

文章编号:1000-7571(2005)01-0015-04

铝质、硅质和镁质耐火材料的 X 射线荧光光谱快速分析

张香荣¹, 陈 洁², 张立新¹

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081; 2. 中国地质大学材料科学学院, 北京 100083)

摘要:以 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 LiBO_2 作熔剂, 采用熔片法制样, 建立了铝质、硅质和镁质耐火材料中 MgO , Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , P_2O_5 , TiO_2 , Fe_2O_3 , MnO , K_2O 的 X 射线荧光光谱分析方法。考察了不同样品与熔剂的稀释比例时的玻璃熔片制备的重复性, 讨论了烧失量的影响。本方法采用 23 个国家标准样品或人工合成样品来制作校准曲线, JIS 模式理论 α 系数法校正基体的吸收增强效应, 并且用标准样品验证了方法的准确度, 标准样品的测定值与标准值非常接近, 且有较好精密度。

关键词: X 射线荧光光谱; 玻璃熔片; 耐火材料

中图分类号: O657.34

文献标识码: A

铝质、硅质和镁质耐火材料是冶金行业中广泛应用的原材料, 是冶炼炉上不可缺少的重要材料。传统的分析方法一般为化学方法、原子吸收光谱法等。因绝大部分耐火材料制品和原料不被酸所完全溶解, 因此化学方法中试样处理繁琐, 且大多需分离干扰元素, 分析速度慢, 成本高。所以建立一种行之有效, 元素分析范围宽, 适合多种耐火材料的 X 荧光光谱快速分析方法就非常必要。

国外在上个世纪六十年代初期就开始探索 X 射线荧光光谱法在铝质耐火材料上的应用, 至今已有 40 多年的历史。但在国内这方面的报导很有限, 曲月华等人^[1]曾用 X 射线荧光光谱进行过铝质耐火材料的分析, 阚斌等^[2]分析了铝质、硅质耐火材料, 还有袁汉章和张乔等人也进行了一些耐火材料和粘土的分析。但其方法大多采用粉末压片法或简单经验系数校正, 并不能很好地消除样品基体的吸收-增强效应, 且分析范围有限。镁质耐火材料的分析则少见报导。

本文采用熔融玻璃片法制样, 优化了玻璃熔片的制样条件, 部分应用了理论 α 系数法校正基体效应, 综合考虑了烧失量对分析结果及分析速度的影响, 最后确定了铝质、硅质和镁质耐火材料的 X 射线荧光光谱快速分析方法。本工作对提高国内

冶金行业的分析测试水平, 节约分析成本, 满足当前冶金分析快速准确的需要, 具有很大意义。

1 实验部分

1.1 仪器和工作条件

高温马弗炉; RIX 3000 型 X 射线荧光光谱仪(日本理学), 端窗, Rh 靶; 样品盒面罩孔径为 $\phi 30$ mm; X 射线管工作电流-电压除 MnO , K_2O , P_2O_5 为 50 kV-55 mA 外, 其余元素均为 50 kV-50 mA; 准直器为粗狭缝(coarse)。分析元素谱线及其它测量条件列于表 1。

1.2 试剂

$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: 在 800 °C 灼烧 2 h 后, 放干燥器中备用; LiBO_2 : 200 g/L; NH_4NO_3 : 100 g/L; NH_4I : 200 g/L。

所用试剂均为分析纯。

1.3 标准样品

采用国家一级标准物质、部级标准物质和合成标准样品共 23 个, 其中国家级标准物质有: GSB D52001-92 1777(矾土)和 GSB D44001-92 1778(高铝砖); 部级标准物质有 YSB C13817-88 414(粘土), YSB C13817-88 416(焦宝石), YSB C13805-88 417(古冶熟料), YSB C13821-88 418

收稿日期: 2003-09-08

作者简介: 张香荣(1969-), 女(满族), 辽宁开原人, 高级工程师, 硕士。

(矾土), YSB C13822-88 419(矾土), 6759 号(高铝水泥), 47 号(高铝土), 第 15 号(耐火砖), YSB C18802-93(焦宝石), YSB C13802-94(高纯镁砂), YSB C13832-88 429(镁石), YSB C13826-88

422(镁砖), YSB C13826-88 423(镁铝砖), BH0143-1(镁铬砖), YSB C13833-88 430(镁铬砖), 第 17 号硅砖和 420 号硅石;人工合成标准样品有 1#, 2#, 3#, 4#。

