼酸锂(65)+偏硼酸锂(25)+氟化锂(10)混合熔剂于铂-黄坩埚中,用细木棒轻轻混匀,加入 1.5 mL 硝酸铵溶液(500 g/L),滴入 10 滴饱和溴化铵溶液,放入自动熔样机中,按设定程序于 700 ℃预氧化 3 min,再于 1 150 ℃熔融 10 min,程序结束后取出自然冷却。熔融过程中设备自动摇匀,样品冷却后自动与铂-黄坩埚剥离,制成直径约为 30 mm 的圆片,贴上标签,放入干燥器中,待测。

1.4 校准曲线的建立和样品测定

采用国家标准物质和混合标准样品相结合的方式,制备校准样片,在最优仪器条件下测定各元素谱线强度,建立谱线强度与组分含量的校准曲线。按照实验方法制备样品片,将样品片放入设定位置进行测定,仪器自动给出样品中各组分含量。

2 结果与讨论

2.1 谱线重叠干扰和基体效应的校正

使用日本理学公司软件提供的校正曲线和基体校准一体的回归方程进行谱线重叠干扰校正和基体效应校正。校正数学公式为:

$$\omega_i = (aI_i^3 + bI_i^2 + cI_i + d)(1 + K_i + \sum A_{ij}F_j) + \sum B_{ij}F_j + C_i$$

式中: ω_i 为标准样品中分析元素的标准值或未知样品中分析元素基体校正后的含量; I_i 为待测元素荧光净强度或内标比强度; a 、 b 、 c 、 d 为校准曲线系数; K_i 、 C_i 为校正系数; A_{ij} 为基体校正系数; B_{ij} 为

谱线重叠干扰校正系数; F_j 为共存元素 j 的分析值或 X 射线强度。

采用经验系数法来进行基体校正。经过多次实验,本实验校正待测元素的基体元素如表 2 所示。

表 2 校正元素

Table 2 Correction element

测定组分	校正元素	内标	测定组分	校正元素	内标
SiO ₂	Ca Fe	无	Al ₂ O ₃	Fe Mg	无
Fe ₂ O ₃	无	Rh-Kac	TiO ₂	无	背景
K ₂ O	Fe	无	MnO	P Cr	背景
Na ₂ O	K	无	P ₂ O ₅	无	无
CaO	Fe Mg	无	MgO	Fe Ca	无
ZrO ₂	无	Rh-Kac	Ga ₂ O ₃	无	Rh-Kac
V ₂ O ₅	Ti	无	Cr ₂ O ₃	无	无

2.2 熔剂及稀释比例的选择

考察几种 X 荧光光谱法熔融制样的常用熔剂四硼酸锂+偏硼酸锂(12+22)、四硼酸锂+偏硼酸锂(67+33)、四硼酸锂+偏硼酸锂+氟化锂(65+25+10)三种混合熔剂的实验效果,结果列于表 3。由表 3 可知,实验选择四硼酸锂+偏硼酸锂+氟化锂(65+25+10)混合熔剂进行熔样。

表 3 混合熔剂的实验效果

Table 3 Experimental results of mixed flux

熔剂种类	实验效果
四硼酸锂+偏硼酸锂(12+22)	铁含量高样品熔融体流动性差,不易脱模
四硼酸锂+偏硼酸锂(67+33)	铁含量高样品熔融体流动性差,不易脱模
四硼酸锂+偏硼酸锂+氟化锂(65+25+10)	熔融体流动性好,容易脱模,熔片表面光滑均匀

熔剂稀释比例对熔样效果有较大影响,稀释比

例较小会造成样品熔解不完全,熔融物流动性差,熔片厚度不均匀,表面形成悬浮物或者熔片出现裂纹。稀释比例过大会造成灵敏度降低,不利于次含量成分的测定。考察样品与熔剂的质量比分别为 1:5、1:8、1:10、1:20 时,对荧光强度的影响。结果列于表 4。由表 4 可知,实验选择样品与熔剂的质量比为 1:10。

