

# XRF 玻璃熔片法测试萤石主成分

## XRF-031

**摘要：** F 是易挥发卤族元素，高温熔融法时 F 容易挥发，为了获得好的分析结果，利用波长色散型 X 射线荧光光谱仪（WDXRF）玻璃熔片法测试萤石中的  $\text{CaF}_2$  时，需要选择合适的熔样条件及分析条件。本文研究了萤石熔融制样时熔剂比例、熔样温度等，在保证熔样精度的前提下降低稀释比获得好的灵敏度，优选使用高灵敏度 SX-14 分光晶体，获得更好的分析精度，采用多个含量梯度萤石标样制作萤石的工作曲线，曲线线性良好，方法精度良好。

**关键词：** WDXRF  $\text{CaF}_2$  玻璃熔片法

萤石（Fluorite），又称氟石，是一种矿物，其主要成分是氟化钙（ $\text{CaF}_2$ ），含杂质较多。萤石主要用于制造氢氟酸，进而发展制造冰晶石，用于炼铝工业等。萤石也广泛应用于玻璃、陶瓷、水泥等建材工业中。萤石在冶金行业应用广泛，萤石具有能降低难熔物质的熔点，促进炉渣流动，使渣和金属很好分离，在冶炼过程中脱硫、脱磷，增强金属的可煅性和抗张强度等特点。因此，它作为助熔剂被广泛应用于钢铁冶炼及铁合金生产、化铁工艺和有色金属冶炼。萤石已成为现代冶金工业中重要的矿物原料。

在 X 射线荧光光谱分析中，氧化物的硼酸盐熔融制样技术由于完全消除了样品的矿物效应和粒度效应，样品被熔剂稀释后又能一定程度的降低共存元素引起的基体效应，而被认为是 X 射线荧光光谱分析中比较准确的制样方法。F 是易挥发的卤族元素，用熔融法测氟涉及到两方面的问题，一是 F 在高温下的挥发性，二是 F 的荧光射线灵敏度。一般地，对于含氟

材料的熔融，温度一定不要太高，由四硼酸锂和偏硼酸锂组成的混合熔剂的熔点小于  $900^\circ\text{C}$ ，可以在不超过  $900^\circ\text{C}$  时熔融制备萤石样品。

提高 F 的荧光射线强度可以通过两个途径，一是采用小比例稀释样品；二是通过仪器条件设置，选择专用晶体、采用合适测定条件，提高 F 元素 X 射线荧光的强度。

本文以萤石中的 F 元素测试为主，研究了萤石测试方法，使用合适的熔剂配比（混合溶剂：试样=5:2），在  $900^\circ\text{C}$  下熔融制备样品，利用最佳 SX-14 分光晶体，固定峰模式测试，得到线性良好的工作曲线，分析准确度和精度良好。



## ■ 实验部分

### 1.1 仪器

岛津波长色散型 X 射线荧光光谱仪 XRF-1800

### 1.2 分析条件

表 1 岛津 XRF-1800 萤石分析条件设定

| 元素                      | 测量线  | 电压 U /kV | 电流 I /mA | 晶体    | 检测器 | 2θ 角 /° | PHA     | 测量时间 /s |
|-------------------------|------|----------|----------|-------|-----|---------|---------|---------|
| $\text{CaF}_2$          | FKα  | 40       | 70       | SX-14 | FPC | 26.80   | 16--100 | 120     |
| $\text{SiO}_2$          | SiKα | 40       | 70       | PET   | FPC | 108.86  | 18--96  | 20      |
| Fe                      | FeKα | 40       | 70       | LiF   | SC  | 57.52   | 16--100 | 20      |
| P                       | PKα  | 40       | 70       | GE    | FPC | 141.10  | 16--75  | 20      |
| S                       | SKα  | 40       | 70       | GE    | FPC | 110.70  | 16--100 | 20      |
| $\text{Al}_2\text{O}_3$ | AlKα | 40       | 70       | PET   | FPC | 144.50  | 16--82  | 20      |

