

文章编号:1674 - 7046(2011)04 - 0067 - 03

X - 射线荧光光谱法分析锆英石质耐火材料

高建荣¹, 郭红丽²

(1. 江苏省陶瓷耐火材料产品质量监督检验中心, 江苏 宜兴 214205;

2. 中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司, 河南 洛阳 471039)

摘要: 介绍了用 XRF(X 射线荧光光谱法)测定锆英石质耐火材料中的锆含量的定量分析方法。说明了该分析方法所适用的测定范围,并对标样的制备、试验条件的选择和分析结果做出了详细描述。

关键词: 锆英石质耐火材料;X 射线荧光光谱法;光谱分析

中图分类号: O657 **文献标识码:** A

随着冶金工业的发展,普通耐火材料已经不能满足工业的需要,含锆耐火材料由于其具有良好的高温特性和良好的化学稳定性而越来越受人们的重视。含锆耐火材料的化学分析工作也日趋频繁。对于含锆耐火材料来讲,常规的化学分析方法分析过程繁琐,分析周期长,且无法将 ZrO_2 和 HfO_2 进行分离(只能分析出锆铅含量)^[1],很难满足目前科研和生产的需要。

X - 射线荧光光谱分析仪分析试样时试样制备简单,能进行多元素测定,具有分析速度快,重现性好的优点,它在地质、冶金、化工等多种领域得到了广泛应用。本文从标样配制、样片制备、测量条件的选择、数据处理等方面进行了研究,建立了锆英石质耐火材料 X 射线荧光光谱分析法。

1 实验部分

1.1 仪器及设备

XRF-1800 型 X 射线荧光光谱仪,端窗铑靶 X 射线管,30 μm 超薄铍窗,最大工作电压 60 kV,最大工作电流 140 mA,真空(10 Pa),光路视野光栏 30 mm,氩甲烷气体(90% 氩气 + 10% 甲烷)。

RYJ-06 型全自动熔样机。

铂黄皿($\Phi 35 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$,底面平整,光滑)。

1.2 试剂

无水 $Li_2B_4O_7$,无水 Li_2CO_3 , NH_4Br 溶液(0.1 g/ml)。

1.3 测量条件

测定 HfO_2 时采用 L_{α} 线作分析线,测定 ZrO_2 时由于 ZrO_2 的 K_{α} 线计数太高,容易产生漏计现象,所以采用 K_{β} 线作分析线,其它元素均采用 K_{α} 线作分析线。由于 HfO_2 的 L_{α} 线和 ZrO_2 的 K_{α} 二次线重叠,测定 HfO_2 时采用 20 kV 的低激发电压,以排除 ZrO_2 对 HfO_2 的干扰。具体测量条件见表 1。

1.4 标样的配制

由于含锆耐火材料的自然标样很少,因此本法主要以 BCS-388(锆英石)、BCS-315(黏土)、BCS-269(黏土)以及光谱纯 ZrO_2 ,通过人工合成的方法配制出有 14 个标样组成的系列标样。

1.5 试样的制备

收稿日期:2011 - 04 - 03

第一作者简介:高建荣(1964 -),男,江苏宜兴人,江苏省陶瓷耐火材料产品质量监督检验中心工程师。

本方法采用了熔融制样技术,熔融法最早是由 Claisse 和 Rose 提出的^[3]。熔融法可以消除矿物效应和粒度效应。用精度(感量)为 0.1 mg 的分析天平准确称取 5.500 0 g 无水 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 1.236 4 g 无水 Li_2CO_3 与 0.600 0 g 无灼减试样相当的试样,置于铂坩埚中,混合均匀,加入 4 滴 NH_4Br 溶液(0.1 g/ml),然后放入 1 100 °C 自动熔样机中熔融 20 min,取出置于耐热板上冷却至室温,得到 $\Phi 35$ mm 的玻璃状样片。若无自动熔样机也可人工熔样,将铂坩埚置于 1 100 °C 的马弗炉中熔融 30 min 以上(期间每隔 10 min 摇一次),取出置于耐热板上冷却至室温,也可得到 $\Phi 35$ mm 的玻璃状样片。

表 1 被测各元素的测量条件

组分	分析线	晶体	2 θ /度		PHA	狭缝	探测器	电压/kV	电流/mA	衰减器
			谱线	背景						
Zr	K_β	LiF	23.00		16 ~ 80	Res	SC	20	40	关
Fe	K_α	LiF	57.88	56.50	20 ~ 80	Std	SC	40	70	关
				58.50						
Si	K_α	PET	109.00	106.58	20 ~ 80	Std	FPC	40	70	关
				111.00						
Al	K_α	PET	145.02	143.00	20 ~ 80	Sen	FPC	40	85	关
				146.52						
Ca	K_α	LiF	113.08	111.00	30 ~ 70	Std	FPC	40	70	关
				115.00						
Na	K_α	TAP	55.00	50.00	16 ~ 60	Sen	FPC	20	100	关
				60.00						
K	K_α	LiF	137.00	135.00	30 ~ 70	Std	FPC	40	70	关
				139.00						
Hf	L_α	LiF	45.88	47.00	30 ~ 80	Res	SC	20	70	关
			45.00							
Ti	K_α	LiF	86.08	85.50	20 ~ 80	Std	SC	40	70	关
				87.00						
Mg	K_α	TAP	45.24	42.50	20 ~ 70	Sen	FPC	20	100	关
				48.17						

