

X 射线荧光光谱仪在氟化铝检测中的应用

王世芳, 郑琪, 刘明博*, 程大伟

(钢研纳克检测技术股份有限公司, 北京 100081)

摘要: 氟化铝元素组分含量是决定其性能以及结算价格的重要因素, 因此元素组成的测定非常重要。为了扩展自主研发的顺序扫描式波长色散 X 射线荧光光谱仪在氟化铝检测领域的应用, 采用粉末压片法和熔融制样两种制样方式, 对 7 种主次要元素 F、Al、Na、SiO₂、SO₄²⁻、P₂O₅、Fe₂O₃ 进行检测分析。研究表明, 在氟化铝主次要元素检测中, 粉末压片和熔融制样两种方法都能满足测试分析的需求。

关键词: 波长色散 X 射线荧光光谱; 氟化铝; 粉末压片; 熔融制样

Application of X-ray Fluorescence Spectrometer in Analysis of Aluminum Fluoride

WANG Shifang, ZHENG Qi, LIU Mingbo*, CHENG Dawei

(NCS Testing Technology Co., Ltd., Beijing, 100081, China)

Abstract: The content of aluminum fluoride element components is an important factor in determining its performance and settlement price. In order to expand the application of the self-developed sequential scanning wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometer in the field of aluminum fluoride detection, pressed powder and fusion sample preparation were used to analyze F, Al, Na, SiO₂, SO₄²⁻, P₂O₅, and Fe₂O₃. The research results indicated that both pressed powder and fusion sample preparation methods could meet the requirements of testing and analysis in the detection of primary and secondary elements in aluminum fluoride.

Keywords: Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry; Aluminum Fluoride; Pressed Powder; Fusion Sample Preparation

1 氟化铝

氟化铝（Aluminum Fluoride）是一种无机物，化学式为 AlF_3 ，无色或白色结晶，不溶于水、酸和碱，性质稳定，加热情况下可水解，常用于铝电解工业中，作为电解剂调节剂、催化剂。

氟化铝元素组分含量是决定其性能以及结算价格的重要因素，因此元素组成的准确测定非常重要，主要包括 F、Al、Na、 SiO_2 、 SO_4^{2-} 、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 等测定项目，氟和铝是主要成分，Na、 SiO_2 、 SO_4^{2-} 、 P_2O_5 、 Fe_2O_3 为杂质成分。在现有成分分析方法中，X 射线荧光光谱法因制样简单、测定快速、准确度高等特点，获得广泛应用。

2 仪器与试验

2.1 仪器设备

CNX-838 型顺序扫描式波长色散 X 射线荧光光谱仪（钢研纳克检测技术股份有限公司），配备有端窗 Rh 靶、薄铍窗（ $76\ \mu\text{m}$ ）、60 kV/4 kW 的 X 射线源，LiF200、LiF220、Ge111、PET 和 CX55 多层膜等分光晶体，气流正比探测器（FPC，工作气体为 P10 气体）和 NaI 闪烁体探测器（SC），双 512 道 MCA，有 θ -2 θ 双独立驱动测角仪系统（精度 0.0002° ），48 位自动进样器等。通过分光晶体和测角仪系统的搭配组合，测试元素范围可涵盖 B(5)~U(92)。



图 1 CNX-838 型顺序扫描式波长色散 X 射线荧光光谱仪

2.2 样品制备

X 射线荧光光谱法测定氟化铝主次元素含量，常见的样品制备方法有粉末压片和熔融制样两种，粉末压片法涉及的国内行业标准有 YS/T 581.10-2006^[1]、YS/T 581.15-2012^[2]和 YS/T

581.18-2012^[3]，熔融制样涉及的国内行业标准有 YS/T 581.16-2008^[4]。粉末压片和熔融制样方法参考文献 5 和 6。

1) 粉末压片

称取 5 g（精确到±1 mg）试样（预先 110 °C干燥），振动磨上振磨 3 min；压片机上用适量的分析纯硼酸镶边，在 35 T 压力下静态保压 30 s；卸压后刮平样片边缘，洗耳球吹除粉尘后待测。

2) 熔融制样

准确称取四硼酸锂（67%）+偏硼酸锂（33%）混合熔剂 8.0000 g 于瓷坩埚中，转入铂金坩埚中一部分（约四分之三），称取试样 1.2000 g 于铂金坩埚中，与熔剂混合均匀，把剩余的熔剂转入铂金坩埚中并覆盖在上层（剩余熔剂确保能把表面覆盖完全），然后加入 5 滴饱和溴化锂，放入熔样机上 1020 °C熔融 10 min，制备玻璃熔片。

