

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2019.04.012

X射线荧光光谱法测定钠冰晶石的主要化学成分

赵辉

(奥钢联伯乐焊接(中国)有限公司,江苏苏州215126)

摘要 选用国家标准样品和高纯物质配制实验用标准样品,采用混合熔剂(67% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 33% LiBO_2)熔融制样,使用X射线荧光光谱法测定钠冰晶石中 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 、Na、F、Al各组分的含量,实验结果表明,各组分的相对标准偏差(RSD)在0.57%~6.5%,与第三方实验室对比测定结果表明,方法可以满足工厂检测要求。

关键词 X射线荧光光谱法;熔融;钠冰晶石;光谱分析

中图分类号:O657.34;TH744.15 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2019)04-0047-04

Determination of Main Chemical Constituents of Sodium Crystal by X-ray Fluorescence Spectroscopy

ZHAO Hui

(Austrian Steel Lian Bole Welding (China) Co. Ltd., Suzhou, Jiangsu 215126, China)

Abstract Standard samples were prepared with national standard samples and high purity materials, and melted with mixed flux (67% $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ + 33% LiBO_2). The contents of SiO_2 、 Fe_2O_3 、 MgO 、 CaO 、 K_2O 、 TiO_2 、 P_2O_5 、Na、F、Al in sodium cryolite were determined by X-ray fluorescence spectrometry. The results showed that the relative standard deviation (RSD) of each component was 0.57%—6.5%, which was compared with that of the third-party laboratory. The results show that the method can meet the requirements of factory inspection.

Keywords X-ray fluorescence spectrometry; melting; sodium glacial crystal; spectral analysis

前言

钠冰晶石又名六氟合铝酸钠或氟化铝钠,分子式为 Na_3AlF_6 ,白色细小的结晶体,无气味,溶解度比天然冰晶石大,熔点 $1\,009\text{ }^\circ\text{C}$,易吸水受潮^[1]。冰

晶石在炼铝行业应用最为广泛,可作为铝电解的助熔剂,陶瓷业的填充剂,也可用于耐磨添加剂,铸造行业的脱氧剂,有机合成的催化剂,农药的杀虫剂,搪瓷行业的乳化剂,制玻璃行业的乳白剂,在焊接行业主要用于焊剂的助溶剂和焊条电弧的稳定剂。

收稿日期:2019-04-02 修回日期:2019-05-03

作者简介:赵辉,男,工程师,主要从事化学分析研究。E-mail: hui539@126.com

本文引用格式:赵辉. X射线荧光光谱法测定钠冰晶石的主要化学成分[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(4): 47-50.

ZHAO Hui. Determination of main chemical constituents of sodium crystal by X-ray fluorescence spectroscopy[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(4): 47-50.

实验室测定冰晶石中的成分主要按照“YS/T 273—2008 冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法^[2]”进行,但是标准方法检测步骤较为繁琐,对于工厂实验室来说,检测时间太长,耗费的人力物力较大,效率不高。现在用波长色散-X 射线荧光光谱法测定其化学成分,检测速度快,样品前处理简单,分析时间短,检测重复性好,能同时检测多种元素^[3-4]。通过对样品进行玻璃熔片制样处理,在 X 射线荧光光谱仪上对 SiO₂、Fe₂O₃、MgO、CaO、K₂O、TiO₂、P₂O₅、Na、F、Al 等组分进行测定。

1 实验部分

1.1 实验仪器及试剂

Axios MaxX 波长色散-X 荧光光谱仪(4 kW 钨

靶光管,荷兰帕纳科仪器有限公司),DY501 半自动熔片机(上海宇索仪器有限公司),XS204 电子天平(梅特勒-托利多仪器有限公司),实验室烘箱(上海域晨仪器有限公司),铂黄坩埚(95% Pt+5% Au),混合熔剂(67%Li₂B₄O₇+33%LiBO₂),铝矾土标准样品 YSS 068-2013(钢研纳克),GR 级无水三氟化铝,GR 级氟化钠(国药集团),GR 级溴化锂(国药集团)。

