

X 荧光压片法在镁质耐火材料分析中的应用

崔黎黎

(钢铁研究总院, 北京 100081)

摘要 采用 X 射线荧光光谱法快速测定镁质耐火材料 (包括原料镁砂及其制品镁砖) 中的 MgO、SiO₂、Fe₂O₃、CaO、MnO、Al₂O₃ 等 6 种组分。利用粉末直接压片法制取试样, 确定仪器最佳参数, 系列标样建立工作曲线, 经验系数法对基体进行校正。方法简单, 快速, 准确。当试样中 MgO、SiO₂、Fe₂O₃、CaO、MnO 和 Al₂O₃ 的质量分数分别为 95.08%、1.42%、0.762%、2.133%、0.046% 和 0.468% 时, 其测定结果的相对标准偏差分别为 0.071%、0.26%、0.10%、0.16%、0% 和 0.65%。应用于镁质耐火材料的 6 种组分的测定取得了令人满意的结果。

关键词 X 射线荧光分析 压片法 镁质耐火材料 多元素

Application of Fluorescence X-ray Film-Pressing Method in Multi-Element Analysis of Magnesium-Based Refractory Materials

Cui Lili

(Central Iron and Steel Research Institute, Beijing, 100081)

Abstract A method for the determination of MgO, SiO₂, Fe₂O₃, CaO, MnO and Al₂O₃ in magnesium-based refractory materials by X-ray fluorescence spectrometry with power pellet sample preparation was developed. The instrument operating parameters were optimized and a series of standard reference materials were used for calibration. The matrix effect was corrected by using empirical coefficient method. When the average mass content of MgO, SiO₂, Fe₂O₃, CaO, MnO and Al₂O₃ is 95.08%, 1.42%, 0.762%, 2.133%, 0.046% and 0.468% respectively, the relative standard deviations are determined as 0.071%, 0.26%, 0.10%, 0.16%, 0% and 0.65%. The method has been applied to the determination of these six components in magnesium-based refractory materials with satisfactory results.

Key words fluorescence X-ray analysis, film-pressing method, magnesium-based refractory materials, multi-elements

镁质耐火材料是冶金工业重要的耐火材料之一, 广泛地用于氧气转炉、电炉、平炉、钢包、炉外精炼以及有色熔炼等^[9], 是高温工业窑炉必不可少的内衬材料, 其制成品在冶金和水泥行业广泛应用^[1]。传统的镁质耐火材料的化学成分测定一般采用湿法化学法、原子吸收光谱法和分光光度法等。由于大部分镁质耐火材料制品和原料, 化学分析试样处理繁琐, 大多需要分离干扰元素, 分离速度慢, 成本高。对于镁含量超过 95% 的试样, 要对 7 种杂质元素进行分析, 扣除杂质以确定主量镁的含量, 在日常分析中, 手续繁琐, 效率低。X 荧光技术具有快速分析大批量样品的特点^[2~6]。本文通过试验, 采用直接压片法, 成功应用于镁质耐火材料的多元素分析。经过应用实践证明, 该方法具有简便快捷的优点, 分析周期明显缩短。

1 实验

1.1 仪器及测量条件

RIX 3000 X 荧光光谱仪 (日本理学); 压片机 (日本理学)。

Rh 靶 X 射线管; 管电压 50 kV; 管电流 50 mA; 真空光路; 粗准直器; 30 mm 光阑; Ar-CH₄ 混合气体流量为 50 mL/min。各元素分析条件见表 1。

表 1 分析元素测量条件

元 素	谱 线	分光晶体	计 数 器	PHA 设定	θ 角/ ($^{\circ}$)	积分时间/ $t \cdot s^{-1}$
Si	K α	PET	PC	98 - 323	109.20	40
Fe	K α	LiF3	PC	149 - 355	57.50	40
Mn	K α	LiF1	SC	90 - 307	62.96	20
Mg	K α	RX35	PC	104 - 351	20.80	40
Ca	K α	LiF3	PC	160 - 255	113.08	40
Al	K α	PET	PC	90 - 400	144.65	40

