

X 射线荧光光谱法测定镁质耐火材料

XRF-004

摘要：采用 X 射线荧光光谱仪熔融玻璃片法测定镁质耐火材料中元素，以镁砂及镁石标样建立工作曲线，可用于分析多种镁质耐火材料。玻璃熔片法消除和减小了矿物结构、样品粒度等对分析结果的影响，不同类别的镁质耐火材料可以采用统一的分析方法；考虑到烧失量对分析结果的影响，对制样方法进行了优化，提高了分析结果的准确度；不同类别的镁质样品采用了有差异的样品前处理方法，使得所有此类样品可以共用一套工作曲线。本方法适用于镁砂、镁石、镁砖等多种镁质耐火材料及其原料的分析。

关键词：X 射线荧光光谱仪 镁质耐火材料 玻璃熔片法

耐火材料应用于钢铁、有色金属、玻璃、水泥、陶瓷、石化、机械、锅炉、轻工、电力、军工等国民经济的各个领域，是保证上述产业生产运行和技术发展必不可少的基本材料，在高温工业生产发展中起着不可替代的重要作用。镁质耐火材料由于具有耐火性能高、高温强度大和抗碱性熔渣浸蚀的特点，成为冶金行业中广泛应用的辅料之一。镁质耐火材料是以菱镁矿、海水镁砂和白云石等作为原料，采用不同的工艺烧制而成，其氧化镁含量在 80% 以上，属于碱性耐火材料。镁质耐火材料可分为冶金镁砂和镁质制品两大类。依化学组成及用途可分为冶金镁砂、镁砖、镁硅砖、镁铝砖、镁钙砖、镁碳砖及其它品种等。影响

镁质耐火材料性能的主要因素是其化学成分，其性能受 CaO/SiO_2 比和杂质的影响很大。为了保证产品质量，生产中需要对 MgO 、 CaO 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 等成分进行检测。

耐火材料成分分析有传统的化学分析方法和仪器分析方法，采用 X 射线荧光光谱法相对传统的化学分析方法具有分析速度快、稳定性好等显著特点，在保证标样合适、分析方法正确的前提下准确度良好。X 射线荧光光谱法分析耐火材料的方法已经普遍应用于各大钢厂、耐火材料企业以及检测机构等，在使用过程中存在一些容易被忽视的问题，可能造成分析结果的偏差。通过对操作细节的把控可以提高检测准确度，从而保证分析结果的可靠性。

■ 实验部分

1.1 仪器及试剂

- X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型
- 自动熔样机：TNRV-1C
- 铂黄坩埚：95% Pt +5% Au
- 混合熔剂：67% 四硼酸锂 +33% 偏硼酸锂
- 脱模剂 A：30% NH_4I 水溶液
- 脱模剂 B：30% NH_4Br 水溶液

1.2 分析条件

- 光谱仪条件
- 光谱室气氛：真空
- X 射线管：端窗钨靶
- 积分时间：20 s
- 积分方式：峰值积分
- 光管电压：40 kV
- 熔样条件
- 熔样温度：1050°C
- 前静止时间：120 s
- 熔样时间：720 s



- 光管电流：70 mA
- 仪器室温度：35 ± 0.5°C
- 晶体：LiF、PET、TAP
- 检测器：SC、FPC
- PHA：根据元素具体设定
- 后静置时间：10 s
- 样片冷却时间：自然冷却至室温

■ 样品前处理

试样用玛瑙研钵或专用打粉机制备成细于 150 微米的粉末。称取混合熔剂 6.000 克，样品 0.6000 克（当样品有烧失量时，采用校正量），在 50ml 陶瓷坩埚中混匀，倒入铂黄坩埚内，加脱模剂 5 滴；将铂黄坩埚放入熔样机，按设置好的熔样程序熔融制备成分析用玻璃片，自然冷却后编号，从铂黄坩埚中倒出备测，制备好的样片见图 1。



图 1 制备好的待测样片

■ 结果与讨论

3.1 熔融制样方法的确定

熔样条件参考 GB/T 21114《耐火材料 X 荧光光谱化学分析熔铸玻璃片法》，本方法采用四硼酸锂与偏硼酸锂的混合熔剂，熔剂与样品按 10:1 比例，熔融温度 1050℃。熔融玻璃片直径为 33 mm，在保证能够形成完整玻璃片的前提下，应选择尽量少的熔剂使用量，本实验使用 6 克熔剂加 0.6 克样品。熔样时间为熔融炉厂家推荐时间，保证在这样的条件下可以获得均匀的玻璃熔片。按以上条件制备的玻璃片均匀且表面平整无气泡，满足测定需求。