表 4 样品与熔剂比例的选择

Table 4 Selection of the mass ratio of sample and flux

样品与熔剂比例	实验效果
1:5	铁含量高样品熔融体流动性差,熔片裂开,无法脱模
1:8	部分样品熔融不完全,不易脱模
1:10	样品熔融均匀且样品荧光强度较高
1:20	样品熔融均匀,但样品荧光强度降低

2.3 熔融温度和时间

对同一样品分别在 1 000、1 050、1 100、1 150 ℃下进行熔融。结果发现,当熔融温度小于 1 150 ℃时,熔融制得的样品不够均匀,在熔融过程中不能完全熔解,在 1 150 ℃下制备的样片透亮、光滑。考虑到坩埚寿命的原因,实验选择 1 150 ℃作为熔融温度。熔融时间过短样品熔解不均匀,实验发现当熔融时间超过 10 min 后,荧光值基本不变,因此,实验熔融时间选用 10 min。

2.4 校准曲线的制作

由于待测样品成分复杂,各组分含量变化较大,因此选择的标准样品必须具有一定的代表性,从而使各组分形成既有一定含量范围又有适当梯度的系

列。现有铝土矿标准物质中 $\text{Fe}_2\text{O}_3 > 20\%$ 、 $\text{ZrO}_2 > 0.2\%$ 的较少,采用国家标准物质和混合标准样品相结合的方式,制备校准样片,在最佳仪器条件下,测定各元素谱线强度,建立谱线强度与组分含量的校准曲线。

2.4.1 标准物质制备校准样片

选取铝土矿标准物质 GSB04-2606-2010/(GLK-1~GLK-9,中国铝业公司郑州轻金属研究院)、BXPA-2、BXMG-2、BXSP-1、BXGO-1(美国加联仪器有限公司)、GSB04-1703-2004 铝~GSB04-1705-2004(国家质量监督检验检疫总局)、GBW07178、GBW07179、GBW07181、GBW07182(国家地质实验测试中心),GBW(E)070036(河南省岩石矿物测试中心),GBW(E)070169、GBW(E)070171(济南众标科技有限公司和山东众标企信检测科技有限公司);黏土成分分析标准物质 GBW03101~GBW03103(国家建筑材料工业局);高岭土成分分析标准物质 GBW03121~GBW03122(国家建筑材料工业局);土壤成分分析标准物质 GBW07405~GBW07407(中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所)按照实验方法制备校准样片。

2.4.2 混合标准样品制备校准样片

选取部分给出标准物质与氧化铁基准物质、锆矿石标准物质 GBW07157(地质矿产部沈阳综合岩矿测试中心)混合制备 7 个混合校准样片,配制方法及各组分含量见表 5。

表 5 混合标准样片中测定组分的含量

Table 5 Content of each component in mixed standard samples

/%

测定组分	混合标准样片						
	0.60 g	0.50 g	0.55 g	0.50 g	0.55 g	0.50 g	0.40 g
	GLK-5+	GLK-5+	GLK-9+	GLK-9+	GBW07181+	GBW07181+	GBW07181+
	0.10 g Fe_2O_3	0.20 g Fe_2O_3	0.15 g Fe_2O_3	0.20 g Fe_2O_3	0.15 g GBW07157	0.20 g GBW07157	0.30 g GBW07157
SiO_2	5.863	4.886	8.022	7.293	16.584	21.046	29.969
Al_2O_3	41.769	34.807	29.645	26.95	74.147	68.743	57.934
Fe_2O_3	26.791	38.993	44.544	49.586	2.034	2.276	2.759
TiO_2	2.126	1.771	0.849	0.771	3.074	2.831	2.347
K_2O	0.035	0.029	0.025	0.023	0.756	0.989	1.453
Na_2O	0.024	0.02	0.025	0.023	0.841	1.104	1.631
CaO	0.036	0.03	0.052	0.047	0.676	0.854	1.211
MgO	0.078	0.065	0.038	0.034	0.494	0.631	0.907
MnO	-	-	-	-	0.015	0.021	0.033
P_2O_5	-	-	-	-	0.185	0.183	0.18
ZrO_2	-	-	-	-	0.391	0.469	0.625

