

# X 射线荧光光谱法测定碳质材料中杂质元素

## XRF-027

**摘要：** 本文利用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，采用玻璃熔片法制样，建立了测定工业硅生产用碳质材料中杂质元素的方法。碳质材料经灼烧除碳，杂质元素会富集至灰分中，称量一定量的灰分与专用熔剂按一定比例混合，高温熔融制备成玻璃片，用 X 荧光光谱仪进行测定。碳质材料的灰分与粘土化学成分类似，以粘土标样为基础建立工作曲线，工作曲线线性良好，相关系数  $r$  在 0.9999 以上，此方法可以准确测定碳质材料杂质元素化学成分，满足工业硅生产对碳质材料杂质成分的检测要求。

**关键词：** 碳质材料 X 射线荧光 玻璃熔片法 工业硅

工业硅生产中使用的碳质材料包括烟煤、半焦、木炭、石油焦、石墨电极等多种以碳为基体的材料，这些碳质材料的杂质在生产过程中会富集到工业硅中，成为工业硅的主要杂质之一。这些碳质材料杂质的成分相对比较复杂，不同材料以及同一类材料不同产地成分不同，工业硅生产中需要对碳质材料中主要杂质成分进行检测以便控制产品中杂质元素的含量。

碳质材料的主要杂质通常包括  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{K}_2\text{O}$ 、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{MnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{SO}_3$ 、 $\text{P}_2\text{O}_5$  等，这些元素采用化学分析方法检测，操作流程非常复杂，分析速度很慢，无法满足生产需求，采用 X 射线荧光光谱法可以快速准确测定这些元素。

荧光分析方法有粉末压片法和玻璃熔片法等不同样品前处理方法，不同方法适用于不同种类的样品。粉末压片法一般是将样品在 300 kN 左右的压力下直接加压成型，玻璃熔片法通常是将样品与熔剂按 1:5~1:10

的比例混合后高温熔融，制备成荧光分析用玻璃熔片。工业硅生产用碳质材料种类较多，不同类别之间杂质成分差别较大，并且有些碳质材料压片困难，采用粉末压片法分析不易操作。另外，由于样品结构多样、成分复杂，采用粉末压片法分析，结果的准确度也难以保证。采用玻璃熔片法可以将不同类别的样品制备成统一的玻璃体，消除了结构对分析结果的影响，降低了共存元素之间的基体效应，分析结果准确度较高。碳质材料含有游离碳，不能直接熔融制样，需要将样品灼烧除碳后，利用灰分与熔剂按一定比例混合高温熔融制样。通过灼烧除碳处理后熔样还保证了熔样稀释比的一致性，进一步提高了分析结果的准确度。通常工业硅用碳质材料灰分含量很低，灼烧除碳实际是对碳质材料杂质成分的富集，提高了方法的灵敏度。实验证明，此方法具有检测灵敏度高，分析结果准确等特点，非常适合碳质材料中杂质元素含量分析。

## ■ 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

- 波长色散 X 射线荧光光谱仪：XRF-1800 型；
- 全自动熔融制样机：TNRY-01 型；
- 高温炉：GJXSL-01A-1100；
- 铂黄坩埚：材质 95% Pt + 5% Au，形状规格与熔样炉配套；
- 混合熔剂：四硼酸锂 + 偏硼酸锂（67% + 33%）；
- 脱模剂：30% 碘化铵水溶液。

### 1.2 分析条件

- X 荧光光谱仪条件：
- 光谱室温度：35°C
- 光谱室环境：真空
- 元素测定条件：见表 1

表 1 元素测定条件

元素	管电压	管电流	狭缝	晶体	检测器	PHA	背景	2θ	时间
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	24-88	1BG	57.52	20 s
SiO <sub>2</sub>	40 kV	80 mA	Std	PET	FPC	22-76	1BG	108.88	20 s
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	40 kV	80 mA	Std	PET	FPC	20-74	1BG	144.68	20 s
CaO	40 kV	80 mA	Std	LiF	FPC	25-75	1BG	113.14	20 s
MgO	40 kV	80 mA	Std	TAP	FPC	25-75	1BG	45.10	20 s
Na <sub>2</sub> O	40 kV	80 mA	Std	TAP	FPC	24-76	1BG	55.10	20 s
K <sub>2</sub> O	40 kV	80 mA	Std	LiF	FPC	25-75	1BG	136.69	20 s
MnO	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	24-88	1BG	62.97	20 s
TiO <sub>2</sub>	40 kV	80 mA	Std	LiF	SC	25-75	1BG	86.14	20 s
SO <sub>3</sub>	40 kV	80 mA	Std	Ge	FPC	25-75	1BG	110.65	20 s
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40 kV	80 mA	Std	Ge	FPC	25-75	1BG	141.03	20 s

