

文章编号: 0254 - 5357(2014)06 - 0822 - 06

熔融制样 X 射线荧光光谱法测定高铬赤泥中主次量组分

朱忠平, 曾精华, 王长根, 吕立超

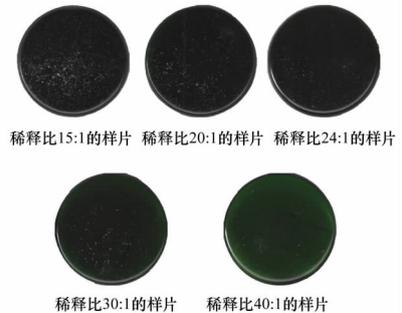
(中南大学资源加工与生物工程学院, 湖南 长沙 410083)

摘要: 高铬红土型铝铁复合矿经钠盐还原焙烧 - 磁选 - 浸出后, 铬等有价金属在赤泥中富集 (Cr_2O_3 含量达到 3% ~ 30%), 属难熔复合矿物, 目前主要以化学分析方法为主, 但操作复杂, 且步骤繁琐, 分析周期长。而应用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 分析测定, 一般采用钠盐熔剂、较高稀释比等熔融制样, 不利于钠以及低含量元素的测定。本文采用四硼酸锂 - 偏硼酸锂 (67 : 33) 作混合熔剂, 硝酸铵作氧化剂, 饱和溴化锂溶液作脱模剂制备玻璃熔片, 建立了波长色散型 XRF 测定高铬赤泥中主次量组分 (铬硅铝铁镁钙钠钾硫磷钛锰钒) 的分析方法。研究表明, 熔样稀释比低于 24 : 1 时, 稀释比越低, 对铂金坩埚腐蚀越严重; 稀释比在 24 : 1 时制样方法的相对标准偏差 (RSD, $n = 10$) 最低; 熔样时间越长, 温度越高, RSD 越低。由此确定熔样最优条件为稀释比 24 : 1, 熔样时间 15 min, 熔样温度 1100°C。分析中采用铬铁矿、铝土矿、黏土、铁矿石国家标准物质及人工标准样品校准, 基本参数法进行基体校正, 方法精密度 (RSD, $n = 10$) 为 0.3% ~ 3.9%。与国内外其他含铬矿物的 XRF 分析方法相比, 本方法采用不添加钠盐、一次熔片、常规熔样温度 (1100°C)、低稀释比 (24 : 1) 等进行制样, 制样方法的精密度和分析精密度均低, 解决了高铬赤泥的 XRF 分析方法问题, 还可扩展到高铬、铝、硅、铁等复合矿原矿及其钠盐处理焙烧矿、精矿及尾矿的 XRF 分析。

关键词: 赤泥; 高铬; 玻璃熔融制样; 四硼酸锂 - 偏硼酸锂熔剂 (67 : 33); X 射线荧光光谱法

中图分类号: O614.611; O657.34; TQ170.9

文献标识码: B



在我国广西、贵州、云南等地以及毗邻的东南亚国家储有丰富的高铬红土型铝铁复合矿。由于该类矿物中铁矿物与铝矿物嵌布粒度细, 相互胶结, 矿物的单体解离性能极差, 传统选矿难以选别, 再加上铝、铁的品位低, 未达到一般冶炼品位要求, 若以单一铁矿或铝土矿开发, 经济价值低, 技术不可行, 尚属于呆滞矿产资源。但由于该矿含有价金属品种多 (主要含铁、铝、铬、钒、镓、锰、钛等), 国内外科研工作者一直没有间断对此类矿物的研究^[1-2]。姜涛等^[3-5]开发了钠盐还原焙烧 - 磁选 - 浸出工艺处理该类矿, 通过控制焙烧气氛及温度, 将复合矿原矿中铁氧化物转换成金属铁, 通过磁选得以回收, 而铝及其他元素进入尾矿, 然后用酸法浸出尾矿以分离铝、硅矿物, 铬等有价金属得以在赤泥中富集 (Cr_2O_3 含量达到 3% ~