3.2 脱模剂的选择

采用玻璃熔片法制备样品时，为了使玻璃片能够顺利从铂黄坩埚上剥离下来，需要使用脱模剂。常用的脱模剂有 NH_4I 、 NH_4Br 、 LiBr 等卤素的盐类，其中起脱模效果的是卤素。熔融好的样品中会残留少量卤素，这些卤素会对有些元素的分析产生影响，当采用溴盐做脱模剂时， BrLa 线会与 AlKa 线重叠，从而影响 Al 的分析，图 1 是同一样品采用两种不同脱模剂时 Al 的谱线对比，左图为采用溴化铵做脱模剂的扫描图，右图为采用碘化铵做脱模剂的扫描图，由图可以看出溴对铝有明显的重叠影响，据此，本方法采用碘化铵做脱模剂。

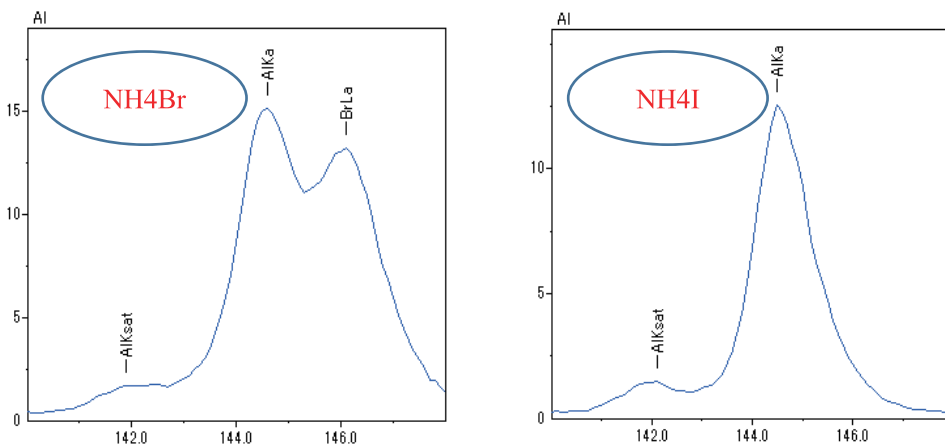


图 1 不同脱模剂 Al 的谱图对比

3.3 校准曲线标准样品的制备

采用镁砂、镁石等标准样品，以及标样之间按不同比例配制的样品，按样品前处理方法制备成一组标准样品玻璃熔片，标样成分范围见表 1。

表 1 标样成分范围（单位：%）

元素	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	TiO ₂
含量	0.59~	0.069~	0.19~	0.58~	81.86~	0.02~
范围	6.09	1.98	7.3	6.81	98.36	2.05

3.4 烧失量校正

采用玻璃熔片法烧失量会影响熔样稀释比，为保证所有样品熔融后稀释比的一致性，使用中要根据烧失量校正称样量，称样量按公式（1）进行计算，相应标样元素含量均应采用灼烧基（干基）含量，含量按公式（2）进行计算。镁砂标样长期存放在空气中会由于吸收水分而变质，使用时需要进行烧失量验证，并根据实测烧失量校正含量和称样量，否则将引入很大偏差；水镁石或菱镁石等镁石标样均含有很高的烧失量，但其性能相对稳定，烘干使用就可以，根据标样给定烧失量计算含量和称样量即可。

称样量按式（1）进行计算：

$$M_c = \frac{M \times 100}{100 - LOI} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- M_c ——校正后的称样量；
- M ——原始称样量（0.6000 克）；
- LOI ——烧失量（单位：%）。

标样灼烧基（干基）含量按式（2）进行计算：

$$C_I = \frac{C_o \times 100}{100 - LOI} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

- C_I ——校正后含量；
- C_o ——校正前含量；
- LOI ——烧失量（单位：%）。

3.5 测定结果的计算

测定试样时称样量需要按式（1）进行计算，这样仪器直接给出的测定结果为试样灼烧基（干基）元素含量，报告结果往往需要换算为原始含量，其计算方法按下式（3）进行。仪器软件具有附件计算功能，通过输入烧失量，编辑计算公式，可以自动计算出试样中元素原始含量。

$$C_o = \frac{C \times (100 - LOI)}{100} \dots\dots\dots (3)$$

式中：

- C_o ——试样中元素原始含量；
- C ——仪器测定含量；
- LOI ——烧失量（单位：%）。

3.6 工作曲线

按设置好的测定条件测定每一个标准样片，根据登记强度与元素含量之间的关系计算每个元素的工作曲线。由于采用熔融制样方法，并且试样中重元素含量很低，元素间的基体影响很小，因此，所有元素的工作曲线均不需要共存元素校正，元素工作曲线见图 2。

