

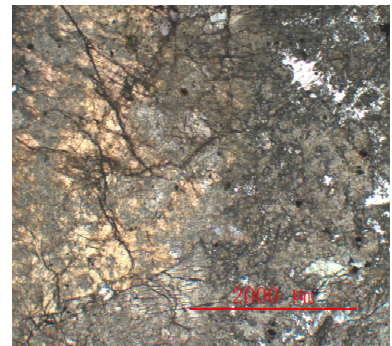
文章编号: 0254 - 5357(2013)06 - 0909 - 06

蓝晶石矿中氟钠镁铝硅铁钛钾钙元素的 X 射线荧光光谱分析

王梅英¹, 李鹏程¹, 李艳华¹, 李莹¹, 王留芳², 陈静¹

(1. 国土资源部贵金属分析与勘查技术重点实验室, 河南省岩石矿物测试中心, 河南 郑州 450012;
2. 河南省地质矿产勘查开发局第二地质勘查院, 河南 许昌 461000)

摘要: 蓝晶石的分析通常采用碱熔体系, 重量、容量、比色、原子吸收光谱法、离子选择电极法等多种分析手段进行单独测定, 对含有刚玉、金红石矿物的难熔性蓝晶石样品, 这种分析方法常因熔矿不完全而导致测定结果偏低, 而且分析手续冗长, 操作复杂, 不能满足地质测试的需要。本文采用玻璃熔融法制样, 建立了 X 射线荧光光谱法同时测定蓝晶石矿中 F、Na、Mg、Al、Si、Fe、Ti 等主量元素的分析方法。以不同矿种的标准物质和自制含多种矿物组分的蓝晶石管理样拟合校准曲线, 对玻璃熔融法的稀释比、熔矿温度及对 F 元素的影响因素等测定条件进行优化, 确定选择样品与四硼酸锂 - 偏硼酸锂混合熔剂的稀释比为 1 : 10, 在 1050℃ 温度下实际样品熔矿完全, 各元素的分析结果与化学分析法的测定值基本吻合。方法检出限小于 0.05%, 方法精密性 (RSD, n = 7) 小于 4.5%。本法操作简单, 重现性好, 准确可靠, 解决了难熔样品的熔矿问题, 同时也很好地解决了传统方法费时、耗材、不能同时测定多元素的问题。



关键词: 蓝晶石矿; 氟; 主量元素; 玻璃熔融制样; X 射线荧光光谱法

中图分类号: P578.945; O657.34 **文献标识码:** B

蓝晶石, 为蓝色或蓝灰色, 呈玻璃 - 珍珠光泽, 属于岛状结构硅酸盐类矿物, 化学结构式为 $Al_2[SiO_4]O$, 是优质的天然耐火材料, 已被广泛应用于各工业领域。色泽绚丽、纯净透明的蓝晶石可用作宝石。蓝晶石矿体中常伴生的矿物有石英、云母、刚玉、金红石、黄玉、高岭土、褐铁矿、叶腊石等, 主要化学成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 、 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO 、F 等^[1-4]。目前这些化学成分的分析通常采用氢氧化钠 + 过氧化钠熔融, 酸化提取, 重量法测定 SiO_2 , 容量法测定 Al_2O_3 , 分光光度法测定 Fe_2O_3 和 TiO_2 , 原子吸收光谱法测定 K_2O 、 Na_2O 、 CaO 、 MgO , 离子选择电极法测定 F^[5], 即每种成分需单独测定, 手工操作较多, 分析过程中需要加入其他试剂消除干扰, 手续冗长繁琐。尤其对含有难熔的金红石、刚玉矿物的蓝晶石样品来说, 常采用氢氧化钠 + 过氧化钠混合碱作为熔剂, 需要提高温度至 750℃ 及延长熔矿时间至 40 min 以上进行样品分解; 尽

管如此, 还常因熔矿不完全而导致 Al_2O_3 、 TiO_2 的分析结果偏低, 需要对不熔矿渣再次熔矿进行补测才能获得准确结果。X 射线荧光光谱法 (XRF) 制样简单, 绿色环保, 可同时测定多元素, 已被广泛应用于勘查地球化学分析领域中, 建立蓝晶石矿的 XRF 分析方法具有实际应用价值。