2.4.3 校准曲线中各组分的测量范围

国家标准物质和混合标准样品相结合建立校准曲线的方式,扩大了样品中 Fe_2O_3 和 ZrO_2 的测量

范围,更好地满足了马达加斯加红土型铝土矿样片测定的需要。校准曲线中各组分的含量范围列于表 6。

表 6 校准样片中分析组分的含量范围
Table 6 Concentration ranges for components in

calibration samples		/%	
测定组分	含量	测定组分	含量
SiO ₂	0.634~66.64	MgO	0.03~7.20
Al ₂ O ₃	13.28~90.36	MnO	0.002~0.23
Fe ₂ O ₃	0.33~49.59	P ₂ O ₅	0.015~0.26
TiO ₂	0.30~3.97	ZrO ₂	0.003~0.78
K ₂ O	0.020~2.50	Ga ₂ O ₃	0.002 3~0.015
Na ₂ O	0.020~4.77	V ₂ O ₅	0.013~0.18
CaO	0.010~9.60	Cr ₂ O ₃	0.003 0~0.091

3 样品分析

3.1 标准物质

为了评估方法的准确度,选择铝土矿成分分析标准物质 GBW07177、GBW07180、BXMG-3、GBW(E)070170,分别称取 12 份,按照实验方法进行测定,结果列于表 7。由表 7 可见,主含量元素测定结果与认定值的相对误差(RE)为-8.64%~8.33%,相对标准偏差(RSD, $n=12$)为 0.10%~9.2%。

表 7 铝土矿标准物质中主次量元素的测定结果
Table 7 Determination results of major and minor elements in bauxite certified reference materials($n=12$)

测定组分	GBW07177				GBW07180			
	认定值	测定值	RSD	RE	认定值	测定值	RSD	RE
SiO ₂	7.80	7.76	0.60	-0.54	39.03	38.98	0.31	-0.12
Al ₂ O ₃	71.06	71.17	0.10	0.15	42.97	43.01	0.30	0.10
Fe ₂ O ₃	1.82	1.80	2.4	-0.87	0.41	0.40	2.1	-3.33
TiO ₂	3.08	3.06	1.3	-0.78	2.06	2.01	1.8	-2.57
K ₂ O	0.20	0.21	3.0	5.25	0.19	0.20	3.1	6.80
Na ₂ O	0.06	0.064	4.8	7.36	0.04	0.043	5.6	7.62
CaO	0.40	0.41	2.3	1.60	0.12	0.11	8.0	-6.94
MgO	0.14	0.14	3.7	2.32	0.31	0.32	3.9	1.77
MnO	0.019	0.018	3.1	-3.33	0.002	0.002 2	6.0	8.33
P ₂ O ₅	0.25	0.24	2.7	-2.63	0.14	0.13	2.7	-3.69
ZrO ₂	0.12	0.13	2.6	4.31	0.059	0.055	4.9	-7.35
Ga ₂ O ₃	0.009 4	0.009 2	4.6	-1.86	0.003 6	0.003 8	6.4	5.32
V ₂ O ₅	0.035 3	0.034 3	2.2	-2.83	0.013	0.012	7.3	-8.40
Cr ₂ O ₃	0.031 4	0.030 7	2.3	-2.18	0.011	0.011	6.9	2.42

测定组分	BXMG-3				GBW(E)070170			
	认定值	测定值	RSD	RE	认定值	测定值	RSD	RE
SiO ₂	2.291	2.305	0.60	0.62	7.45	7.39	0.40	-0.84
Al ₂ O ₃	37.86	37.93	0.31	0.17	43.38	43.56	0.10	0.41
Fe ₂ O ₃	35.30	35.39	0.31	0.26	22.69	22.74	0.21	0.21
TiO ₂	2.016	1.978	1.9	-1.89	1.35	1.30	1.1	-3.60
K ₂ O	0.021	0.020	5.5	-5.87	0.023	0.024	7.0	4.53
Na ₂ O	0.02	0.022	6.5	8.88	0.025	0.022	4.7	7.33
CaO	0.02	0.021	6.5	6.25	0.52	0.54	1.8	3.00
MgO	0.04	0.038	3.9	-4.81	0.051	0.054	2.7	5.38
MnO	0.102	0.098	3.2	-4.00	0.044	0.042	4.9	-3.58
P ₂ O ₅	0.184	0.187	3.0	1.54	0.057	0.054	3.6	-4.6
ZrO ₂	0.050 2	0.051 5	4.1	2.56	0.005 7	0.006 0	8.2	5.70
Ga ₂ O ₃	0.010 0	0.009 7	5.6	-3.67	0.002 7	0.002 5	9.2	-8.64
V ₂ O ₅	0.051 3	0.052 4	2.4	2.18	0.059	0.060	4.6	1.13
Cr ₂ O ₃	0.029 0	0.028 3	3.0	-2.27	0.014	0.014	5.0	2.38