30%), 从而实现了铝铁复合矿的综合利用。

提高高铬赤泥中的主次量成分分析的准确度, 可以准确评价赤泥中铬等有价元素的利用率。常规的分析方法是采用化学分析法, 但化学分析法操作手续复杂, 步骤繁琐, 酸碱用量大, 且对人体及环境损害大^[6]。X 射线荧光光谱法 (XRF) 因制样简单、绿色环保, 在主次要元素同时分析方面一直具有明显优势^[7-8]。因此, 建立高铬赤泥中主次量元素同时测定的 XRF 分析方法具有实际应用价值。在 XRF 分析方法中, 采用粉末压片法制样虽然简单, 但受矿物结构、颗粒形貌等影响较大, 而玻璃熔片法制样则可以消除这些影响。国家标准 GB/T 24231—2009 和行业标准 SN/T 118—2002 推荐了玻璃熔片法制样测定含铬材料的方法, 但均以六偏

收稿日期: 2014 - 05 - 05; 修回日期: 2014 - 10 - 10; 接受日期: 2014 - 11 - 15

基金项目: 国家自然科学基金重点项目 (51234008); 国家自然科学基金资助项目 (51174230)

作者简介: 朱忠平, 博士, 高级实验师, 主要从事矿物资源综合利用研究及 X 射线荧光光谱分析测试工作。

E-mail: zhuzp@csu.edu.cn。

磷酸钠为主要熔剂,而熔剂中存在的磷和钠易使制出的玻璃样片吸潮变质,同时也阻碍了对试样中磷和钠的测定,因而人们一直在不断地寻求熔融含铬材料的更好方法。例如,针对含铬矿物(如铬铁矿、含铬耐火材料)的 XRF 分析,已有采用添加钠盐以增加三氧化二铬的溶解度^[9],或采用二次熔片^[10],或采用高熔样温度、长熔样时间、大比例稀释制样^[10-11],或针对特定矿物建立定量分析方法^[12-15]。而这些方法或因添加了钠盐,不利于试样中钠的测定;或因超高温、长时间熔样,脱模剂会严重挥发,同时熔剂的挥发也将变得不确定;或因二次熔片,手续繁琐;或因大比例稀释,样品称量少,进而影响方法检出限和称量相对误差等,从而导致制样方法存在缺陷,影响了分析方法的进一步拓展。

针对高铬赤泥的特点,本文用四硼酸锂+偏硼酸锂(67:33)作混合熔剂,硝酸铵作氧化剂,饱和溴化锂溶液作脱模剂,制备玻璃熔片,以铬铁矿标准物质确定稀释比例、熔样温度、熔样时间等分析参数,再用铬铁矿、铝土矿、黏土、高岭土和铁矿石标样,并用优质纯碳酸钠调节钠元素,配置一套各组分含量既具有一定梯度,又能覆盖整个研究范围的标准物质,建立了采用熔融制样波长色散型 X 射线荧光光谱仪测定高铬赤泥中主次量组分的分析方法,实现了对钠盐还原法^[3-5]综合利用高铬红土型铝铁复合矿赤泥主次量组分(铬、硅、铝、铁、镁、钙、钠、钾、硫、磷、钛、锰、钒)的快速分析,并可扩展到含铬、铝、铁、硅等复合矿的元素分析。

1 实验部分

1.1 仪器和测量条件

Axios mAX 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司)。仪器工作条件为:功率 4.0 kW,最大工作电流 160 mA,高功率、高透过率,75 μm 超薄铍窗,SST 陶瓷超尖锐 X 射线光管,SuperQ 5.0L 软件。各元素的测量条件见表 1。

TNBDRYL-01C 电加热熔样机:河南洛阳特耐实验设备有限公司,一次可熔融 4 个玻璃片。

铂金坩埚(95% 铂+5% 金):用于制备熔融玻璃片,购自江苏常熟常宏贵金属有限公司。

1.2 主要试剂

XRF 分析专用混合熔剂:四硼酸锂(67%) + 偏硼酸锂(33%),玻璃熔片熔剂,洛阳特耐实验设备有限公司,650 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h。

