

萤石成分分析方法的标准现状与研究进展

夏传波^{1,2} 田兴磊^{1,2} 王志明^{1,2} 陈明桂^{1,2} 邱臻哲^{1,2} 赵伟^{1,2*}

(1. 山东省地质科学研究院, 济南 250013;

2. 山东省金属矿产成矿地质过程与资源利用重点实验室, 济南 250013)

摘要 萤石是一种重要的战略性非金属矿产资源,对中国国家标准、行业标准、国际标准(ISO)、美国标准(ASTM)以及俄罗斯标准(GOST)中的萤石成分分析标准方法的现状进行了介绍。对近年来 X 射线荧光光谱(XRF)法、电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法、激光诱导击穿光谱(LIBS)法等技术应用于萤石成分分析以及标准物质/标准样品研制情况进行了总结和评述。目前,萤石分析测试技术标准体系相对完备,XRF、ICP-AES、ICP-MS 等仪器分析测试技术已普遍应用于萤石样品实验室分析,建议尽快研究并建立萤石中稀土等微量元素测定的标准方法,并开展相应标准物质/标准样品的研制,同时应大力开展原位在线分析技术的研究与开发,以适应工业在线自动化监测的需求,LIBS 与在线 XRF 技术联合在萤石在线分析方面具有良好的应用潜力。

关键词 萤石;分析方法;标准;标准物质/标准样品;进展

中图分类号:O657 TD985 **文献标志码**:A **文章编号**:2095-1035(2023)08-0813-12

Standard Status and Research Progress of Fluorite Composition Analysis Method

XIA Chuanbo^{1,2}, TIAN Xinglei, WANG Zhiming^{1,2}, CHEN Minggui^{1,2}, QIU Zhenzhe^{1,2}, ZHAO Wei^{1,2*}

(1. Shandong Institute of Geological Sciences, Ji'nan, Shandong 250013, China;

2. Shandong Provincial Key Laboratory of Metallogenic Geological Process and Resource Utilization, Ji'nan, Shandong 250013, China)

Abstract Fluorite is an important strategic non-metallic mineral resource. This article introduces the current status of fluorite composition analysis standard methods in Chinese national standards, industry standards, international standards (ISO), American standards (ASTM), and Russian standards (GOST). The applications of X-ray fluorescence spectrometry (XRF), inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-AES), inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), and laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) in the analysis of fluorite components are summarized and reviewed, including the development of reference materials. This article points out that the standard system for fluorite analysis technology is relatively complete, and instrument analysis techniques such as XRF, ICP-AES, and ICP-MS have been widely used for laboratory analysis of fluorite samples. It is suggested that the

收稿日期:2023-03-29 **修回日期**:2023-04-17

基金项目:国家重点研发计划项目(2021YFC 2903001, 2021YFC2903004)

作者简介:夏传波,男,高级工程师,主要从事岩矿分析研究。E-mail:chuanbo007@126.com

* **通信作者**:赵伟,女,研究员,主要从事岩矿分析及标准物质研制等研究。E-mail:workzhaowei@163.com

引用格式:夏传波,田兴磊,王志明,等. 萤石成分分析方法的标准现状与研究进展[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(8): 813-824.

XIA Chuanbo, TIAN Xinglei, WANG Zhiming, et al. Standard Status and Research Progress of Fluorite Composition Analysis Method[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(8): 813-824.

standard method for the determination of rare earth and other trace elements in fluorite should be studied and established as soon as possible, and the corresponding standard materials/standard samples should be developed. At the same time, the research and development of in-situ online analysis technology should be vigorously carried out to meet requirements of industrial on-line automatic monitoring. The combination of LIBS and online XRF technology has good application potential in the online analysis of fluorite.

Keywords fluorite; analytical methods; standards; reference materials; progress

萤石, 又称氟石, 主要应用于冶金、化工、建材、光学工业等传统领域, 以及新能源、新材料等战略性新兴产业。作为自然界含氟最高的矿物, 萤石是氟元素的最主要来源, 能够提取制备氟元素及其各种化合物, 在氟化工行业中有不可替代的地位。作为一种重要的非金属矿产资源, 萤石先后被美国、欧盟、日本等国家或地区纳入关键性矿产目录, 我国在《全国矿产资源规划(2016-2020 年)》中也将萤石列入战略性矿产名录, 近年来随着我国氟化工行业逐渐崛起, 以及新材料、新能源等战略性新兴产业快速发展, 对萤石的需求不断扩大^[1-2]。萤石矿是我国的优势矿种, 萤石资源总量丰富。单一型萤石矿床数量多且品质优, 但单个矿床储量少; 伴生矿床数量少, 储量大, 但资源品质较差、组成复杂、选别难、综合利用率低。快速准确测定萤石中主次量成分, 可为萤石矿的地质勘察、选矿工艺的确定及资源综合利用等提供技术支持。

萤石的主要成分是氟化钙, 还含有少量的碳酸钙、硅、铁、磷、硫等成分。重量法、滴定法、分光光度法、原子吸收光谱(AAS) 等方法专著《岩石矿物分析》及国家、行业标准中萤石主次量元素的主要测定方法。近年来, X 射线荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS) 和激光诱导击穿光谱法(LIBS) 等仪器分析技术广泛应用于萤石主次微量元素的测定。本文对近年来萤石分析测试相关的标准方法和文献资料进行了简要总结和评述。

1 标准分析方法现状

标准分析方法是贯彻、实现产品标准和其他有关标准的重要手段, 通过提供统一的技术指标与检测依据, 保证了分析结果的可比性和准确性, 对于推广先进技术、提高生产工艺稳定性、促进市场贸易等具有重要的意义。目前, 萤石成分分析测试标准有

国家标准(GB)、地质行业标准(DZ)、建材行业标准(JC)、出入境检验检疫标准(商品检验标准, SN)、冶金行业标准(YB) 以及国际标准(ISO)、美国标准(ASTM) 和俄罗斯国家标准(GOST) 等。

萤石分析方法系列国家标准 GB/T 5195.1—GB/T 5195.19, 由钢铁工业协会提出, 包含 20 余种指标的测定, 涉及重量法、滴定法、分光光度法等传统化学分析方法以及 ICP-AES、XRF 等现代仪器分析方法, 其中重量法、滴定法、分光光度法主要等同采用(IDT) 或修改采用(MOD) ISO 国际标准。近年来, 我国又自行起草发布实施了原子荧光光谱法(AFS)、ICP-AES、XRF 等现代仪器分析方法标准, 在与国际接轨的同时, 又针对仪器分析测试技术的发展应用现状制定实施了新的方法标准, 提高了自动化程度。

行业标准是根据行业特点、用途制定的标准, 是对国家标准的补充。YB/T 5217—2019《萤石》由钢铁工业协会提出, 规定了萤石的术语、定义、分类和牌号、技术要求等内容。DZG 93—05《非金属矿分析规程》由原地质矿产部提出, 适用于萤石的分析, 测定指标 12 项, 测试方法主要为重量法、滴定法、分光光度法及 AAS 等。JC/T 911—2021《建材用萤石化学分析方法》由建材联合会提出, 适用于建材用萤石的测定, 测定指标 8 项, 测试方法主要为重量法、滴定法、分光光度法、AAS 及 ICP-AES 等, 分为基准法和代用法。JC/T 1021.6—2007《非金属矿物和岩石化学分析方法 第 6 部分 萤石矿化学分析方法》由建材工业协会提出, 适用于萤石矿的成分分析。测定指标 13 项, 测试方法主要为重量法、滴定法、分光光度法及 AAS 等, 分为标准法和代用法。出入境检验检疫标准(商品检验标准 SN) 由国家认监委提出, 适用于萤石/氟石的分析, 测定指标 14 项, 测试方法包括重量法、滴定法、AFS、AAS 及 XRF 法等。表 1 列出了相关国家标准、行业标准的测试方法、测试项目及范围。