蓝晶石与铝土矿同属耐火材料, 均为高铝矿物, 应用 XRF 分析铝土矿及铝质耐火材料的技术已经建立^[6-14], 但用于分析蓝晶石矿的报道较少。蓝晶石中氟元素的含量决定了矿石的品质, 针对氟元素的分析讨论也不多。丁雪心^[14] 采用粉末压片法对蓝晶石的主量成分进行矿物效应、粒度效应等试验研究, 没有进行氟元素及玻璃熔融法试验探索; 铝质耐火材料的分析方法主要分析 Si、Al、Fe、Ti 等主量元素, 但也未涉及氟元素。本文借鉴铝土矿^[6-9]、耐火材料^[10-14] 中主量元素的测定方法, 针对蓝晶石

收稿日期: 2013 - 05 - 10; 接受日期: 2013 - 05 - 16

基金项目: 河南省国土资源厅两权价款地质科研项目 (2011 - 622 - 16)

作者简介: 王梅英, 高级工程师, 长期从事岩矿测试及分析方法研究工作。E-mail: 1223467030@qq.com。

中氟元素含量比较宽的特点,参考了含氟较高的萤石^[15-18]、含氟较低的铜矿石^[19]和磷灰石^[20]中氟的测定方法,建立了XRF法同时测定蓝晶石矿中F、Na、Mg、Al、Si、Fe、Ti、K、Ca等元素的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

ZSX 100e型波长色散X射线荧光光谱仪(日本理学公司),功率4 kW,端窗铑靶X光管,最大工作电

压60 kV,最大工作电流130 mA,真空(小于10 Pa)光路,视野光栅30 mm,Dell计算机,SQX分析软件。

TNRY-01C型多功能高温熔样机(洛阳特耐实验设备有限公司)。

50吨油压机(日本理学公司)。

选择1件蓝晶石矿典型样品熔融制成玻璃片,对SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、K₂O、Na₂O、CaO、MgO、F的K谱线进行扫描,优化仪器工作条件,各元素的测量条件见表1。

表1 元素测量条件

Table 1 Measurement conditions of elements by WDXRF

元素	分析线	滤光片	分析晶体	准直器/ μm	探测器	电压 U/kV	电流 i/mA	$2\theta/(\circ)$	背景/ (\circ)	PHA	
										LL	UL
Si	K α	OUT	PET	0.46	PC	50	60	109.152/40 s	112.045/20 s	130	300
Al	K α	OUT	PET	0.46	PC	50	60	145.009/40 s	147.157/20 s	100	300
Fe	K α	F-Ti	LiF1	0.15	SC	50	60	57.500/20 s	58.095/20 s	100	350
Ti	K α	OUT	LiF1	0.23	SC	50	60	86.120/20 s		90	400
Na	K α	OUT	RX35	0.23	PC	50	60	25.935/40 s		130	300
K	K α	OUT	LiF1	0.46	PC	50	60	136.700/30 s		100	300
Ca	K α	OUT	LiF1	0.46	PC	50	60	113.151/40 s		100	300
Mg	K α	OUT	RX35	0.23	PC	50	60	21.500/30 s		100	300
	K α	OUT	RX35	0.23	SC	30	100	40.385/100 s		90	350
F	Rh-K α	OUT	LiF1	0.23	SC	50	60	18.500/40 s		140	330
	Rh-K α c	OUT	LiF1	0.23	SC	50	60	17.561/40 s		100	350

1.2 主要试剂

四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂:无水四硼酸锂(Li₂B₄O₇,67%)和偏硼酸锂(LiBO₂,33%)混合熔剂,在700℃灼烧2 h,在干燥器中冷却备用。