溴化锂:分析纯(国药集团化学试剂有限公

司),熔样脱模剂,配制饱和溶液。

表 1 待测元素测量条件

Table 1 Measurement condition of elements by XRF

分析线	晶体	PHA	探测器	准直器 (L/ μm)	电压 (kV)	电流 (mA)	$2\theta/(^{\circ})$		测量时间 (s)
							峰值	背景	
Cr K α	LiF 200	15 ~ 69	Flow	300	50	72	69.37	70.31	20
Si K α	PE 002	28 ~ 72	Flow	300	30	120	109.12	111.08	20
Al K α	PE 002	22 ~ 78	Flow	300	30	120	144.89	147.2	30
Fe K α	LiF 200	20 ~ 75	Scint	150	60	60	57.52	58.35	20
Mg K α	PX1	35 ~ 65	Flow	700	30	120	22.72	21.00 24.63	40
Ca K α	LiF 200	32 ~ 73	Flow	300	30	120	113.13	114.56	28
Na K α	PX1	35 ~ 65	Flow	700	30	120	27.41	25.26 29.64	50
K K α	LiF 200	31 ~ 74	Flow	300	30	120	136.74	135.85	32
S K α	Ge 111	35 ~ 65	Flow	300	30	120	110.77	112.49	20
P K α	Ge 111	35 ~ 65	Flow	300	30	120	141.10	139.72	30
Ti K α	LiF 200	11 ~ 71	Flow	150	40	90	86.17	85.23	20
Mn K α	LiF 200	15 ~ 68	Flow	300	60	60	62.99	63.79	20
V K α	LiF 200	11 ~ 67	Flow	300	60	60	76.95	76.00	20

注:Na、Mg 为两点扣背景;Flow 为流量计计数器,Scint 为闪烁计数器,PHA 为脉冲高度分析器。

硝酸铵:分析纯(国药集团化学试剂有限公司),预氧化剂,配制 500 g/L 溶液。

碳酸钠:优质纯(国药集团化学试剂有限公司),钠元素调节试剂。

1.3 样品制备

样品在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱内烘 2 h,除去物理吸附水。按照一定的熔样比分别称取烘过的样品和 XRF 专用混合熔剂,置于铂金坩埚中,混匀,滴入 2 mL 硝酸铵溶液,放入马弗炉中在 650 $^{\circ}\text{C}$ 下预氧化 10 min。再加入溴化锂饱和溶液,在 TNBDRYL-01C 电加热熔样机中在一定熔样时间和熔样温度下制备成玻璃熔片。熔融结束出炉,待熔片充分冷却后取出,在非测量面贴上标签,待测。标准样品和被测样品采用相同的方法制样。

1.4 校准样品与校正曲线

采用铬铁矿标准物质 GBW 07818 ~ GBW 07821,铝土矿标准物质 GBW 07178 ~ GBW 07180、GSB 04-1705-2004,黏土标准物质 GBW 03101a,高岭土标准物质 GBW 03122 和铁矿石标准物质 GBW 07822 ~ GBW 07824,用碳酸钠调节钠元素,形成一套各组分含量既具有一定梯度又能覆盖整个研究范围的 18 个标准样品系列。校准样品中各组分含量范围见表 2。

表2 校准样品组分含量范围

Table 2 Concentration range for elements in standard samples

元素	含量 (%)	元素	含量 (%)
Cr ₂ O ₃	0.13 ~ 34.44	K ₂ O	0.021 ~ 0.79
SiO ₂	5.68 ~ 49.98	S	0.019 ~ 0.66
Al ₂ O ₃	5.12 ~ 46.65	P	0.003 ~ 0.76
Fe ₂ O ₃	4.64 ~ 36.82	TiO ₂	0.031 ~ 0.73
MgO	0.46 ~ 28.12	MnO	0.036 ~ 0.68
CaO	0.13 ~ 1.82	V ₂ O ₅	0.008 ~ 0.76
Na ₂ O	0.025 ~ 23.47		

使用熔融法制样虽然消除了粒度、矿物效应和减少了基体效应,但是由于校准样品中组分的含量变化很大,仍需进行基体效应校正。SuperQ 所用的数学公式为:

$$C_i = D_i - \sum L_{im} Z_m + E_i R_i + (1 + \sum_{j=1}^N \alpha_{ij}) \quad (1)$$

