

# X 射线荧光光谱法测定萤石中各成分的含量

郝丽荣, 胡 月, 孙志峰, 杨瑞霞, 梁艳芳

(内蒙古包钢钢联股份有限公司化检验中心, 内蒙古 包头 014010)

**摘 要:** 采用熔融玻璃片法制备样品, 通过波长色散 X 射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙、二氧化硅、磷、硫的含量, 分析了熔剂类型、稀释比、称样量、熔融温度、熔融时间等因素对测定结果的影响, 确定了最佳实验条件。同时采用标准样品及自制控制样品进行了各成分工作曲线的绘制, 其相关系数均达到 0.999 以上。精密度实验表明萤石中氟化钙、二氧化硅、磷、硫含量测定结果的相对标准偏差 (RSD,  $n = 10$ ) 为 0.23% ~ 4.80%, 准确度实验表明萤石标准样品及湿法化学分析对照样品中氟化钙、二氧化硅、磷、硫含量的测定值与标准值、化学分析值的差值均在 GB/T 5195.5—2017、GB/T 5195.6—2006、GB/T 5195.1—2017、GB/T 5195.8—2006 方法允许差范围内。与湿法化学分析相比, 该方法分析流程短, 灵敏度高, 具有一定的推广应用价值。

**关键词:** X 射线荧光光谱分析; 萤石; 熔融玻璃片制样

中图分类号: O657.34

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2025)03-0081-05

## Determination of Contents of Various Components in Fluorite with X-ray Fluorescence Spectrometry

Hao Lirong, Hu Yue, Sun Zhifeng, Yang Ruixia, Liang Yanfang

(Chemical Inspection Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

**Abstract:** The samples are prepared with fused bead method, contents of calcium fluoride, silicon dioxide, phosphorus and sulfur in fluorite are determined with wavelength dispersion X-ray fluorescence spectrometry as well as effects of such factors as type of flux, dilution ratio, weighing sample, melting temperature and melting time on determination results are analyzed so that optimal experimental conditions are determined. Meanwhile, the working curves of each element are drawn using standard samples and self-made control samples as well as correlation coefficients all reach over 0.999. The precision experiment showed that the relative standard deviation (RSD,  $n = 10$ ) of determination results for contents of calcium fluoride, silicon dioxide, phosphorus and sulfur in fluorite was 0.23% ~ 4.80%, the accuracy experiment showed that the difference values of measured values, standard values and chemical analysis values for contents of calcium fluoride, silicon dioxide, phosphorus and sulfur in standard sample of fluorite and control sample of wet chemical analysis were within the range of allowable deviation for the methods of GB/T 5195.5—2017, GB/T 5195.6—2006, GB/T 5195.1—2017 and GB/T 5195.8—2006. The method is with shorter analysis process, higher sensitivity and certain promotion and application value compared with wet chemical analysis.

**Key words:** X-ray fluorescence spectrum analysis; fluorite; sample preparation with fused bead

钢铁冶金工业常用萤石作助熔剂和造渣剂以改善炉渣流动性。萤石 (Fluorite) 又称氟石、氟石粉, 是一种矿物, 其主要成分是氟化钙 ( $\text{CaF}_2$ )。萤石中氟化钙、二氧化硅、磷、硫的分析方法主要采用湿法化学分析方法<sup>[1-4]</sup>, 操作过程繁琐, 分析流程长, 需溶样处理样品, 对操作人员的技能要求比较高, 受人员及试剂的影响较大。

熔片法制备样品 - X 射线荧光光谱法测定萤石中的氟化钙、二氧化硅含量的方法已得到了广泛应用<sup>[5-12]</sup>, 2017 年已将 X 射线荧光光谱法分析萤石中各成分的方法列为国家标准<sup>[13]</sup>, 但是由于矿物类型不同, 干扰因素太多, 国标方法的测定范围、重复性、再现性无法满足生产要求。有文献报道采用熔融法, 测定元素为氟, 换算为氟化钙, 但氟为轻元素,

谱线强度弱, 在熔样过程中氟易损失<sup>[14]</sup>。本文建立了行之有效的实验方法, 既有效防止了氟元素的挥发对结果的影响, 又消除了压片法基体效应、粒度效应、密度等影响, 实验结果表明本方法准确可靠。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器及参数