硝酸铵溶液(500 g/L),饱和溴化铵溶液(300 g/L)。

1.3 试样制备

称取0.7000 g经105℃烘2 h的样品和7.0000 g四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂置于瓷坩埚中,搅拌均匀,再转入铂金合金坩埚内,加入2 mL 500 g/L硝酸铵溶液、7滴溴化铵饱和溶液,将坩埚置于熔样机上按照设定的程序全自动熔融玻璃片。熔样程序:先在650℃上氧化240 s,接着在1050℃上充分熔融400 s(熔样机在此过程中上下摇摆,并且不停地旋转),然后静止10 s,发出熔样完成警报,打开炉盖,取出铂金坩埚,用力旋转7圈,冷却后熔片与铂金坩埚自动剥离。在熔片背面贴上对应样号的编码,放入干燥器中待测,密闭保存,防止吸潮和污染。

1.4 校准曲线

1.4.1 标准样品和标准化样品

XRF法建立正确的数学模型,必须依靠一组具

有代表性及一定跨度范围的标准样品,且有准确的测量结果。依据蓝晶石矿物组分特征及含量范围,本研究选择了国家标准物质GBW 07401~GBW 07411(土壤)、GBW 07301~GBW 07312(水系沉积物)、GBW 07177~GBW 07182(铝土矿)、人工合成蓝晶石校准样品FL1~FL11(人工合成各元素含量见表2)作为标准样品,再选择各分析组分适中的样品作为标准化样品。按1.3节试样制备方法制备标准样品和标准化样品,按表1测量条件首先对标准样品进行测定,然后对标准化样品进行标准化测量,保存各元素参考强度,以便计算仪器漂移校正系数 α 。

1.4.2 基体校正及校准曲线

标准样品测定完毕后,以式(1)建立校准曲线,计算出各元素校准曲线的系数 A_i 、 B_i 、 C_i 。

$$X_i = A_i I_i^2 + B_i I_i + C_i \quad (1)$$

式中: X_i 为分析元素*i*的质量分数(%); I_i 为经漂移校正后分析元素*i*的测量强度; A_i 、 B_i 、 C_i 分别为校准曲线系数。

表2 人工合成标准样品成分分析

Table 2 Analytical results of elements in synthetic standard materials

标准样品 编号	w/%								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	F	TiO ₂	TFe ₂ O ₃
FL1	36.54	56.37	0.38	0.15	0.11	0.32	4.08	0.59	0.31
FL2	48.57	35.53	1.41	0.0051	0.015	0.24	11.25	0.091	0.54
FL3	43.58	40.41	2.02	0.83	0.73	0.41	9.42	0.25	0.44
FL4	35.04	53.09	2.47	0.32	0.25	1.61	4.09	0.64	0.29
FL5	33.42	56.04	3.51	0.61	0.059	0.062	2.01	0.69	0.73
FL6	35.80	58.81	1.93	0.086	0.066	0.063	0.88	1.32	0.12
FL7	37.88	55.98	0.19	1.08	0.16	0.82	0.36	0.67	0.31
FL8	26.78	66.39	0.17	0.10	0.30	1.53	0.25	1.70	0.82
FL9	36.42	59.76	0.24	0.066	0.11	0.13	0.95	0.72	0.30
FL10	30.01	61.54	0.56	2.46	0.12	0.18	1.66	0.70	0.084
FL11	38.24	46.92	0.98	0.15	0.79	2.29	0.73	6.32	0.62

注: SiO₂采用重量法测定, Al₂O₃采用容量法测定, TiO₂和 Fe₂O₃采用分光光度法测定, K₂O、Na₂O、CaO、MgO采用原子吸收光谱法测定, F采用离子选择电极法测定。

由于样品中共存元素之间存在增强吸收效应, 通常采用经验系数法校正基体效应的影响, 根据式(2)的基体校正方程式回归计算样品中各元素基体效应的校正系数和谱线重叠校正系数。

$$w_i = X_i(1 + K_i + \sum A_{ij}F_j) + \sum B_{ij}F_j + \sum D_{ijk}F_jF_k + C_i \quad (2)$$