式中: C_i 为未知样品中分析元素*i*的含量(%); D_i 为分析元素*i*的校准曲线的截距; L_{im} 为干扰元素*m*对分析元素*i*的谱线重叠干扰校正系数; Z_m 为干扰元素*m*的含量或计数率(%/cps); E_i 为分析元素*i*校准曲线的斜率; R_i 为分析元素*i*的计数率(cps); N 为干扰元素的数目; α_{ij} 为共存元素*j*对分析元素*i*的影响因子; N 为共存元素*j*的数目; Z_j 为共存元素*j*

的含量(%); i 、 j 和*m*分别为分析元素、共存元素和干扰元素。

2 结果与讨论

2.1 熔样稀释比、熔样时间及温度

熔样之前需先确定稀释比、熔样温度、熔样时间以及脱模剂添加量。采用 GBW 07820 标准物质(Cr₂O₃含量 34.44%),加入 6.0000 g 混合熔剂和 8 滴溴化锂饱和溶液,在熔样温度 1100℃ 熔样时间 15 min 条件下,按不同熔样稀释比分别制作了 10 个样片,研究了熔样稀释比对荧光强度重复性的影响。在熔样温度 1100℃,熔样稀释比 24:1 条件下,按不同熔样时间分别制作了 10 个样片,研究了熔样时间对荧光强度重复性的影响。在熔样稀释比 24:1,熔样时间 15 min 条件下,按不同熔样温度分别制作了 10 个样片,研究了熔样温度对荧光强度重复性的影响。在不同熔样条件下,各组分的分析结果分别见表 3 ~ 表 5。

由表 3 ~ 表 5 可知,在实验范围内,随稀释比例的增加荧光强度降低,而熔样时间和熔样温度对荧光强度影响不大;除 MgO、Na₂O、S、P 外,组分 Cr₂O₃、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、K₂O、TiO₂、MnO、V₂O₅ 在熔样比例 24:1 时荧光强度的相对标准偏差(RSD)最

表3 熔样稀释比对荧光强度重复性的影响

Table 3 Effect of melting ratio on the reproducibility of fluorescence intensity

熔样稀释比	项目	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P	TiO ₂	MnO	V ₂ O ₅
15:1	<i>I</i> (kcps)	532.57	9.44	32.44	43.41	18.94	8.04	0.24	1.52	0.57	0.34	11.82	7.83	2.20
	RSD(%)	1.6	1.3	1.1	0.8	0.9	1.2	2.1	2.8	1.2	1.0	1.7	1.3	1.7
20:1	<i>I</i> (kcps)	424.32	7.395	24.93	36.01	14.48	6.47	0.22	1.35	0.56	0.28	9.54	6.73	2.00
	RSD(%)	1.6	1.5	1.1	0.8	0.9	1.3	2.4	3.3	1.3	1.1	1.5	1.4	2.1
24:1	<i>I</i> (kcps)	370.87	6.34	21.05	31.94	12.38	5.65	0.20	1.30	0.54	0.25	8.37	6.21	1.91
	RSD(%)	0.7	0.9	1.0	0.7	1.0	1.1	2.6	2.5	1.3	1.2	0.8	0.7	0.8
30:1	<i>I</i> (kcps)	304.94	5.17	17.18	27.15	10.04	4.77	0.19	1.13	0.50	0.21	7.03	5.53	1.79
	RSD(%)	1.1	2.0	1.3	1.1	1.4	1.4	2.9	2.3	2.1	2.1	1.3	1.5	1.2
40:1	<i>I</i> (kcps)	234.43	4.01	13.11	21.85	7.59	3.86	0.19	1.06	0.47	0.18	5.67	4.78	1.65
	RSD(%)	1.7	2.1	1.5	1.4	2.0	1.5	3.1	5.3	2.8	1.7	1.2	1.5	1.6