### 1.3 样品处理

萤石粉末在烘箱中 105°C 烘干 1 小时，放入干燥器中自然冷却至室温，准确称取 2.000 克萤石样品和 5.000 克混合熔剂（67:33），混匀后用自动熔样机按设定好的熔融程序熔制成玻璃熔片，待分析。

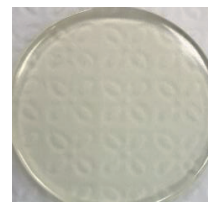


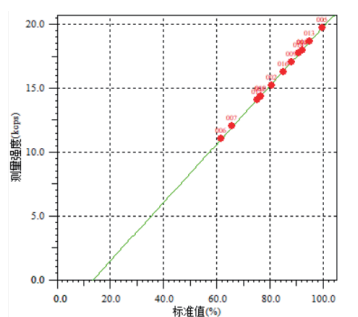
图 1 萤石熔片制样

## ■ 结果讨论

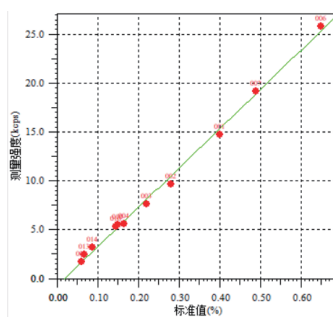
### 2.1 定量工作曲线制作

选择有含量梯度的萤石标样，根据设定的分析条件，测定标样强度，建立萤石主成分元素熔片法工作曲线，如下图 2。

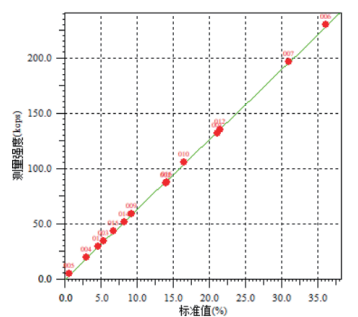
2017 年发布实施的萤石样品分析方法，《GB/T5195.15-2017 萤石 钙、铝、硅、磷、硫、钾、铁、钡、铅含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》中明确测定钙元素，没有测定 F 元素，以总钙含量折算成  $\text{CaF}_2$  表示，而总钙包含碳酸钙，这样会导致  $\text{CaF}_2$  含量偏高。此次分析方法是直接测定 F 元素，来表征  $\text{CaF}_2$  含量，结果更可靠。



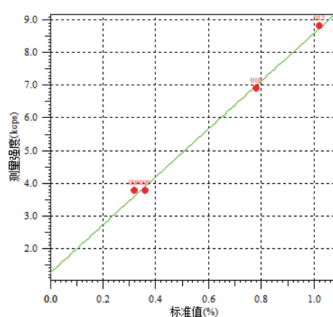
CaF<sub>2</sub> 元素工作曲线



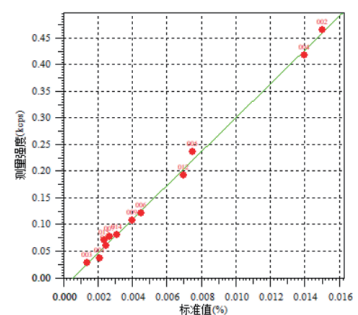
Fe 元素工作曲线



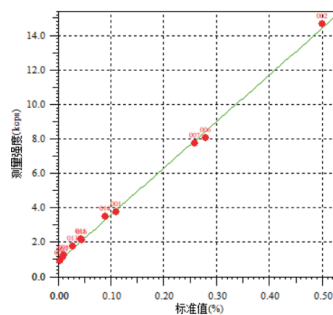
SiO<sub>2</sub> 元素工作曲线



Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 元素工作曲线



P 元素工作曲线



S 元素工作曲线

图 2 萤石中主元素工作曲线

## 2.2 准确度测试

使用不同含量萤石标样按照熔样方法熔样，利用萤石工作曲线，测试得到分析结果，与其标准化学值对比见下表 2。从表 2 可以看出，差值都小于国标 GB/T 5195.15-2017 中规定再现性的要求范围。（国标准准确度要求范围  $Ca < \pm 0.50\%$ ， $Si < \pm 0.23\%$ ）