熔融制样过程中，确保将部分熔剂完全覆盖试样与熔剂的混合物，避免氟化铝在高温条件下飞溅。相比粉末压片制样，熔融制样复杂，制样质量要求高，制样质量是氟化铝主次要元素含量准确测量的关键。

2.3 校准样品的选择

选用中铝郑州研究院 GSB04-2194-2008 氟化铝 GAF01-03、GAF05-10 标准样品，绘制工作曲线。曲线测量范围由标准样品含量范围决定，标准样品制备过程按照 2.2 的实验方法进行。

表 1 标准样品中元素含量范围

元素	含量范围（%）
F	57.72-64.97
Al	30.27-34.76
Na	0.028-0.303
SiO ₂	0.014-0.429
Fe ₂ O ₃	0.015-0.156
SO ₄ ²⁻	0.076-0.748
P ₂ O ₅	0.0007-0.1317

3 工作曲线

采用制备的氟化铝压片和玻璃熔片，调整元素测量条件，建立氟化铝中主次元素的工作曲线，工作曲线的决定系数（ R^2 ）和估计标准误差（Standard Error of Estimate, SEE），见表 2。

表 2 粉末压片和熔融制样两种方法的工作曲线对比

制样方法	粉末压片		熔融制样	
工作曲线	R^2	SEE/%	R^2	SEE/%
F: $K\alpha$	0.9966	0.129	0.9694	0.385
Al: $K\alpha$	0.9942	0.144	0.9851	0.245
Na: $K\alpha$	0.9715	0.013	0.9638	0.015
Si: $K\alpha$	0.9934	0.014	0.9753	0.026
Fe: $K\alpha$	0.9962	0.004	0.9940	0.005
S: $K\alpha$	0.9985	0.012	0.9969	0.018
P: $K\alpha$	0.9994	0.001	0.9998	0.001