熔融炉: HNJC - L4E 全自动玻璃熔融炉 (洛阳海纳检测仪器有限公司); MXF - 2400 型 X 射线荧光光谱仪 (日本岛津公司); 铂金坩埚模具 (Pt95% + Au5%)。

X 射线荧光光谱仪采用 4.0 kW 端窗铈靶 X 光管, 真空光路 P10 气 (亚甲烷气体) 的出口压力为 0.025 ~ 0.040 MPa, 仪器工作参数见表 1。

表 1 X 射线荧光光谱仪工作参数

元素	电压/kV	电流/mA	分光晶体	分析谱线	检测器	测量时间/s
Ca	40	70	LiF	Ca Ka	Ar Multitron	40
Si	40	70	PET	Si Ka	Ne Exatron (Be)	40
P	40	70	Ge	P Ka	Ne Exatron (Be)	40
S	40	70	NaCl	S Ka	Ne Exatron (Be)	40

### 1.2 主要试剂

无水四硼酸锂 (优级纯); 无水偏硼酸锂 (优级纯); 碘化铵 (300 g/L); 磷酸二氢钾 (基准试剂); 乙酸; 碳酸钙 (基准试剂); 含钙乙酸: 称取 2.00 g 碳酸

钙于 500 mL 烧杯中, 加 50 mL (1 + 9) 乙酸, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用乙酸稀释至刻度, 混匀。无特别说明, 所用试剂均为分析纯, 实验室用水均为蒸馏水, 实验所用标准样品见表 2。

表 2 实验所用标准样品 (质量分数)

名称	编号	$\text{CaF}_2$	$\text{SiO}_2$	P	S
萤石	YSBC14971 - 02	59.99	36.14	0.004 5	0.28
萤石	YSBC28732 - 2014	60.16	27.17	0.021	0.52
萤石	YSB14792	65.80	31.04	0.002 7	0.26
萤石	QD19 - 272	76.33	3.15	0.021	1.80
萤石	YSB14793	76.79	21.10	0.002 1	0.11
萤石	YSB14794	81.55	14.04	0.015	0.50
萤石	GBW07253	85.21	14.15	0.001 3	0.045
萤石	GBW07251	90.87	8.35	0.003 1	0.09
萤石	GBW07252	92.57	6.84	0.002 4	0.043
萤石	YSB14796	93.74	3.06	0.014	0.35
萤石	GBW07250	94.91	4.72	0.002 5	0.029
萤石	QD16 - 256	99.47	0.25	0.000 4	0.005

### 1.3 熔融样品的制备

准确称取 6.000 0 g 四硼酸锂 - 偏硼酸锂 (67%  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 33\% \text{LiBO}_2$ ) 混合熔剂, 铺于铂金坩埚底部, 备用。准确称取 0.600 0 g 萤石样品于玻璃烧杯中, 加入 10 ~ 20 mL (1+9) 乙酸, 将样品摇散后盖上表面皿, 置于电热板上加热至沸腾, 不可烧干, 保持微沸 30 ~ 40 min, 取下烧杯, 冲洗表面皿, 向烧杯内加入 20 mL 热水, 过滤, 以热水冲洗滤渣及滤纸 3 次以上。将滤纸连同滤渣放在铂金坩埚内熔剂中心位置, 将铂金坩埚置于 750 ~ 800 °C 马弗炉内, 待滤纸灰化后, 稍冷, 加入 20 ~ 22 滴碘化铵溶液 (30%), 放入已升温至 1 000 °C 的熔样机中, 按照设定程序进行熔融, 15 min 后取出, 冷却后编码, 放入干燥器待测。

### 1.4 萤石成分检测

用有证萤石标准样品, 在选定的测量条件下, 以测量组分的强度为纵坐标, 以输入组分的浓度为横坐标, 绘制出工作曲线, 测定样品, 根据试样的强度值在标准曲线上计算相应试样中各元素的含量。

## 2 结果分析与讨论

### 2.1 熔剂种类及比例的选择

选择适用于酸性样品和多数氧化物的常用熔剂  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 、 $\text{LiBO}_2$  及混合溶剂  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :  $\text{LiBO}_2 = 33:67$ 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :  $\text{LiBO}_2 = 67:33$  进行实验。