3.2 方法比对实验

为了和其他相关分析方法的结果比对,选取红土型铝土矿样品 1[#]和样品 2[#],各称取 2 份,分别按照本实验方法和其他相关化学分析方法对主次量组分进行测定,测定结果见表 8。对比测定结

果可知,不同方法测定结果的相对误差不大于 4.24%,说明本方法能准确测定红土型铝土矿中主次量元素,一次熔样同时测定 14 种元素,相较于传统方法来说简便高效,满足快速定量分析的要求。

表 8 不同方法分析结果比较
Table 8 Comparison of different methods

测定组分	相关分析方法	样品 1 [#]			样品 2 [#]		
		本法	相关方法	相对误差	本法	相关方法	相对误差
SiO ₂	光度法	13.564	13.475	0.33	27.588	27.674	-0.31
Al ₂ O ₃	容量法	31.883	31.962	-0.25	44.385	44.513	-0.29
Fe ₂ O ₃	容量法	38.767	38.592	0.45	19.91	19.84	0.35
TiO ₂	ICP-OES	3.651	3.674	-0.31	2.671	2.622	0.93
K ₂ O	AAS	0.571	0.588	-1.47	0.172	0.163	2.69
Na ₂ O	AAS	0.065	0.064	0.78	0.039	0.042	-3.70
CaO	ICP-OES	0.086	0.079	4.24	0.035	0.038	-4.11
MgO	ICP-OES	0.043	0.042	1.18	0.038	0.037	1.33
MnO	ICP-MS	0.039	0.041	-2.50	0.146	0.150	-1.35
P ₂ O ₅	ICP-MS	0.057	0.062	-4.20	0.075	0.077	-1.32
ZrO ₂	ICP-MS	0.122	0.114	3.39	0.085	0.087	-1.16
Ga ₂ O ₃	ICP-MS	0.491	0.478	1.34	0.384	0.391	-0.90
V ₂ O ₅	ICP-MS	0.128	0.136	-3.03	0.050	0.049	1.01
Cr ₂ O ₃	ICP-MS	0.044	0.047	-3.30	0.068	0.066	1.49

3.3 实际样品分析

为考察方法的精密度,选取来自马达加斯加的红土型铝土矿样品 3[#]和样品 4[#],分别称取 6

份,按照实验方法对主次量元素进行测定,测定结果见表 9。结果表明,各元素测量结果的 RSD 不大于 7.4%。

表 9 铝土矿样品中主次量元素的测定结果

Table 9 Determination results of major and minor elements in bauxite samples(*n*=6)