注:荧光强度*I*为10个样品测定平均值。下表同。

表4 熔样时间对荧光强度重复性的影响

Table 4 Effect of melting time on the reproducibility of fluorescence intensity

熔样时间(min)	项目	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P	TiO ₂	MnO	V ₂ O ₅
12	<i>I</i> (kcps)	366.70	6.27	21.17	31.96	12.36	5.65	0.22	1.27	0.35	0.25	8.34	6.17	1.90
	RSD(%)	0.7	1.0	1.2	0.7	1.0	1.2	8.0	2.5	15.7	1.2	0.9	0.8	0.8
15	<i>I</i> (kcps)	370.87	6.34	21.05	31.94	12.38	5.65	0.20	1.30	0.54	0.25	8.37	6.21	1.91
	RSD(%)	0.7	0.9	1.0	0.7	1.0	1.1	2.6	2.5	1.3	1.2	0.8	0.7	0.8
18	<i>I</i> (kcps)	372.36	6.39	21.38	32.19	12.51	5.74	0.22	1.28	0.33	0.25	8.44	6.22	1.93
	RSD(%)	0.7	1.0	1.0	0.6	0.9	1.1	7.8	2.5	15.2	1.2	0.8	0.7	0.7

表5 熔样温度对荧光强度重复性的影响

Table 5 Effect of melting temperature on the reproducibility of fluorescence intensity

熔样温度(°C)	项目	Cr ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	S	P	TiO ₂	MnO	V ₂ O ₅
1050	<i>I</i> (kcps)	369.58	6.37	21.38	32.26	12.51	5.68	0.21	1.20	0.41	0.25	8.39	6.20	1.92
	RSD(%)	0.7	1.0	1.2	0.7	1.1	1.1	8.0	2.5	15.4	1.5	0.9	0.7	0.8
1100	<i>I</i> (kcps)	370.87	6.34	21.05	31.94	12.38	5.65	0.20	1.30	0.54	0.25	8.37	6.21	1.91
	RSD(%)	0.7	0.9	1.0	0.7	1.0	1.1	2.6	2.5	1.3	1.2	0.8	0.7	0.8
1150	<i>I</i> (kcps)	371.08	6.32	21.06	31.92	12.37	5.67	0.21	1.28	0.29	0.25	8.41	6.17	1.90
	RSD(%)	0.7	0.9	1.1	0.6	0.9	1.0	7.9	2.5	15.2	1.2	0.9	0.7	0.8

低。在实验范围内,熔样时间从 12 min 增加到 18 min,时间越长,RSD 越小;熔样温度从 1050°C 增加到 1150°C,温度越高,RSD 越小。高铬赤泥属复合氧化物,在熔剂中溶解速度较慢,延长熔样时间、减少试样量是最好的解决办法^[9]。但从表3 实验效果来看,熔样稀释比 24:1、时间 15 min、温度 1100°C 为最优选择,这是因为持续延长熔样时间和提高熔样温度,将导致熔剂因蒸发而部分损失。

不同稀释比下,玻璃熔片测试面显微结构图如图 1 所示。由图 1 可见,当稀释比为 15:1 时,铂金坩埚被腐蚀严重;稀释比为 20:1 时,腐蚀程度减轻;而当稀释比大于 24:1 时,腐蚀现象几乎消失,微观结构与纯混合熔剂的微观结构图(图 1f)一致。由于稀释比低于 24:1 时,铂金坩埚均不同程度地被腐蚀,导致玻璃片测试面光洁度及平整度受到影响,制样重现性受影响,稀释比越低,腐蚀越严重,制样荧光强度的精密度越高。而当稀释比进一步提高

后,试样绝对量减少,由于天平称量精度引起的误差增大,致使制样荧光强度的精密度也增加。

综合表 3~表 5 和图 1 的实验结果,确定最佳熔样条件为:熔样稀释比 24:1,熔样时间 15 min,熔样温度 1100°C,在此条件下制样测量荧光强度的 RSD 最低。

2.2 脱模剂用量

实验中饱和溴化锂溶液(脱模剂)用量分别为 6 滴、8 滴和 10 滴,结果表明脱模剂用量为 6 滴时熔片内气泡较多,容易裂片;用量为 10 滴时,熔片有收缩趋势;用量为 8 滴时效果最佳。

2.3 校准曲线和方法检出限

测量制备好的标准样品荧光强度,用方程式(1)回归方程建立校准曲线。结果表明,在标准样品的含量范围内,各元素的含量与其荧光强度呈线性,其相关系数在 0.9914~0.9998 之间。