式中: w_i 为经基体校正后分析元素 i 的质量分数(%); X_i 为由校准曲线方程得到的分析元素 i 的质量分数(%); F_j 、 F_k 为共存元素 j 和元素 k 的测量强度或化学值; A_{ij} 为共存元素 i 的基体校正系数; B_{ij} 、 D_{ijk} 为共存元素 j 或 k 对分析元素 i 的谱线重叠校正系数或交叉重叠校正系数; K_i 、 C_i 为分析元素的校准常数。

1.4.3 漂移校正

校准曲线使用一段时间后, 需要进行漂移校正, 选择各分析组分适中的样品作为标准化样品, 并按上述试样制备方法制备标准化试样, 按上述测量条件对标准化样品进行标准化测量, 以式(3)做强度漂移校正。

$$I_i = \alpha_i \times I_{im} \quad (3)$$

式中: I_i 为漂移校正后的分析元素 i 的净强度; I_{im} 为分析元素 i 的测量净强度; α_i 为元素 i 的仪器漂移校正系数。

1.5 样品测定

按玻璃熔片法制备样品, 装入样品盒, 确认无误后放入自动样品交换器, 启动相应的分析程序, 进行测定。

2 结果与讨论

2.1 样品制备方式选择

参考文献[14], 将已加工制备粒度为 0.074 mm(200目)的样品采用粉末压片法和玻璃熔融法制成样品圆片和玻璃片两种样片进行测定比对。由于粉末压片法受颗粒度、矿物和基体效应的影响十分严重, 蓝晶石矿中矿物组分较多, 且刚玉的硬度又大, 碎样粒度很难达到均匀, 因此粉末压片法各元素的分析结果误差较大, 尤其对钾、钠、氟元素误差更大。玻璃熔片制样大大降低了颗粒效应和矿物效应, 样品分析结果较好。

2.2 监控样品的选择

选择自制蓝晶石矿管理样作监控样品, 参考文献[1-3]配制蓝晶石矿样品, 加入蓝晶石矿中其他常见矿物(如石英、云母、刚玉、金红石、黄玉、高岭土、褐铁矿), 以消除其基体效应。

2.3 稀释比选择

F元素的荧光产额低, 低稀释比率有利于提高F的荧光强度^[16]。称取5个蓝晶石样品和四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂(质量比67:33), 按表3不同比例进行混匀, 在1050℃熔融10 min制样。结果表明, 刚玉、金红石含量高的蓝晶石样品稀释倍数在1:4以下有不熔物, 硅含量高的样品流动性差, 易炸裂。蓝晶石矿为高硅铝酸盐, 为了确保其熔融体完全均匀一致, 防止形成缺圆, 参考文献[17], 结合实际坩埚的大小及以往熔矿经验, 综合考虑选用样品0.7000 g和混合熔剂7.0000 g, 稀释比1:10。

表3 蓝晶石矿在1050℃不同稀释比熔融情况

Table 3 The melting conditions of kyanite ore with different dilution ratio

样品编号	样品和混合溶剂的质量比(稀释比)						
	1:1	1:2	1:3	1:4	1:5	1:8	1:10
1	有不熔物	有不熔物	有不熔物	有不熔物	炸裂	熔清	熔清
2	有不熔物	有不熔物	有不熔物	炸裂	熔清	熔清	熔清
3	有不熔物	有不熔物	熔清	熔清	熔清	熔清	熔清
4	有不熔物	有不熔物	熔清	熔清	熔清	熔清	熔清
5	有不熔物	有不熔物	熔清	熔清	熔清	熔清	熔清

2.4 熔融法的温度选择及对氟测定的影响

称取3件不同高低含量的蓝晶石矿样品0.7000 g, 加入7.0000 g混合熔剂混匀, 分别在900℃、950℃、1000℃、1050℃、1100℃温度下进行试样制备, 熔片熔融情况见表4。对熔清的样品玻璃片进行氟的测量, 结果见表5。由不同温度下熔融情况(见表4)可知, 在