表 1 分析组分测量条件

Table 1 Measuring conditions of analyzed elements

分析组分 Analyzed component	谱线 Spectrum line	分光晶体-探测器 Crystal-detector	PHA	谱峰 Peak	
				2θ/(°)	t/s
MgO	Mg-Kα	RX35-PC	81-347	20.75	40
Al ₂ O ₃	Al-Kα	PET-PC	92-331	144.60	40
SiO ₂	Si-Kα	RX4-PC	97-340	144.60	40
CaO	Ca-Kα	LiF3-PC	95-318	113.00	40
P ₂ O ₅	P-Kα	GE-PC	130-321	141.10	40
TiO ₂	Ti-Kα	LiF3-PC	106-312	86.05	20
Fe ₂ O ₃	Fe-Kα	LiF1-SC	77-380	57.48	40
MnO	Mn-Kα	LiF1-SC	109-314	62.92	40
K ₂ O	K-Kα	LiF3-PC	100-308	136.55	40

1.4 试样及标准样品的制备

准确称取 4.000 g Li₂B₄O₇, 0.400 0 g 样品置于铂(铂的质量分数 95%) - 黄金(金的质量分数 5%)的坩埚中, 搅拌均匀, 加入 5 滴 LiBO₂ 溶液, 2 滴 NH₄NO₃ 溶液, 8 滴 NH₄I 溶液。将坩埚置于 1 100 °C 马弗炉中, 熔融 10 min。取出坩埚, 充分摇动赶尽气泡, 再放入 1 100 °C 马弗炉中, 熔融 5 min。取出坩埚, 充分摇动赶尽气泡后, 放置。待熔融物充分冷却后, 取出均匀、透明、表面光洁、无可见晶斑的熔片后, 贴上标签待测。

2 结果与讨论

2.1 熔融制样条件的建立

熔融法有很多优点, 如可以消除成分、密度和粒度的不均匀性; 减少甚至消除基体的吸收 - 增强效应; 标样的合成比较容易; 样片表面光滑且均匀; 标样易于保存; 耐辐射性能好, 经初级线照射 20 h, 样品无明显变化^[3]。

试验采用 Li₂B₄O₇ 作主要熔剂, LiBO₂ 为辅助熔剂, $m_{Li_2B_4O_7} : m_{LiBO_2} = 80 : 1$, LiBO₂ 以水溶液加入。经试验, 加入 LiBO₂ 后可明显改善熔融效果, 样片易剥离, 不必反复重熔样片, 而且高硅试样熔体流动性增强, 样片无可见晶斑。但由于 LiBO₂ 溶解度较小, 制成水溶液后易结晶析出, 因此本实验中采用 200 g/L 的 LiBO₂ 水溶液, 而且每次使用前需重新加热溶解, 最好现用现配。

2.2 稀释比的选择及熔融制样的精密度

分析试验了样品与熔剂稀释比为 1/5 和 1/10 的熔融方法, 考察了熔融效果及制样的重复性。选用高硅(420 号硅石)和高铝(GSB D44001-92)标准样品各一个, 每个标样在不同的稀释比下制得熔片 10 片, 制样的重复性对比列于表 2。

由表 2 可以看出, 制样的稀释比 1/10 比 1/5 标准偏差小, 制样重复性显著提高, 能满足分析要求; 而且从熔融效果来看, 在稀释比为 1/5 的 420 号硅石标样中, 大部分样片依然有可见晶斑存在, 而稀释比为 1/10 的样片均匀透明、易剥离、无气泡、无可见晶斑, 熔融效果要好于稀释比为 1/5 的样片。因此本实验确定样品与熔剂稀释比为 1/10。

2.3 烧失量的影响

实验表明, 烧失量校正前的回归曲线比校正后的回归曲线有更好的回归线性精度。因此, 本实验采用不校正烧失量的影响, 按原标准样品的标准值制作回归曲线, 校正基体效应。

2.4 基体效应的校正和工作曲线的回归

采用玻璃熔片法制样, 消除了试样的粒度、矿物效应, 减弱了共存元素间的吸收与增强效应。对于常规分析, 在元素含量变化不太大的情况下, 可以不采用任何的数学校正方法来校正基体干扰。在本方法中, 考虑到主量元素含量变化较大, SiO₂, Al₂O₃, MgO 质量分数变化范围从 0.X% 到接近 100%, 主、次量元素间的吸收增强效应难以完全消除, 因此首先考虑用 JIS 模式理论 α 系数