表 1 国内标准中的萤石分析方法
Table 1 Analysis methods of fluorite in domestic standards

标准	测试项目及范围	测定方法
GB/T 5195.1—2017(蒸馏-电位滴定法 ISO 5439:1978 MOD)	氟化钙($\geq 60\%$) 氟化钙($\geq 90\%$)	EDTA 滴定法 蒸馏-电位滴定法
GB/T 5195.2—2006(酸碱滴定法 ISO 4283:1993 MOD)	碳酸盐($0.1\% \sim 3.0\%$) 碳酸盐($\geq 0.04\%$)	EDTA 滴定法 酸碱滴定法
GB/T 5195.3—2017(ISO 4282:1992 MOD)	105 °C 质损量($0.02\% \sim 10\%$)	重量法
GB/T 5195.4—2006(ISO 4284:1993 MOD)	硫化物($\geq 0.001\%$)	碘量法
GB/T 5195.5—2017(ISO 9501:1991 MOD)	总硫($0.01\% \sim 1.0\%$)	燃烧-碘酸钾滴定法
GB/T 5195.6—2017(ISO 9438:1993 MOD 和 ISO 6676:1993 MOD)	磷($0.002\% \sim 0.5\%$) 磷($0.001\% \sim 0.3\%$)	磷钼蓝分光光度法 钼蓝萃取分光光度法
GB/T 5195.7—2016	锌($0.02\% \sim 1.0\%$)	AAS
GB/T 5195.8—2006(还原型钼蓝分光光度法 ISO 5438:1993 MOD)	二氧化硅($0.1\% \sim 2.0\%$) 二氧化硅($1.5\% \sim 40\%$) 二氧化硅($0.05\% \sim 4.0\%$)	钼蓝分光光度法 氢氟酸挥发重量法 还原型钼蓝光度法
GB/T 5195.9—2016	灼烧减量($0.05\% \sim 5.0\%$)	重量法
GB/T 5195.10—2006(ISO 9061:1993 MOD)	铁($0.1\% \sim 2.0\%$)	邻二氮杂菲分光光度法
GB/T 5195.11—2021(高碘酸盐分光光度法 ISO 9062:1992 MOD)	锰($0.006\% \sim 4.0\%$)	高碘酸盐分光光度法、AAS
GB/T 5195.12—2016	砷($0.00001\% \sim 0.1\%$)	AFS
GB/T 5195.13—2017	铝($0.2\% \sim 3.0\%$)	EDTA 滴定法
GB/T 5195.14—2017	镁($0.008\% \sim 0.5\%$)	AAS
GB/T 5195.15—2017	钙($30\% \sim 51\%$)、铝($0.02\% \sim 1.95\%$)、 硅($0.3\% \sim 16.9\%$)、磷($0.005\% \sim 0.08\%$)、 硫($0.005\% \sim 1.75\%$)、钾($0.02\% \sim 11\%$)、 铁($0.04\% \sim 1.64\%$)、钡($0.02\% \sim 7.34\%$)、 铅($0.005\% \sim 0.18\%$)	XRF
GB/T 5195.16—2017	硅($0.2\% \sim 18.5\%$)、铝($0.02\% \sim 2.5\%$)、 铁($0.02\% \sim 2.5\%$)、钾($0.02\% \sim 2.0\%$)、 镁($0.02\% \sim 2.0\%$)、钛($0.01\% \sim 2.0\%$)	ICP-AES
GB/T 5195.17—2018(ISO 3703:1993 MOD)	浮选剂($\geq 0.002\%$)	重量法
GB/T 5195.18—2018(ISO 5437:1992 MOD)	硫酸钡($\geq 0.1\%$)	重量法
GB/T 5195.19—2018(ISO 9505:1992 MOD)	砷($0.0002\% \sim 0.05\%$)	二乙基二硫代氨基甲酸银光度法
GB/T 22563—2008(ISO 8875:1992 IDT)	水分	重量法
GB/T 31311—2014(ISO 9779:1990 MOD)	铅($0.0006\% \sim 0.01\%$)	溶剂萃取-AAS
GB/T 31312—2014(ISO 9504:1990 MOD)	铋($\geq 0.001\%$)	溶剂萃取-AAS
SN/T 0328—1994	氟化钙($\geq 60\%$)	EDTA 滴定法
SN/T 0945—2000	钾、钠、镁	AAS
SN/T 1404—2004	锰($0.001\% \sim 0.1\%$)	FAAS
SN/T 2764—2011	三氧化二铝($0.04\% \sim 3.69\%$)、氧化钡($0.02\% \sim 8.2\%$)、氟化钙($60.1\% \sim 98.8\%$)、三氧化二铁($0.06\% \sim 2.35\%$)、氧化钾($0.02\% \sim 1.44\%$)、氧化锰($0.01\% \sim 0.23\%$)、二氧化硅($0.64\% \sim 36.1\%$)、磷($0.01\% \sim 0.06\%$)、硫($0.01\% \sim 1.75\%$)	XRF
SN/T 4658—2016	砷($\geq 0.39 \mu\text{g/g}$)、汞($\geq 0.02 \mu\text{g/g}$)	AFS
SN/T 2621—2010(ISO 3703:1993 IDT)	浮选剂($\geq 0.002\%$)	重量法
YB/T 5217—2019	浮选剂($\geq 0.01\%$)	重量法

续表 1

标准	测试项目及范围	测定方法
DZG 93-05	氟化钙(>3%)	EDTA 滴定法
	碳酸钙(>1%)	EDTA 滴定法
	碳酸钙(0.01%~1.5%)	AAS
	二氧化硅(>0.5%)	氢氟酸处理重量法
	二氧化硅(>0.5%)	硅钼蓝分光光度法
	二氧化硅(>1%)	氟硅酸钾容量法
	三氧化二铁(0.1%~4%)	磺基水杨酸光度法
	三氧化二铁(0.02%~2%)	邻菲罗啉光度法
	三氧化二铝(0.1%~2%)	铝试剂光度法
	二氧化钛(0.1%~2%)	过氧化氢光度法
	二氧化钛(0.01%~1%)	二安替比林甲烷光度法
	氧化镁(>1%)	EDTA 滴定法
	氧化镁(0.02%~0.2%)	AAS
	五氧化二磷(0.05%~2%)	磷钼蓝光度法、磷钒钼黄光度法
	硫酸钡(>0.5%)	重量法
	硫(0.01%~5%)	燃烧碘量法
	铅(0.005%~0.25%)	AAS
	锌(0.02%~1%)	AAS
JC/T 911—2021	氟化钙	EDTA 滴定法-差减、EDTA 滴定法
	氧化钙	EDTA 滴定法
	二氧化硅	氟硅酸钾滴定法
	三氧化二铁	EDTA 滴定法
	三氧化二铝	EDTA 滴定法
	氧化镁	EDTA 滴定法、AAS
	氧化钾、氧化钠	AAS
	烧失量	重量法
	三氧化二铁、三氧化二铝、氧化镁、氧化钾、氧化钠	ICP-AES
JC/T 1021.6—2007	氟化钙(>5%)	EDTA 滴定法-差减、EDTA 滴定法
	氧化钙(0.1%~5%)	EDTA 滴定法
	二氧化硅(<45%)	氢氟酸直接挥发法
	三氧化二铁(0.05%~10%)	磺基水杨酸分光光度法
	三氧化二铁(0.01%~5%)	AAS
	三氧化二铝(<10%)	铝试剂分光光度法
	二氧化钛(<7%)	二安替比林甲烷分光光度法
	氧化镁(0.005%~4%)	AAS
	三氧化硫(0.01%~2%)	燃烧碘量法
	五氧化二磷(0.005%~2%)	磷钒钼黄分光光度法
	氧化铅(0.01%~9%)	AAS
	氧化锌(0.005%~4%)	AAS
	氧化钾、氧化钠(≥0.005%)	AAS