1000℃以上样品均能熔清,由于蓝晶石为高铝硅酸盐,常含难熔矿物成分,且氟在有熔剂存在的高温下因样品中含有高铝易形成 $[AlF_6]^{3-}$ 不易挥发损失,综合考虑选择1050℃为熔融温度。

表4 不同温度下样品熔融情况

Table 4 The melting effect of samples at different temperatures

样品编号	熔矿温度				
	900℃	950℃	1000℃	1050℃	1100℃
F-1	有不熔物	炸裂	熔清	熔清	熔清
F-2	有不熔物	熔清	熔清	熔清	熔清
F-3	有不熔物	有不熔物	熔清	熔清	熔清

表5 不同熔融温度下氟的测定结果

Table 5 Analytical results of F at different melting temperatures

样品编号	950℃		1000℃		1050℃		1100℃	
	<i>I</i>	<i>w</i> (F)	<i>I</i>	<i>w</i> (F)	<i>I</i>	<i>w</i> (F)	<i>I</i>	<i>w</i> (F)
	/kcps	/%	/kcps	/%	/kcps	/%	/kcps	/%
F-1	-	-	0.87469	0.67	0.87834	0.70	0.87712	0.78
F-2	0.95504	1.33	0.96478	1.34	0.95625	1.34	0.95748	1.40
F-3	-	-	1.27522	3.96	1.26914	3.91	1.28253	4.22

2.5 校准曲线方程和基体效应

在蓝晶石矿样品的分析中,各待测元素的校准曲线参数、基体校正、漂移校正系数分别详见表6、表7、表8。由表6数据可知,各待测元素的测量范围较宽,相关系数除Na₂O和MgO外,其余各元素的相关系数均在0.99以上,满足化学分析要求。由表8数据可知,各元素的漂移校正系数在0.99409~1.01545之间,仪器状态良好,能够满足正常测试工作的需要。

表6 各元素的校准曲线参数

Table 6 The calibration curve parameters of elements

元素	分段范围 <i>w</i> /%	校准曲线	相关系数
SiO ₂	0~90.00	$y = -6.59130 \times 10^{-6}x^2 + 9.29967 \times 10^{-2}x - 1.31678 \times 10^{-1}$	0.9992
Al ₂ O ₃	0~40.00	$y = 2.30259 \times 10^{-1}x - 4.80236 \times 10^{-1}$	0.9982
	30.00~90.63	$y = 2.31545 \times 10^{-1}x - 1.86832$	0.9996
Fe ₂ O ₃	0~6.00	$y = 1.06401 \times 10^2x + 4.5446 \times 10^{-3}$	0.9986
	2.00~12.62	$y = 9.72311 \times 10x + 4.27854 \times 10^{-1}$	0.9978
TiO ₂	0~10.00	$y = 2.92999 \times 10^{-1}x - 9.47916 \times 10^{-2}$	0.9987
Na ₂ O	0~11.65	$y = 6.43479 \times 10^{-1}x - 2.02033 \times 10^{-1}$	0.9567
K ₂ O	0~8.00	$y = 3.80815 \times 10^{-2}x - 1.03360 \times 10^{-1}$	0.9980
CaO	0~1.50	$y = 7.25646 \times 10^{-2}x - 5.33377 \times 10^{-2}$	0.9997
	1.00~10.00	$y = 6.75010 \times 10^{-2}x + 1.41230 \times 10^{-1}$	0.9992
MgO	0~1.00	$y = 3.79327 \times 10^{-1}x - 4.35535 \times 10^{-1}$	0.9565
	0.5~5.00	$y = 3.40019 \times 10^{-1}x - 2.58761 \times 10^{-1}$	0.9831
F	0~20.00	$y = 8.21402 \times 10^{-1}x - 6.51472$	0.9972

表7 各元素的基体校正

Table 7 The matrix correction of elements

元素	基体校正元素	重叠干扰元素	元素	基体校正元素	重叠干扰元素
Al	-	Br	Mg	Ca, Fe	-
Fe	-	Mn	Ca	Mg	-
F	-	Fe	Ti	Al, Fe	-