测定组分	样品 3 [#]							样品 4 [#]						
	测定值						RSD	测定值						RSD
SiO ₂	16.558	16.646	16.691	16.569	16.615	16.537	0.40	7.753	7.642	7.717	7.552	7.688	7.694	0.90
Al ₂ O ₃	42.699	42.542	42.812	42.746	42.567	42.772	0.30	29.697	29.864	29.572	29.655	29.873	29.589	0.41
Fe ₂ O ₃	23.146	23.097	23.121	23.134	23.054	23.140	0.21	40.426	40.489	40.335	40.448	40.517	40.331	0.20
TiO ₂	3.647	3.638	3.672	3.705	3.666	3.709	0.80	2.853	2.799	2.868	2.832	2.894	2.865	1.2
K ₂ O	0.637	0.613	0.618	0.641	0.648	0.628	2.2	0.172	0.166	0.189	0.175	0.183	0.178	3.6
Na ₂ O	0.087	0.095	0.086	0.089	0.092	0.083	4.9	0.042	0.038	0.045	0.039	0.037	0.042	7.4
CaO	0.056	0.058	0.051	0.055	0.057	0.054	4.5	0.277	0.265	0.261	0.275	0.568	0.262	1.7
MgO	0.038	0.032	0.036	0.034	0.035	0.032	6.8	0.121	0.124	0.119	0.129	0.112	0.125	4.8
MnO	0.064	0.070	0.068	0.066	0.069	0.071	3.8	0.094	0.098	0.099	0.097	0.099	0.093	2.7
P ₂ O ₅	0.141	0.150	0.154	0.145	0.153	0.146	3.4	0.084	0.082	0.085	0.089	0.086	0.083	2.9
ZrO ₂	0.470	0.464	0.461	0.473	0.478	0.476	1.4	0.315	0.307	0.321	0.301	0.323	0.329	1.2
Ga ₂ O ₃	0.108	0.103	0.099	0.101	0.107	0.109	3.9	0.106	0.110	0.113	0.111	0.116	0.108	3.2
V ₂ O ₅	0.080	0.075	0.083	0.079	0.076	0.073	4.5	0.053	0.055	0.051	0.058	0.052	0.057	5.2
Cr ₂ O ₃	0.050	0.049	0.048	0.053	0.056	0.048	6.3	0.060	0.067	0.058	0.063	0.065	0.066	5.6

4 结论

采用混合标样与国家标准物质相结合制备校准样片,拓宽了铝土矿中氧化铁、氧化锆及二氧化硅的测量范围,取得了较好的效果。一次熔片进行多元素同时测试,提高了工作效率。分析结果与标准物质的认定值进行比对,可以满足化学分析误差要求,对马达加斯加红土型铝土矿样品的主次量组分进行分析,其结果和其他相关分析方法测定结果一致,时间大为缩短,方法快速、简便,结果满意。

参考文献

[1] 马吉宇. 中国铝土矿产量及需求量预测研究[J]. 中国矿业, 2017, 26(增刊 1): 23-27.

MA Jiyu. The prediction of the production and demand of bauxite in China[J]. China Mining Magazine, 2017, 26(Suppl. 1): 23-27.

[2] 王莉, 梁涛, 卢仁, 等. 河南汝州—宝丰—鲁山地区铝土矿 Li、Ti、Ga、Zr、Nb 和 LREE 的矿化特征[J]. 矿产勘查, 2017, 8(4): 591-598.

WANG Li, LIANG Tao, LU Ren, et al. Mineralization characteristics of Li, Ti, Ga, Zr, Nb and LREE in bauxite deposit in Ruzhou-Baofeng-Lushan area, Henan [J]. Mineral Exploration, 2017, 8(4): 591-598.

[3] BORRA C, PONTIKES Y, BINNEMANS K, et al. Leaching of rare earths from bauxite residue(redmud)[J]. Minerals Engineering, 2015, 76: 20-27.

[4] 王庆飞, 邓军, 刘学飞, 等. 铝土矿地质与成因研究进展[J]. 地质与勘探, 2012, 48(3): 430-448.