表 2 不同稀释比的制样重复性对比

Table 2 Comparison of repeatability for different dilution ratio

样品 Sample	稀释比 Dilution ratio	X 射线荧光强度 (kcps) X-ray intensity						
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
硅石 420	1/5	4.746 5	52.950 2	0.865 9	1.528 2	0.235 0	10.257	0.502 7
	1/10	2.509 1	28.491 0	0.877 4	0.890 7	0.210 1	7.310 7	0.441 6
GSB D44001-92	1/5	155.03	1.783 2	1.590 2	2.072 2	4.445 4	38.300 2	0.751 8
	1/10	86.283 8	1.129 3	1.349 0	0.217 6	2.904 3	25.650 2	0.593 9

样品 Sample	稀释比 Dilution ratio	标准偏差 s						
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
硅石 420	1/5	0.29	2.86	0.020	0.058	0.005 3	0.12	0.008 9
	1/10	0.018	0.091	0.009 9	0.009 2	0.007 0	0.10	0.001 4
GSB D44001-92	1/5	1.67	0.024	0.015	0.011	0.014	0.18	0.006 3
	1/10	0.18	0.007 6	0.012	0.004 4	0.008 0	0.064	0.002 4

样品 Sample	稀释比 Dilution ratio	相对标准偏差 (%) RSD						
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	K ₂ O
硅石 420	1/5	6.2	5.4	2.3	3.8	2.2	1.2	1.8
	1/10	0.72	0.32	1.1	1.0	3.3	1.4	0.30
GSB D44001-92	1/5	1.1	1.4	0.96	0.51	0.33	0.46	0.33
	1/10	0.21	0.07	0.91	0.36	0.28	0.25	0.40

法来校正元素间干扰。基体校正公式如下：

$$W_i = X_i(1 + K_i + \sum A_{ij} W_j) + \sum B_{ij} W_j + C_j$$

式中： W_i 为分析元素 i 校正后的分析值； X_i 为分析元素 i 校正前的分析值； K, A, B, C 为校正系数； W_j 为共存元素 j 的含量。

对于 SiO_2 ，基体校正后的分析结果要好于基体校正前的结果；而对于低含量元素如 MnO ， TiO_2 ， P_2O_5 ， Fe_2O_3 ， K_2O ，基体校正前后没有本质差别；而对于 Al_2O_3 和 MgO ，校正前后结果均不太理想，考虑到含量范围较宽，于是采用分段回归。其中 SiO_2 采用理论 α 系数法校正，分 2 段制作回归曲线；其余元素均未做校正， Al_2O_3 分成 3

段制作回归曲线， MgO 分成 2 段制作回归曲线；分析结果见表 3。

可见，几种标准样品的分析结果均与标准值符合较好，方法准确度较高，因此校准曲线建立完成。

2.5 校准曲线的线性范围

主量元素含量变化范围较大，见表 4。

2.6 精密度

采用本法对国家一级标准物质 GSB D44001-92(高铝砖)熔融制备 10 个样片，按表 1 的分析条件进行测量，将所得结果进行统计，见表 5。由表 5 的数据可以看出，本法有较好的精密度，能满足分析要求。

表 3 标准样品分析结果对比

Table 3 Comparison of determined results for certified reference materials (CRMs)

标准样品 CRM	SiO ₂		Al ₂ O ₃		CaO		MgO		MnO	
	分析值	标准值	分析值	标准值	分析值	标准值	分析值	标准值	分析值	标准值
YSB C18802-93	42.92	42.96	53.71	53.70	0.208	0.216	0.236	0.273	/	/
硅石 420	95.91	96.22	2.64	2.52	0.046	0.053	0.24	0.28	0.022	0.024
GSB D44001-92	4.21	4.20	90.89	90.58	0.16	0.16	0.44	0.38	/	/
YSB C13826-88	4.17	4.22	1.98	2.02	1.53	1.46	89.20	89.54	0.058	0.058

