X 射线荧光光谱法测定硅石中杂质元素

XRF-025

摘要： 本文利用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，采用玻璃熔片制样方法，测定了硅石中主要杂质元素。结果表明，Fe_2O_3、Al_2O_3、CaO、K_2O、Na_2O、MnO、TiO_2 等主要杂质元素标准曲线线性良好，相关系数 r 均在 0.99 以上。平行 10 次测定各组分 RSD 在 10.0% 以下，满足工业硅生产对硅石主要杂质成分的检测要求。

关键词： 硅石　X 射线荧光　玻璃熔片　工业硅

硅石是脉石英、石英岩、石英砂岩的总称，主要用于冶金工业用的酸性耐火砖。纯硅石可作石英玻璃或提炼单晶硅，化学工业上用于制备硅化合物和硅酸盐，也可作硫酸塔的填充物，建材工业上用于玻璃、陶瓷、硅酸盐水泥等，冶炼工业上还可用作工业硅、硅铁等铁合金冶炼的原材料。

作为冶炼工业硅的原料，硅石的纯度直接关系到产品的级别，因此，工业硅冶炼对硅石杂质的含量要求比较苛刻，通常硅石的主要杂质为 Fe_2O_3、Al_2O_3、CaO、MgO、K_2O、Na_2O、MnO、TiO_2 等。

硅石一般硬度较高，粘结性较差，荧光分析中采用粉末压片法比较困难，在 300MPa 的压力下直接压片，很难加压成型，无法获得满足荧光分析要求的有一定机械强度的样片。采用加入粘结剂的方式可以获得机械强度良好的样片，但是，加入粘结剂通常要求粘结剂与样品一起研磨，以保证粘结剂与样品充分混匀，研磨过程相对费时、费事，并可能会引入研磨材料的污染。另外，自然界中硅石有不同的结晶状态，采用粉末压片法分析时，由于结晶状态等矿物结构的差异会影响荧光强度，无法获得满意的分析结果。因此，硅石样品不太适合使用粉末压片法分析。为了获得满意的分析结果，我们进行了玻璃熔片制样方法实验，采用特殊熔剂与样品按一定比例混合，高温熔融并混合均匀，可以制备成良好的玻璃片。玻璃熔片法破坏了试样原有的矿物结构，使所有元素形成统一的玻璃体结构，适合荧光光谱准确定量分析，通过标样以及标样之间的配比，可以建立适合样品含量范围的工作曲线。实验证明工作曲线线性良好，方法可用于工业硅生产中硅石样品分析。

实验部分

1.1 仪器与试剂

波长色散 X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型；
全自动熔融制样机：TNRY-01 型；
铂黄坩埚：材质 95%Pt+5%Au，形状规格与熔样炉配套；
四硼酸锂：优级纯；
碳酸锂：优级纯；
脱模剂：30% 碘化铵水溶液。

1.2 分析条件

X 荧光光谱仪条件：
光谱室温度：35℃
光谱室环境：真空
光阑：30 mm
元素测定条件：见表 1

表 1　元素测定条件

元素	管电压	管电流	狭缝	晶体	检测器	PHA	背景	2θ	时间
Fe_2O_3	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	24-88	1BG	57.54	20 s
Al_2O_3	40 kV	80 mA	Std	PET	FPC	25-75	1BG	144.68	20 s
CaO	40 kV	80 mA	Std	LiF	FPC	34-70	1BG	113.14	20 s
MgO	40 kV	80 mA	Std	TAP	FPC	25-75	1BG	45.10	20 s
Na_2O	40 kV	80 mA	Std	TAP	FPC	25-75	1BG	55.10	20 s
K_2O	40 kV	80 mA	Std	LiF	FPC	32-74	1BG	136.69	20 s
MnO	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	18-80	1BG	62.97	20 s
TiO_2	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	24-80	1BG	86.14	20 s

熔样炉条件：

熔样温度：1050°C　　熔样时间：720 s

前静置时间：180 s　　后静置时间：10 s

样品前处理

准确称取四硼酸锂 6.0000 克、碳酸锂 1.0000 克、样品 1.0000 克于铂黄坩埚中，混匀，加入脱模剂 5 滴，放入已恒温至 1050°C的熔样炉中，启动熔样程序，熔样炉开始计时，自动完成熔融制样过程。计时结束，打开熔样炉，取出坩埚，放置于水平的耐火板上，自然冷却至室温，取出样片，编号备测。

