

熔融制样 X- 荧光光谱法测定保护渣中多元素

MXF-001

摘要：保护渣的主要成分为 SiO_2 、 CaO 、 Al_2O_3 、 Na_2O 、 CaF_2 等，实际应用中根据钢种调节各化合物成分。采用传统的化学分析方法进行成分检测耗时、费力，并且需要操作人员有较高的专业技术水平。试样经高温预处理除碳后，加入特殊熔剂，高温熔融制备成玻璃片，采用 X- 荧光光谱法进行测量，该方法具有很好的精密度与准确度，测定结果准确快速，可以满足日常分析应用。

关键词：X- 荧光光谱法 保护渣 准确度 快速

保护渣是用于钢厂连铸过程中向钢水面上添加的粉状或粒状渣料，主要作用是保温、隔开空气、净化钢液、润滑、改善结晶器传热。现在普遍应用于连铸的保护渣渣料是以 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元化合物组成的渣系为基础的，并含有适量的 Na_2O 、 CaF_2 等化合物，根据资源情况，也可选用 Li_2O 、 K_2O 、 BaO 、 NaF 、 B_2O_3 等作助熔剂，碳粒子为熔速调节剂。生产和使用过程中为确保保护渣的产品质量需要对主成分 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 Na_2O 、 F 进行定量分析。常用的化学分析方法，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 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 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、

MnO 、 K_2O 、 Na_2O 、 F 等多元素的分析。本文采用熔融制样 X- 荧光光谱法测定 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 K_2O 、 Na_2O 、 F 等元素，消除了试样的粒度效应和矿物效应对分析结果的影响。玻璃熔片法可以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、萤石等标样加入碳酸钠等纯试剂，可以配制成与保护渣成分近似的系列标准样品用于建立工作曲线。样品中 BaO 等重元素会对主量元素的分析结果造成影响，需要进行共存元素校正。控制尽量低的熔样温度有利于 F 的检测，有些含有 Li_2O 、 B_2O_3 的样品，X- 荧光不能完全满足这些元素的检测，需要用其他化学分析方法检测 Li_2O 、 B_2O_3 等元素。

实验部分

1.1 仪器及测试条件

MXF-2400 多道同时型 X- 荧光光谱仪（日本岛津公司）；多头全自动熔样炉（洛阳特耐实验设备有限公司）。测量条件见表 1。

表1 仪器测量条件

组分	测量谱线	晶体	检测器	电压	电流	积分时间	PHA-L	PHA-H
CaO	CaKa	LiF	Ne Multitron	40kV	70mA	40s	20	125
SiO_2	SiKa	PET	Ne Exatron(Be)	40kV	70mA	40s	20	110
Al_2O_3	AlKa	PET	Ne Exatron(Be)	40kV	70mA	40s	15	100
MgO	MgKa	TAP	Ne Exatron(Al)	40kV	70mA	40s	15	90
Na_2O	NaKa	SX-13	Ne Exatron(Al)	40kV	70mA	40s	15	120
F	FKa	SX-13	FPC	40kV	70mA	40s	20	175
Fe_2O_3	FeKa	LiF	Ar Multitron	40kV	70mA	40s	20	110
MnO	MnKa	LiF	Ar Multitron	40kV	70mA	40s	15	100
BaO	BaLa	LiF	Ar Exatron	40kV	70mA	40s	10	90
TiO_2	TiKa	LiF	Ar Exatron	40kV	70mA	40s	10	90

1.2 试剂及器具

混合溶剂：67% 四硼酸锂 +33% 偏硼酸锂（分析纯）；脱模剂：NH₄I（分析纯）水溶液 300 g/L；铂黄坩埚：95% 铂金 +5% 黄金；灰皿：55*25*14 mm，700°C恒重。