采用以下 SuperQ 软件中元素检出限(LOD)的

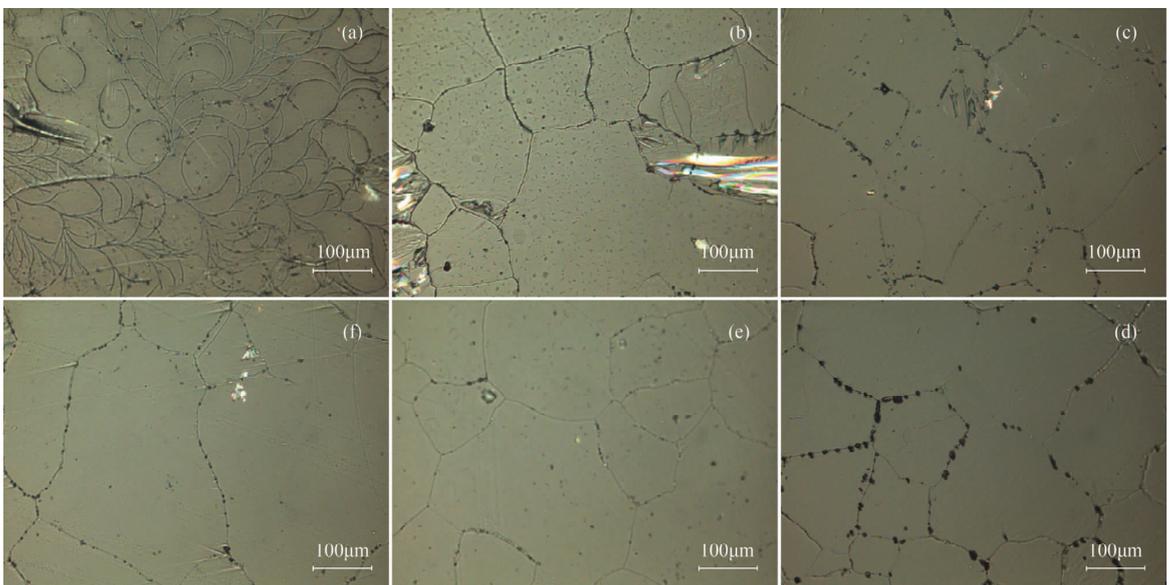


图1 玻璃熔片显微结构图(反射光,200X)

Fig.1 Microstructure of fused-bead (r,200X)

(a)熔样比例 15:1;(b)熔样比例 20:1;(c)熔样比例 24:1;(d)熔样比例 30:1;(e)熔样比例 40:1;(f)纯熔剂。

计算公式,计算各元素的检出限:

$$LOD = \frac{3}{s} \sqrt{\frac{r_b}{t_b}} \quad (2)$$

式中: s 为单位含量的计数率,cps(%); r_b 为背景计数率(cps); t_b 为背景计数时间(s)。

由于一般元素检出限计算是基于假设净分析信号只有1个峰值和1个背景组成的测量。SuperQ中检出限除包含一般元素检出限的计算功能外,还拓展来估计由计数统计效应而导致的在最终净信号中的不确定性,表示的是在背景计数时间(t_b)为100 s时元素校正曲线上含量最高点检出限和最低点检出限的平均值,结果如表6所示。由表6可知,元素检出限非常低。

表6 元素检出限

Table 6 The detection limits of elements

组分	检出限 ($\mu\text{g/g}$)	组分	检出限 ($\mu\text{g/g}$)
Cr ₂ O ₃	8.16	K ₂ O	11.63
SiO ₂	48.94	S	9.75
Al ₂ O ₃	29.11	P	3.75
Fe ₂ O ₃	12.71	TiO ₂	4.23
MgO	29.93	MnO	2.78
CaO	11.14	V ₂ O ₅	3.81
Na ₂ O	75.00		

2.4 方法精密度和准确度

采用本法对GCr-S1和GCr-S2两个自制标准样品分别重复制备10个样片,按照表1测量条件对10个样片进行测量,检验方法精密度。由表7分析结果可知,各组分的相对标准偏差(RSD, $n=10$)为0.3%~3.9%,本法制样重现性较好。以未参加回归的自制标准物质GCr-S3和GCr-S4进行分析对比测试,检验方法准确度。由表8分析结果可知,不同含量标准物质的测定值与标准值相吻合。

