

熔融制样 -X 射线荧光光谱法测定炉渣中 主次组分

MXF-016

摘要： 本文将炉渣标准样品用玻璃熔片法制样，使用岛津 MXF-N3 Plus 多道同时 X 射线荧光光谱仪测量元素荧光 X 射线强度，建立 SiO_2 、TFe、MgO、MnO、 Al_2O_3 、CaO、 TiO_2 、 P_2O_5 、S、 Na_2O 等主次组分的校准曲线，实现对炉渣中主次组分的 X 射线荧光光谱分析。用此方法分析炉渣样品，分析结果与化学值在允许误差范围内，能满足此类样品分析的需要。

关键词： 玻璃熔片法 X 射线荧光光谱法 炉渣 主次组分

炉渣是在钢铁冶炼过程中，金属料中杂质氧化而成的氧化物与造渣剂和炉衬等发生物理化学反应而形成的产物的总称，具有保温、隔开空气，控制成分等作用。炉渣成分是指钢铁冶金生产操作的重要依据，控制好炉渣的化学成分是实现钢铁生产优质、高产、低消耗的重要保证。因此需要对炉渣进行快速、准确的成分分析。炉渣分析常用化学分析方法，非常繁琐，仅以 SiO_2 的分析测定为例，若采用重量法，需要将近两个工作日，远远满足不了生产的需求。采用 X 射线荧光光谱分析方法，包括样品处理等制样时间在内，一个小时之内就可以完成多组分的分析。

采用熔融制样 X-射线荧光光谱法测定 SiO_2 、TFe、MgO、MnO、 Al_2O_3 、CaO、 TiO_2 、 P_2O_5 、S、 Na_2O 等组分，消除了试样的粒度效应和矿物结构对分析结果的影响。玻璃熔片法还可通过不同物料互相配制的方法解决标样问题，采用高炉渣、石灰石、长石等标样加入碳酸钠等纯试剂，可以配制与炉渣成分近似的系列标准样品扩展工作曲线范围。本文参考《GBT 21114-2007 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 - 熔铸玻璃片法》的规定，建立了炉渣中主次组分的测定方法。经实验验证，使用本方法分析炉渣样品，操作简便、准确可靠。

■ 实验部分

1.1 仪器设备与试剂

X 射线荧光光谱仪：岛津 MXF-N3 Plus 型，配备炉渣分析需要的

Si、Fe、Mg、Mn、Al、Ca、Ti、P、S、Na 等固定通道；

熔样炉：TNRV-01C 型，洛阳特耐实验设备有限公司；

干燥箱：101-1 型电热鼓风干燥箱，北京科伟永兴仪器有限公司；

天平：AUW220 型电子天平，岛津公司；

铂黄坩埚：与熔样炉配套；

瓷坩埚：50ml；

四硼酸锂：分析纯；

碳酸锂：分析纯；

脱模剂： NH_4I （分析纯），300g/L 水溶液。



1.2 分析条件

各组分的分析条件见表 1:

表 1 各组分的分析条件

元素	分析谱线	电压 /KV	电流 /mA	分光晶体	检测器	PHA	2θ/°	测量时间 /s
SiO ₂	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-130	108.98	40
TFe	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-110	57.54	40
MgO	Kα	40	70	TAP	Ne Exatron(Al)	25-125	45.19	40
MnO	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-110	62.97	40
Al ₂ O ₃	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	20-120	144.57	40
CaO	Kα	40	70	LiF	Ne Multitron	20-110	113.17	40
TiO ₂	Kα	40	70	LiF	Ar Exatron	15-110	86.19	40
P ₂ O ₅	Kα	40	70	LiF	Ne Exatron(Be)	20-110	141.03	40
S	Kα	40	70	NaCl	Ne Exatron(Be)	25-115	144.61	40
Na ₂ O	Kα	40	70	SX-13	Ne Exatron(Al)	25-125	22.91	40