粉末压片法测定氟和铝的工作曲线，见图 2。

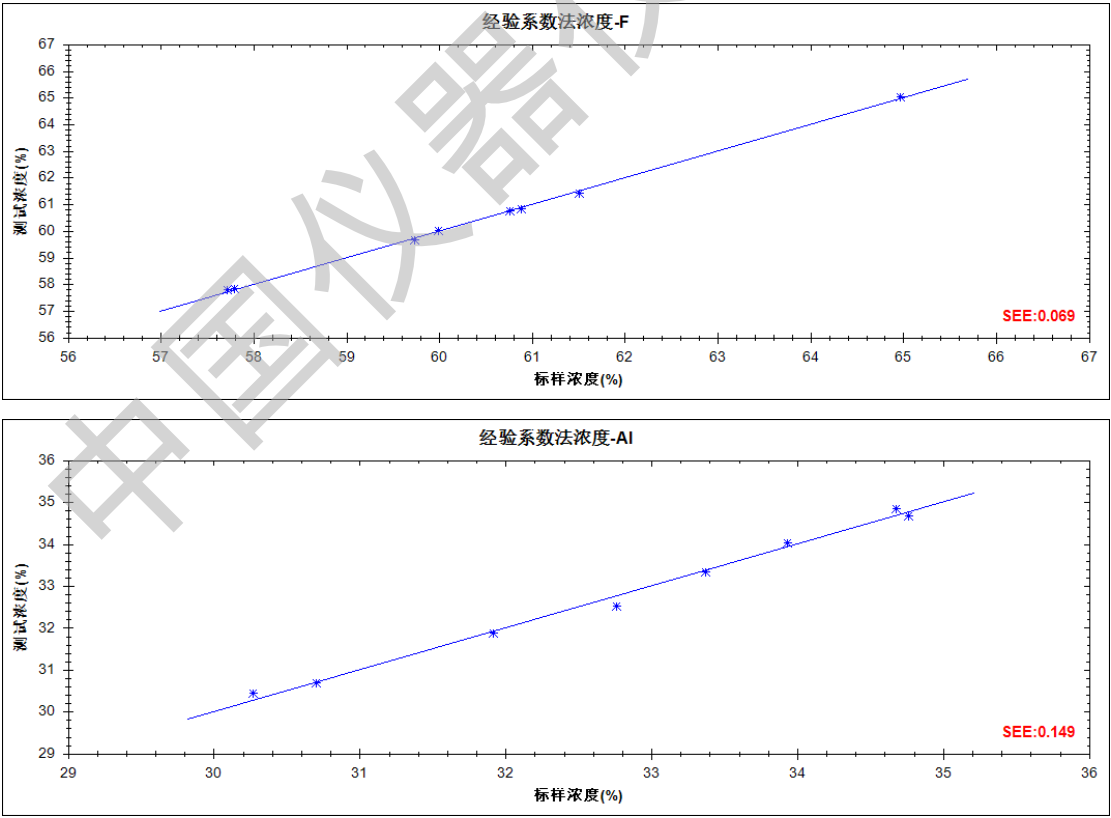


图 2 粉末压片法测定氟和铝的工作曲线

熔融制样法测定氟和铝的工作曲线，见图 3。

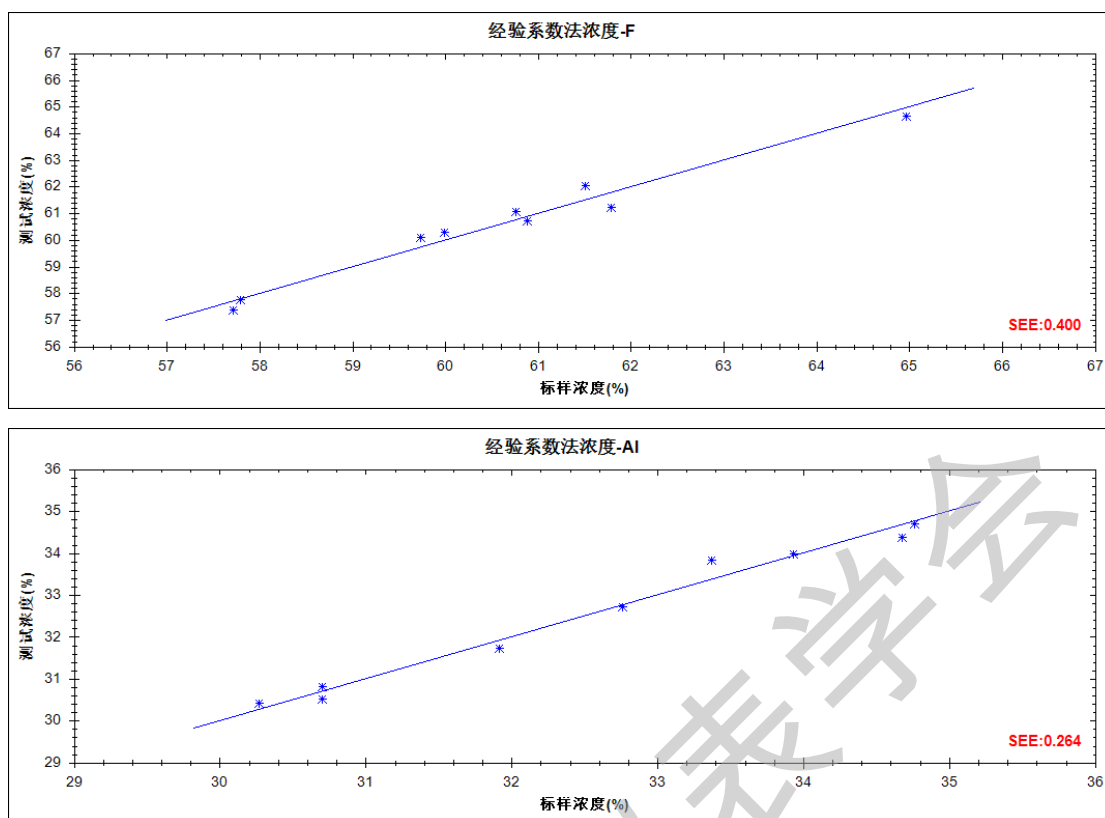


图3 熔融制样法测定氟和铝的工作曲线

氟化铝以氟和铝为基体元素，曲线校正以氟或铝元素校正其他元素，氟元素和钠元素用铝元素进行共存元素（强度）校正。粉末压片工作曲线决定系数为 0.9715-0.9994，SEE 为 0.001-0.144；熔融制样工作曲线决定系数为 0.9638-0.9998，SEE 为 0.001-0.385。F 元素和 Al 元素粉末压片的 SEE 要低于熔融制样的 SEE，粉末压片的测量误差相对较小。

4 精密度和准确度

以不参与工作曲线的 GAF04，重复测定 11 次，进行仪器精密度和准确度试验，检测结果，见表 3、表 4 和表 5。

表3 粉末压片的工作曲线测定 GAF04 中主次元素含量

粉末压片	F(%)	Al(%)	Na(%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	P ₂ O ₅ (%)
GAF04-1	60.290	30.642	0.118	0.298	0.120	0.723	0.028
GAF04-2	60.573	30.588	0.117	0.246	0.120	0.722	0.026
GAF04-3	60.594	30.625	0.118	0.255	0.120	0.725	0.027
GAF04-4	60.579	30.693	0.116	0.261	0.121	0.724	0.027
GAF04-5	60.609	30.684	0.117	0.259	0.120	0.723	0.027
GAF04-6	60.580	30.707	0.116	0.274	0.120	0.729	0.028