萤石化学分析的国际标准(ISO)制修订于二十世纪八九十年代,包含 18 个标准方法,测定指标 10 余项,测试方法主要为重量法、滴定法、分光光度法等化学分析方法,绝大部分已被国内标准等同采用或修改采用,目前均为废止状态。美国标准(ASTM)包含 3 个标准方法,测定指标 10 余项,测试方法主要为重量法、滴定法、分光光度法、AAS 及

离子色谱法(IC)等,为近年来制修订。俄罗斯国家标准(GOST)制修订于二十世纪七八十年代,包含 14 个标准方法,测定指标 14 余项,测试方法主要为重量法、滴定法、分光光度法、AAS 及发射光谱法等,目前均为现行有效。表 2 列出了相关国外标准的测试方法、测试项目及范围(已被国内采用的 ISO 标准见表 1)。

表 2 部分国外标准中的萤石分析方法
Table 2 Analysis methods of fluorite in some foreign standards

标准	测试项目及范围	测定方法
ISO 9502:1993	二氧化硅(0.2%~30%)	还原型钼蓝分光光度法
ISO 9503:1991	有效氟	改进的威拉德-温特法(蒸馏-硝酸钍滴定法)
ASTM E815-17b	氟化钙	EDTA 滴定法(差减)
GOST 7619.1—1974	水分	重量法
GOST 7619.2—1981	氧化钙(0.2%~50%)	EDTA 滴定法
GOST 7619.3—1981	氟化钙(>1%)	EDTA 滴定法(差减)
GOST 7619.4—1981	二氧化硅(0.15%~50%)	钼蓝分光光度法
GOST 7619.5—1981	R ₂ O ₃ (0.1%~5%)	重量法
GOST 7619.6—1981	铁(0.05%~5%)	分光光度法和 AAS
GOST 7619.7—1981	总硫(0.05%~5%)	燃烧-碘量法
GOST 7619.8—1981	硫化物中硫(0.05%~0.5%)	碘量法
GOST 7619.9—1981	磷(0.005%~0.05%)	分光光度法
GOST 7619.10—1975	氧化镁	分光光度法和 AAS
GOST 7619.11—1977	氧化铈	火焰光度法
GOST 7619.12—1977	氧化钡	交流电弧-发射光谱法
GOST 7619.13—1991	浮选剂(≥0.002%)	重量法
ASTM E463-21	二氧化硅(0.5%~10%)	硅钼酸盐可见分光光度法
ASTM E1506-08	水分	重量法
	二氧化硅	氢氟酸挥发重量法
	氟化钙	草酸钙沉淀重量法
	可溶性氯化物	热水提取-硝酸银滴定法
	可溶性氯化物(μg/g)	热水提取-离子色谱法
	碳酸钙(0~2%)	EDTA 滴定法
	磷	钼蓝分光光度法
	砷	GFAAS
	混合氧化物(R ₂ O)	重量法
	硫化物硫(0.001%~0.2%)	碘量法

2 现代仪器分析技术

2.1 X 射线荧光光谱法(XRF)

XRF 技术具有制样简单、分析速度快、多元素同时测定等特点^[3],已先后被出入境检验检疫标准 SN/T 2764—2011 和国家标准 GB/T 5195.15—2017 作为萤石中钙、铝、硅等元素测定的标准方法,上述方法均采用硼酸盐熔融法制样,用标准样品或标准物质绘制校准曲线。

萤石中最重要的技术指标是氟化钙含量,它决定着萤石的质量等级和用途。XRF 法测定萤石中氟化钙含量分为钙谱线法和氟谱线法两种,上述两项标准方法均采用钙谱线法,即测定样品中的钙,以氟化钙形式报出。钙谱线法稳定性好,但严格来讲,测得的是样品中钙的总量,包括氟化钙、碳酸钙等各种形式的钙。为了消除样品中碳酸钙的影响,马景治等^[4-5]依据萤石中的碳酸钙可被稀乙酸溶解而氟化钙不被溶解的原理,采用 10%乙酸溶解样品后过滤,将残渣和滤纸灰化后与四硼酸锂-偏硼酸锂-氟化锂熔剂熔融制样,实现了 XRF 对萤石中氟化钙的

测定。KOWALKIEWICZ 等^[6]也采用了乙酸溶解法,不同之处在于将残渣灰化后,取少量样品分散于 Triton X-100 水溶液中并加入镱元素为内标,沉积在石英玻璃反射器上蒸干后采用全反射 X 射线荧光光谱法(TXRF)测定,该方法简化了制样的程序,缩短了制样时间。但需要指出的是,氟化钙在乙酸溶液中也会有微量溶解,通过向乙酸溶液中加入钙离子,利用等离子效应可减少氟化钙的溶解^[7]。袁永海等^[8]采用含钙乙酸(含 0.04 mol/L 钙离子)溶解萤石,过滤后残渣灰化灼烧至恒重,用四硼酸锂和偏硼酸锂熔剂进行熔融制样,建立了 XRF 测定萤石中氟化钙的方法。李可及等^[9]用水除去样品中硫酸钙,用含钙和铈的乙酸溶液除去碳酸钙、碳酸钡和碳酸铈,将滤纸及沉淀灰化后用四硼酸锂和偏硼酸锂熔融,XRF 测定钙、钡、铈作为氟化钙、硫酸钡和硫酸铈的含量。在使用乙酸或含钙乙酸溶解碳酸钙过程中,或多或少会有氟化钙同时溶解,建议可选用离子选择性电极法(ISE)测定溶于乙酸或含钙乙酸溶液中的氟,来确定此过程中溶解氟化钙的量,从而进行校正。为了扣除 XRF 测定总钙中的碳酸钙,还有