表 2 准确度结果 (%)

| 标准样品   |         | CaF <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe    | S      | P      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|--------|---------|------------------|------------------|-------|--------|--------|--------------------------------|
| 萤石 -6# | 化学标准值   | 75.98            | 21.53            | 0.29  | 0.013  | 0.007  | 1.02                           |
|        | XRF 分析值 | 75.64            | 21.39            | 0.25  | 0.014  | 0.007  | 1.03                           |
|        | 差值      | 0.34             | 0.14             | 0.04  | -0.001 | 0      | -0.01                          |
| 萤石 -7# | 化学标准值   | 88.05            | 9.29             | 0.13  | 0.005  | 0.004  | 0.36                           |
|        | XRF 分析值 | 88.01            | 9.41             | 0.12  | 0.003  | 0.004  | 0.34                           |
|        | 差值      | 0.04             | -0.12            | 0.01  | 0.002  | 0      | 0.02                           |
| 萤石 -8# | 化学标准值   | 76.62            | 16.48            | 0.15  | 0.005  | 0.009  | 0.78                           |
|        | XRF 分析值 | 76.45            | 16.68            | 0.16  | 0.006  | 0.010  | 0.77                           |
|        | 差值      | 0.17             | -0.20            | -0.01 | -0.001 | -0.001 | 0.01                           |
| 萤石 -9# | 化学标准值   | 80.35            | 18.21            | 0.15  | 0.047  | 0.009  | 0.72                           |
|        | XRF 分析值 | 79.96            | 18.04            | 0.16  | 0.043  | 0.009  | 0.70                           |
|        | 差值      | 0.39             | 0.17             | -0.01 | 0.004  | 0      | 0.02                           |

## 2.3 方法精度测试

使用萤石标样 GBW7251 熔融成片，用定量工作曲线连续动态 11 次测定萤石熔片样品，得到精度数据见下表 3。

表 3 方法精度 (%)

| 样品   | CaF <sub>2</sub> | SiO <sub>2</sub> | Fe     | S      | P      | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|------|------------------|------------------|--------|--------|--------|--------------------------------|
| N=1  | 91.29            | 8.25             | 0.098  | 0.097  | 0.0032 | 0.214                          |
| N=2  | 91.28            | 8.24             | 0.098  | 0.098  | 0.0034 | 0.209                          |
| N=3  | 91.32            | 8.24             | 0.098  | 0.097  | 0.0029 | 0.209                          |
| N=4  | 91.33            | 8.24             | 0.098  | 0.097  | 0.0036 | 0.212                          |
| N=5  | 91.54            | 8.26             | 0.098  | 0.097  | 0.0036 | 0.209                          |
| N=6  | 91.42            | 8.25             | 0.098  | 0.097  | 0.0034 | 0.208                          |
| N=7  | 91.55            | 8.24             | 0.098  | 0.096  | 0.0034 | 0.212                          |
| N=8  | 91.54            | 8.24             | 0.098  | 0.097  | 0.0032 | 0.213                          |
| N=9  | 91.54            | 8.23             | 0.097  | 0.097  | 0.0032 | 0.208                          |
| N=10 | 91.62            | 8.25             | 0.097  | 0.097  | 0.0032 | 0.208                          |
| N=11 | 91.56            | 8.26             | 0.098  | 0.098  | 0.0030 | 0.212                          |
| Ave  | 91.45            | 8.24             | 0.098  | 0.097  | 0.0033 | 0.210                          |
| SD   | 0.1266           | 0.0081           | 0.0004 | 0.0005 | 0.0002 | 0.0023                         |
| RSD  | 0.139            | 0.098            | 0.396  | 0.467  | 6.220  | 1.093                          |

## ■ 结论

本文以萤石中的主量元素测试为主，研究了 XRF 玻璃熔片法测定萤石的分析方法，采用低稀释比、低熔样温度熔融制样，并优化萤石 F 元素的测定条件，提高了萤石 F 元素的荧光 X 射线强度，测定数据更稳定、分析结果更可靠，通过与标样标准值对比，确认该分析方法分析结果准确可靠，精度良好，方法简便、可行，是测试萤石的可行性检测手段。

岛津应用云