表8 各元素的漂移校正系数

Table 8 The drift correction coefficient of elements

元素	漂移校正系数	元素	漂移校正系数
Al	1.00300	K	0.99975
Si	1.00715	Ca	1.00040
Fe	0.99744	Mg	1.01477
Ti	0.99409	F	1.01790
Na	1.01545		

粉末压片法制样XRF分析的基体效应、颗粒效应、矿物效应等影响显著,在实际工作中,采用仪器自身的校准软件按表7对待测元素进行基体校正和重叠校正。高稀释比熔融玻璃片法制样大大降低了基体效应、颗粒效应、矿物效应的影响,加入脱模剂溴化铵的量很小,且在高温大量蒸发,溴对铝干扰可以忽略;参见文献[16],铁对氟有干扰,实际测量中做了扣除和不扣除铁对氟干扰的结果比对,蓝晶石样品中铁含量不高,未见显著性差异。

2.6 方法检出限和测量范围

根据分析元素的测量时间,按下列公式计算各元素的检出限(LOD),计算结果见表9。

$$LOD = \frac{3\sqrt{2}}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t}}$$

式中,*m*为单位含量的计数率;*I_b*为背景计数率;*t*为峰值和背景的总测量时间。

对于未测定背景的元素方法检出限采用校准曲线法。各元素的测量范围见表9。

表9 方法检出限和测量范围

Table 9 The detection limits and measurement range of the method

元素	检出限/%	测量范围	元素	检出限/%	测量范围
		<i>w</i> /%			<i>w</i> /%
SiO ₂	0.04	0.30~90.00	Na ₂ O	0.04	0.10~11.65
Al ₂ O ₃	0.04	0.20~90.63	CaO	0.05	0.10~10.00
Fe ₂ O ₃	0.04	0.10~12.62	MgO	0.02	0.10~5.00
TiO ₂	0.05	0.10~10.00	F	0.04	0.10~20.00
K ₂ O	0.04	0.10~8.00			

2.7 方法精密度和准确度

选择2件自制蓝晶石管理样,在相同条件下制备样品各7份,分别测定7次,并与化学法比较,考察方法的精密度和准确度。表10结果表明,方法精密密度(RSD, $n=7$)小于4.5%,准确度(RE)小于6.5%,符合DZ/T 0130—2006《地质矿产实验室测试质量管理规范》要求。

表10 方法精密度和准确度

Table 10 Precision and accuracy tests of the method

自制蓝晶石 管理样	元素	$w/\%$		RSD/%	相对误差 RE/%
		参考值	测定平均值		
Lan-1	SiO ₂	48.72	48.65	0.5	-0.14
	Al ₂ O ₃	40.54	40.81	0.8	0.67
	Fe ₂ O ₃	0.94	0.96	2.0	2.13
	TiO ₂	0.45	0.47	1.9	4.44
	K ₂ O	1.62	1.56	1.1	-3.70
	Na ₂ O	0.31	0.33	4.1	6.45
	CaO	0.81	0.78	4.0	-3.70
	MgO	0.38	0.39	3.9	2.63
Lan-2	F	4.29	4.39	0.7	2.33
	SiO ₂	58.47	58.64	0.6	0.29
	Al ₂ O ₃	30.55	30.70	0.9	0.49
	Fe ₂ O ₃	1.26	1.29	1.1	2.38
	TiO ₂	0.35	0.37	1.4	5.71
	K ₂ O	0.87	0.91	1.0	4.60
	Na ₂ O	2.81	2.78	0.8	-1.07
	CaO	0.35	0.36	4.4	2.86
MgO	0.69	0.70	3.6	1.45	
F	1.76	1.77	1.9	0.57	

2.8 实际样品分析与比对

选取河南省隐山蓝晶石矿样品作为试验研究对象,利用建立的方法和化学法对该地区的5组不同样品进行测定。由表11可见,本法各元素的测定结果与化学法相符。

3 结语

本研究对蓝晶石矿采用玻璃熔融法制片,建立了X射线荧光光谱法同时测定蓝晶石矿中氟、铝、硅、钛等主量元素的分析方法。消除了矿物效应、粒度效应的影响,降低了基体效应,通过进行不同稀释比和熔矿温度试验,使难熔样品得以完全熔解,很好地解决了化学法难熔样品的熔矿问题和分析流程长、不能同时测定多元素的问题。与经典分析方法相比,本法具有操作简单、快速、准确等特点,节约成本,提高了生产效率,满足了地质样品批量分析测试的需要。