1.6 工作曲线与校正

按照与实际样品相同的方法和仪器条件对上述 14 个标样进行样片制备与测定,然后进行工作曲线拟合,求出曲线常数,建立校正模式(经验系数法),求出各基体元素的干扰系数。

2 结果与讨论

2.1 共存元素校正

因元素之间的吸收和 X 射线谱线的重叠等原因,会造成标准工作曲线以及测定值的准确度出现偏差,在这种情况下,通过校正可以提高准确度。本试验使用的共存元素校正的方法是 dj 法,其基体校正公式如下: $W_i = (a \cdot I_i^2 + b \cdot I_i + c) \cdot (1 + \sum dj \cdot W_j)$, $j \neq i$ 。

式中:

W_i : 定量元素的标准值、定量值;

d_j : 对于定量元素的共存元素的吸收校正系数;

W_j : 共存元素的标准值、定量值;

i : 定量元素;

j : 共存元素。

2.2 熔剂的选择

熔融法有很多优点,例如:可以消除成分、密度和粒度的不均匀性;减少甚至可以消除基体的吸收—增强效应;样片表面光滑均匀,标样易保存,耐辐射性能好,经初级线照射 20 h,样品无明显变化^[2]。本试验采用无水 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (熔点 920 °C) 和无水 Li_2CO_3 混合熔剂进行熔样。熔样时加入无水 Li_2CO_3 的重要作用是:(1)降低主熔剂的熔融分解温度;(2)提高熔体的流动性;(3)提高熔剂的碱性,加强其分解酸性样品的能力。实验结果表明,无水 Li_2CO_3 助熔剂的加入,既能缩短样片的熔融制备时间又能改善样片的均匀性。

2.3 熔融温度和稀释比的选择

锆英石系列试样在全自动熔样机中 1 100 °C 熔融 20 min。按试样与熔剂的稀释比例为 1:10 制取的样品均匀,浓度适中,能兼顾不同含量元素的测定要求。

2.4 脱模剂的选择

NH_4Br 、 NH_4I 、 LiBr 和 LiI 都可以作为脱模剂。 LiI 与一般脱模剂相比,其价格高,并且不容易购买,因此常用 NH_4Br 、 NH_4I 、 LiBr 作为脱模剂。先后用 NH_4Br 、 NH_4I 、 LiBr 进行比较试验,用 NH_4Br 作脱模剂时,该系列试样的流动性好,容易与铂金坩埚分离,但残余的 BrK_α 线会对 AlK_α 产生重叠干扰,因此回归时要考虑进行重叠干扰校正。

2.5 测量条件

测定 ZrO_2 时采用 K_β 线,通过实验发现采用 K_α 线时,由于计数很高,加用衰减器后, ZrO_2 的工作曲线线形不好, K_β 线的强度低不用加衰减器, ZrO_2 的测定效果理想。测定 HfO_2 时采用 L_α 线作分析线,由于 Hf 的 L_α 线与 Zr 的 Ka_{-2} 线重叠,所以测定 HfO_2 时可采用 20 kV 的低激发电压,将 ZrO_2 和 HfO_2 进行分别测定,消除了锆对铪的重叠干扰,可以实现锆、铪的分离。

2.6 方法的准确度和精密度试验

为了验证本方法的准确度,分别采用常规湿法分析与 X 射线荧光光谱分析方法对一个锆英石标样和四个锆英石样品进行了对比测定,测定结果见表 2 和表 3。

表 2 本方法实际测量值与标样值的对比 (ω) 分别采用法性 %

标样	SiO_2	Al_2O_3	$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
BCS-388	32.50	0.30	67.55	0.07	0.23	0.05	0.05	0.033	0.021
	(32.70)	(0.33)	(67.61)	(0.06)	(0.25)	(0.04)	(0.05)	(0.03)	(0.02)