■ 样品前处理

样品研磨过 200 目 (74μm) 筛, 在 105±5°C 烘干 2 小时, 放至干燥器中冷却至室温。准确称取四硼酸锂 6.000 克, 碳酸锂 1.000 克, 样品 0.6000 克, 在瓷坩埚内混匀后转移至铂黄坩埚, 加入 8 滴脱模剂。将坩埚置入已预先恒温至 1050°C 的自动熔样机内, 启动熔样程序, 熔融过程自动完成, 待熔融程序结束, 取出坩埚放置于平整的耐火板上, 室温下自然冷却, 待熔融物充分冷却后取出, 形成均匀、透明、表面光洁的玻璃片, 临坩埚面为分析面, 另一面编号备测。

■ 结果与讨论

3.1 标准样品与试剂

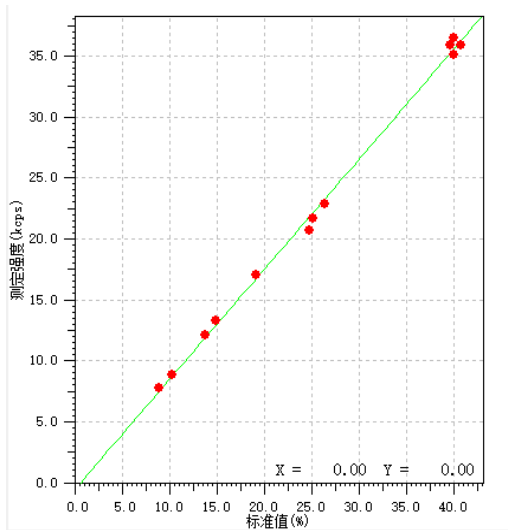
使用的标准样品和使用标准物质配置的自制标样含量如表 2。

表 2 标准样品的化学值 (单位: %)

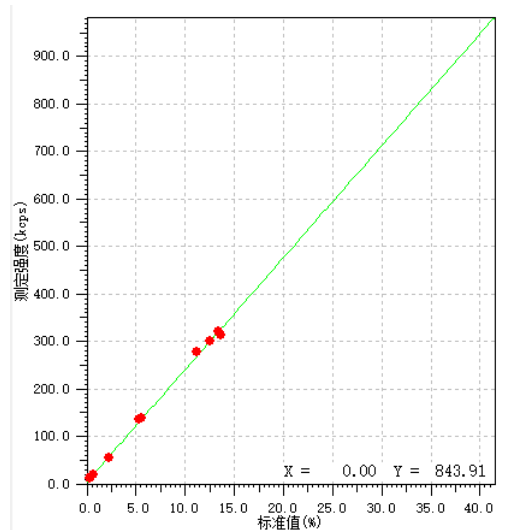
编号	SiO ₂	Fe	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	Na ₂ O
GSBH42008-94	39.62	0.33	7.84	8.18	0.22	42.45	0.39	0.0074	0.53	
GSBH42009-94	39.95	0.62	7.64	8.07	0.31	41.55	0.41	0.018	0.43	
GSBH42010-94	40.66	0.42	8.28	7.61	0.23	40.46	0.45	0.01	0.58	
514	8.91	34.33	3.92	12.15	2.01	26.73	0.32	0.87	0.107	
GSBH42012-94	14.91	13.38	1.78	9.28	1.86	52.696	0.42	1.02	0.097	
GSBH42014-94	24.77	2.25	8.73	15.67	2.39	40.418	0.25	0.03	0.25	
GBW01704	10.24	13.6	0.62	6.89	1.88	56.868	0.565	1.03	0.105	
GBW01705	13.73	12.56	1.43	8.33	3.03	52.346	0.52	1.08	0.126	
GBW01706	19.13	11.21	4.73	5.18	3.63	49.378	0.445	1.15	0.192	0.064
GBW01707	26.4	5.55	7.75	9.24	1.93	44.422	0.531	0.58	0.459	0.12
P1	25.08	5.273	7.363	8.778	1.834	42.201	0.504	0.551	0.436	3.038
P2	39.982	0.413	8.142	7.483	0.226	39.786	0.443	0.01	0.57	1.511