1.3 工作曲线的制作

采用国家一级标准物质、行业标准物质及部分基准物质合成配制标准样品，共合成标样 10 个，用于建立工作曲线。为了验证方法的可行性，五个实物标准样品不参与制作标准工作曲线，而是作为未知样品验证分析结果的准确度。

1.4 试样及标准样品的制备

1.4.1 工作曲线标样制备

准确称取混合溶剂 6.000 克，配制标样的物料按计算值准确称量至 0.0001 克，熔剂在下样品在上，一同置于铂黄坩埚内，搅拌均匀，加入 8 滴脱模剂。将坩埚置入已预先恒温至 950°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。

1.4.2 试样制备

取已恒重的灰皿称量其净重，记录质量 M₀，称取试样 1.0000 克置于灰皿中，抖动灰皿使试样平铺于灰皿底部，将灰皿置于 700°C 马弗炉中灼烧 30 分钟，取出冷却至室温，称量灰皿与试样的总质量 M₁。

准确称取混合熔剂 6.000 克，灼烧后的试样 0.6000 克，置于铂黄坩埚中，搅拌均匀，加入 8 滴脱模剂，以下操作同标样。最终荧光测试的样品中元素含量需要进行返算，计算公式如下：

$$W_i = X_i \times (M_1 - M_0)$$

W_i：样品中元素含量；

X_i：荧光测定结果；

M₀：灰皿净重；

M₁：灼烧后灰皿与试样总重。

结果与讨论

2.1 熔融制样条件的建立

熔融制样可以消除矿物结构及颗粒度对元素分析结果的影响，同时可以降低共存元素之间的吸收 - 增强效应，可以合成和配制合适浓度的标准样品，玻璃样片相对比较容易保存。

通常熔样稀释比为 5:1~10:1，考虑到试样中 CaO 含量较高采用低稀释比容易出现结晶，所以选择 10:1 的稀释比，考虑到试样中 F 的存在，应尽量降低熔样温度以减少 F 的挥发损失，采用 67+33 的混合熔剂，950°C 熔样可以获得均匀透明的玻璃片，熔样温度再低偶有出现结晶导致样片破碎。经试验同一样品熔 5 个玻璃片，其主元素分析结果的极差在相应化学分析单次测定结果误差允许范围之内。制样精密度实验数据见表 3。

表3 熔样精密度

元素	平均值	R	允许差	SD
Fe ₂ O ₃	1.37	0.0274		0.0099
MnO	0.072	0.0031		0.0012
TiO ₂	0.19	0.0289		0.0111
CaO	43.95	0.2067	0.50	0.0914
SiO ₂	34.66	0.1711	0.60	0.0827
Al ₂ O ₃	5.4	0.0737	0.40	0.0309
MgO	4.33	0.1283	0.20	0.0491
Na ₂ O	7.92	0.1651	0.50	0.0646
F	10.07	0.4309	0.60	0.2099

2.2 试样预处理

由于试样含有大量游离碳，不能直接使用铂金坩埚熔样，通过高温灼烧可以除去游离碳，从而使熔样能够顺利进行。灼烧温度不宜过高，否则，样品结块并粘附于灰皿之上，经试验 700°C 可以有效除去游离碳，且灼烧 30 分钟可以达到样品恒重。

2.3 共存元素的基体校正

玻璃熔片法克服了矿物效应和颗粒度效应，降低了共存元素的基体效应，当试样中共存元素含量梯度不太大时，共存元素对分析结果影响可以忽略。但是，试样中 Fe、Mn、Ca、Ba 等相对原子量较大的元素，且含量梯度变化较大的情况下，对主量元素测定仍然有影响。因此考虑采用 dj 法对 SiO₂、CaO 进行共存元素吸收 - 增强校正，其他元素不做校正，保护渣样品中共存元素的重叠影响几乎没有，可以不用考虑。校正公式如下：