1.2 试料片的制备

待测样品及标准样品均需研磨通过 0.074 mm (200 目) 筛, 称 3~5 g 测试样品于压片机的压片模具中, 覆盖聚乙烯粉末作衬底和包边, 在压力 30 t 下, 保持 30 s, 制成直径为 30 mm 的样片, 贴上标签待测。

1.3 校准曲线的绘制

将 4 个市售的标准样品 (镁石 429, 镁砖 422, 镁铬砖 430, 镁铬砖 BH0143-1 分别用 M429, M422, M430, M0143-1 表示) 和 2 个人工标准样品 (分别为 STD7991 和 STD7992) 制成试样片, 按所选仪器测量条件进行测定, 绘制校准曲线。标准样品中各组分含量见表 2。

表 2 标准样品中各组分的含量 (%)

标准样品编号	MgO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	Al ₂ O ₃
M429	48.44	0.8	0.23	0.23	0.012	0.082
M422	89.54	4.22	1.47	1.46	0.058	2.02
M430	72.16	3.09	5.09	1.31	0.09	5.4
M0143-1	66.29	3.9	5.62	1.02	—	7.42
STD7991	95.08	1.42	0.762	2.133	—	0.468
STD7992	92.38	2.28	1.247	2.921	—	0.648

2 结果与讨论

2.1 试样粒度的选择

对于粉末试样, 由于粒度效应的影响, 可以带来严重的偏差。试样粒度不同, 产生的矿物效应不同。理想的是将试样磨得很细很均匀, 但磨得太细试样容易在空气中氧化且受设备条件的限制^[7]。比较 120 目样品和 0.074 mm (200 目) 样品的测定结果可知, 120 目样品的重现性不很理想, 相对偏差较大。200 目样品的重现性较好, 相对偏差较小, 基本消除了粒度效应^[8]。同时, 为了减少不均匀效应, 标准样品与待测样品的粒度应尽可能一致。

2.2 分析试样片的制备

样品采用塑料或金属环包边直接粉末压片易松散, 难成型, 无法制备试样片。本文选择用聚乙烯粉末作衬底和包边, 通过压力使其牢牢固定分析样品, 这样制备的分析试样片易于成型, 不易脱落龟裂, 有利于测定和保存。

2.3 基体效应校正

2.3.1 强度漂移校正

选择各元素含量适中的校准试样片 (M430) 作标准化试样片, 用于校正仪器漂移。按测量条件对标

准化试样片进行标准化测量, 以式 $I_i = \alpha_i \times I_{im}$ 作为强度漂移校正公式。式中: I_i 为漂移校正后分析元素 i 的净强度; I_{im} 为分析元素 im 测量净强度 (扣背景); α_i 为漂移校正系数。

2.3.2 基体效应的数学校正

虽然样品已磨至 0.074 mm (200 目)。但对于 Si、Al 等元素仍不能消除基体干扰。本法使用 Lucas-Tooth 数学模型, 按 $T_{ij} = |A_{ij} \times \omega_j|$ 公式求出各元素回归曲线准确性最高的参校元素, 求出经验系数。

根据简化后的基体校正公式 $\omega_i = X_i(1 + \sum A_{ij} \times C_{ij})$, 利用计算机逐步回归逼近数值计算程序, 迭代计算 A_{ij} 值, 测定试样 X 射线强度 (I), 经标准化校正后由校准曲线求出表观浓度 X_i , 再经校正后求得含量 (ω_j)。式中: A_{ij} 为共存元素 j 对分析元素 i 的吸收增强影响系数; ω_j 为分析元素 i 的校正定量值; C_{ij} 为共存元素 j 含量或 X 射线荧光强度。通过校正, 校准曲线的精密度明显提高。

2.4 方法的精密度和准确度

选择日常分析样品编号为 2008N-16181, 按照方法制成 5 个试样片, 依次测量, 其结果的相对标准偏差为 0~6.8%。并采用本法和国家标准方法测定, 并对测定结果进行对比, 见表 3。由表中数据可知, 本法测量值与国标法测量值具有良好的一致性。本方法的分析准确度和精密度均较高, 符合国家标准分析方法的误差范围要求。