- WANG Qingfei, DENG Jun, LIU Xuefei, et al. Review on research of bauxite geology and genesis in China[J]. *Geology and Exploration*, 2012, 48(3): 430-448.
- [5] 刘帅涛,尹学旺,韩婷婷. 碱融沉淀分离乙酸锌容量法测定几内亚红土型铝土矿中的三氧化二铝[J]. *化工矿产地志*, 2018, 40(4): 252-254.
- LIU Shuaitao, YIN Xuewang, HAN Tingting. Determination of aluminium trioxide in Guinea laterite bauxite by alkali melting precipitation separation of zinc acetate volumetric method [J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2018, 40(4): 252-254.
- [6] 唐晓玲. 重量法测定铝土矿中二氧化硅含量[J]. *冶金管理*, 2020, 19(10): 36, 139.
- TANG Xiaoling. Determination of silica content in bauxite by gravimetric method [J]. *Metallurgical Management*, 2020, 19(10): 36, 139.
- [7] 李玲,任晓燕. 分光光度法测定铝土矿选矿尾矿的 SiO_2 的显色反应条件研究[J]. *轻金属*, 2002(4): 29-32.
- LI Ling, REN Xiaoyan. Study on color reaction conditions of the determination of silicon dioxide in bauxite ore dressing tailings by spectrophotometry [J]. *Light Metals*, 2022(4): 29-32.
- [8] 刘静,彭展,马慧侠,等. 偏硼酸锂熔融-火焰原子吸收光谱法测定铝土矿中 K_2O 和 Na_2O 含量的研究[J]. *轻金属*, 2022(2): 53-57.
- LIU Jing, PENG Zhan, MA Huixia, et al. Determination of K_2O and Na_2O content in bauxite by flame atomic absorption spectrometry with lithium metaborate fusion[J]. *Light Metals*, 2022(2): 53-57.
- [9] 宋飞,岳春雷,孙博,等. 铝土矿有效铝含量测定影响因素研究[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(4): 35-38.
- SONG Fei, YUE Chunlei, SUN Bo, et al. Study on influencing factors of determination of effective aluminum content in bauxite [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(4): 35-38.
- [10] 刘贵磊,许春雪,陈宗定,等. 氟化氢铵快速分解-电感耦合等离子体质谱法测定含刚玉铝土矿中锂镓锆稀土等痕量元素[J]. *岩矿测试*, 2020, 39(5): 670-681.
- LIU Guilei, XU Chunxue, CHEN Zongding, et al. Determination of lithium, gallium, zirconium, rare earth elements and other trace elements in corundum-bearing bauxite by inductively coupled plasma-mass spectrometry with rapid decomposition of ammonium bifluoride [J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2020, 39(5): 670-681.
- [11] 李亚,王英凯,张旭,等. X 射线荧光光谱法测定高含量有机碳样品中的钾、钠、钙、镁、硅、铝、铁、钛、锰、磷[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(2): 57-61.
- LI Ya, WANG Yingkai, ZHANG Xu, et al. Determination of K, Na, Ca, Mg, Si, Al, Fe, Ti, Mn, P in high organic carbon samples by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(2): 57-61.
- [12] 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 Cunkuan, YUAN Yonghai. Determination of major and minor components in silica 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.
- [13] 褚宁,蒋晓光,吴享文,等. 三元硝酸盐预氧化熔融制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定锌精矿中锌、铜、铅、铁、铝、钙和镁[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(3): 47-55.
- CHU Ning, JIANG Xiaoguang, WU Xiangwen, et al. Determination of zinc, copper, lead, iron, aluminum, calcium and magnesium in zinc sulfide concentrate by X-ray fluorescence spectrometry with ternary nitrate preoxidation and fusion sample preparation [J]. *Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*, 2021, 11(3): 47-55.
- [14] 李小迟,彭宗涛,庞文进. 马达加斯加某红土型铝土矿溶出性能的研究 [C]//河南省地质学会. 河南省地质学会 2019 年学术年会论文集. 徐州: 中国矿业大学出版社, 2019: 227-235.
- LI Xiaochi, PENG Zongtao, PANG Wenjin. Study on the leaching performance of a certain laterite type bauxite ore in Madagascar [C]//Henan Geological Society. *Proceedings of the 2019 Academic Annual Meeting of Henan Geological Society*. Xuzhou: China University of Mining and Technology Press, 2019: 227-235.
- [15] 白万里,马慧侠,刘静. X 射线荧光光谱法测定高铁铝土矿中 8 种组分[J]. *理化检验-化学分册*, 2018, 54(8): 973-979.
- BAI Wanli, MA Huixia, LIU Jing. Determination of 8 components in high-iron bauxite by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2018, 54(8): 973-979.
- [16] 赵亚男,王小强,余文丽,等. X 射线荧光光谱法测定石灰岩和白云岩中主次量组分[J]. *中国无机分析化学*, 2021, 11(4): 25-30.
- ZHAO Yanan, WANG Xiaoqiang, YU Wenli, et al. Determination of major and minor components in limestone and dolomite by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Chinese Journal of Inorganic and Analytical Chemistry*, 2021, 11(4): 25-30.