1.2 实验设备测定参数

根据钠冰晶石的各组分在 X 射线荧光光谱仪上选择对应的元素通道,通过调整 X 射线荧光光谱仪的电压、电流和检测时间,选择最优的 X 射线荧光光谱仪测定参数,最优测定参数见表 1。

表 1 X 射线荧光光谱仪测定参数

Table 1 Determination of parameters by X-ray fluorescence spectrometer

元素	分析线	晶体 X-tal	准直器/ μm	探测器	电压/kV	电流/A	角度 $2\theta/(^{\circ})$	检测时间/s
F	KA	PX1	700	Flow	27	133	42.664 0	30
Na	KA	PX1	700	Flow	27	133	27.356 8	20
Al	KA	PE002	300	Flow	27	133	144.855 8	20
Si	KA	PE002	300	Flow	27	133	109.106 0	20
P	KA	GE111	300	Flow	27	133	140.998 6	20
Fe	KA	LiF200	700	Scint	60	60	57.496 2	10
Mg	KA	PX1	700	Flow	27	133	22.334 2	20
Ca	KA	LiF200	300	Flow	27	133	113.119 4	10
K	KA	LiF200	300	Flow	27	133	136.632 8	10
Ti	KA	LiF200	300	Flow	40	90	86.169 4	10
Br	KA	LiF200	150	Scint	60	60	29.939 2	10

1.3 标准样品制备

由于没有国家冰晶石标准样品,需要自己配制,选取铝矾土国家标准样品 YSS068-2013,氟化钠、无

水氟化铝按照一定的比例混合,制成一组有梯度能覆盖样品化学成分范围的标准样品,标准样品含量见表 2。

表 2 标准样品成分汇总

Table 2 Summary of standard sample composition

样品号	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na	F	Al
1	0.98	0.35	0.015	0.030	0.022	0.74	0.046	43.80	36.20	9.37
2	1.95	0.70	0.029	0.060	0.044	1.48	0.092	32.86	27.15	18.75
3	2.44	0.875	0.037	0.075	0.055	1.85	0.115	27.38	22.63	23.43
4	2.93	1.05	0.044	0.090	0.066	2.21	0.138	21.91	18.10	28.12
5	3.90	1.40	0.058	0.120	0.088	2.95	0.184	10.96	9.05	37.49
6	0.98	0.35	0.015	0.030	0.022	0.74	0.046	0.003	54.30	35.08
7	0.00	0.00	0.000	0.000	0.000	0.00	0.000	27.38	56.55	16.07
8	0.98	0.35	0.015	0.030	0.022	0.74	0.046	21.90	45.25	22.22
9	2.44	0.88	0.037	0.075	0.055	1.85	0.115	0.006	33.94	39.50
10	1.95	0.70	0.029	0.060	0.044	1.48	0.092	0.005	40.72	38.02
11	2.93	1.05	0.044	0.090	0.066	2.21	0.138	0.008	27.15	40.97

1.4 熔片样品的制备

取适量样品于干燥皿中,放入 105 ℃ 的烘箱中

烘至恒重,准确称取 7.5 g 混合熔剂到铂黄坩埚中,再准确称取 0.5 g(精确到 0.000 1 g)烘干后的样品

在盛有熔剂的铂黄坩埚中,用干净的玻璃棒搅拌均匀,用细毛刷把玻璃棒上粘附的样品刷入坩埚中,滴加 5 滴 LiBr 溶液(1 g/mL),选择表 3 熔片机参数对样品进行熔融,待熔融结束后把样品倒入成型模具中,冷却后取出成型的玻璃熔片。

表 3 熔片机设定参数

Table 3 Setting parameters of melting machine			
熔融温度/℃	熔融时间/min	摇摆时间/min	冷却时间/min
1 000	10	8	2

2 结果与讨论

2.1 制样方法的选择

现在 X 射线荧光光谱法主要有熔片和粉末压片两种制样方法,但是压片法有矿物效应和粒度效应,而熔融片因为破坏了粉末颗粒,使熔片在原子水平达到了均匀,能完全消除不同颗粒间的矿物组成差别和颗粒度大小的差别,也可以把玻璃熔片理解为冷却的均匀性固体溶液。由于要用与冰晶石基体不一样的标准物质来配制标准样品,只有用熔片法才能满足测试要求。

