

文章编号: 0254-5357(2007)05-0419-02

X射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙

袁家义

(山东省地质科学实验研究院, 山东 济南 250013)

摘要: 采用偏磷酸钠作熔剂制备萤石熔融片, 用波长色散 X 射线荧光光谱法测定萤石中的氟化钙。考察了偏磷酸钠作为熔剂和稀释剂对萤石的溶解能力。方法经萤石国家一级标准物质检验, 测定结果与标准值相符, 10 次测定的相对标准偏差(RSD)为 0.23%。

关键词: X 射线荧光光谱法; 氟化钙; 萤石; 偏磷酸钠

中图分类号: O657.34; O613.41 **文献标识码:** B

Determination of Calcium Fluoride in Fluorspar by X-ray Fluorescence Spectrometry

YUAN Jia-yi

(Shandong Institute and Laboratory of Geological Science, Jinan 250013, China)

Abstract: A method for the determination of CaF_2 in fluorspar samples by X-ray fluorescence spectrometry with sodium metaphosphate as flux is proposed. The sample dissolving capacity of sodium metaphosphate as flux and diluting agent are studied. The method has applied to determination of CaF_2 in National Standard Reference fluorspar samples. The results are in agreement with certified values with precision of 0.23% RSD ($n=10$).

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; calcium fluoride; fluorspar; sodium metaphosphate

萤石是一种重要的工业原料, 具有广泛的用途。对于萤石中 CaF_2 的测定, 通常采用湿法化学分析^[1-2], 但存在操作复杂、分析时间长等问题。X 射线荧光光谱法(XRF)熔融制样的熔剂通常为四硼酸锂、四硼酸钠等^[3-6]。本文尝试用偏磷酸钠(NaPO_3)为熔剂, 采用熔融制样 XRF 法测定萤石中 CaF_2 的含量, 消除了试样的粒度效应和矿物效应。方法简便, 结果准确。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

ARL ADVANT'XP⁺ X 射线荧光光谱仪(美国 Thermo 公司), 4.2 kW 的高功率、薄铍窗 75 μm 、超尖锐端窗铍靶 X 光管, 最大激发电压 70 kV, 最大激发电流 140 mA。本文在电流 130 mA、电压 30 kV 的条件下测定萤石中的氟, 通过增加测量时间以减小计数的统计误差。分析元素谱线为 $\text{F K}\alpha$, AX06 - FPC 晶体探测器, 0.60° 的准直器, 2 θ 角(峰)为 37.428°, 2 θ 角(背景)为 38.751°, 谱峰和背景的测量时间均为 150 s。软件为 Win XRF 3.1。

高温马弗炉; Pt - Au 专用坩埚。 NaPO_3 (分析纯)。

1.2 样品制备方法

1.2.1 试样的制备

准确称取 5.0000 g NaPO_3 , 0.2000 ~ 0.5000 g 样品(粒度 0.074 mm)置于铂(95%) - 黄金(5%)坩埚中(不加脱模剂), 搅拌均匀, 将坩埚置于 1100 °C 马弗炉中, 熔融 10 min; 取出坩埚, 充分摇动赶尽气泡, 再放入 1100 °C 马弗炉中, 熔融 5 min; 取出坩埚, 充分摇动赶尽气泡后, 再放入 1100 °C 马弗炉中, 熔融 5 min, 取出坩埚放置。待熔融物充分冷却后, 取出熔片, 贴上标签待测。

1.2.2 标准系列的制备

称取不同量的萤石国家一级标准物质 GBW 07250, 用 5.0000 g NaPO_3 作熔剂和稀释剂, 按试样制备的相同步骤制取熔片, 制备出一套既有一定的含量范围又有适当梯度的标准系列(表 1)。

表 1 标准系列含量范围

Table 1 Content ranges of calibration series for CaF_2

| $m_{\text{样}}/\text{g}$ | $w(\text{CaF}_2)/\%$ | $m_{\text{样}}/\text{g}$ | $w(\text{CaF}_2)/\%$ |
|-------------------------|----------------------|-------------------------|----------------------|
| 0.1000 | 1.86 | 0.9000 | 14.48 |
| 0.2000 | 3.65 | 1.2000 | 18.36 |
| 0.3000 | 5.37 | 1.5000 | 21.90 |
| 0.6000 | 10.17 | 1.8000 | 25.12 |

收稿日期: 2006-08-25; 修订日期: 2006-10-26

作者简介: 袁家义(1962-), 男, 山东枣庄市人, 高级工程师, 从事岩矿测试工作。E-mail: yxmq32@163.com。

1.2.3 校准曲线方程

校准曲线方程为:

$$w_{\text{校}} = bI + c \quad (1)$$

式(1)中, $w_{\text{校}}$ 为 CaF_2 的含量; I 为 $\text{F K}\alpha$ 线的强度; b 、 c 为校准曲线方程的常数。

样品中 CaF_2 的含量按式(2)计算:

$$w(\text{CaF}_2) = \frac{5 + m_{\text{样}}}{m_{\text{样}}} w_{\text{校}} \quad (2)$$

式(2)中, $m_{\text{样}}$ 为取样量; $w_{\text{校}}$ 为从校准曲线得到的 CaF_2 含量。式(1)和式(2)通过在分析程序中定义为元素来实现自动计算。