熔样炉条件：

熔样温度：1050℃

前静置时间：180 s

熔样时间：720 s

后静置时间：10 s

## ■ 样品前处理

### 2.1 样品预处理

将灰皿置于 (850±10) °C 高温炉中，灼烧 1 小时，取出冷却至室温，称量灰皿的质量。进行检查性灼烧，每次 30 分钟，直至两次称量差小于 0.0010 g，记录灰皿质量  $m_0$ 。称量碳质材料样品 8~10 克于已恒重的灰皿中，准确至 0.0001 g，记录样品质量  $m_1$ ，将样品平铺于灰皿中，置于 (850±10) °C 的高温炉中灰化 3 小时，取出冷却至室温，称量灰分与灰皿总质量。进行检查性灼烧，每次 30 分钟，直至两次称量差小于 0.0010 g，记录灰分与灰皿总质量  $m_2$ 。按下式计算灰分含量 A。

$$A = \frac{m_2 - m_0}{m_1} \times 100\%$$

### 2.2 熔样

准确称取混合熔剂 5.0000 克、步骤 2.1 中处理后的样品 0.2000 克于铂黄坩锅中，混匀，加入脱模剂 5 滴，放入已恒温至 1050℃ 的熔样炉中，启动熔样程序，熔样炉开始计时，自动完成熔融制样过程。计时结束，打开熔样炉，取出坩锅，放置于水平的耐火板上，自然冷却至室温，取出样片，编号备测。

## ■ 结果与讨论

### 3.1 工作曲线

利用粘土标样以及粘土与基准物质配制的标样，按样品前处理方法 (2.2) 制备标准样片，按设置好的仪器条件测定标准样片，元素强度将自动登记至分析组。待所有标样测定完毕，按程序计算曲线。典型元素工作曲线见图 1

