

X射线荧光光谱法测定萤石中CaF₂、SiO₂、P和S

张洪志, 蒋薇

(济南钢铁集团总公司 技术监督处, 山东 济南250101)

摘要: 采用熔融法制样, 通过条件实验找出最佳熔融条件和测定条件, 采用标准样品和合成标样绘制校准曲线, 用X射线荧光光谱法测定萤石中CaF₂、SiO₂、P和S的含量。测量结果与标样标准值、未知试样化学分析值相符, CaF₂、SiO₂、P和S的相对标准偏差分别为0.19%、0.49%、7.55%和3.18%。

关键词: X射线荧光光谱法; 熔融法; 萤石

中图分类号: 0657.34 文献标识码: B 文章编号: 1004-4620 (2004) 05-0061-03

Determination of CaF₂, SiO₂, P and S in Fluorite by X-ray Spectrofluorimetry

ZHANG Hong-zhi, JIANG Wei

(The Technical Supervision Department of Jinan Iron and Steel Group Corporation, Jinan250101, China)

Abstract: A new method for determining CaF₂, SiO₂, P and S in fluorite samples is studied by X-ray fluorescence spectrometry. In this method the samples is made by fusion, the best fusion and determination condition is found out by experiment and the working curves are made using standard and composite samples. The analytical results of the samples are comparable with those of chemical analysis and standard values and the relative standard deviations of CaF₂, SiO₂, P and S are separately 0.19%, 0.49%, 7.55% and 3.18%.

Keywords: X-ray spectrofluorimetry; fusion method; fluorite

萤石在炼钢中主要用作熔剂, 一是降低冶炼温度, 节能降耗; 二是降低炉渣粘度, 提高炉渣的流动性。萤石的主要成分为CaF₂, 常含有SiO₂、P、S等杂质, 通常采用化学分析方法测定, 周期比较长。本研究对熔融—X射线荧光光谱法测定萤石中CaF₂、SiO₂、P、S进行了探索, 建立了行之有效的实验方法, 既有效防止了F、S元素的挥发, 又消除了压片法基体效应、粒度效应、密度等影响因素, 实验结果表明本方法准确可靠。

1 实验部分

1.1 仪器设备和试剂

采用瑞士ARL—9800荧光光谱仪, 加拿大CLAISSE熔融炉, 铂金坩埚、模具, Li₂B₄O₇ (67%)+LiBO₂ (33%)混合熔剂, 脱模剂LiBr (0.4g/mL), P10气 (90%氩气+10%甲烷), 丙烷气。

1.2 测量条件

采用3kW端窗铈靶X光管, 真空光路, P10气的出口压力为0.025MPa。其它测量条件见表1。

表1 元素测量条件 元素 测量范围

元素	测量范围/%	分析谱线	管压/kV	管流/mA	分光晶体	探测器	计数时间/s
----	--------	------	-------	-------	------	-----	--------

CaF ₂	65~99	Fka1, 2	30	80	AX06	FPC	60
SiO ₂	0.5~32	Sika-m	30	80	PET	FPC	40
P	0.0005~0.007	Pka-m	30	80	PET	FPC	40
S	0.004~0.09	Ska-m	30	80	PET	FPC	40

1.3 试样的制备与测定

称取2.000g萤石样品，置于铂金坩锅中与7.0000g熔剂混合均匀，加入3滴LiBr，选择熔融炉的程序3进行熔融，熔融过程中熔融机自动旋转混匀，赶尽气泡，自动浇注成玻璃片。待玻璃片冷却至室温后，在背面贴上标签，用选定的测量条件测定。

2 分析结果与讨论

2.1 管压、管流的确

称取1.0000g试样与7.0000g熔剂混合均匀，加入3滴LiBr，置于熔融炉上，用通用程序P0熔融，样片冷却后，在不同管压、管流条件下测量，结果见表2。其中Fka1, 2强度在30kV、80mA时最大。因本法分析谱线均为轻元素谱线，低电压有利于降低分析谱线的背景，故确定管压为30kV，管流为80mA。

表2 不同管压、管流下Fka1, 2强度值

管压/kV	管流/mA	Fka1, 2强度/kcps	RSD/% (n=5)
30	80	0.7107	0.174
40	60	0.5947	0.177
50	50	0.6997	0.189

2.2 熔剂用量的确定

采用2.0000g试样，分别与5.0000、7.0000、9.0000g三种不同熔剂用量进行了熔融试验。结果显示：采用9.0000g熔剂，因熔剂轻体积大，在熔融过程中容易洒落、崩溅，造成制样精度较差。采用5.0000g熔剂，样品熔融效果不理想，经常出现样品熔融不完全现象。而采用7.0000g熔剂，试样熔融较快，制样精度良好，且各元素的测量强度满足测定需要。因此，选择熔剂用量为7.0000g。

2.3 样品与熔剂比例的选择

同一样品分别称取1.0000、1.5000、2.0000、2.5000g试样与7.0000g熔剂混合均匀，加入3滴LiBr，置于熔融炉P0程序熔融，样片冷却后，在管压30kV、管流80mA的条件下测量Fka1, 2强度，结果见表3。强度值随样品量的增加而增加，但超过2.0000g样品熔融精度较差，最终选择样品与熔剂比例为2: 7。

表3 不同称样量强度对比

样品量/g	Fka1, 2强度/kcps	RSD/% (n=5)
1.0000	1.0005	0.180
1.5000	1.4172	0.177
2.0000	1.8075	0.167
2.5000	2.1869	0.250