注:没有括号的为本方法的检测数据,括号当中的为标样值。

表 3 与湿化学分析方法结果的对比 (ω) %

试验样品	SiO_2	Al_2O_3	$\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
锆英石 1	32.33	0.40	65.26	0.10	1.31	0.06	0.016	0.02	0.09
	(32.25)	(0.44)	(65.38)	(0.10)	(1.28)	(0.05)	(0.02)	(0.02)	(0.10)
锆英石 2	34.59	0.20	63.30	0.14	1.11	0.06	0.07	0.07	0.03
	(34.66)	(0.18)	(63.23)	(0.13)	(1.12)	(0.08)	(0.06)	(0.05)	(0.03)
锆英石 3	32.00	0.30	65.77	0.22	1.00	0.06	0.05	0.03	0.09
	(31.89)	(0.39)	(65.86)	(0.24)	(1.01)	(0.08)	(0.06)	(0.02)	(0.08)
锆英石 4	33.80	0.48	63.87	0.17	1.05	0.06	0.03	0.028	0.02
	(33.86)	(0.52)	(63.95)	(0.19)	(1.05)	(0.05)	(0.03)	(0.03)	(0.02)

注:没有括号的为本方法方法的检测数据,括号当中的为常规化学分析的检测数据。

从表 2 和表 3 的分析结果可以看出:用本方法测定标样的结果与该标样值结果相吻合,各元素均在误差范围以内,该方法准确可靠。

为了考察本方法的精密度,从称样开始,在重复性条件下,对某日常分析样品进行了 10 次测定,结果见表 4:

(下转第 82 页)

velopment and exerting the foreign influence, and is also the important content of the comprehensive national strength and the motive power of playing its role. As a particular institution of a cultural inheritance, creation and dissemination, with its advantages of education and research, institutions of higher learning can become to promote the guide of the national cultural soft power, and can play its due role in strengthening the construction of the socialist core value system, excavating national culture resources fully, and promoting cultural innovation.

Key words: higher education; cultural soft power; promotion

(上接第 69 页)

表 4 重复性试验结果

项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂ + HfO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O
最大值/%	33.68	0.40	64.06	0.12	1.20	0.08	0.06	0.06	0.05
最小值/%	33.54	0.35	63.85	0.09	1.12	0.06	0.042	0.05	0.04
平均值/%	33.66	0.37	63.90	0.11	1.18	0.066	0.053	0.052	0.046
标准偏差	0.12	0.02	0.33	0.01	0.11	0.005	0.005	0.0046	0.003
相对标准偏差/%	0.36	5.41	0.52	9.09	9.32	7.58	9.43	8.27	6.52

从表 4 数据可以看到,作为含量在 10% (质量分数) 以上的主成分 ZrO₂ + HfO₂、SiO₂ 的变异系数 (相对标准偏差) 均小于 1%, 次量及微量成分 Fe₂O₃、TiO₂、Al₂O₃、CaO、MgO、R₂O 的变异系数小于 10%。

3 结论

本试验所建立的锆英石质耐火材料 X 射线荧光光谱分析法 (玻璃熔片法), 具有操作简便、快速、分析精度高、测量范围广、分析准确度高等优点, 能满足科研和生产的需要。

参考文献

- [1] 洛阳耐火材料研究院. 耐火材料化学分析 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983.
- [2] 伯廷 E P. X 射线荧光分析原理与应用 [M]. 李瑞成, 鲍永夫, 吴敏林, 译. 北京: 国防工业出版社, 1983.
- [3] 赵合琴, 郑先君. X 射线荧光光谱分析中样品制备方法评述 [J]. 河南化工, 2006, 23(10): 8-10.

Analysis of refractory zircon stone using X-ray fluorescence spectrometry

GAO Jian-rong¹, GUO Hong-li²

(1. Jiangsu Quality Supervision and Inspection Center of Refractory Ceramic, Yixing 214205, China;

2. Luoyang Institute of Refractories Research (LIRR), Sinosteel Corporation, Luoyang 471039, China)

Abstract: The quantitative analysis is described for the zirconium content by use of XRF (X-ray fluorescence method) zircon stone refractory in this paper. The analysis shows the determination range of this method, and a detailed description is made for sample preparation, choice of test conditions and results.

Key words: Zircon; refractories; X-ray fluorescence spectrometry analysis; spectral analysis

X-射线荧光光谱法分析锆英石质耐火材料

作者: [高建荣](#), [郭红丽](#)
作者单位: [高建荣\(江苏省陶瓷耐火材料产品质量监督检验中心, 江苏宜兴, 214205\)](#), [郭红丽\(中钢集团洛阳耐火材料研究院有限公司, 河南洛阳, 471039\)](#)
刊名: [河南城建学院学报](#)
英文刊名: [Journal of Henan University of Urban Construction](#)
年, 卷(期): 2011, 20(4)

参考文献(3条)

1. [洛阳耐火材料研究院](#) [耐火材料化学分析](#) 1983
2. [伯廷E P](#); [李瑞成](#); [鲍永夫](#); [吴敏林](#) [X射线荧光分析原理与应用](#) 1983
3. [赵合琴](#); [郑先君](#) [X射线荧光光谱分析中样品制备方法评述](#)[期刊论文]-[河南化工](#) 2006(10)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_hncjgdzkxxx201104019.aspx