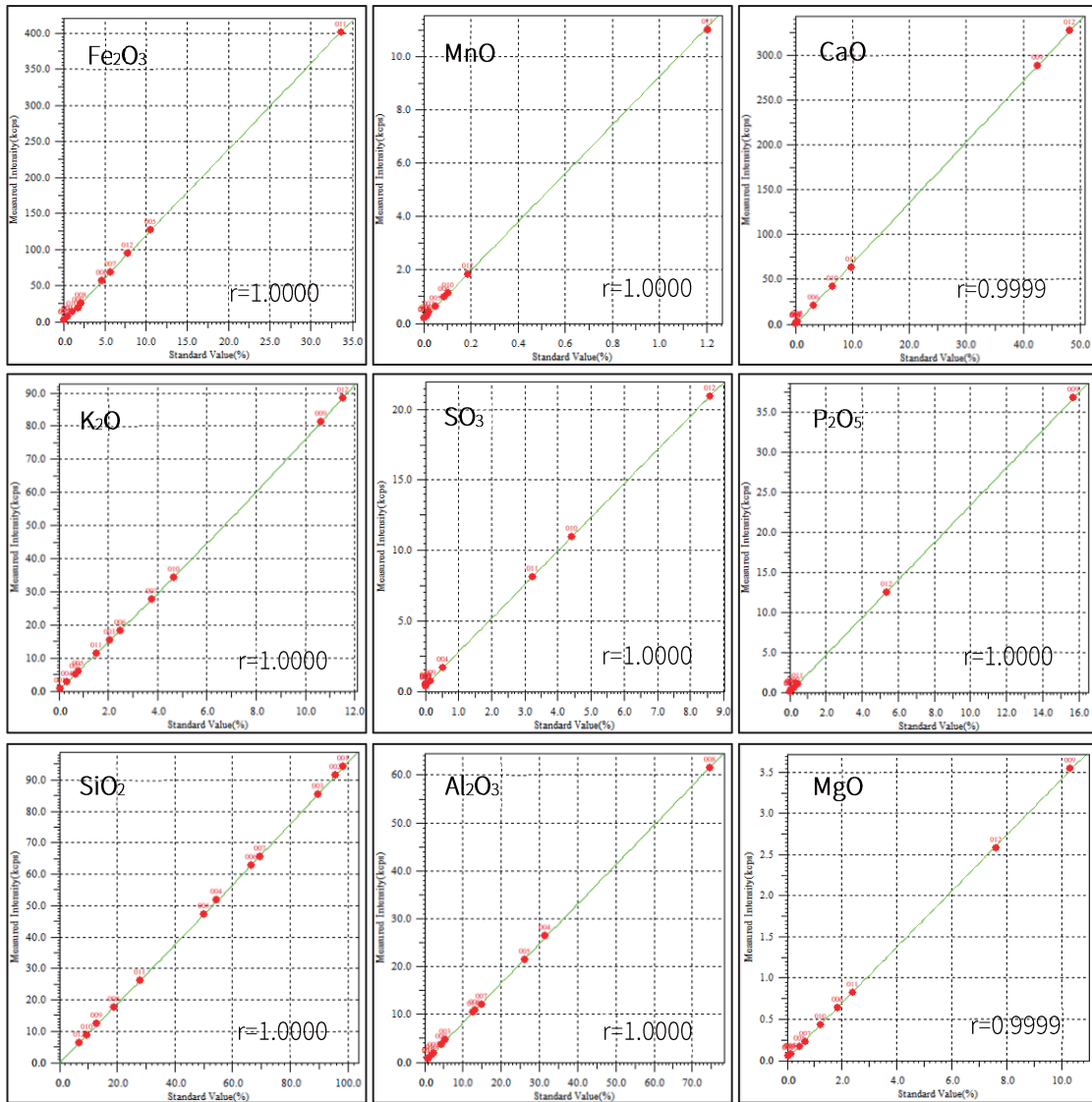


图 1 元素工作曲线

### 3.2 结果计算

按样品前处理方式处理试样，样片分析结果为灼烧基元素含量，干基元素含量需要根据灰分进行返算，可以利用软件通过设置附加计算的方式对结果进行返算，计算公式如下：

$$C_i = C_0 \times A$$

式中：

$C_i$ --- 干基元素含量 (%) ；

$C_0$ --- 灼烧基元素含量 (%) ；

A--- 样品灰分含量

### 3.3 熔样配比

玻璃熔片法熔样配比一般在 5:1~10:1 之间比较合适，本方法选择 5 克熔剂 +0.2 克样品（灰分）不在最佳配比范围之内，这是因为碳质材料中灰分含量较低，通常在 5% 以下，获得足够熔样用的灰分需要灼烧大量样品，通常超过 10 克样品灰化操作就比较费时，可操作性不佳。考虑到大部分试样灼烧 8~10 克就可以获得 0.2 克灰分，所以选择称样量为 0.2 克，对于灰分含量更低的样品需要增加灰化时的称样量。

### 3.4 精度实验

选一个样品连续测定十次，计算精度，测定数据及返算后的数据见表 2。由于灼烧富集的缘故，试样灰分越低，精度就越好。

表 2 精度数据 (%)

项目	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MnO	TiO <sub>2</sub>	CaO	K <sub>2</sub> O	SO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	
测定值	Average	1.81	0.04	0.14	6.47	4.76	0.34	0.12	41.84	31.18	0.27	13.09
	Average	0.091	0.0021	0.0069	0.32	0.24	0.017	0.0060	2.09	1.56	0.013	0.65
换算值	SD	0.0004	0.0001	0.0002	0.0007	0.0006	0.0003	0.0003	0.0054	0.0037	0.0008	0.0074
	RSD(%)	0.4	6.3	3.4	0.2	0.2	1.7	4.7	0.3	0.2	5.8	1.1

注：样品灰分为 5.00%

## ■ 结论

本文利用岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪，结合玻璃熔片法制样，建立了碳质材料中主要杂质成分分析方法。采用灼烧处理去除游离碳，使熔样能够顺利进行，灼烧处理对杂质元素进行了富集，提高了检测灵敏度。采用粘土标样为基础建立标准曲线，标准曲线线性良好。此方法可用于测定工业硅生产中的碳质材料，测定结果满足用户需求。

岛津应用云