文献采用了另一种思路^[10-11],即采用粉末压片制样或者熔融法制样,XRF 测得萤石中钙总量,再用红外吸收光谱法测定碳含量,换算为碳酸钙的含量,通过差减法求得萤石中氟化钙含量。相对于乙酸或含钙乙酸溶解法,这种方法省去了繁琐的化学溶解过程,操作非常简单,但该方法有个假设就是样品中的碳都是以碳酸钙形式存在,对于一些复杂样品,可能会存在校正过度的问题。苏洁等^[12]发现利用红外碳硫仪测定萤石标准物质中的碳量来换算碳酸钙含量时,测定值明显大于标准值,说明萤石中有其他含碳物质。周姣连^[13]通过 X 射线衍射(XRD)证实一些萤石样品中的碳除了碳酸钙外,还有钙镁碳酸盐和游离碳等形式。

使用氟谱线法测定萤石中的氟化钙应用也很广泛。由于氟是轻元素,荧光产额极低,谱线强度弱,且熔样过程氟可能有损失,给测定带来一定困难。尽管如此,国内最早使用 XRF 测定萤石的文献,就是用偏硼酸锂-四硼酸锂-硝酸钠混合熔剂 950 °C 熔融制样,以 XRF 定量分析氟谱线来测定萤石中氟化钙^[14]。吴超超等^[15]探讨了熔融温度、稀释比、熔融时间等因素对氟测定的影响,结果表明,当四硼酸锂与试样质量比为 4:1、碳酸锂质量为 0.5 g、硝酸钠质量为 0.5 g、熔融温度为 980 °C、熔融时间为 8 min 时,氟元素的损耗最小荧光强度最大。亦有文献使用偏磷酸钠熔剂制备萤石熔融片或者粉末压片法制样,用 XRF 测定氟,计算为氟化钙含量^[16]。与钙谱线法相比,采用氟谱线法无需考虑碳酸钙的干扰问题,更简便直接,但亦有文献认为氟谱线法无法消除萤石可能含有的氟化镁干扰,存在测定结果偏高的风险^[5]。

便携式 X 射线荧光光谱仪(pXRF)具有成本低、检测速度快、多元素同时测定、结果较为准确等特点^[17],目前广泛应用于野外样品的快速检测。文献^[18-19]分别在内蒙古乌力吉敖包浅覆盖区和赤峰市林西县水头的萤石矿区,利用 pXRF 进行隐伏萤石矿体探测,发现连续的钙元素异常对萤石矿脉具有良好的指示作用,利用 pXRF 勘查隐伏萤石矿体取得了良好的应用效果。

2.2 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)

ICP-AES 法具有灵敏度高、线性范围宽、精密度好及多元素同时测定等特点,GB/T 5195.16—2017 采用氢氧化钠熔融分解萤石样品,硼酸溶液浸取,硝酸酸化后 ICP-AES 测定萤石中硅、铝、铁、钾、镁和钛等 6 种元素。JC/T 911—2021 采用氢氟酸-高氯酸分解萤石样品,盐酸浸取后 ICP-AES 测定

铁、铝、钾、镁和钠等 5 种元素。

国家/行业标准中硫、磷、锰、锌和碳酸钙多采用分光光度法、滴定法和 AAS 等单元素测试方法,存在分析流程长、操作繁琐等问题。为了充分利用 ICP-AES 分析技术可多元素同时测定的特点,薛宁^[20]采用高氯酸-硝酸溶解样品,高氯酸冒烟完毕后用盐酸溶解,建立了 ICP-AES 同时测定萤石中铝、硼、钡、铁、镁、锰、钛、锌、钾、钠、磷等 11 种微量元素的方法。考察了钙基体对待测元素的影响,结果表明,钙基体对于硼、铁、钾、锰、磷、钛、锌的影响很小,可以忽略不计,但是对铝、钡、镁、钠的影响较大,尤其是镁元素,需要通过基体匹配的方法消除基体效应的影响。蒲雪萍^[21]采用四硼酸锂-偏硼酸锂熔融,硝酸浸取,实现了萤石样品完全分解,使用 ICP-AES 测定萤石中钾、钠、硅、铁、磷的含量。年季强等^[22]采用盐酸、硝酸和氢氟酸微波密闭消解法,样品溶解完全且避免了硫、磷、硅等非金属元素的挥发损失,建立了 ICP-AES 法测定萤石中硅、铁、镁、钾、钠、磷、硫的分析方法。张军等^[23]依据萤石中的碳酸钙可被稀乙酸溶解等原理,采用二次乙酸溶解法,建立了 ICP-AES 测定萤石中碳酸钙的方法。姚钟威等^[24]分别用氢氟酸-硝酸-硫酸溶矿和氢氧化钠/过氧化钠碱熔法处理萤石样品,用 ICP-AES 测定铍。结果表明,酸溶法无法完全分解释放样品中的铍,结果偏低,碱熔法结果更准确可靠。

ICP-AES 技术也已用于萤石中氟化钙含量的测定,一种方式是 ICP-AES 测定萤石中总钙,然后另取样品用乙酸溶解,滤液用 ICP-AES 测定碳酸钙,通过差减法计算出氟化钙^[25];另一种方式是用稀乙酸先浸取样品中碳酸钙,残渣用硼酸-盐酸或三氯化铝溶液浸取氟化钙后用 ICP-AES 测定钙,计算为氟化钙,为了弥补氟化钙在乙酸中的损失,在测定结果加上经验值 0.3 %^[26]。

2.3 电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)

ICP-MS 是一种微量元素分析技术,具有灵敏度高、分析速度快、检出限低、线性范围宽、多元素分析等特点^[27]。萤石是许多金属矿床中的一种副矿物和脉石矿物,其中的钙会被稀土元素所取代,有的伴生萤石矿床含有铀、钍、铈、钽等微量元素。萤石中稀土等微量元素的测定对揭示成矿物质来源、成矿流体的性质、矿床类型及成因研究均具有十分重要的意义^[28-29]。

ICP-MS 测定萤石中稀土等微量元素目前没有标准方法,不同文献介绍的样品分解方法有所不同。

黄从俊等^[28]采用氢氟酸-硝酸体系密闭溶矿进行萤石样品分解,用硝酸蒸发赶除氢氟酸,再用硝酸溶液复溶后 ICP-MS 测定稀土等微量元素。曹华文等^[29]亦采用氢氟酸-硝酸体系密闭溶矿进行样品分解,但复溶时采用硼酸-硝酸溶液密闭溶矿法。ISMAIL 等^[30]使用氢氟酸-高氯酸体系敞开体系进行萤石样品分解,用高氯酸蒸发赶尽氢氟酸,再用硝酸溶液复溶后测定。吴磊等^[31]通过实验证实由于硝酸-氢氟酸与萤石的主成分氟化钙不发生反应,不适合萤石中稀土元素的分解;过氧化钠碱熔能实现萤石样品的完全分解,但待测溶液总盐度大易产生基体干扰。基于氟化钙能溶于硫酸和硼酸的特性,采用硼酸溶液(10%硫酸和 25%盐酸介质)和氢氟酸处理样品,硝酸提取,建立了敞口酸溶 ICP-MS 测定萤石中稀土元素的方法,该法能充分分解萤石样品,有效地控制稀土元素的损失。刘文刚等^[32]也认为氢氟酸-硝酸-高氯酸体系对萤石样品分解不完全,且萤石特殊的氟化钙化学结构会导致氟离子和稀土形成难溶氟化物沉淀,采用了硝酸-高氯酸-硼酸体系溶解萤石样品,发现加入硼酸后可有效提高钇、铽回收率。