表 3 方法的精密度和准确度

成分	1	2	3	4	5	国标法	差值	相对标准偏差/%
Fe ₂ O ₃	0.810	0.810	0.809	0.809	0.811	0.762	0.048	0.10
SiO ₂	1.415	1.421	1.423	1.415	1.420	1.42	0	0.26
MgO	95.121	95.059	95.108	95.126	95.243	95.08	0.05	0.071
CaO	2.194	2.200	2.192	2.192	2.192	2.133	0.061	0.16
Al ₂ O ₃	0.500	0.504	0.503	0.509	0.503	0.468	0.036	0.65
MnO	0.046	0.046	0.046	0.046	0.046	0.046	0	0

3 结论

针对本样品采用塑料或金属环包边直接粉末压片易松散, 难成型, 无法制备试样片的情况, 本文选择用聚乙烯粉末作衬底和包边。通过准确测定稳定的试样作为标准样品, 解决了标准样品不足的问题。精密度和准确度试验证明, 采用聚乙烯粉末作衬底和包边进行粉末压片制样, 使用 X 荧光光谱仪可对镁质耐火材料中的多元素进行测定。

参考文献

- [1] 宋祖峰, 阚斌, 陈健. 镁铝铬质耐火材料的 X 射线荧光光谱分析[J]. 理化检验 - 化学分册, 2005, 41(9): 648 ~ 653.
- [2] 李兵, 罗重庆. X 射线荧光光谱分析铝硅酸铅玻璃中多元组分[J]. 冶金分析, 1999, 19(6): 56 ~ 58.
- [3] 陶光仪, 张中仪. 熔铸焙烧刚玉耐火材料的 X 射线荧光光谱分析[J]. 冶金分析, 1994, 14(6): 113 ~ 116.
- [4] 胡坚. 新型 X 射线荧光光谱仪在浇注料抗侵蚀研究中的应用[J]. 耐火材料, 1999, 33(4): 211 ~ 214.
- [5] 陈新, 胡晓静, 欧阳昌俊. X 射线荧光法对镁铬砂成分的定量测定[J]. 光谱实验室, 2000, 17(4): 431 ~ 434.
- [6] 陆晓明, 邵力, 金德龙. X 射线荧光光谱法分析镁铬耐火材料[J]. 耐火材料, 2006, 40(3): 231 ~ 233.
- [7] R. 特希昂, F. 克莱特. X 射线荧光定量分析原理[M]. 北京钢铁研究总院编译, 1985: 85.
- [8] 苗国玉. 硅铝铁合金粉末直接压片法荧光分析研究[J]. 冶金标准化与质量, 2006: 44(5): 8 ~ 9.
- [9] 王维邦. 耐火材料工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 116.

X荧光压片法在镁质耐火材料分析中的应用

作者: 崔黎黎
作者单位: 钢铁研究总院, 北京 100081

本文读者也读过(8条)

1. 薛萍, 刘春红, 王雅. X-射线荧光直接压片法测定硅锰合金中的硅、锰、磷元素[会议论文]-2007
2. 邓军华. 辉光光谱法测定合金铸铁中硼的不确定度评定[会议论文]-2009
3. 李茹田, 许鸿英, 耿艳霞, 谢永宏. 粉末压片X射线荧光法分析硅锰合金影响因素探讨[会议论文]-2007
4. 何正华, 田雪北, HE Zhenghua, TIAN Xuebei. XRF粉末压片法测定艾萨冰铜中的Cu、Fe、S、SiO₂等元素[期刊论文]-科学技术与工程2006, 6(18)
5. 刘环平. X射线荧光光谱粉末压片法分析中基体效应的克服途径[会议论文]-2001
6. 宋晓春. 微波消解-原子吸收法间接测定烧结矿和球团矿中的氯[会议论文]-2009
7. 耿艳霞, 许鸿英, 郭利军, 李治国, 谢永宏, 赵兰季, 许会琴. 粉末压片X射线荧光法分析硅锰合金影响因素探讨[会议论文]-2009
8. 袁良经, 胡畔, 王海舟. 中低合金钢小样品异形面中碳元素的火花原位偏析分布分析初探[会议论文]-2009

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Conference_7208291.aspx