2.4 脱模剂用量的确定

本实验采用LiBr为脱模剂。在制样过程中分别加入1滴、3滴、5滴、7滴LiBr (0.4g/mL)进行实验。当加入1滴时熔片也可以脱模，但有时脱模困难，3滴或3滴以上时容易脱模，考虑到加入量大制样过程中水分的蒸发可能带走部分熔剂或试样，影响制样精度，确定脱模剂的用量为3滴。

2.5 熔融条件的确定

CLAISSE熔融炉的温度取决于丙烷气的流量和加热时间。当温度高于1050℃时，熔融过程中F、S元素部分挥发。为此，对熔融程序的气体流量和加热时间进行了条件试验，称样2.0000g与熔剂7.0000g混合均匀，

加入3滴LiBr，在不同条件下熔融，所得样片在管压管流30kV/80mA的条件下测量Fka1, 2和Ska-m的强度，结果见表4。

表4 不同熔融条件的强度对比

流量/L. min ⁻¹	时间/s	Fka1, 2强度/kcps	Ska-m强度/kcps
40	180	1.8675	0.6577
35	270	1.8161	0.6403
35	210	1.9145	0.6711
35	150	样片熔融不好	

经试验设定的熔融程序参数列于表5，存为熔融炉的程序3。按此条件熔融（最高温度经红外测温仪测量为970℃），分析结果精度良好。

表5 熔融炉参数设置

参数	F0	F1	F2	F3	F4	F5	F6	F7	F8	F9
转速/r. min ⁻¹	0	15	10	15	30	45	10	10	0	0
流量/L. min ⁻¹	15	10	20	30	35	35	35	40	0	0
时间/s	5	15	15	30	60	210	20	1	90	150
说明	点火	干燥		预热	升温	熔融	驱气	浇注	冷却	风冷

2.6 建立校准曲线

进厂萤石中CaF₂含量为70%~95%、SiO₂含量在30%以下，而国家标准样品CaF₂最低含量为83.41%，SiO₂含量最高为15.76%，分析范围无法满足进厂萤石检验的要求。为此，利用现有标样与光谱纯二氧化硅配制了3个内控样品。将萤石标样、内控样品制成玻璃片，利用MVR建立校准曲线，得到萤石中CaF₂、SiO₂、P和S的回归曲线方程和相关系数（见表6）。

表6 工作曲线回归结果

元素	测量范围/%	曲线回归方程	相关系数 (r)
CaF ₂	65.0~99.0	$y = 0.0199x + 0.0276$	0.9991
SiO ₂	0.5~32	$y = 0.7828x - 0.0113$	0.9999
P	0.0005~0.007	$y = 31.63x + 0.1645$	0.9991
S	0.004~0.09	$y = 16.47x + 0.2236$	0.9997

3 准确度与精密度

取不同含量的萤石标样进行分析，本法测定结果与标准值一致。分析结果见表7。取同一样品制成11个样片进行分析，分析数据见表8。结果表明样品制备、测量精密度良好。取不同试样用化学分析法与本法对比，对比结果见表9。

分析结果表明，X射线荧光光谱法分析结果的准确度和精密度均较好，完全可以满足生产对精度和准确度的要求。

表7 准确度测量 %

标样	分析元素	标样值	测量值
BH01021-11W	CaF ₂	88.54	88.36
	SiO ₂	10.45	10.41
	P	0.0007	0.0010
	S	0.004	0.005

BH01021-12W	CaF ₂	93.62	93.58
	SiO ₂	6.02	6.06
	P	0.0005	0.0005
	S	0.003	0.002
BH01021-16W	CaF ₂	85.21	85.38
	SiO ₂	14.15	14.12
	P	0.0013	0.0013
	S	0.045	0.044
GBW07252	CaF ₂	92.57	92.25
	SiO ₂	6.84	6.90
	P	0.0024	0.0023
	S	0.043	0.043

表8 精密度测量 %

项目		CaF ₂	SiO ₂	P	S
测定次数	1	85.38	14.12	0.0013	0.044
	2	85.16	14.08	0.0013	0.045
	3	85.27	14.20	0.0014	0.043
	4	85.34	14.10	0.0012	0.046
	5	85.50	14.23	0.0012	0.044
	6	85.10	14.06	0.0014	0.042
	7	85.48	14.25	0.0013	0.045
	8	85.20	14.23	0.0012	0.043
	9	85.56	14.09	0.0014	0.046
	10	85.15	14.16	0.0015	0.043
	11	85.19	14.20	0.0013	0.046
平均值		85.30	14.16	0.0013	0.044
标准偏差		0.16	0.069	9.8E-05	0.0014
RSD		0.19	0.49	7.6	3.2

表9 不同方法结果对比 %

测量样品		CaF ₂	SiO ₂	P	S
1#萤石	化学法	68.11	31.10	0.0010	0.032
	荧光法	68.00	30.90	0.0010	0.029
2#萤石	化学法	75.29	24.03	0.0011	0.024
	荧光法	75.02	24.19	0.0010	0.023
3#萤石	化学法	85.21	13.89	0.0009	0.020
	荧光法	84.98	13.95	0.0010	0.021
4#萤石	化学法	92.05	7.71	0.0010	0.010
	荧光法	91.90	7.80	0.0010	0.009

4 结论

采用四硼酸锂与偏硼酸锂的混合熔剂作为萤石试样的熔剂，通过试验确定了试样熔融条件和测量条件，有效降低了熔融过程中F、S的挥发，提高了分析精度。X射线荧光光谱法测定结果与标样标准值、试样化学分析值吻合良好，方法简便、快速、准确，分析范围宽，适用于各类入厂萤石的成分测定。

[返回上页](#)