2.2 熔剂的选择

熔融法制样主要用硼酸盐来熔融制片,常用的硼酸盐熔剂为四硼酸锂、偏硼酸锂及其两种不同比例的混合熔剂。四硼酸锂的黏度高,流动性不好,但是能防止冷却时产生结晶现象,偏硼酸锂的熔点较低,高温下流动性较好,但是在冷却过程中非常容易发生结晶,一般都是与四硼酸锂混合使用。通过用混合熔剂(67% Li₂B₄O₇ + 33% LiBO₂)和(12% Li₂B₄O₇ + 22% LiBO₂)对试样进行熔片,发现 12% Li₂B₄O₇ + 22% LiBO₂ 的混合熔剂偶尔会出现结晶现象,而 67% Li₂B₄O₇ + 33% LiBO₂ 的混合熔剂熔片无裂纹,无气泡,无结晶,适合冰晶石样品的熔融,所以选择混合熔剂(67% Li₂B₄O₇ + 33% LiBO₂)进行样品熔融。

2.3 熔融温度的确定

由于冰晶石中含有大量的氟,在高温熔融时,氟也很难被氧化,氟化物会大量沉积到熔片表面,会以 F₂ 的形式挥发,在熔融含氟样品时控制熔融温度能减少氟的挥发,通过实验 900、950、1 000、1 050 ℃ 四种温度下熔片(表 4),发现在 900 ℃ 和 950 ℃ 的

熔片容易结晶破裂,在 1 050 ℃ 的熔片氟元素荧光强度开始下降,最终确定熔融温度选 1 000 ℃。

表 4 熔融温度对熔片质量的影响

Table 4 Effect of melting temperature on melt quality			
900 ℃	950 ℃	1 000 ℃	1 050 ℃
熔片结晶破裂	熔片偶发结晶破裂	熔片正常	熔片中氟元素强度下降

2.4 基体效应的校正

X 射线荧光光谱法的定量分析是通过将测得的特征 X 射线荧光强度转换成浓度来实现的,在转换过程中受四种因素影响,浓度 C 的函数公式如下:

$$C_i = K_i I_i M_i S_i$$

式中:

i 是待测元素;K 是校正因子;I 是测得的待测元素特征 X 射线荧光纯强度;M 是基体效应,即元素间吸收增强效应;S 与样品的物理化学形态有关^[6]。

校正因子 K 可以通过监控样来校正仪器漂移,确保校正因子为常数。S 通过用同样的制样方法来减少偏差。M 通过基本参数法和理论影响系数法进行基体校正。由于现在的 X 射线荧光光谱仪都自带基体校正程序,定量分析时候根据实验室条件、制样设备、标准样品及分析要求来选择合适的基体校正方法。

由于熔融法不存在矿物效应和粒度效应,因此在基体校正时只需要计算元素间的吸收增强效应,X 荧光分析中常用基本参数法和理论影响系数法来进行基体校正,由于基本参数法可用非相似基体的标准样品做标准样品,只需要少量的标准就可以来建立校正曲线,其应用范围大于理论影响系数,现采用基本参数法进行基体校正,最后用数学回归方法对数据进行处理,拟合出校正曲线。

2.5 标准曲线的绘制

用配制的标准样品,经过熔融处理后制成玻璃熔片,在 X 射线荧光光谱仪上测试强度,选择基本参数法(FP 法)对基体进行校正,用仪器自带的软件对标准样品进行回归计算。表 5 为经过基体校正的工作曲线系数,从表中可以看出,各组分的均方根偏差(RMS)值较小,满足检测要求。

表 5 校正曲线系数

Table 5 Correction curve coefficients

成分	通道	D	E	RMS
SiO ₂	Si	0.061 91	0.162 91	0.116 85
F	F	−9.781 39	0.394 15	0.441 84
Na	Na	−12.817 49	0.206 73	0.269 50
Al	Al	−3.386 26	0.477 82	0.504 15
P ₂ O ₅	P	0.002 68	0.209 89	0.006 24
Fe ₂ O ₃	Fe	0.102 19	0.120 05	0.101 28
MgO	Mg	−0.090 80	0.063 20	0.005 77
CaO	Ca	−0.008 18	0.364 97	0.010 16
K ₂ O	K	0.011 39	0.331 69	0.006 38
TiO ₂	Ti	0.208 35	0.371 77	0.103 72