GAF04-7	60.578	30.681	0.118	0.281	0.120	0.729	0.028
GAF04-8	60.607	30.673	0.117	0.285	0.120	0.725	0.027
GAF04-9	60.586	30.682	0.115	0.282	0.120	0.727	0.028
GAF04-10	60.562	30.609	0.118	0.286	0.121	0.723	0.029
GAF04-11	60.507	30.633	0.116	0.301	0.120	0.725	0.029
Average	60.551	30.656	0.117	0.275	0.120	0.725	0.028
RSD/%	0.15	0.13	0.85	6.54	0.19	0.32	2.60

采用粉末压片绘制的工作曲线，测定 GAF04 主次元素，主量元素相对标准偏差(Relative standard deviation, RSD) 低于 0.2%，杂质元素 RSD 为 0.19-6.54%，仪器精密度良好。

表 4 熔融制样的工作曲线测定 GAF04 中主次元素含量

熔融制样	F(%)	Al(%)	Na(%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	P ₂ O ₅ (%)
GAF04-1	61.213	30.587	0.127	0.243	0.120	0.769	0.028
GAF04-2	61.366	30.634	0.121	0.240	0.121	0.771	0.028
GAF04-3	60.962	30.661	0.119	0.245	0.119	0.725	0.027
GAF04-4	60.849	30.598	0.120	0.244	0.121	0.722	0.028
GAF04-5	61.696	30.662	0.121	0.245	0.119	0.769	0.026
GAF04-6	61.323	30.590	0.125	0.242	0.119	0.769	0.027
GAF04-7	61.235	30.610	0.124	0.245	0.119	0.773	0.026
GAF04-8	60.918	30.581	0.126	0.242	0.121	0.726	0.026
GAF04-9	61.430	30.593	0.121	0.200	0.119	0.719	0.026
GAF04-10	60.978	30.580	0.123	0.184	0.120	0.723	0.027
GAF04-11	61.286	30.571	0.124	0.249	0.119	0.724	0.027
Average	61.205	30.606	0.123	0.234	0.120	0.745	0.027
RSD/%	0.42	0.11	2.12	9.13	0.66	3.31	3.09

采用熔融制样绘制的工作曲线，测定 GAF04 主次元素，主量元素 RSD 低于 0.5%，杂质元素 RSD 为 0.66-9.13%，仪器精密度良好。

表 5 粉末压片和熔融制样测定 GAF04 主次元素含量的准确度对比

GAF04	F(%)	Al(%)	Na(%)	SiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)	SO ₄ ²⁻ (%)	P ₂ O ₅ (%)
Certified	60.96	30.52	0.136	0.251	0.126	0.748	0.0265

粉末压片	平均值	60.551	30.656	0.117	0.275	0.120	0.725	0.028
	绝对差值	0.409	0.136	0.019	0.024	0.006	0.023	0.0015
熔融制样	平均值	61.205	30.606	0.123	0.234	0.120	0.745	0.027
	绝对差值	0.245	0.086	0.013	0.017	0.006	0.003	0.0005

以不参与工作曲线的 GAF04 进行准确度试验，结果表明，熔融制样和粉末压片两种方法测定结果与标定值的结果相比，绝对差值为 0.0005-0.409%，测定结果可靠。

5 结语

针对波长色散 X 射线荧光光谱检测氟化铝主次元素含量，从工作曲线性能、仪器精密度和测试准确度三个方面对比分析了粉末压片法和熔融制样法两种制样方法，给用户选择不同的制样方法提供参考。

采用国产自主研发的波长色散 X 射线荧光光谱仪器测定氟化铝中主次元素含量，试验了粉末压片和熔融制样两种前处理方法，仪器精密度和准确度良好，方法可靠。

参考文献：

[1] 国家发展和改革委员会. 氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 10 部分：X 射线荧光光谱分析法测定硫含量: YS/T 581.10-2006[S]. 北京，国家行业标准出版社, 2006.

[2] 国家发展和改革委员会. 氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 15 部分：X 射线荧光光谱分析(压片)法测定元素含量: YS/T 581.15-2012[S]. 北京，国家行业标准出版社, 2012.

[3] 中华人民共和国工业和信息化部. 氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 18 部分：X 射线荧光光谱分析(压片)法测定元素含量：YS/T 581.18-2012[S]. 北京，国家行业标准出版社, 2012.

[4] 国家发展和改革委员会. 氟化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第 16 部分：X 射线荧光光谱分析法测定元素含量: YS/T 581.16-2008[S]. 北京，国家行业标准出版社, 2008.

[5] 白万里,李小艳,马艳红. X 射线荧光光谱法测定氟化铝元素组分影响因素探讨[J].轻金属,2020,(08):49-54.

[6] 马慧侠. XRF 熔融法测定氟化铝主次成分[J].轻金属,2013,(02):13-17.