实验表明, 单独使用  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 熔片有大量气泡; 单独使用  $\text{LiBO}_2$ , 熔样效果不太理想, 易结晶; 当混合熔剂  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :  $\text{LiBO}_2 = 33:67$  时, 不能形成完整、均匀的玻璃熔片; 当混合熔剂  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :  $\text{LiBO}_2 = 67:33$  时, 熔样效果很好, 晶莹剔透, 均匀透亮, 所以选择混合熔剂  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ :  $\text{LiBO}_2 = 67:33$  作为助熔剂。

### 2.2 稀释比的选择

在选定的实验条件下, 选取样品与熔剂比例分别为 1:7、1:9、1:10、1:11、1:12、1:13 进行实验。

成片结果表明, 稀释比为 1:7 时, 样品流动性差, 不能充分熔融, 难以形成均匀、透明的玻璃片; 稀释比为 1:9 时, 熔好的玻璃片比较薄, 均匀度不易保证; 稀释比为 1:10、1:11、1:12 和 1:13 时, 样品流动性较好, 熔片成型透明。熔剂量较大时, 虽然对熔融有利, 但在稀释与吸收作用下, 随着稀释比增加, 玻璃片的厚度也增加, 且各成分的谱线强度随着稀释比增加明显降低, 影响轻成分的测定, 同时也存在浪费, 因此, 实验选择稀释比为 1:10。

### 2.3 称样量的选择

分别称取 1.400 0 g、1.200 0 g、1.000 0 g、0.800 0 g、0.600 0 g、0.400 0 g 萤石样品, 熔融后进行称样量的选择实验。

结果表明, 1.400 0 g、1.200 0 g、1.000 0 g 的称样量前处理实验时间较长, 实际操作不便; 0.400 0 g 的称样量玻璃片形成的圆片不光滑; 1.000 0 g、0.800 0 g、0.600 0 g 的称样量均形成完整光滑、晶莹剔透的玻璃片, 测量元素强度满足测试要求, 但称样量为 1.000 0 g、0.800 0 g 对应的熔剂量也相应增加, 不经济, 所以称样量的选择为 0.600 0 g。

### 2.4 熔样温度的选择

一般情况下, 熔样温度均在 950 ~ 1 200 °C 范围内。考虑到萤石的主要成分氟化钙属于易熔的物质, 混合熔剂的熔样温度控制在 1 150 °C 以下为好, 熔样温度太高不仅损失脱模剂, 也对铂金坩埚寿命有较大影响, 故选择熔样温度分别为 900 °C、920 °C、935 °C、950 °C、1 000 °C、1 050 °C、1 100 °C, 熔融时间为 15 min, 进行熔样温度选择实验。

结果表明, 当熔样温度为 900 °C 时, 样品未熔融; 当熔样温度为 920 °C 时, 熔出的玻璃片部分不够透彻, 而且在冷却过程中, 有时会形成固态物, 玻璃片表面不均匀, 甚至裂开; 当熔样温度为 1 100 °C 时, 由于温度高, 脱模剂挥发严重, 造成脱模困难, 玻璃片流动性差, 薄厚不均; 当熔样温度为 935 °C、950 °C、1 000 °C、1 050 °C 时, 玻璃片均匀, 透明度高。又在每个温度点熔七个玻璃片, 测定不同熔样温度熔片元素的强度, 计算强度的平均值及其标准偏差。结果表明, 当熔样温度为 1 000 °C 时, 能够获得较高强度, 标准偏差较小, 熔融样品的稳定性较好, 因此选择熔样温度为 1 000 °C。以氟化钙为例, 荧光强度及其标准偏差与温度的关系图, 见图 1、图 2。