2 结果与讨论

2.1 熔剂的选择

实验曾试图采用粉末压片法制样,在测量过程中发现试样的粒度对测量结果影响很大, $\text{F K}\alpha$ 线的强度随着试样粒度的变化一直在波动,校准曲线的离散性较大。将试样经过较长时间的研磨,也未能使其稳定。所以本实验采用熔融制样以消除试样的粒度效应和矿物效应,首先使用 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作为熔剂熔融制样^[3];但也发现 $\text{F K}\alpha$ 线的强度(表2)随着样品(同一样品、同样的稀释比)的不同一直在波动,校准曲线仍有较大的离散性,估计在熔融过程中有 BF_3 的挥发所致。在文献[4]的启发下,本实验采用 NaPO_3 作为熔剂进行熔融试验。 NaPO_3 通常为粉末状,没有固定的熔点,温度超过 500°C 就能形成具有良好流动性的熔融体,能够溶解各种氧化物。

使用 NaPO_3 为熔剂,熔融温度为 950°C ,制备 10 个熔片(同一样品、同样的稀释比),测量 $\text{F K}\alpha$ 线的强度。从表2结果可以看出,使用熔剂 NaPO_3 制备的熔片具有较好的重现性, $\text{F K}\alpha$ 线的强度稳定性较好。即 NaPO_3 对萤石有较好的溶解能力,能够制成均匀的玻璃质熔片。

表2 制样方法的重现性

Table 2 Reproducibility of the sample preparation method

| 熔剂 | I/kcps | | | | | \bar{x} | 变异系数 CV/% |
|-----------------------------------|-----------------|--------|--------|--------|--------|-----------|--------------|
| | 分次测定值 | | | | | | |
| $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ | 17.044 | 18.219 | 17.662 | 17.786 | 19.022 | 17.995 | 6.99 |
| | 19.112 | 18.292 | 19.866 | 17.915 | 15.027 | | |
| NaPO_3 | 16.719 | 16.666 | 16.726 | 16.719 | 16.680 | 16.703 | 0.13 |
| | 16.719 | 16.708 | 16.722 | 16.690 | 16.680 | | |

实验表明, NaPO_3 和 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 两种熔剂制成的熔片均具有良好的剥离性能,不必使用脱模剂。

由于使用 NaPO_3 熔剂熔融法制样,粒度效应和矿物效应基本消除,样品和标准系列经过熔融稀释后,基体比较相近,使其基体效应基本抵消。同时标准系列的回归结果

表明,在设定的含量范围内,具有良好的线性关系,因此无需进行基体校正。

2.2 检测限

根据检测限公式 $L_D = \frac{3\sqrt{2}}{I} \sqrt{\frac{I_b}{t}}$ (I 为单位含量计数率,

I_b 为背景计数率, t 为谱峰与背景的总计数时间)和 1.1 节的测量条件,对萤石国家一级标准物质 GBW 07251 进行测量,计算出 CaF_2 的检测限为 $210 \mu\text{g/g}$ 。

2.3 精密度

采用本法对 GBW 07251 熔融制备 10 个样品,按 1.1 节的分析条件进行测量,所得结果为 95.23%、94.82%、95.23%、95.24%、94.81%、94.83%、94.81%、95.23%、95.19%、94.82%,平均值为 95.02%。方法的精密度 (RSD, $n=10$) 为 0.23%,已达到常规化学分析法的要求 (化学分析法允许 0.4%)。

2.4 准确度

采用本法对萤石国家一级标准物质 GBW 07252、GBW 07253 和其他类型萤石样品进行测量,并选择不同的试样量考察方法的准确度。由表3结果可见,本法与标样的标准值或化学值符合较好。

表3 方法的准确度^①

Table 3 Accuracy test of the method

| $m_{\text{试样}}/\text{g}$ | $w_B/\%$ | | | | | | | |
|--------------------------|-----------|-------|-----------|-------|-------|-------|--------|-------|
| | GBW 07252 | | GBW 07253 | | 招萤4号 | | 萤石9005 | |
| | 标准值 | 测量值 | 标准值 | 测量值 | 化学值 | 测量值 | 化学值 | 测量值 |
| 0.5000 | 92.57 | 92.38 | 85.21 | 85.11 | 82.59 | 82.81 | 95.00 | 95.17 |
| 1.0000 | 92.57 | 92.67 | 85.21 | 85.42 | 82.59 | 82.69 | 95.00 | 94.83 |

① 招萤4号和萤石9005样品为山东省地质科学实验研究所的管理样。

3 结语

采用偏磷酸钠作为熔剂和稀释剂,熔融制样 X 射线荧光光谱法测定氟石中的 CaF_2 ,不必进行基体校正,方法简便、快速、准确,可应用于萤石的常规分析。

4 参考文献

- [1] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第一分册)[M]. 3版. 北京:地质出版社,1991:125-127.
- [2] GB 5195.1-9-85, 氟石化学分析方法[S].
- [3] 岩石矿物分析编写组. 岩石矿物分析(第二分册)[M]. 3版. 北京:地质出版社,1991:317-337.
- [4] Tertian R, Claisse F. Principles of Quantitative X-ray Fluorescence Analysis[M]. London: Heyden & Son Ltd, 1982:324-326.
- [5] 欧阳伦熬. X射线荧光光谱法测定多种铁矿和硅酸盐中主含量组分[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 303-306.
- [6] 张爱芬, 马慧侠, 李国会. X射线荧光光谱法测定铝矿石中主含量组分[J]. 岩矿测试, 2005, 24(4): 307-310.