表11 分析结果比对

Table 11 Comparison of analytical results of elements in samples

测量样品	$w/\%$									
	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	SiO ₂	CaO	K ₂ O	MgO	Na ₂ O	F	
1	XRF	57.45	0.31	0.72	35.84	0.25	0.11	0.17	0.28	1.21
	化学法	57.28	0.29	0.70	35.72	0.26	0.12	0.17	0.26	1.25
2	XRF	45.41	0.68	6.94	38.62	0.11	2.51	0.15	1.03	0.32
	化学法	45.61	0.69	7.01	38.76	0.11	2.46	0.14	1.09	0.31
3	XRF	10.58	0.54	0.41	84.03	0.11	2.11	0.12	0.42	0.41
	化学法	10.41	0.56	0.42	83.96	0.11	2.11	0.11	0.44	0.40
4	XRF	54.43	0.35	0.43	35.06	0.62	0.43	0.30	0.17	6.90
	化学法	54.66	0.37	0.41	35.19	0.60	0.42	0.31	0.16	6.71
5	XRF	31.22	0.55	1.25	57.44	0.44	1.91	0.06	2.76	0.59
	化学法	31.25	0.58	1.26	57.47	0.45	1.89	0.06	2.81	0.61

注: Al₂O₃采用容量法测定, Fe₂O₃和 TiO₂采用分光光度法测定, SiO₂采用重量法测定, K₂O、Na₂O、CaO、MgO 采用原子吸收光谱法测定, F 采用离子选择电极法测定。

蓝晶石中氟的准确测定直接决定其黄玉组分的含量,本研究利用XRF分析方法对蓝晶石矿中氟元素进行了测定,为蓝晶石矿中黄玉含量的测定提供了一种新的分析方法。不足之处是熔融法测定氟元素的检出限还比较高,今后需要进一步降低氟元素的检出限,以期能够更准确地测定较低含量的黄玉组分。

4 参考文献

- [1] 林彬荫,潘宝明,张建武,李居周,赵永安,司书庆. 蓝晶石红柱石硅线石[M]. 北京:冶金工业出版社, 2011: 19-25.
- [2] 王梅英. 蓝晶石的化学物相分析[J]. 非金属矿, 2006, 29(1): 15-16.
- [3] 阮福增,程广才. 蓝晶石族矿物物相分析[J]. 冶金分析, 1996, 16(3): 39-44.
- [4] 杨欣剑,朱令仪,张友珍. 隐山蓝晶石矿综合利用研究[J]. 矿产保护与利用, 1991(1): 35-38.
- [5] 岩石矿物分析编委会. 岩石矿物分析(第四版 第二分册)[M]. 北京:地质出版社, 2011: 8-45.
- [6] 钟代果. 铝土矿中主成分的X射线荧光光谱分析[J]. 岩矿测试, 2008, 27(1): 71-73.
- [7] 王云霞,张健,庞玲,戴建国. X射线荧光光谱法测定铝土矿中主成分[J]. 理化检验(化学分册), 2006, 42(7): 542-543.
- [8] 刘江斌,段九存,党亮,何振云,武永芝. X射线荧光光谱法同时测定铝土矿中主次组分及3种痕量元素[J]. 理化检验(化学分册), 2011, 47(10): 1211-1216.
- [9] 邓赛文,梁国立,方明渭,田寅贞,强小平,王有增. X射线荧光光谱快速分析铝土矿的方法研究[J]. 岩矿