标准样品 CRS	TiO ₂		P ₂ O ₅		Fe ₂ O ₃		K ₂ O	
	分析值	标准值	分析值	标准值	分析值	标准值	分析值	标准值
YSB C18802-93	0.814	0.795	0.152	0.145	1.038	1.106	0.121	0.116
硅石 420	0.049	0.055	0.009	0.009	0.44	0.45	0.062	0.061
GSB D44001-92	2.15	2.13	/	/	1.82	1.82	0.17	0.19
YSB C13826-88	0.101	0.098	0.102	0.105	1.49	1.47	0.013	0.017

表 4 校准曲线线性范围

Table 4 Linear range of calibration curve

分析元素 Component	线性范围 (w / %) Linear range
MgO	0.077~96.84
Al ₂ O ₃	0.036~100
SiO ₂	0.21~100
CaO	0.037~4.65
P ₂ O ₅	0.002~0.21
TiO ₂	0.002~4.00
Fe ₂ O ₃	0.45~5.62
MnO	0.002~0.091
K ₂ O	0.007~1.03

表 5 分析方法的精密度

Table 5 Precision of analyzed method

被测组分 Component	平均值(w / %) Average	标准偏差 S	相对标准偏差 RSD (%)
SiO ₂	4.19	0.18	0.44
Al ₂ O ₃	90.80	0.12	0.13
CaO	0.16	0.001 3	0.81
MgO	0.40	0.001 5	0.38
TiO ₂	2.14	0.009 4	0.44
Fe ₂ O ₃	1.82	0.004 6	0.25
K ₂ O	0.18	0.000 72	0.40

3 结论

本方法采用 Li₂B₄O₇ 作主熔剂,加入 LiBO₂ 溶液助熔的玻璃熔片法制样,考察了 LiBO₂ 对玻璃熔片的影响,以及不同的试样熔剂稀释比的制样的精密度;通过烧失量校正前后回归曲线线性精度的对比,确定了不必校正烧失量的影响;应用 JIS 模式理论 α 系数法校正基体元素的吸收增强效应,除对 SiO₂ 有一定作用外,其它元素出现了过度校正;对含量变化范围较大的主量元素 SiO₂, Al₂O₃ 和 MgO 进行了分段回归;标准样品的分析结果与标准值比较符合,且本方法有较好的精密度。本方法简便、快速、准确,可应用于铝质、硅质和镁质耐火材料的常规分析。

参考文献:

- [1] 曲月华,杨丽荣. 中国理学 XRF 光谱仪用户论文集 [C],2001,12,73.
- [2] 阙 斌,赵惠君,李良骅. 冶金分析[J],1998,18(5): 35.
- [3] 伯 廷著,李瑞成,鲍永夫,吴敏林译. X 射线光谱分析的原理和应用[M]. 北京:国防工业出版社,1983.

Rapid analysis of silicon, magnesium and aluminium base refractory materials by XRF

ZHANG Xiang-rong¹, CHEN Jie², ZHANG Li-xin¹

(1. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

2. Faculty of Material Science, China University of Geoscience, Beijing 100083, China)

Abstract: A X-ray fluorescence spectrometry for quick analysis of MgO, Al₂O₃, SiO₂, CaO, P₂O₅, TiO₂, Fe₂O₃, MnO, K₂O in silicon, magnesium and aluminium base refractory materials was set up. The sample powder was prepared into a fused glass bead in 1 100 °C by mixing Li₂B₄O₇ with LiBO₂. The determination precision in different dilution ratio(1:5 and 1:10) of sample and lithium tetraborate and the effects of the loss on ignition were discussed. To correct the absorption and enhancement effects, JIS theoretical model was used to calculate the influence coefficients. Twenty-three certified reference materials and synthetic standards were served to make the calibration curve. And the accuracy of the method is verified by the analysis of certified reference materials. The determination results for certified reference materials agree well with certified values and the precision is also good.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; fused glass bead; refractory materials

铝质、硅质和镁质耐火材料的X射线荧光光谱快速分析

作者: [张香荣](#), [陈洁](#), [张立新](#), [ZHANG Xiang-rong](#), [CHEN Jie](#), [ZHANG Li-xin](#)
作者单位: [张香荣, 张立新, ZHANG Xiang-rong, ZHANG Li-xin \(钢铁研究总院, 北京, 100081\)](#), [陈洁, CHEN Jie \(中国地质大学材料科学学院, 北京, 100083\)](#)
刊名: [冶金分析](#) **ISTIC PKU**
英文刊名: [METALLURGICAL ANALYSIS](#)
年, 卷(期): 2005, 25(1)
被引用次数: 10次

参考文献(3条)