激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱(LA-ICP-MS)技术具有高灵敏度、高空间分辨率和固体样品直接分析等优点,广泛用于多种金属矿床中萤石矿物的原位微区分析^[33]。实验测试一般使用 193 nm ArF 准分子激光烧蚀系统,选用钙或硅元素作为内标,外标选用玻璃参考物质 NIST610、NIST612、BCR-2G 等^[34]。孙益坚等^[35]发现萤石矿物对 193 nm ArF 准分子激光能量吸收较弱,难于实现可控剥蚀,从改善萤石晶体中微量元素配比、优化激光剥蚀条件和改进样品前处理方法等方面开展实验,实现了萤石矿物的可控剥蚀和 LA-ICP-MS 准确定量。同时针对萤石矿物微区分析时缺乏基体匹配的参考物质的问题,开展了人工矿物晶体用于 LA-ICP-MS 微区分析校正的研究,人工制备了与萤石基体匹配的稀土掺杂氟化钙晶体。采用 LA-ICP-MS 技术考察了晶体中的稀土元素分布均匀性,重点研究了不同浓度和不同晶向对晶体激光剥蚀行为的影响^[36]。

2.4 激光诱导击穿光谱法(LIBS)

LIBS 技术使用高能激光脉冲烧蚀样品表面,以激发具有高温和高电子密度的等离子体,然后通过分析等离子体原子、离子或分子的发射光谱,定性和定量地分析样品的元素组成。该技术的主要优势包括样品制备简单、分析速度快,可在线原位进行多元素检测^[37]。

LIBS 很难直接检测萤石中的氟元素,因为氟元素的最强原子发射线(F 95.48 nm)在真空紫外光谱范围内,需要在真空条件下进行检测,F 680~705 nm 发射线虽然在可见光范围内,但强度非常低,测量灵敏度不够。CaF 自由基由钙原子与氟原子在等离子体中的化学反应产生,其光谱通常在紫外-可见波段,与氟原子发射线相比,CaF 自由基发射线具有更长的寿命、更高的强度和更少的干扰。因此,CaF 自由基发射线可以显著提高 LIBS 检测氟元素的能力。ÁLVAREZ 等^[38]评估了来自不同 CaF 自由基的 LIBS 发射强度,基于 535 nm 处 CaF 分子发射带的测量,成功实现了 2.3%~97.6%的萤石矿石的测定。FOUCAUD 等^[39]通过监测 529~543 nm 以及 590~606 nm 的两个 CaF 分子发射带,使用手持式 LIBS 测定萤石中的氟,测定结果与 ISE 结果具有良好的相关性,在线 LIBS 分析仪可应用于浮选过程以及其他工业过程中在线快速测定,可用于快速评估并调整优化工艺操作参数。

2.5 其他分析技术

高频红外碳硫分析仪具有分析速度快、操作简单、自动化程度高等优点。苏洁等^[12]采用红外吸收光谱法测试萤石中的碳含量,再换算成碳酸钙含量。为了消除其他碳酸盐的干扰,利用不同碳酸盐的分解温度的差异,将萤石样品置于 500 °C 马弗炉中灼烧 0.5 h,然后再用红外碳硫仪测定,测试结果与标准法测试结果一致。冯丽丽等^[40]利用高频燃烧红外碳硫分析仪完成了萤石中的总硫测定,检测过程简便快捷。需要注意的是,由于萤石中有高含量的氟,使用高频红外碳硫仪法测定时存在腐蚀石英玻璃管等部件的风险^[22]。

离子色谱法(IC)具有选择性好、灵敏度高、能同时测定多种离子等特点,已应用于铁矿石、水质等样品中氟含量的测定。萤石中氟含量很高,较少使用 IC 法测定。王潇等^[41]将萤石样品用氢氧化钾熔融分解,热水提取定容后用 IC 测定萤石中氟含量,分析速度快、无干扰、灵敏度高。

离子选择性电极法(ISE)具有仪器设备简单、操作方便等特点,广泛应用于土壤、沉积物、磷矿石及水质样品中氟含量的测定。蒋政等^[42]采用氢氧化钠-过氧化钠熔融分解萤石样品,再用稀盐酸进行溶解,以柠檬酸钠和硝酸钾为总离子强度调节剂,以茜红素 S 为指示剂,建立了以 ISE 测定氟离子含量来推算萤石中氟化钙含量的方法。

原子荧光光谱法(AFS)具有检测限低、线性范

围宽、仪器简单、操作方便等优点,在国家或行业标准中已用于萤石中的砷、汞的测定。萤石中铈的测定 GB/T 31312—2014 采用的是有机溶剂萃取后与原子吸收光谱法(AAS)测定。金宇等^[43]采用硝酸-氢氟酸-高氯酸消解氟石样品,通过加热挥发溶液中酸来控制反应体系酸度和去除试液中的氟,用 AFS 测定氟石中总铈含量,避免了标准方法中繁琐的有机溶剂萃取步骤。

中子活化分析(NAA)具有灵敏度高、分析速度快、无需化学前处理和非破坏性分析等特点,易于实现自动化分析和在线现场分析。SÁNCHEZ 等^[44]利用延迟伽马射线中子活化技术(DGNAA)实现了萤石选矿厂样品中的氟含量的测定。吴国良等^[45]研制出萤石矿富选过程中矿浆流内氟含量的中子活化快速检测系统,分析时间仅为 1~4 min,绝对标准偏差为 0.4%~1.1%,可在萤石矿富选过程中对矿浆流内氟的含量进行自动化仪器检测,解决了富选过程控制中快速分析问题。

3 标准物质与标准样品

标准物质/标准样品是分析测试的重要组成部分

分,可用于测量过程的各个阶段,包括测量系统校准、测量方法与测量能力验证评价、测量结果的质量控制等。闻向东等^[46]根据萤石产品标准的要求,研制出一套主成分覆盖整个产品品位的萤石国家标准样品(GSB03-1609—GSB03-1615),确定了氟化钙、二氧化硅、碳酸钙等 8 个成分的标准值,定值准确可靠。闵红等^[47]以萤石精粉为原料,制备萤石多组分标准样品,对中铅、砷、汞、硫化物硫等 11 种组分进行定值。叶文豪等^[48]按照 YB/T 5217—2019《萤石》标准中萤石精矿对各种元素的技术要求,研制了萤石精矿系列标准样品,确定了 6 种化学成分的标准值和不确定度,并对砷含量进行了定值,填补了 XRF 用萤石系列标准样品的空白。DEMPER 等^[49]于 20 世纪 80 年代研制了萤石多元素分析标准物质 FM,报告了 18 种成分的认证值和 28 种成分的未认证值。目前国内外研制的萤石分析标准物质/标准样品基本情况见表 3。认定值及不确定度的详细情况可查阅国家标准物质资源共享平台(<https://www.ncrm.org.cn/>)、国家标准信息公共服务平台(<https://std.samr.gov.cn/>)以及标准物质数据库 GeoRem(<http://georem.mpch-mainz.gwdg.de/>)。