$$W_i = X_i (1 + d_j W_j + \dots)$$

W_i 为校正后元素含量；X_i 为校正前元素含量；d_j 为校正系数；W_j 为共存元素 j 的含量。

2.4 脱模剂的使用

常用的脱模剂为 NH₄I、KI、NH₄Br、LiBr 等，碘的脱模效果优于溴，但是由于高温时碘更容易挥发，导致残留在样片中碘的量很少，从而造成某些情况下脱模效果不佳。降低熔样温度和缩短熔样时间有利于碘的保留，实验表明加 8 滴脱模剂，熔样温度 950°C，熔样时间 15 分钟时，样片很容易脱模。另外，BrLa 线与 AlKa 线重叠，使用 Br 做脱模剂会影响低含量 Al 的测定；KI 做脱模剂时 K 会残留到样片中，导致试样不能测定 K 元素，而且 K 对 Ca 有明显的吸收影响。在此选择 NH₄I 做脱模剂，脱模效果良好，且不会对测定元素产生影响。

2.5 曲线线性范围

考虑到保护渣分析中重点关注元素为 SiO₂、CaO、Al₂O₃、MgO、Na₂O、F，配制标样时重点考虑了这些元素的含量范围，其他元素基于共存元素校正的需求，也有较大梯度，元素含量范围见表 4。

表4 曲线线性范围

Element	线性范围
Fe ₂ O ₃	0.14~0.6
MnO	0.03~3.12
TiO ₂	0.02~0.39
CaO	34.81~47.46
SiO ₂	22.63~46.92
Al ₂ O ₃	0.34~7.05
MgO	0.25~6.62
Na ₂ O	4.88~14.62
F	3.01~11.28

2.6 标准样品分析结果比对

按照试样的制样方法对 5 个实物标准样品熔样，并进行了测定，除 F 以外测定结果均在误差允许范围之内。F 由于受到熔样挥发损失的影响，分析结果略差，标准样品分析结果对比见表 5，表中误差标准参照相应化学分析方法 YB/T190.1~10。

表5 标准样品分析结果对比

标样编号	CaO			SiO ₂			Al ₂ O ₃		
	Std	XRF	允许差	Std	XRF	允许差	Std	XRF	允许差
YSBC26801	18.05	17.59	0.50	18.96	19.09	0.50	16.99	16.97	0.60
YSBC26802	25.10	24.79	0.50	23.08	23.29	0.50	14.14	14.35	0.60
YSBC26803	43.09	43.04	0.50	30.1	30.20	0.60	2.14	2.07	0.30
YSBC26804	26.78	26.62	0.50	34.95	34.69	0.60	5.30	5.33	0.40
YSBC26805	30.04	29.56	0.50	41.31	40.88	0.60	6.93	7.12	0.40
标样编号	MgO			Na ₂ O			F		
	Std	XRF	允许差	Std	XRF	允许差	Std	XRF	允许差
YSBC26801	1.39	1.49	0.20	9.86	9.90	0.50	4.47	5.34	0.20
YSBC26802	5.86	5.97	0.40	2.94	3.02	0.30	3.86	3.70	0.20
YSBC26803	1.30	1.33	0.20	0.52	0.63	0.10	10.59	10.85	0.60
YSBC26804	0.78	0.84	0.20	4.99	5.21	0.50	5.15	5.03	0.40
YSBC26805	3.26	3.45	0.20	4.07	4.22	0.50	4.79	5.30	0.20

结论

本方法采用玻璃熔片法测定连铸保护渣主元素，玻璃熔片法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；通过对试样进行灼烧预处理，除去保护渣含有的大量游离碳，从而试样可以很好的熔融制备成玻璃片；采用混合熔剂有效降低熔样温度有利于 F 的分析，也有利于样片脱模；采用配制标样的方法解决了保护渣标准样品不足的问题。本方法解决生产工艺过程中连铸保护渣中主元素分析，除 F 以外其他元素分析结果满足生产需求，F 受到熔样过程挥发损失的影响稳定性和精度较差，有待进一步研究。