3.2 工作曲线的制作

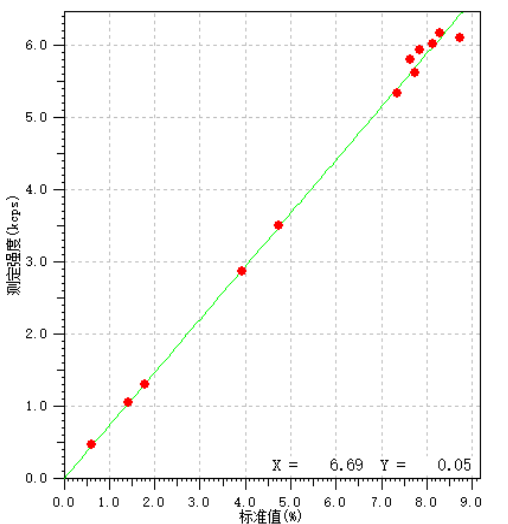
使用表 1 中的分析条件测定各标准样品中被测元素的强度，用强度和表 2 中的化学值制作工作曲线，曲线线性良好。如下图：



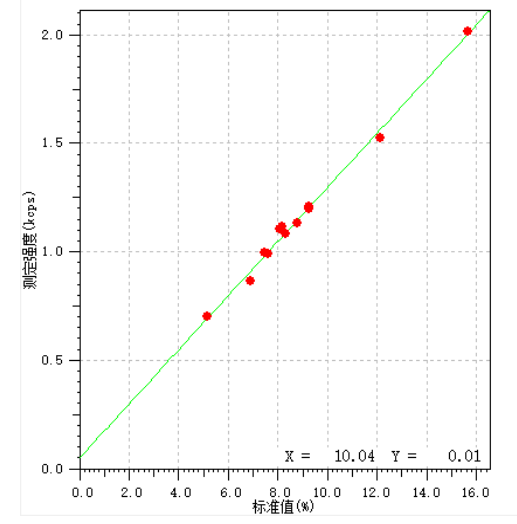
SiO₂ 工作曲线



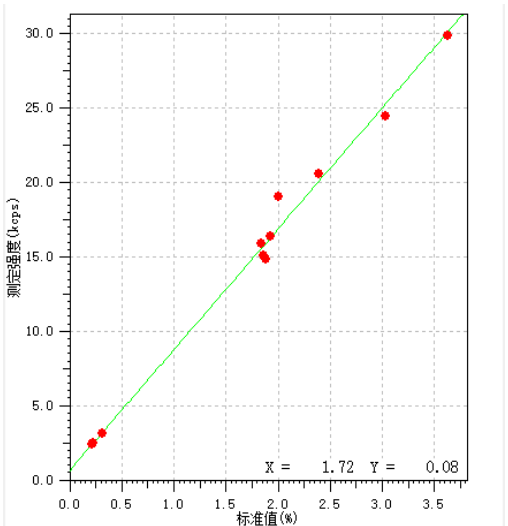
TFe 工作曲线



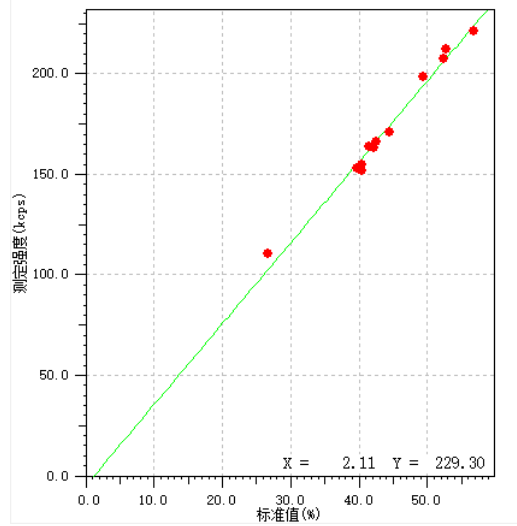
Al₂O₃ 工作曲线



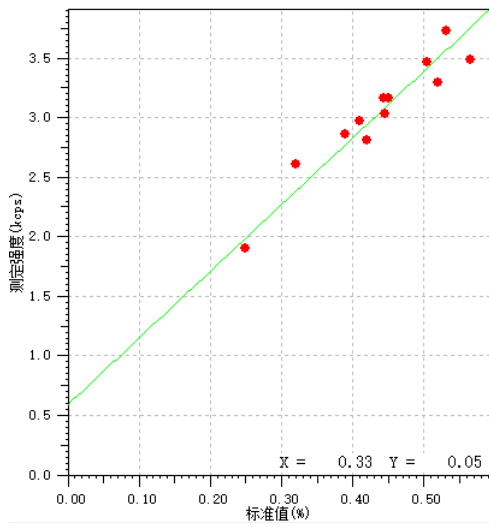
MgO 工作曲线