1. [曲月华; 杨丽荣](#) [查看详情](#) 2001
2. [阚斌; 赵惠君; 李良骅](#) [查看详情](#) 1998(05)
3. [伯廷; 李瑞成; 鲍永夫; 吴敏林](#) [X射线光谱分析的原理和应用](#) 1983

本文读者也读过(10条)

1. [王芙云. 袁翠菊. 任向阳. WANG Fu-yun. YUAN Cui-ju. REN Xiang-yang](#) [X射线荧光光谱法快速分析镁质耐火材料中硅铝铁钛钙镁](#) [期刊论文]-[岩矿测试](#)2008, 27(3)
2. [董丙成. 徐超. 李晓玲. Dong Bing-cheng. XU Chao. LI Xiao-ling](#) [硅铝钙钡铁合金中主元素的快速分析](#) [期刊论文]-[山东冶金](#)2005, 27(4)
3. [肖刚毅. 赖万昌. 葛良全](#) [应用XRF分析仪快速分析铁精矿中的Si、S、K和TFe含量](#) [期刊论文]-[物探与化探](#)2002, 26(4)
4. [赵文刚. ZHAO Wen-gang](#) [痕量金现场快速简便测试方法](#) [期刊论文]-[甘肃冶金](#)2007, 29(3)
5. [曲月华](#) [X射线荧光光谱法快速分析高炉渣中TiO₂](#) [期刊论文]-[冶金分析](#)2003, 23(5)
6. [曾泽. 孔平](#) [镁质耐火材料灼烧失量的测量不确定度的评定](#) [会议论文]-2004
7. [许利津](#) [耐火材料中三氧化二铝的快速测定](#) [期刊论文]-[理化检验-化学分册](#)2003, 39(10)
8. [张香荣](#) [炉渣和原材料的X射线荧光光谱快速分析](#) [期刊论文]-[冶金分析](#)2002, 22(1)
9. [魏明坤. 张丽鹏. 孙宇. 吴永霞](#) [碳化硅耐火材料的研究进展](#) [期刊论文]-[山东陶瓷](#)2001, 24(2)
10. [陈晓婷. 徐俊荣. 马建锋](#) [几种试剂对镁MTB法自动分析的影响](#) [期刊论文]-[临床检验杂志](#)2000, 18(5)

引证文献(10条)

1. [唐红霞. 付宝荣](#) [X射线荧光光谱法测定镁质耐火材料中多元素](#) [期刊论文]-[甘肃冶金](#) 2011(6)
2. [刘建峰. 付宝荣. 安克峰](#) [铝质耐火材料中多元素的X射线荧光光谱分析](#) [期刊论文]-[甘肃冶金](#) 2008(4)
3. [王宁伟. 朱登峻. 朱金连. 柳天舒. 李丙祥. 徐亮](#) [X-射线荧光光谱法测定磷矿中五氧化二磷、氧化钙、三氧化二铁、氧化铝、氧化镁和二氧化硅](#) [期刊论文]-[冶金分析](#) 2006(6)
4. [孙颖. 杨颀](#) [X射线荧光光谱法测定镁砂中的主要元素](#) [期刊论文]-[天津冶金](#) 2010(4)
5. [王宝玲. 李小莉. 田文辉](#) [熔融制样-X射线荧光光谱法测定三氧化钨中7种组分](#) [期刊论文]-[冶金分析](#) 2011(1)
6. [乌静. 戴学谦. 刘伟. 刘爱坤. 王珺](#) [X射线荧光光谱法测定铁矾土中二氧化硅、氧化铝和氧化铁](#) [期刊论文]-[冶金分析](#) 2009(7)
7. [王芙云. 袁翠菊. 任向阳](#) [X射线荧光光谱法快速分析镁质耐火材料中硅铝铁钛钙镁](#) [期刊论文]-[岩矿测试](#) 2008(3)
8. [李颖. 李长贵. 张志刚](#) [X-射线荧光光谱法测定耐火材料组分](#) [期刊论文]-[青海科技](#) 2009(2)
9. [徐鸿志. 陈志伟](#) [硅酸铝耐火材料成分的仪器分析方法进展](#) [期刊论文]-[理化检验-化学分册](#) 2007(10)
10. [卓尚军](#) [X射线荧光光谱分析](#) [期刊论文]-[分析试验室](#) 2007(12)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_yjfx200501004.aspx