与国内外其他针对含铬矿物的XRF分析方法相比,由于本方法熔样过程中不添加钠盐,采用一次熔片、常规熔样温度(1100℃)和低稀释比(24:1)等进行制样,制样方法简单,同时又可以保证样品中钠的测量。

3 结语

本文采用GBW 07820铬铁矿标准物质,四硼酸锂+偏硼酸锂(67:33)作混合熔剂,饱和溴化锂溶液作脱模剂,通过熔样条件试验,结合显微结构,研究了熔样稀释比、熔样时间与熔样温度对荧光强度重复性的影响规律,有效地解决了高铬赤泥的制样

表7 方法精密度试验结果

Table 7 Experiment results for precision test

组分	GCr-S1		GCr-S2	
	含量(%)	RSD(%)	含量(%)	RSD(%)
Cr ₂ O ₃	13.86	0.5	7.66	0.1
SiO ₂	11.54	0.8	14.01	0.7
Al ₂ O ₃	29.68	0.8	12.59	1.0
Fe ₂ O ₃	5.24	0.5	8.04	0.6
MgO	9.59	0.4	18.85	0.3
CaO	0.30	1.9	0.34	1.6
Na ₂ O	11.99	1.1	17.23	1.8
K ₂ O	0.43	3.9	0.021	3.9
S	0.070	1.9	0.045	3.2
P	0.059	1.8	0.022	3.1
TiO ₂	0.5	0.8	0.37	1.2
MnO	0.044	1.5	0.63	0.6
V ₂ O ₅	0.029	2.0	0.024	1.1

表8 方法准确度试验结果

Table 8 Experiment results for accuracy test

组分	GCr-S3		GCr-S4	
	标准值(%)	测定值(%)	标准值(%)	测定值(%)
Cr ₂ O ₃	14.07	14.19	3.52	3.6
SiO ₂	9.79	9.78	39.01	39.13
Al ₂ O ₃	9.1	9.15	5.12	5.22
Fe ₂ O ₃	9.47	9.4	36.82	36.75
MgO	18.66	18.71	1.75	1.72
CaO	0.26	0.3	1.82	1.78
Na ₂ O	11.75	11.67	5.17	5.21
K ₂ O	0.021	0.034	0.69	0.69
S	0.023	0.033	0.060	0.062
P	0.019	0.025	0.076	0.063
TiO ₂	0.048	0.039	0.054	0.053
MnO	0.072	0.072	0.18	0.18
V ₂ O ₅	0.035	0.028	0.18	0.13

问题,制得的样品均匀,各组分的制样的相对标准偏差低,有利于得到更为准确的数据,分析的精密度和准确度较好,分析元素检出限低。

本方法是针对钠盐还原法综合利用高铬红土型铝铁复合矿赤泥建立的玻璃熔片XRF分析方法,由于分析样品中本身含有钠盐,而这些钠盐的存在将增加Cr₂O₃的溶解度,因而该方法可扩展到钠盐处理含铬、铝、硅、铁等复合矿焙烧矿、精矿及尾矿的XRF分析,但对于含高铬复合矿且试样中不含钠盐的应用还有待验证。

4 参考文献

- [1] 陈世益,周芳.广西高铁低品位三水铝土矿的开发利用研究[J].矿物岩石地球通报,1997,16(7):26-27.
- [2] 朱忠平,姜涛,李光辉,黄柱成.高铁三水铝石型铝土矿烧结过程中氧化铝反应的热力学[J].中国有色金属学报,2009,19(12):2243-2250.