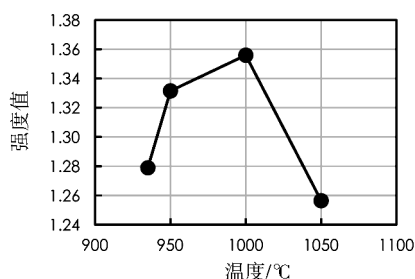


图 1 氟化钙在不同温度下的荧光强度

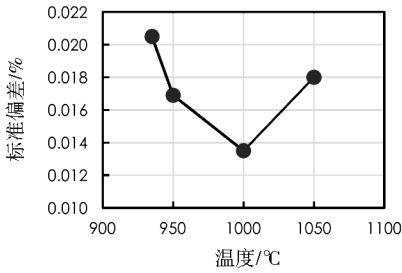


图 2 氟化钙在不同温度下荧光强度的标准偏差

## 2.5 熔样时间的选择

将试样与熔剂按 1:10 比例混合,熔样时间设为 10 min、15 min、20 min,进行熔样时间选择实验。

实验结果表明,熔样时间为 10 min 时,试样熔样不完全;熔样时间为 20 min 时,玻璃片流动性差;熔样时间为 15 min 时,熔出的玻璃片流动性较好,晶莹剔透,均匀稳定,因此熔样时间选择 15 min。

## 2.6 工作曲线的绘制及校正

准确称取 10 个以上标准物质或合成标准物质,按照最佳实验条件熔融样品,以荧光强度值为纵坐标,样品元素含量为横坐标,建立测定元素的工作曲线。相关系数和线性范围见表 3。

表 3 标准曲线方程

成分	标准曲线方程	相关系数	线性范围/%
CaF <sub>2</sub>	$X_i = 0.305437I_i + 1.333120$	1.0000	60.04 ~ 98.55
SiO <sub>2</sub>	$X_i = 0.858987I_i - 0.031237$	0.9999	0.43 ~ 36.14
P	$X_i = 0.128531I_i - 0.031237$	1.0000	0.024 ~ 2.00
S	$X_i = 0.040434I_i - 0.025948$	0.9999	0.045 ~ 1.80

## 2.7 精密度实验

选取编号为 YSBC28734-2014、GBW(E)070104a 萤石标准样品和 1# 生产样品分别进行方法精密度实验,按照最佳实验条件,制成 11 个熔融玻璃片进行测量,结果见表 4。

表 4 精密度数据统计表

样品	编号	成分	测定值											平均值	SD	RSD
萤石	YSBC28734	CaF <sub>2</sub>	83.17	83.22	83.40	82.85	83.04	83.11	82.84	83.30	83.24	82.93	82.78	83.08	0.21	0.26
	-2014	S	0.29	0.27	0.27	0.30	0.28	0.30	0.29	0.27	0.28	0.29	0.26	0.28	0.01	4.71
	GBW(E)	SiO <sub>2</sub>	2.72	2.65	2.67	2.74	2.80	2.58	2.77	2.91	2.81	2.83	2.76	2.75	0.10	3.49
	070104a	P	0.072	0.074	0.070	0.080	0.079	0.075	0.073	0.078	0.076	0.077	0.069	0.075	0.004	4.81
1# 生产样品	FLYSMY	CaF <sub>2</sub>	81.53	81.40	81.71	81.35	81.44	81.32	81.51	81.62	81.84	81.27	81.79	81.53	0.19	0.23
	2304200911	SiO <sub>2</sub>	0.68	0.69	0.63	0.62	0.67	0.60	0.68	0.61	0.66	0.65	0.64	0.65	0.03	4.72
		P	0.79	0.82	0.77	0.79	0.81	0.76	0.75	0.80	0.83	0.74	0.73	0.78	0.03	4.26
		S	0.77	0.74	0.78	0.72	0.80	0.84	0.79	0.73	0.75	0.80	0.81	0.78	0.04	4.80

由表 4 可见,通过该方法测定结果计算的相对标准偏差 RSD 均小于 5%,该方法的精密度良好。

## 2.8 准确度实验

选取编号为 GBW(E)070104 萤石标准样品和 1# 合成标准样品进行准确度实验,测定结果见表 5。

表 5 准确度数据统计表

样品	成分	测定值	标准值或理论计算值	测定值与理论值的差	化学法允许差
GBW(E)070104	CaF <sub>2</sub>	95.08	94.81	0.27	0.37
	SiO <sub>2</sub>	2.69	2.76	-0.07	0.15
	P	0.081	0.076	0.005	0.008
	S	0.11	0.11	0.00	0.01
1# 合成标准样品	CaF <sub>2</sub>	88.59	88.38	0.21	0.39
	SiO <sub>2</sub>	3.01	2.89	0.12	0.15
	P	1.49	1.50	-0.01	0.02
	S	1.22	1.21	0.01	0.03