结果与讨论

3.1 工作曲线

按样品前处理方法制备所有标样，按设置好的仪器条件测定标准样品，元素强度将自动登记至分析组。所有标样测定完毕，按程序计算曲线，通常采用一次直线方程，由于杂质元素含量很低，样品间基体差异很小，通常不需要共存元素校正。典型元素工作曲线见图 1

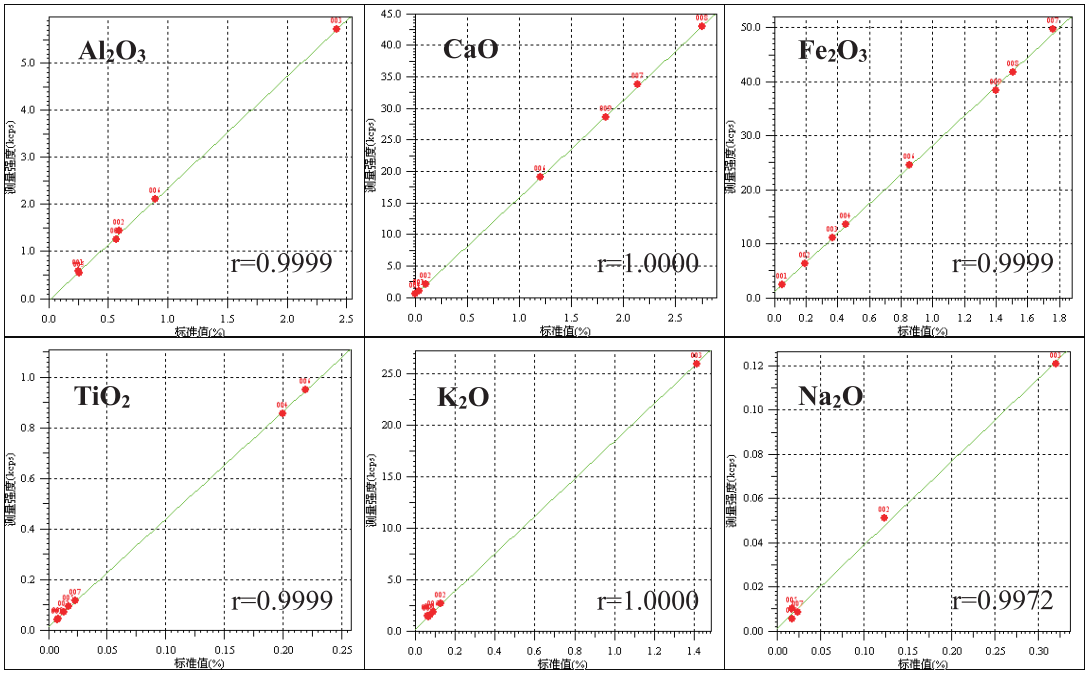

图 1　元素工作曲线

3.2 测量精度

同一样片按设置好的测定条件连续测定 10 次，计算标准偏差及相对标准偏差。数据见表 2。

表 2　样品测试精度（%）

项目	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO	TiO_2
Average	0.165	0.271	0.012	0.043	0.143	0.041	0.0054	0.011
SD	0.0010	0.0035	0.0006	0.0042	0.0088	0.0007	0.0003	0.0010
RSD(%)	0.6	1.3	5.1	9.8	6.1	1.8	5.6	8.6

3.3 样品测试

按样品前处理方法制备生产样品的玻璃样片，用做好的工作曲线测量样片，测定结果见下表 3。由测试数据可以看出，不同产地的硅石样品杂质含量有较大差异，所有测试结果均在工作曲线适用的含量范围之内，分析结果满足用户对生产样品检测的需求。

表 3　样品测定结果

样品	Fe_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	MnO	TiO_2
产地 1	0.013	0.099	0.023	0.026	0.080	0.015	0.003	0.002
产地 2	0.034	0.114	0.611	0.392	0.047	0.008	0.004	0.001
产地 3	0.071	0.102	0.008	0.017	0.034	0.017	0.008	N.D.
产地 4	0.041	2.451	0.024	0.029	0.037	0.053	0.004	0.055
产地 5	0.043	0.414	0.017	0.015	0.024	0.121	0.003	0.026

N.D. 为未检出

结论

本文利用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，结合玻璃熔片制样方法，建立了硅石主要杂质成分分析方法。结果表明，标准曲线线性良好，相关系数均在 0.99 以上，样品测定精度良好，RSD 均在 10.0% 以下，该方法可用于工业硅生产中硅石样品杂质元素分析。