

文章编号:1672-4461(2011)06-0091-03

X 射线荧光光谱法测定镁质耐火材料中多元素

唐红霞,付宝荣

(酒泉钢铁集团公司 检验检测中心,甘肃 嘉峪关 735100)

摘要:以 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 作熔剂,采用熔片法制样,建立了镁质耐火材料中 SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , Fe_2O_3 的 X 射线荧光光谱分析方法,本方法采用国家标准样品及人工合成标准样品绘制了工作曲线,进行了精密度和准确度试验,其测定值与标准值相符,并具有良好的精密度,完全满足生产检验要求。

关键词:X 射线荧光光谱;熔融玻璃片;镁质耐火材料

中图分类号:O657.34

文献标识码:A

Determination of Multi-elements in Magnesite based Refractory Materials Using X-ray Fluorescence Spectrometer

TANG Hong-xia, FU Bao-rong

(Jiuquan Iron and Steel Group Co. Ltd., Jiayuguan 735100, China)

Abstract: X-ray fluorescence spectrometry for analysis of SiO_2 , CaO , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , Fe_2O_3 in magnesite base refractory materials was set up. The sample powder was prepared into a fused glass bead by $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Certified reference materials and synthetic standards were served to make the calibration curve. The determination results for certified reference materials agree well with certified values and the precision is also good, and they all fully satisfy the requirements of test and analysis.

Key Words: X-ray fluorescence spectrometry; fused glass bead; magnesite based refractory materials

1 引言

镁质耐火材料是冶金行业重要的原材料。传统的分析方法一般采用化学方法、原子吸收光谱法、分光光度法等等,存在分析步骤繁琐、检测周期长、检验效率低等问题。本文应用 X 射线荧光光谱法测定镁质耐火材料中多元素含量,具有操作简单、分析速度快、效率高等特点,满足了生产检验快速准确的要求。

2 实验部分

2.1 仪器和测量条件

2.1.1 熔样机

DY501 型电热熔融设备,最高加热温度为 1 250 $^{\circ}\text{C}$,本方法使用 1 150 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.1.2 X 射线荧光光谱仪

帕纳科 AXios PW4400/30 X 射线分析顺序扫描光谱仪, Rh 阳极光管的电压电流最大可以设定为

60 kV、125 mA,最大功率为 3 kW, Rh 阳极光管的窗口是由 Be 元素制成的,厚度约为 75 μm ; LiF 200、Ge 111、PE 002、PX 1、LiF 220 五块晶体; SuperQ4.0J 操作应用软件; 150 μm 、300 μm 、700 μm 三个准直器; 对准器面罩选择 $\Phi 27$ mm。

2.1.3 测量条件

选择有代表的标准样品进行测量,对每个测量通道进行光学和电学条件选择,扣除背景和谱线干扰。样品测量元素谱线及测量条件见表 1。

2.2 试剂和器具

无水四硼酸锂:固体,分析纯。

溴化锂溶液:250 g/L,分析纯。

铂-金坩埚:95% Pt + 5% Au。

铂-金铸模模具:95% Pt + 5% Au。

2.3 标准样品

采用国家标准样品及人工合成标准样品共 10 个。

国家标准样品共 7 个:镁砂 425、镁砂 426、镁石

428、铝镁砖 6654、高纯镁砂 BH0116-2A、镁砂 BH0142-1、高纯镁砂 YSBC13801-94。

表1 测量元素谱线及测量条件

Channel	Line	X-tal	Collimator(μm)	Detector	Tube filter	kV	mA	Angle($^{\circ}\text{T}$)
Rh	KA	LiF200	300	Scint.	Brass(300 μm)	60	50	17.5652
Zr	KA	LiF200	300	Scint.	None	60	50	22.5362
Y	KA	LiF200	300	Scint.	None	60	50	23.7802
Sr	KA	LiF200	300	Scint.	None	60	50	25.1218
Rb	KA	LiF200	300	Scint.	None	60	50	26.6088
Br	KA	LiF200	300	Scint.	Al(200 μm)	60	50	29.9396
W	LA	LiF200	300	Flow	None	60	50	43.0250
Fe	KA	LiF200	300	Flow	None	60	50	57.4880
Mn	KA	LiF200	300	Flow	None	60	50	62.9436
Cr	KA	LiF200	300	Flow	None	60	50	69.3290
V	KA	LiF200	300	Flow	None	60	50	76.9120
Ti	KA	LiF200	300	Flow	None	40	75	86.1120
Ba	LA	LiF200	300	Flow	None	40	75	87.1700
Ce	LA	LiF200	300	Flow	None	40	75	91.8154
Ca	KA	LiF200	300	Flow	None	25	120	113.1340
K	KA	LiF200	300	Flow	None	25	120	136.5580
S	KA	Gel11-C	300	Flow	None	25	120	110.5338
P	KA	Gel11-C	300	Flow	None	25	120	140.9072
Si	KA	PE002-C	300	Flow	None	25	120	109.0606
Al	KA	PE002-C	300	Flow	None	25	120	144.8610
Mg	KA	PX1	700	Flow	None	25	120	23.7760
Na	KA	PX1	700	Flow	None	25	120	28.7650