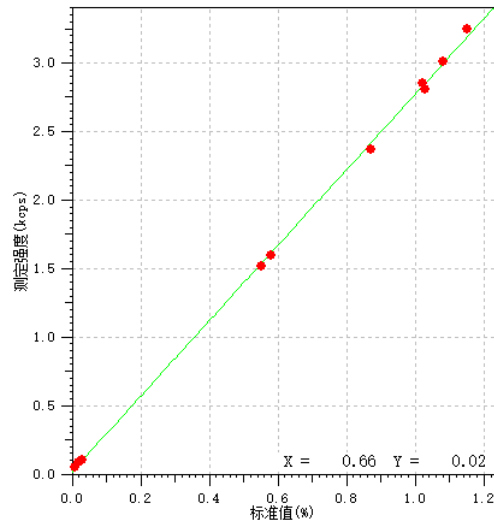
MnO 元素工作曲线



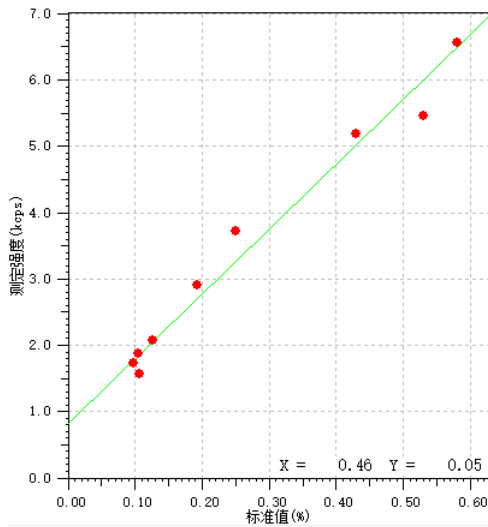
CaO 工作曲线



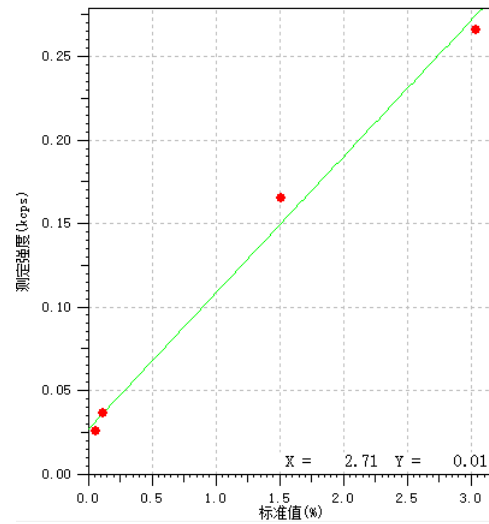
TiO₂ 工作曲线



P₂O₅ 工作曲线



S 工作曲线



Na₂O 工作曲线

3.3 精密度验证

选择 P2# 样品熔片，用 MXF-N3 plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪连续分析 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见表 3:

表 3 P2# 标样的 10 次精度统计结果

项目	SiO ₂	TFe	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	Na ₂ O
N=1	39.8691	0.4020	8.1767	7.5055	0.2284	39.6276	0.4489	0.0123	0.5597	1.5397
N=2	39.8797	0.4023	8.1562	7.5213	0.2280	39.6398	0.4497	0.0122	0.5606	1.5250
N=3	39.8605	0.4029	8.1869	7.5462	0.2304	39.6733	0.4476	0.0122	0.5630	1.5366
N=4	39.8919	0.4021	8.1722	7.5396	0.2284	39.6672	0.4476	0.0120	0.5615	1.5124
N=5	39.8700	0.4002	8.1923	7.4911	0.2292	39.6628	0.4470	0.0123	0.5611	1.5345
N=6	39.8017	0.4022	8.1397	7.4865	0.2287	39.6044	0.4484	0.0114	0.5594	1.5651
N=7	39.8285	0.4018	8.1673	7.5244	0.2281	39.6108	0.4474	0.0123	0.5624	1.5651
N=8	39.8657	0.4025	8.1673	7.5033	0.2257	39.6120	0.4475	0.0118	0.5609	1.5455
N=9	39.8219	0.4018	8.1115	7.5154	0.2278	39.6125	0.4463	0.0121	0.5622	1.5103

N=10	39.7836	0.4010	8.1426	7.4951	0.2290	39.6276	0.4478	0.0119	0.5606	1.5348
AVE	39.8473	0.4019	8.1613	7.5128	0.2284	39.6338	0.4478	0.0121	0.5611	1.5369
R	0.1083	0.0027	0.0808	0.0597	0.0047	0.0689	0.0034	0.0009	0.0036	0.0548
SD	0.0360	0.0008	0.0244	0.0202	0.0012	0.0257	0.0010	0.0003	0.0012	0.0187
RSD	0.0904	0.1923	0.2992	0.2687	0.5259	0.0649	0.2157	2.3876	0.2062	1.2138

参考《GB/T21114-2007 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 - 熔铸玻璃片法》的公式，计算允许差值，对 10 次精度结果的判定见表 4：

表 4 P2# 标样 10 次精度统计结果的判定

项目	SiO ₂	TFe	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	Na ₂ O
AVE	39.8473	0.4019	8.1613	7.5128	0.2284	39.6338	0.4478	0.0121	0.5611	1.5369
R	0.1083	0.0027	0.0808	0.0597	0.0047	0.0689	0.0034	0.0009	0.0036	0.0548
2*fT	0.36	0.03	0.11	0.10	0.02	0.34	0.02	0.01	0.02	0.06
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

3.4 准确度验证

参考《GB/T21114-2007 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 - 熔铸玻璃片法》的公式，计算允许差值，验证准确度，统计结果见表 5 (%)：

表 5 P2# 标样分析结果的准确度判定

项目	SiO ₂	TFe	Al ₂ O ₃	MgO	MnO	CaO	TiO ₂	P ₂ O ₅	S	Na ₂ O
AVE	39.8473	0.4019	8.1613	7.5128	0.2284	39.6338	0.4478	0.0121	0.5611	1.5369
化学值	39.982	0.413	8.142	7.483	0.226	39.786	0.443	0.01	0.57	1.511
误差	-0.135	-0.011	0.019	0.030	0.002	-0.152	0.005	0.002	-0.009	0.026
允许差 fT	0.18	0.02	0.06	0.05	0.01	0.17	0.01	0.01	0.01	0.03
判定	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK	OK

■ 结论

使用岛津 MXF-N3 plus 多道同时型 X 射线荧光光谱仪，采用玻璃熔片法分析炉渣样品，很好的解决了样品间矿物结构及颗粒度对分析结果的影响，工作曲线线性良好，方法精密度高，可在日常分析时作为炉渣主微量元素分析的快速、准确、可靠的检测手段。

岛津应用云