表 3 萤石成分分析标准物质/标准样品

Table 3 Reference materials of fluorite composition analysis

标准物质/标准样品名称	编号	定值指标	研制机构
萤石成分分析标准物质	GBW07250—GBW07254	CaF ₂ 、SiO ₂ 、P、S、CaCO ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、K ₂ O、Na ₂ O 等 8 项	武汉钢铁(集团)公司技术中心
萤石成分分析标准物质	GBW(E)070102—GBW(E)070106	CaF ₂ 、SiO ₂ 、S、CaCO ₃ 、TFE、Mn 等 6 项	济南泉东标准物质研究所
萤石成分分析标准物质	GBW(E)070161—GBW(E)070166	SiO ₂ 、CaCO ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、P、S、K ₂ O、Na ₂ O、CaF ₂ 、MgO、Al ₂ O ₃ 、MnO、TiO ₂ 等 12 项	济南众标科技有限公司,山东众标企信检测科技有限公司
萤石精矿系列标准样品	GSB 04-3880-2021(1#—7#)	CaF ₂ 、CaCO ₃ 、SiO ₂ 、Fe ₂ O ₃ 、P、S、As 等 7 项	多氟多化工股份有限公司,中铝郑州有色金属研究院有限公司
萤石 FC-97A 标准样品	GSB 03-3454-2018	CaF ₂ 、SiO ₂ 、CaCO ₃ 、Fe、S、P、硫化物、As、Pb、Hg、BaSO ₄ 等 11 项	上海出入境检验检疫局
水泥用萤石成分分析标准样品	GSB 08-1348-2001	CaF ₂ 、SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 、TiO ₂ 、CaO、MgO、SO ₃ 、K ₂ O、Na ₂ O、L. O. I 等 11 项	中国建材检验认证集团股份有限公司,国家水泥质量监督检验中心
萤石	FM	SiO ₂ 、Al ₂ O ₃ 、TFE ₂ O ₃ 、TiO ₂ 、Ca、Na ₂ O、F、S、Bi、Ce、Cu、Eu、La、Mn、Sb、Sc、Sm、Sr 等 18 项	Institute of Mineral Raw Materials, 捷克
萤石	BCS-CRM392	CaF ₂ 、SiO ₂ 、CaO、BaO、S、CO ₂ 、Pb 等 7 项	The Bureau of Analysed Samples Ltd. (BAS), 英国

4 总结与展望

经过几十年的发展,萤石化学成分分析形成了

一套相对完整的标准技术体系,既包括重量法、滴定法、分光光度法等传统化学分析方法,也包括 AAS、AFS、XRF 和 ICP-AES 等仪器分析技术。

XRF、ICP-AES等技术目前已普遍应用于萤石中多种主次量成分的同时分析,但用于萤石中主成分氟化钙的测定仍存在问题。传统化学分析法虽然操作步骤繁琐、检测效率偏低,但对于氟化钙、碳酸盐等一些指标仍无法替代。ICP-MS测定萤石中稀土等微量元素应用广泛于地球化学研究,但目前一是没有标准方法可以依据,二是没有标准物质进行质量监控,分析方案的可靠性难以验证,分析数据的不确定性在一定程度上可能会削弱地质结论的可信度。应当对现有萤石中的稀土等微量元素分析方法进一步研究和探讨,尽快形成标准方法。此外,对于萤石样品的表征,除了以上化学成分分析技术,还应综合采用XRD、扫描电镜(SEM)、自动矿物定量分析系统(AMICS)等多种技术手段。

萤石分析标准物质/标准样品的数量较多,但定值元素偏少,仅限于主次量元素,缺乏稀土等微量元素的量值。下一步一是研制新的标准物质/标准样品,二是对现有萤石标准物质/标准样品增加稀土等微量元素的定值,建议科研人员进行萤石样品微量元素分析实验时,同时进行标准物质/标准样品的分析测试,并公布测试数据,供大家参考使用。此外,LA-ICP-MS等微区原位分析技术蓬勃发展,对基体匹配的微区分析标准物质也有着旺盛的需求,也是标准物质研制的一个重点。

ICP-AES、ICP-MS、XRF等实验室离线取样检测技术虽然具有高灵敏度、高准确性的优点,但也存在需人工采样制备、检测时间长、检测结果滞后等问题,难以满足工业现场在线的快速检测需求。目前矿石成分在线分析的技术中,NAA技术用于萤石已有文献报道和应用,近红外光谱分析技术(NIR)用于萤石未见文献报道,在线XRF技术主要应用于金属矿石在线分析,用于萤石(分析轻元素氟)难度较大。LIBS具有全元素分析、原位实时测量、安全无辐射以及适用于轻元素的测定等特点,在萤石在线分析方面应该具有良好的应用前景。此外,将LIBS和XRF技术联合,用LIBS监测萤石中轻元素氟,用XRF监测钙等其他无机元素,充分发挥二者技术优势,形成一套XRF-LIBS的在线综合检测系统也是一个好的思路。

参考文献

- [1] 李敬,张寿庭,商朋强,等. 萤石资源现状与战略性价值分析[J]. 矿产保护与利用,2019,39(6):62-68.
LI Jing,ZHANG Shouting,SHANG Pengqiang,et al.

- Present situation and analysis of strategic value of fluorite resource[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources,2019,39(6):62-68.
- [2] 张丹仙,亢建华,黄红军,等. 萤石资源开发利用现状与战略意义[J]. 过程工程学报,2023,23(1):1-14.
ZHANG Danxian,KANG Jianhua,HUANG Hongjun,et al. Exploitation and utilization of fluorite and its strategic significance [J]. The Chinese Journal of Process Engineering,2023,23(1):1-14.
- [3] 孙梦荷,汤淑芳,李华昌,等. XRF在稀土分析中的应用与进展[J]. 中国无机分析化学,2022,12(3):55-67.
SUN Menghe,TANG Shufang,LI Huachang,et al. Application and progress of XRF in rare earth analysis[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2022,12(3):55-67.
- [4] 马景治. X射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙[J]. 分析测试技术与仪器,2020,26(1):61-66.
MA Jingzhi. Determination of calcium fluoride in fluorite by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Analysis and Testing Technology and Instruments,2020,26(1):61-66.
- [5] 李勇,顾强,刘洪艳. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙和二氧化硅[J]. 冶金分析,2022,42(8):29-34.
LI Yong, GU Qiang, LIU Hongyan. Determination of calcium fluoride and silicon dioxide in fluorite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2022, 42(8):29-34.
- [6] KOWALKIEWICZ Z, URBANIAK W. Determination of fluorine by total reflection X-ray fluorescence in fluoride fluxes[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2019, 164: 105736. DOI: 10.1016/j.sab.2019.105736.
- [7] 张越. EDTA滴定法测定萤石中氟化钙含量的方法改进[J]. 中国无机分析化学,2019,9(4):36-39.
ZHANG Yue. An improved method for determination of calcium fluoride in fluorite by EDTA titration[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019,9(4):36-39.
- [8] 袁永海,杨锋,吴杰,等. 含钙乙酸分离-熔融制样-X射线荧光光谱法测定萤石中氟化钙[J]. 冶金分析,2023,43(3):34-39.
YUAN Yonghai, YANG Feng, WU Jie, et al. Determination of calcium fluoride in fluorite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation after separation by calcium containing acetic acid[J]. Metallurgical Analysis, 2023, 43(3):