人工合成标准样品共3个:镁砂425(0.4000 g) + 基准碳酸钙(0.1000 g)、镁砂425(0.4500 g) + 基准碳酸钙(0.0500 g)、镁砂425(0.4700 g) + 基准碳酸钙(0.0300 g)。

2.4 样品制备与测定

(1)熔剂与样品的稀释比采用14:1。

(2)准确称取7.0000 g无水四硼酸锂、0.5000 g样品置于铂黄金坩埚中,搅拌均匀,加入2滴溴化锂溶液。在熔样机上熔样,熔融程序:熔样温度1150 $^{\circ}\text{C}$ 、熔融8 min、摇摆7 min、静止1 min、冷却2 min。将制好的玻璃熔片贴上标签,用选定的测量条件和相应程序进行测定。

(3)烧失量的影响。镁质耐火材料样品中存在一定量的烧失量,烧失量的损失影响试样或标样的组成。在精确分析中,应考虑烧失量的影响,尤其是烧失量较大的情况下。

3 结果与讨论

3.1 熔剂与样品的稀释比

在有关文献^[1]的基础上,经过试验,加大了熔剂与样品的稀释比例,将稀释比调整为14:1。在同样的熔样条件下,对同一生产样品分别进行了10次熔样,对测定结果进行数据统计,其重复性好,见表2。

表2 熔样重复性(n=10)

分析组分	平均值 \bar{x}	标准偏差S	相对标准偏差RSD
SiO ₂	0.853	0.033	3.869
CaO	1.00	0.006	0.600
MgO	97.12	0.040	0.041
Al ₂ O ₃	0.171	0.005	2.924
P ₂ O ₅	0.051	0.002	3.922
Fe ₂ O ₃	0.511	0.003	0.587

3.2 工作曲线的建立与校正

3.2.1 工作曲线的建立

使用了10个标准样品,按照相应的熔样方法进行样品制备,建立标准样品库,测量各样品的强度,用回归法建立工作曲线。

3.2.2 光谱重叠及基体效应的校正计算

工作曲线是由标准样品中各元素分析线的净强度与标准含量的拟合而绘制的,但由于共存元素的基体影响和干扰元素的光谱重叠影响,部分曲线的离散度和线性往往不太理想,为获得各元素分析线的净强度,在确定分析通道参数时,精确确定每个通道的背景位置和峰底背景的校正系数以及每个分析通道的重叠峰干扰校正系数是十分重要的。表3给出了回归计算后各元素的校准参数。

表3 各分析元素的校准参数及线性范围

序号	分析组分	截距(D)	斜率(E)	校准点的离散度(RMS)	品质系数(K)	线性范围(%)
1	SiO ₂	-0.07261	1.09658	0.04966	0.02764	0.05~10
2	CaO	-0.06020	0.49563	0.02968	0.02306	0.05~15
3	MgO	-5.14765	0.40897	0.24821	0.02581	40~99
4	Al ₂ O ₃	0.11411	0.75276	0.04421	0.03125	0.01~10
5	P ₂ O ₅	-0.00343	0.37621	0.00178	0.00393	0.005~0.20
6	Fe ₂ O ₃	-0.04220	0.22568	0.02952	0.02825	0.10~3.00

本文利用仪器分析软件提供的基本参数法程序,使用仪器数学模式校正了各元素分析线间的互相干扰,减弱了共存元素间的吸收-增强效应。干扰元素的光谱重叠校正系数如表4所示。

表4 各分析元素干扰元素的光谱重叠与校正系数

序号	分析组分	干扰组分	校正系数
1	SiO ₂		
2	CaO		
3	MgO	CaO	-0.000951
4	Al ₂ O ₃	Br	-0.000897
5	P ₂ O ₅		
6	Fe ₂ O ₃		