- [3] 姜涛,刘牡丹,李光辉,孙娜,曾精华,邱冠周. 钠化还原法处理高铝褐铁矿新工艺[J]. 中国有色金属学报, 2010,20(3): 565-571.
- [4] 李光辉,周太华,刘牡丹,姜涛,范晓慧. 难处理褐铁矿铝铁分离新工艺及机理研究[J]. 中国有色金属学报, 2008,18(11): 2087-2093.
- [5] Li G H, Sun N, Zeng J H, Zhu Z P, Jiang T. Reduction roasting and Fe-Al separation of high iron content gibbsite-type bauxite ores [C]//Warrendale PA: TMS, 2010:14-18.
- [6] 杨林,黄宝贵,陈述. 铬铁矿中亚铁的测定方法[J]. 岩矿测试, 2010,29(6): 715-718.
- [7] 吉昂,陶光仪,卓尚军. X射线荧光光谱分析[M]. 北京:科学出版社, 2011:10.
- [8] Claisse F, Blanchette J S 著. 卓尚军译. 硼酸盐熔融的物理与化学——献给X射线荧光光谱学工作者[M]. 上海:华中理工大学出版社, 2006:11.
- [9] 王彬果,赵靖,徐静,商英. X射线荧光光谱法测定铬铁矿等含铬材料中多元素含量[C]//第八届(2011)中国钢铁年会论文集. 北京:冶金工业出版社, 2011.
- [10] 吴秀兰,朱明达,张志峰,王伊琴. 高倍稀释熔融制样X射线荧光光谱测定钨砂和铬铁矿中主含量[J]. 岩矿测试, 2004,23(1): 73-74.
- [11] 曾江萍,吴磊,李小莉,王娜,张莉娟. 较低稀释比熔融制样X射线荧光光谱法分析铬铁矿[J]. 岩矿测试, 2013,32(6): 915-919.
- [12] 陆晓明,郇力,金德龙. X射线荧光光谱法分析镁铬质耐火材料[J]. 耐火材料, 2006,40(3): 231-233.
- [13] 宋祖峰,阚斌,陈健. 镁铝铬质耐火材料的X射线荧光光谱分析[J]. 理化检验(化学分册), 2005,41(9): 648-650.
- [14] 曾宇斌,郑淑华,张军. 粉末压片法对X荧光测定铬和钴的影响[J]. 广州化工, 2011,39(11): 101-103.
- [15] 宋霞,张少文,张军. X荧光光谱分析法测定含铬不定形耐火材料[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(10): 2851-2855.

Determination of Major and Minor Components in High-Cr Red Mud by X-ray Fluorescence Spectrometry with Fusion Sample Preparation

ZHU Zhong-ping, ZENG Jing-hua, WANG Chang-gen, Lü Li-chao

(School of Minerals Processing and Bioengineering, Central South University, Changsha 410083, China)

Abstract: Cr and other valuable metals are enriched in red mud (Cr_2O_3 : 3% - 30%) after high-Cr red clay type Al-Fe composite ores are comprehensively utilized by sodium reduction roasting-magnetic separation-leaching. High-Cr red mud belongs to refractory ore whose analysis methods are dominated by chemical analysis, which is a well-established but complicated procedure. High-Cr red mud can also be analyzed by X-ray Fluorescence Spectrometry (XRF). However, a use of sodium flux and a high dilution ratio are not conducive to sodium and low content elements. In this paper, a method of XRF analysis is developed for the determination of the major and minor components (Cr, Si, Al, Fe, Mg, Ca, Na, K, S, P, Ti, Mn and V) in high-Cr red mud by fused bead preparation with $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiBO_2 (67 : 33) flux, NH_4NO_3 oxidizer and saturated LiBr solution parting medium. When the dilution ratio of the melting sample is lower than 24 : 1, the lower dilution ratio, the more serious is the corrosion on the Pt-Au crucible; the RSD ($n=10$) of the sample preparation method is at a minimum when the dilution ratio is 24 : 1; the longer the melting time and the higher the melting temperature, the RSD becomes lower. The optimization conditions of fused bead are obtained when the dilution ratio is 24 : 1, the melting temperature is 1100°C and the melting time is 15 min. The working curve was established by chromite, bauxite, clay, ferrous standards and manual preparation standard materials. The matrix effect and spectrum line overlap interference were corrected by a fundamental parameter method and standard regression. The results are consistent with certified values and the RSD ($n=10$) range from 0.3% to 3.9%. Compared with domestic and foreign XRF methods for chromium containing minerals, this method uses no sodium salt, a fuse piece, conventional sample melting temperature (1100°C), low dilution ratio (24 : 1) for sample preparation, and the sampling precision and analysis precision are low. The problem with XRF analysis of high-Cr red mud has been solved by this method, which can be used to analyze Cr, Al, Si and Fe in roasting, concentrates and tailings and other ores processed by sodium.

Key words: red mud; High-Cr content; fused bead preparation; $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - LiBO_2 (67 : 33) flux; X-ray Fluorescence Spectrometry