- 测试,2001,20(4): 305-308.
- [10] 曲月华,王翠艳. X射线荧光光谱法测定铝质耐火材料中主次成分[J]. 冶金分析,2006,26(4): 36-39.
- [11] 宋霞,王静. X射线荧光光谱法测定高铝质耐火材料[J]. 理化检验(化学分册), 2005,41(Z1): 69-73.
- [12] 董连宝. X射线荧光光谱法在耐火材料分析中的应用[J]. 山东教育学院学报,2010(1): 32-34.
- [13] 宋霞,郭红丽,胡坚. X荧光光谱法分析硅质-半硅质耐火材料的主次元素含量[J]. 光谱实验室,2010,27(4): 1565-1568.
- [14] 丁雪心. X射线荧光光谱法监控蓝晶石生产流程[J]. 分析测试学报,1992,11(2): 60-63.
- [15] 刘俊,齐郁,陈印,王宁. XRF法分析萤石中CaF₂、P、S和SiO₂[J]. 武汉工程职业技术学院学报,2005,17(1): 22-23.
- [16] 曹玉红,高卓成,王丽,罗晓玲,林晓红. 低稀释比熔融X-荧光光谱法测定萤石中CaF₂、SiO₂、S[C]//理化检验学术交流会议论文集,2009: 173-175.
- [17] 王兆利,马宏彦,杜建民,郑建道,孙春丽. 熔融制样X射线荧光光谱法测定萤石中成分[J]. 河南冶金,2009,17(6): 24-26.
- [18] 康学丽. X射线荧光光谱法分析萤石中的CaF₂[J]. 河北冶金,2007(3): 54-55.
- [19] 唐梦奇,刘顺琼,袁焕明,谢毓群,刘国文,罗明贵. 粉末压片制样波长色散X射线荧光光谱法测定进口铜矿石中的氟[J]. 岩矿测试,2013,32(4): 254-257.
- [20] 王祎亚,许俊玉,詹秀春,屈文俊. 较低稀释比熔片制样X荧光光谱法测定磷矿石中12中主次痕量组分[J]. 岩矿测试,2013,32(1): 58-63.

Analysis of F, Na, Mg, Al, Si, Fe, Ti, K and Ca in Cyanite Ores by X-ray Fluorescence Spectrometry

WANG Mei-ying¹, LI Peng-cheng¹, LI Yan-hua¹, LI Ying¹, WANG Liu-fang², CHEN Jing¹

(1. Henan Province Rock & Mineral Testing Centre, Key Laboratory of Ministry of Land and Resources Analysis and Exploration of Precious Metals, Zhengzhou 450012, China;

2. The Second Geological Exploration Institute of Henan Geological and Mineral Exploration and Development Bureau, Xuchang 461000, China)

Abstract: The analysis of cyanite ores usually uses the alkali fusion system and each component employs various analytical methods such as weight, capacity, colorimetric determination, Atomic Absorption Spectrometry and ion selective electrode method. This method not only leads to lower results because of the incomplete fusion of ores, but also has a long term analysis procedure and complicated operation for refractory cyanite ore samples containing corundum and rutile, which renders it ineffective in meeting the needs of geological tests. The glass fusion method to prepare samples and establish an analysis method by using X-ray Fluorescent Spectrometry (XRF) to simultaneously determine the major elements in the cyanite ore is discussed and presented. The working curve was obtained by using various ores standard materials and self-made cyanite management samples containing many ore components. The determination conditions such as the glass fusion method's dilution ratio, ore fusion temperature and the effect to the element F were optimized. The chosen sample and the mixed solvent of lithium tetraborate and lithium metaborate were melted with dilution ratio of 1:10 at the temperature of 1050°C. The results by XRF coincide with the determination values used in the chemical analysis method. The method detection limit is lower than 0.05% and the method precision degree (RSD, $n=7$) is lower than 4.5%. This method has easy operation and good reproducibility and is accurate and reliable. The problem for the ore fusion method for refractory samples has been overcome and problems arising when using traditional method such as it being time consuming, wasteful of materials and unable to simultaneous determine all target elements have been solved.

Key words: cyanite ore; fluorine; major elements; glass fusion sampling; X-ray Fluorescent Spectrometry