- 34-39.
- [9] 李可及,张丽军,熊文良.熔融制样-X射线荧光光谱法同时测定稀土矿石中萤石、重晶石及天青石[J].理化检验-化学分册,2021,57(9):855-859.
- LI Keji, ZHANG Lijun, XIONG Wenliang. Simultaneous determination of fluorite, barite and celestite in rare earth ores by X-ray fluorescence spectrometry after fusion sample preparation [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2021, 57(9): 855-859.
- [10] 佴云.粉末压片-X射线荧光光谱法与红外吸收光谱法联合测定萤石中各组分[J].中国无机分析化学,2014,4(1):50-52.
- NAO Yun. Analysis of component in fluorite using pressed powder pellet X-ray fluorescence spectrometry combined with infrared spectroscopy [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(1): 50-52.
- [11] 苏洁.萤石中 CaF_2 分析方法的研究与应用[J].中国检验检测,2019,27(2):10-12.
- SU Jie. Research and application of CaF_2 analysis method in fluorite [J]. China Inspection Body & Laboratory, 2019, 27(2): 10-12.
- [12] 苏洁,闫丽,杨凡,等.红外吸收光谱法测试萤石中碳酸钙[J].化学工程师,2018,32(4):25-27.
- SU Jie, YAN Li, YANG Fan, et al. Determination of calcium carbonate in fluorite with infrared absorption spectrum[J]. Chemical Engineer, 2018, 32(4): 25-27.
- [13] 周姣连.高频红外碳硫法测定萤石中的全碳含量[J].中国检验检测,2022,30(2):46-49.
- ZHOU Jiaolian. Determination of the total carbon in fluorite by high frequency infrared carbon-sulfur method [J]. China Inspection Body & Laboratory, 2022, 30(2): 46-49.
- [14] 陆晓明,吉昂,陶光仪.X射线荧光光谱法测定萤石中的氟、钙及二氧化硅[J].分析化学,1997,25(2):178-180.
- LU Xiaoming, JI Ang, TAO Guangyi. Determination of fluorine, calcium and silicon dioxide in fluorite by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1997, 25(2): 178-180.
- [15] 吴超超,马秀艳,邢文青,等.熔融制样-X射线荧光光谱法测定萤石中主次成分[J].冶金分析,2017,37(4):42-47.
- WU Chaochao, MA Xiuyan, XING Wenqing, et al. Determination of major and minor components in fluorite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(4): 42-47.
- [16] 卜兆杰,王晓旋,黄健强,等.X射线荧光光谱法测定萤石中 CaF_2 、 CaCO_3 、S、Fe 及 SiO_2 [J].中国无机分析化学,2017,7(3):55-58.
- BU Zhaojie, WANG Xiaoxuan, HUANG Jianqiang, et al. Pressed powder method for the determination of CaF_2 , CaCO_3 , S, Fe and SiO_2 in fluorite by XRF [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(3): 55-58.
- [17] 黄河清,王露,杨桂兰,等.便携式X射线荧光光谱法在化肥砷、隔、铅、铬、汞快速检测中的应用[J].中国无机分析化学,2022,12(4):28-33.
- HUANG Heqing, WANG Lu, YANG Guilan, et al. Application of portable X-ray fluorescence spectrometry in rapid determination of As, Cd, Pd, Cr, Hg in chemical fertilizer [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(4): 28-33.
- [18] 李欣宇,邹灏,张强,等.便携式X荧光元素分析法在浅覆盖区萤石矿勘查中的应用与分析-以内蒙古乌力吉敖包萤石矿为例[J].物探化探计算技术,2018,40(5):681-688.
- LI Xinyu, ZOU Hao, ZHANG Qiang, et al. Application and analysis of portable X-ray fluorescence analyzer on fluorite exploration in shallow cover area [J]. Computing Techniques for Geophysical and Geochemical Exploration, 2018, 40(5): 681-688.
- [19] 张鹏,张寿庭,邹灏,等.便携式X荧光分析仪在萤石矿勘查中的应用[J].物探与化探,2012,36(5):718-722.
- ZHANG Peng, ZHANG Shouting, ZOU Hao, et al. Application of portable X-ray fluorescence analyzer to fluorite prospecting [J]. Geophysical and Geochemical Exploration, 2012, 36(5): 718-722.
- [20] 薛宁.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定萤石中11种元素[J].冶金分析,2021,41(3):62-67.
- XUE Ning. Determination of eleven elements in fluorite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(3): 62-67.
- [21] 蒲雪萍.复合熔剂熔融-电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定萤石中钾、钠、硅、铁、磷[J].中国无机分析化学,2019,9(3):28-32.
- PU Xueping. Determination of K, Na, Si, Fe and P in fluorite by ICP-AES with compound flux fusion sample preparation [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(3): 28-32.
- [22] 年季强,顾锋,朱春要,等.微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定萤石中硅铁镁钾钠磷硫[J].冶