2.6 方法的精密度实验

选取一个均匀性较好的样品,用熔融法制取 11 个熔片样品,在 X 射线荧光光谱仪上用校正过的曲线测试,从表 6 数据中可以看出,方法的精密度

表 6 方法精密度测试结果

Table 6 Method precision test results

样品编号	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na	F	Al
1	0.075	0.21	0.031	0.109	0.212	0.016	0.046	31.19	53.12	12.15
2	0.072	0.20	0.033	0.111	0.215	0.019	0.045	31.84	52.56	12.32
3	0.073	0.19	0.031	0.107	0.216	0.017	0.047	31.74	51.84	12.16
4	0.069	0.21	0.032	0.108	0.208	0.017	0.045	31.71	52.75	12.24
5	0.076	0.22	0.034	0.109	0.212	0.018	0.048	31.12	52.19	12.18
6	0.077	0.20	0.035	0.107	0.207	0.017	0.049	31.94	52.77	12.25
7	0.078	0.20	0.037	0.106	0.211	0.016	0.046	31.23	51.94	12.19
8	0.071	0.21	0.031	0.108	0.209	0.019	0.044	30.94	52.34	12.07
9	0.068	0.20	0.032	0.107	0.218	0.018	0.048	31.56	52.57	12.27
10	0.071	0.22	0.031	0.109	0.214	0.016	0.047	31.07	52.88	12.15
11	0.074	0.21	0.030	0.108	0.217	0.017	0.046	31.59	52.07	12.22
RSD	4.4	4.5	6.5	1.3	1.7	6.4	3.3	1.1	0.79	0.57

表 7 样品对比测试结果

Table 7 Sample comparison test results

编号	测试方法	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	K ₂ O	TiO ₂	P ₂ O ₅	Na	F	Al
S-1	本法	0.121	0.14	0.047	0.178	0.358	0.017	0.056	30.33	53.44	12.50
	第三方	0.166	0.13	0.067	0.190	0.371	-	0.051	31.00	52.11	12.32
S-2	本法	0.094	0.07	0.057	0.147	0.184	0.034	0.043	31.99	52.15	12.70
	第三方	0.142	0.05	0.079	0.168	0.199	-	0.040	32.74	51.01	12.41
S-3	本法	0.258	0.15	0.023	0.998	0.856	0.012	0.047	32.05	51.18	12.66
	第三方	0.279	0.15	0.035	1.024	0.880	-	0.046	31.15	50.01	12.21

2)与第三方实验室的对比测试也说明了本方法能应用于钠冰晶石样品的检测,对工厂检测钠冰晶石成分提供了依据。

参考文献

[1]丁慧萍.冰晶石产品的生产技术及市场状况[J].云南冶金(Yunnan Metallurgy),2004,33(3):64-69.

[2]全国有色金属标准化技术委员会.冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法:YS/T 273—2008[S].北京:中国

良好。

2.7 方法的准确度实验

由于实验室现有条件无法按照国家标准“YS/T273—2008冰晶石化学分析方法和物理性能测定方法”进行成分检测,所以选取均匀性较好的三份样品送到有资质的第三方实验室检测成分,与本法进行对比验证。从表 7 数据可以看出,本法测试结果能满足日常检测要求。

3 结论

1)通过选用相关国家标准物质、高纯物质配制一组标准样品,并通过熔融法制备玻璃熔片,消除了矿物效应和粒度效应,解决了钠冰晶石标准样品缺乏的问题。

标准出版社,2008.

[3]马景治.X 射线荧光光谱法快速测定灰岩样品中主、次量组分[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2018,8(6):42-45.

[4]卜兆杰,王晓旋,黄健强,等.X 射线荧光光谱法测定萤石中 CaF₂、CaCO₃、S、Fe 及 SiO₂[J].中国无机分析化学(Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry),2017,7(3):55-58.

[5]吉昂,陶光仪,卓尚军,等.X 射线荧光光谱分析[M].北京:科学出版社,2003.