由表5可见,本方法的测定值与理论标准值或计算值的差均小于化学法的再现性限,说明该方法满足准确度要求。

## 2.9 比对实验

选取编号为 GBW(E)070106、GBW(E)070104a 萤石标准样品和 2 个生产试样与化学分析方法做比对实验,测定结果见表 6。

表 6 不同方法的比对实验

样品	成分	荧光法测定值/%	化学法测定值/%	荧光与化学测定值的差/%
GBW(E)070106	CaF <sub>2</sub>	90.38	90.21	0.17
	SiO <sub>2</sub>	7.77	7.59	0.18
	P	0.069	0.065	0.004
	S	0.080	0.084	-0.004
	CaF <sub>2</sub>	95.08	94.76	0.32
GBW(E)070104a	SiO <sub>2</sub>	2.71	2.76	-0.05
	P	0.074	0.072	0.002
	S	0.11	0.11	0.00
	CaF <sub>2</sub>	81.36	81.02	0.34
1#样品	SiO <sub>2</sub>	0.56	0.53	0.03
	P	0.86	0.87	-0.01
	S	0.67	0.67	0.00
	CaF <sub>2</sub>	81.92	81.58	0.34
2#样品	SiO <sub>2</sub>	0.60	0.59	0.01
	P	0.83	0.85	-0.02
	S	0.37	0.36	0.01

由表 6 可见,标准样品及生产样品荧光法测定值与化学法测定值的比对结果良好。

## 3 结束语

采用 X 射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙、二氧化硅、磷、硫含量,对制样过程中的熔剂种类及比例、称样量、熔样温度、熔样时间等进行了实验,通过对仪器最佳工作条件、系列标准样品的配制及校准曲线的绘制等方面的研究,方法精密度、准确度满足要求,比对实验结果良好。在避免人为因素影响和化学试剂因素影响方面,该方法优于传统的化学分析方法。在测定速度上,该方法明显快于传统的湿

法化学分析方法,大大提高了工作效率。

## 参 考 文 献

- [1] GB/T 5195.1—2017, 萤石氟化钙含量的测定[S].
- [2] GB/T 5195.8—2006, 萤石二氧化硅含量的测定[S].
- [3] GB/T 5195.6—2006, 萤石磷含量的测定 分光光度法[S].
- [4] GB/T 5195.5—2017, 萤石总硫含量的测定 管式炉燃烧碘酸钾滴定法[S].
- [5] 李韶梅, 杜彩霞, 张慧娟. X 射线荧光光谱法测定萤石中的氟化钙、二氧化硅含量[J]. 河北化工, 2010, 33(11): 55-56.
- [6] 杜燕, 阙斌. 玻璃熔融 X 射线荧光光谱法测定萤石中各成分[J]. 科学技术与工程, 2006, 6(18): 2938-2939.
- [7] 王兆利, 马宏彦, 杜建民, 等. 熔融制样 X 射线荧光光谱法测定萤石成分[J]. 河南冶金, 2009, 17(6): 24-25.
- [8] 李勇, 顾强, 刘洪艳. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙和二氧化硅[J]. 冶金分析, 2022, 42(8): 29-34.
- [9] 康学丽. X 射线荧光光谱法分析萤石中的 CaF<sub>2</sub>[J]. 河北冶金, 2007(3): 54-55.
- [10] 张婕, 罗文. X-射线荧光光谱法测定萤石中的氟化钙、二氧化硅含量[J]. 技术与市场, 2016, 23(4): 215, 217.
- [11] 刘俊, 齐郁, 陈印, 等. XRF 法分析萤石中 CaF<sub>2</sub>、P、S 和 SiO<sub>2</sub>[J]. 武汉工程职业技术学院学报, 2005, 17(1): 22-24.
- [12] 李波, 华绍广, 曾申进, 等. 采用 X 射线荧光光谱仪快速测定萤石中氟化钙含量的方法: CN201610821223.3[P]. 2016-09-13.
- [13] GB/T 5195.15—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[S].
- [14] 吴超超, 马秀艳, 邢文青, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定萤石中主次成分[J]. 冶金分析, 2017, 37(4): 42-47.