- 金分析, 2015, 35(4): 39-43.
- NIAN Jiqiang, GU Feng, ZHU Chunyao, et al. Determination of silicon, ferric, magnesium, potassium, sodium, phosphorus and sulphur in fluorite by microwave digestion-inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(4): 39-43.
- [23] 张军, 冯晴晴, 薄雯. ICP-AES 法测定萤石中的碳酸钙[J]. 河北冶金, 2018(2): 26-28.
- ZHANG Jun, FENG Qingqing, BO Wen. Determination of calcium carbonate in fluorite by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry [J]. Hebei Metallurgy, 2018(2): 26-28.
- [24] 姚钟威, 田学达, 罗义威, 等. 萤石矿石中低品位铍的测定[J]. 湿法冶金, 2021, 40(2): 174-177.
- YAO Zhongwei, TIAN Xueda, LUO Yiwei, et al. Determination of low grade beryllium in fluorite ore[J]. Hydrometallurgy of China, 2021, 40(2): 174-177.
- [25] 沈晓霞. ICP-OES 法测定萤石矿中主要成分[J]. 中国非金属矿工业导刊, 2022(1): 75-77.
- SHEN Xiaoxia. Determination of main components in fluorite ore by ICP-OES [J]. China Non-metallic Minerals Industry, 2022(1): 75-77.
- [26] 张霞, 张祁, 刘浩然. 萤石中氟化钙的测定[J]. 化工矿产地质, 2017, 39(1): 58-60.
- ZHANG Xia, ZHANG Qi, LIU Haoran. The determination of calcium fluoride in fluorite [J]. Geology of Chemical Minerals, 2017, 39(1): 58-60.
- [27] 刘跃, 王记鲁, 李静, 等. 高压密闭消解-电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法测定土壤背景点样品中的 29 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2023, 13(2): 136-142.
- LIU Yue, WANG Jilu, LI Jing, et al. Determination of 29 elements in soil background site samples by inductively coupled plasma mass spectrometry with high pressure closed digestion[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(2): 136-142.
- [28] 黄从俊, 李泽琴. 拉拉 IOCG 矿床萤石的微量元素地球化学特征及其指示意义[J]. 地球科学进展, 2015, 30(9): 1063-1073.
- HUANG Congjun, LI Zeqin. Trace elements geochemistry of fluorite and its implications in the Lala IOCG deposit [J]. Advances in Earth Science, 2015, 30(9): 1063-1073.
- [29] 曹华文, 张寿庭, 高永璋, 等. 内蒙古林西萤石矿床稀土元素地球化学特征及其指示意义[J]. 地球化学, 2014, 43(2): 131-140.
- CAO Huawen, ZHANG Shouting, GAO Yongzhang, et al. REE geochemistry of fluorite from Linxi fluorite deposit and its geological implications, Inner Mongolia Autonomous Region [J]. Geochimica, 2014, 43 (2): 131-140.
- [30] ISMAIL I, BAI OUMY H, OUYANG H G, et al. Origin of fluorite mineralizations in the Nuba Mountains, Sudan and their rare earth element geochemistry [J]. Journal of African Earth Sciences, 2015, 112: 276-286.
- [31] 吴磊, 曾江萍, 刘义博, 等. 硼酸溶液敞口酸溶-电感耦合等离子体质谱法测定萤石中稀土元素[J]. 岩矿测试, 2014, 33(1): 20-24.
- WU Lei, ZENG Jiangping, LIU Yiibo, et al. Determination of rare earth elements in fluorite samples by open boric acid dissolution and inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2014, 33(1): 20-24.
- [32] 刘文刚, 李国占, 刘卉, 等. 微量萤石样品消解技术及其 Sm-Nd 同位素高精度热离子质谱法测试[J]. 地球学报, 2018, 39(1): 119-124.
- LIU Wengang, LI Guozhan, LIU Hui, et al. Micro-fluorite sample digestion technology and high precision thermionic mass spectrometry determination for Sm-Nd isotopes [J]. Acta Geoscientica Sinica, 2018, 39 (1): 119-124.
- [33] 贾贵发, 李秋莹, 甘建壮, 等. 激光剥蚀-电感耦合等离子体质谱法测定纯钨中 19 种杂质元素[J]. 中国无机分析化学, 2021, 11(2): 51-56.
- JIA Guifa, LI Qiuying, GAN Jianzhuang, et al. Determination of 19 impurity elements in pure ruthenium by laser denudation-inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2021, 11(2): 51-56.
- [34] 刘畅, 田建吉, 薛耀辉. 新疆白杨河 Be-U 矿床中铍、铀成生关系-来自萤石 LA-ICP-MS 稀土元素的约束[J]. 世界核地质科学, 2022, 39(3): 399-408.
- LIU Chang, TIAN Jianji, XUE Yaohui. Relationship between the beryllium and uranium mineralization in Baiyanghe Be-U deposit, Xinjiang: constrain from fluorite REE by LA-ICP-MS [J]. World Nuclear Geoscience, 2022, 39(3): 399-408.
- [35] 孙益坚, 张宇, 柯于球. 萤石矿物 LA-ICP-MS 微区分析标准物质研制及激光剥蚀行为调控[C]//第十八届全国稀土分析测试学术研讨会. 秣归, 2021: 72.
- SUN Yijian, ZHANG Yu, KE Yuqiu. Development of reference materials for LA-ICP-MS microanalysis of fluorite minerals and regulation of laser denudation behavior [C]//Conference of the 18th National Rare Earth Analysis and Testing Symposium. Zigui, 2021: 72.

- [36] 孙益坚,柯于球.人工矿物晶体用于稀土原矿 LA-ICP-MS 微区分析校正标准的研究[C]//中国稀土学会 2020 学术年会暨江西(赣州)稀土资源绿色开发与高效利用大会.赣州,2020:253.
SUN Yijian, KE Yuqiu. Study on correction standard for LA-ICP-MS microzone analysis of rare earth raw ore using artificial mineral crystals[C]//China Rare Earth Society 2020 Annual Conference and Jiangxi (Ganzhou) Rare Earth Resources Green Development and Efficient Utilization Conference. Ganzhou, 2020:253.
- [37] 倪明辉,李燕,易镇鑫,等.激光诱导击穿光谱在煤质检测中的应用现状[J].中国无机分析化学,2022,12(4):80-88.
NI Minghui, LI Yan, YI Zhenxin, et al. Application status of laser induced breakdown spectroscopy in coal quality detection [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12(4):80-88.
- [38] ÁLVAREZ C, PISONERO J, BORDEL N. Quantification of fluorite mass-content in powdered ores using a laser-induced breakdown spectroscopy method based on the detection of minor elements and CaF_2 molecular bands[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 100:123-128.
- [39] FOUCAUD Y, FABRE C, DEMEUSY B, et al. Optimisation of fast quantification of fluorine content using handheld laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2019, 158: 105628. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.05.017>.
- [40] 冯丽丽,王成林,管嵩,等.高频燃烧红外吸收法测定萤石中的硫[J].中国无机分析化学,2023,13(5):484-489.
FENG Lili, WANG Chenglin, GUAN Song, et al. Determination of sulfur in fluorite by high frequency combustion infrared absorption[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2023, 13(5):484-489.
- [41] 王潇,郭中宝,汤跃庆.离子色谱法测定萤石中氟化钙的含量[J].中国建材科技,2014,23(3):1-2.
WANG Xiao, GUO Zhongbao, TANG Yueqing. ICS method for determination of CaF_2 in fluorite[J]. China Building Materials Science & Technology, 2014, 23(3): 1-2.
- [42] 蒋政,罗旻延,李玲,等.碱熔-离子选择性电极法测定萤石中氟化钙[J].冶金分析,2021,41(10):91-97.
JIANG Zheng, LUO Minyan, LI Ling, et al. Determination of calcium fluoride in fluorite by ion selective electrode method after alkali fusion [J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(10):91-97.
- [43] 金宇,刘曙,李晨,等.氢化物发生-原子荧光光谱法测定氟石中锑[J].冶金分析,2014,34(5):64-67.
JIN Yu, LIU Shu, LI Chen, et al. Determination of antimony in fluorspar by hydride generation-atomic fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(5):64-67.
- [44] SÁNCHEZ T A, RONCO M, GARCÍA M P C. A neutron activation technique for the analysis for fluorine in fluorspar samples[J]. International Journal of Mineral Processing, 2010, 94(1/2):1-13.
- [45] 吴国良,伊万年柯 V V,库斯托夫 V N,等.萤石矿富选过程中矿浆流内氟含量中子活化快速检测系统的研制[J].同位素,1997,10(4):2-7.
WU Guoliang, IVANENKO V V, KUSTOV V N, et al. Development of neutron-activation system for express-control of fluorine content in pulp of fluorite enrichment[J]. Journal of Isotopes, 1997, 10(4):2-7.
- [46] 闻向东,周正伦,杨芸,等.萤石国家标准样品的研制[J].武钢技术,2007(4):8-12.
WEN Xiangdong, ZHOU Zhenglun, YANG Yun, et al. Research and development of national standard specimen of fluorite[J]. Wisco Technology, 2007(4): 8-12.
- [47] 闵红,刘曙,朱志秀,等.用于萤石化学分析的标准样品的研制[J].理化检验-化学分册,2020,56(1):90-93.
MIN Hong, LIU Shu, ZHU Zhixiu, et al. Preparation of standard samples for chemical analysis of fluorite [J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2020, 56(1):90-93.
- [48] 叶文豪,李秀秀,李洁.萤石精矿系列标准样品的研制[J].轻金属,2021(5):52-54,59.
YE Wenhao, LI Xiuxiu, LI Jie. Development of standard samples series of fluorite concentrate [J]. Light Metals, 2021(5):52-54,59.
- [49] DEMPIR J, VALCHA Z. Standard reference material of fluorite FM [J]. Geostandards Newsletter, 1982, 6(1):13-16.