3.3 方法精密度

取一个标准样品按照相同的熔样要求制样后,按本方法的测量程序连续测定11次,进行短期精度试验,又在11天进行长期精度试验,对测量结果分别进行数据统计,观察方法的重复性和再现性,结果见表5。从表5的数据可以看出,精密度能够满足分析要求。

表5 分析结果精密度(n=11)

分析类别	平均值 X	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD
SiO ₂ 短期精度	0.455	0.006	1.319
SiO ₂ 长期精度	0.462	0.008	1.732
CaO短期精度	0.780	0.002	0.256
CaO长期精度	0.778	0.003	0.386
MgO短期精度	98.17	0.009	0.009
MgO长期精度	98.35	0.010	0.010
Al ₂ O ₃ 短期精度	0.103	0.003	2.913
Al ₂ O ₃ 长期精度	0.105	0.004	3.810
P ₂ O ₅ 短期精度	0.043	0.001	2.326
P ₂ O ₅ 长期精度	0.045	0.002	4.444
Fe ₂ O ₃ 短期精度	0.401	0.002	0.499
Fe ₂ O ₃ 长期精度	0.404	0.003	0.743

3.4 方法准确度

应用本方法对两个镁砂、一个镁石标准样品进行了测量,又对2个能力验证样品进行了比对检测,

结果见表6。从测量数据可以看出,分析结果满足国标分析方法^[2]允许差要求,本分析方法是准确可靠的。

表6 分析结果准确度

样品名称编号	结果来源	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	P ₂ O ₅	Fe ₂ O ₃
能力验证样镁砂	标准值	0.498	0.830	98.12	0.084	0.047	0.411
CNALTO224-1	荧光值	0.461	0.795	98.33	0.101	0.046	0.416
能力验证样镁砂	标准值	3.52	1.92	91.82	0.643	0.129	1.06
CNALTO224-2	荧光值	3.41	1.95	92.15	0.695	0.130	1.15
镁砂	标准值	1.00	0.24	97.35	0.29	0.004	0.66
424	荧光值	0.98	0.26	97.16	0.28	0.003	0.62
镁砂	标准值	3.69	1.32	92.28	1.32	0.071	1.22
6741	荧光值	3.70	1.40	91.90	1.46	0.072	1.12
镁石	标准值	1.86	0.80	46.19	0.25	0.020	0.44
427	荧光值	1.90	0.78	46.50	0.24	0.021	0.47

4 结语

本方法采用Li₂B₄O₇作熔剂,加大了熔剂与样品的稀释比例(14:1),考察了熔样精度,采用国家标准样品及人工合成标准样品绘制了工作曲线,用标准样品及其他分析方法验证了方法可靠性。本方法具有简便、快速、准确的特点,适用于电熔镁砂、烧结镁砂、轻烧镁球、干式料、镁钙砂等镁质耐火材料的常规分析。该方法投用后,承担镁质耐火材料生产检验任务的人员成倍减少,极大地提高了检测效率,完全满足生产检验要求。

参考文献:

- [1] 张香荣,陈洁,张立新. 铝质、硅质和镁质耐火材料的X射线荧光光谱快速分析[J]. 冶金分析,2005,25(1).
- [2] GB/T 5069-2007. 镁铝系耐火材料化学分析方法[S].

收稿日期:2011-08-24

作者简介:唐红霞,女,工程师,1992年毕业于上海冶金高等专科学校(大专),2001年毕业于北京科技大学成人教育学院(本科)。长期从事检验检测工作。

X射线荧光光谱法测定镁质耐火材料中多元素

作者: [唐红霞](#), [付宝荣](#), [TANG Hong-xia](#), [FU Bao-rong](#)
作者单位: [酒泉钢铁集团公司检验检测中心, 甘肃嘉峪关, 735100](#)
刊名: [甘肃冶金](#)
英文刊名: [Gansu Metallurgy](#)
年, 卷(期): 2011, 33(6)

参考文献(2条)

1. 张香荣;陈洁;张立新 [铝质、硅质和镁质耐火材料的X射线荧光光谱快速分析](#)[期刊论文]-[冶金分析](#) 2005(01)
2. [GB/T 5069-2007. 镁铝系耐火材料化学分析方法](#) 2007

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gsyj201106027.aspx