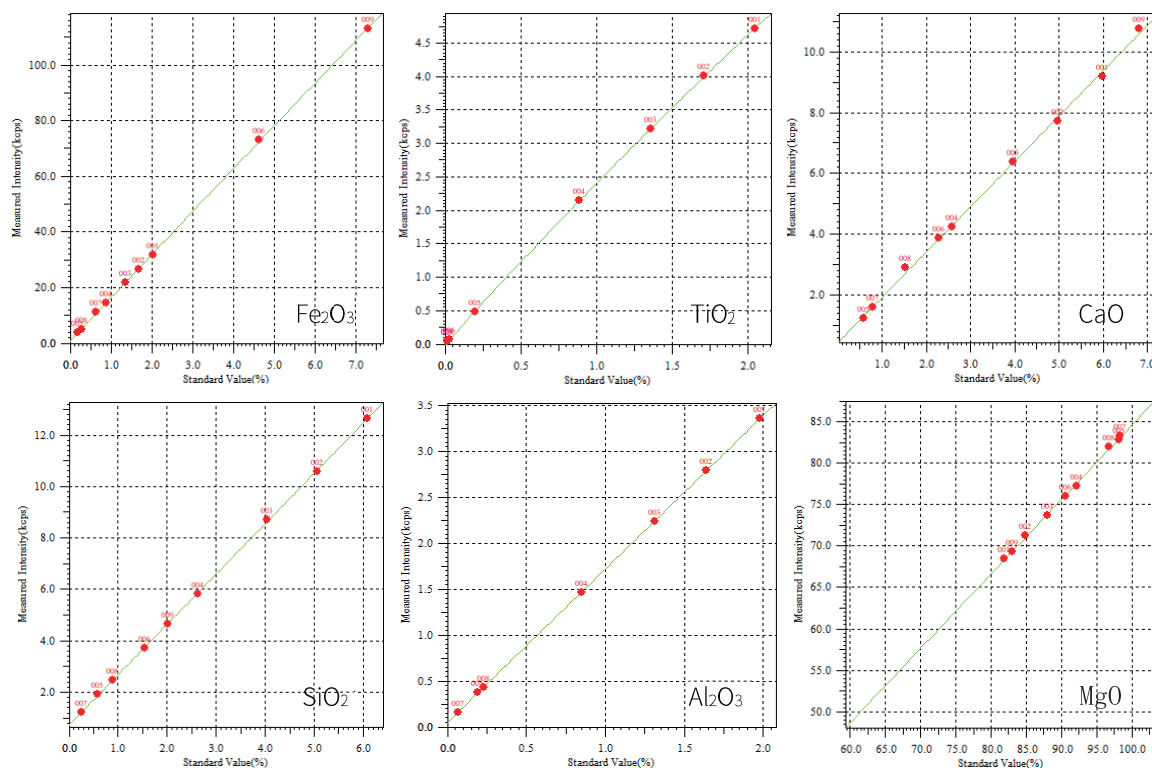


图 2 元素工作曲线

3.7 精密度试验

同一样片连续测定十次获得精度数据，见表 2。

表 2 测试精度 (单位：%)

Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	CaO	Fe ₂ O ₃
镁砂 -1	4.17	0.83	89.96	0.041	2.42	0.68
镁砂 -2	4.17	0.83	89.95	0.038	2.41	0.67
镁砂 -3	4.18	0.83	89.99	0.040	2.42	0.67
镁砂 -4	4.18	0.85	89.93	0.039	2.40	0.67
镁砂 -5	4.18	0.84	89.97	0.039	2.41	0.67
镁砂 -6	4.18	0.84	89.98	0.039	2.41	0.68
镁砂 -7	4.17	0.84	89.97	0.041	2.42	0.67
镁砂 -8	4.17	0.85	89.93	0.036	2.41	0.67
镁砂 -9	4.16	0.84	89.98	0.042	2.40	0.67
镁砂 -10	4.15	0.84	89.98	0.040	2.41	0.67
Average	4.17	0.84	89.96	0.039	2.41	0.67
Std. Dev.	0.0095	0.0092	0.0211	0.0017	0.0063	0.0019
C.V.(%)	0.227	1.0971	0.0234	4.2691	0.263	0.2797

■ 结论

利用岛津 XRF-1800 单道扫描型 X 射线荧光光谱仪可以准确测定镁质耐火材料中多种元素，方法快速准确，适合工厂、企业及第三方检测；本方法采用镁砂及镁石标准样品合成一系列样品，解决了镁质耐火材料分析中标准样品数量不足的问题；将多种镁质材料合并为一个分析方法，简化了操作流程；采用硼酸盐玻璃熔片法克服了矿物结构对分析结果的影响，降低了共存元素之间的干扰，从而提高分析结果的准确度。本方法适用于镁砂、镁石、镁砖、轻烧氧化镁等多种镁质材料的成分分析。

岛津应用云

