

锆刚玉质耐火材料的 X 射线荧光光谱分析法

宋霞^① 王静

(洛阳大学环境与化学工程学院 河南省洛阳市洛龙区大学路 1 号 471023)

摘要 用 X 射线荧光光谱法(XRF)测定锆刚玉质耐火材料中的锆含量。对含锆耐火材料根据锆的含量进行了简单分类,确定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 锆刚玉质耐火材料, X 射线荧光光谱法, 特种耐火材料。

中图分类号:O657.34 文献标识码:B 文章编号:1004-8138(2006)06-1314-04

1 前言

随着科技的发展和冶金工业的需要,普通耐火材料已经不能满足工业的需要,特种耐火材料由于具有良好的高温特性和特殊的功能而越来越倍受人们的青睐,加之其具有可以精密装配的结构,所以在科研、军事和各工业部门的高新技术领域中已得到了广泛的应用,含锆耐火材料也是其中的一个重要组成部分^[1]。

含锆耐火材料,可根据其锆的含量作如下分类^[2],如表 1。

表 1 含锆耐火材料的大致分类

含 锆 耐 火 材 料	原料	斜锆石	ZrO ₂	含锆一般为 95.5%—98.4%
		锆英石	ZrO ₂ · SiO ₂	含锆一般为 67.01%
		异性石及负异性石		含锆一般为 11.84%—12.82%
	制品	纯氧化锆制品	ZrO ₂	含锆一般不小于 92%
		氧化锆空心球	ZrO ₂	含锆一般不小于 80%
		锆英石砖	ZrO ₂ · SiO ₂	含锆一般为 66.02%
		AZS 熔铸砖		含锆一般为 41.63%
		锆刚玉砖	ZrO ₂ · Al ₂ O ₃	含锆一般为 29%—33%
		AZS 再烧结电熔砖		含锆一般不小于 24%
锆莫来石熔铸砖		含锆一般为 7%—9%		
AZC 质		含锆一般为 6%—10%		

本文仅讨论锆含量在 50% 以下的锆刚玉质耐火材料的 XRF 测定锆含量的分析方法,目前在国家标准中还没有利用 XRF 方法测定锆含量,本方法与湿法分析相比,程序简单、速度快、准确度高^[3]。

2 实验部分

2.1 仪器及设备

XRF-1700 型 X 射线荧光光谱仪(日本岛津公司),端窗铯靶 X 射线管,30 微米超薄铍窗,最大工作电压 60kV,最大工作电流 150mA,真空(13Pa)光路,视野光栏 30mm。

① 联系人,电话:(0379)65620165;手机:(0)13937981636;E-mail:sx555555@yuhoo.com

作者简介:宋霞(1962—),女,山东省潍坊市人,洛阳大学副教授,从事光谱分析及其它仪器分析方法的研究和应用。

收稿日期:2006-09-05;接受日期:2006-09-27

4kW 高温电阻炉, (发热体为 SiC 棒); 铂黄坩埚($\Phi 35\text{mm} \times 25\text{mm}$, 底面平整, 光滑)。

2.2 试剂

无水 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (优级纯); 无水 Li_2CO_3 (优级纯); NH_4Br 溶液 (0.1g/mL), 用优级纯 NH_4Br 配制。

2.3 工作条件

测定 ZrO_2 时, 由于锆的测量计数太高, 容易发生漏计现象, 因此, 测定时必须加衰减器, 并且还选择 30kV 的低激发电压, 详细测量条件见表 2。

表 2 各元素的测量条件

组分	分析线	晶体	2 θ /度		t/s		PHA	狭缝	探测器	电压 (kV)	电流 (mA)	衰减器
			谱线	背景	谱线	背景						
Zr	$K\alpha$	LiF200	22.52	23.0	20	10	100—300	细	SC	30	10	开
Fe	$K\alpha$	LiF200	57.50		4		90—360	标准	SC	50	70	关
Si	$K\alpha$	PET	108.99		4		80—330	标准	F-PC	50	70	关
Al	$K\alpha$	PET	144.61		4		70—340	标准	F-PC	50	70	关
Ca	$K\alpha$	LiF200	112.98		4		100—300	标准	F-PC	50	70	关
Na	$K\alpha$	RX-35	25.16	27.80	60	30	80—330	粗	F-PC	50	70	关
K	$K\alpha$	LiF200	136.50		4		100—300	粗	F-PC	50	70	关
Hf	$L\alpha 1$	LiF200	45.82	46.60	30	15	100—300	标准	PC+SC	50	70	关
Ti	$K\alpha$	LiF200	86.11		4		80—350	粗	SC	50	70	关

2.4 标样的配制

本法用英标 BCS-388(锆英石)、BCS-269(黏土)为原料, 通过人工合成的方法配制出有 12 个标样组成的标样系列。

2.5 样片的制备

为了消除矿物效应和粒度效应的影响, 本方法采用了熔融制样技术。

用精度(感量)为 0.1mg 的分析天平准确称取 5.5000g 无水 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, 1.236g 无水 Li_2CO_3 (由于含锆耐火材料属偏碱性难熔物质, 需加入无水 Li_2CO_3 提高溶剂的碱性, 以增强熔融效果) 和与 0.6000g 无灼减试样相当的试样, 置于铂黄坩埚中, 混合均匀, 加入 4 滴 NH_4Br 溶液 (0.1g/mL), 然后放入 1100℃ 高温炉中熔融 30min 以上, (期间每隔 10min 摇一次) 取出置于耐热板上冷却至室温, 得到 $\Phi 35\text{mm}$ 的玻璃状样片。

2.6 校准曲线与校正模式

按照与实际样品相同的方法和仪器条件对上述 8 个标样进行样片制备与测定, 然后进行校准曲线拟合, 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。

3 结果和讨论

3.1 标准样品的配制

实验结果表明, 配制锆刚玉质系列耐火材料标样, 能够较好的满足各种锆刚玉质耐火材料实际检验的需要。

3.2 样片的制备

3.2.1 熔样时加入无水 Li_2CO_3 的作用

(1) 降低主溶剂的熔融分解温度。

(2) 加大熔体的流动性。

(3) 提高溶剂的碱性, 加强其分解酸性样品的能力, 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。

3.2.2 加入 NH_4Br 溶液 (0.1g/mL) 的主要原因

NH_4Br 与通常所用的 LiI 一样都属于脱模剂, 但是 NH_4Br 与一般脱模剂相比, 其价格低, 并且容易购买, 相比之下 LiI 则价格高, 在国内不易买到, 所以在此使用 NH_4Br 。

3.3 测量条件

由于本方法采取了降低电压、电流、加衰减器等措施,很好的解决了氧化锆产生的漏计现象,并且方便的消除了锆对铪的重叠干扰。

3.4 验证试验

为了验证本方法,分别采用常规湿法分析与 X 射线荧光光谱分析方法对 4 个试样进行了对比测定^[4],测定结果如表 3。

表 3 与通常化学分析方法结果的对比(ω) (%)

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂ +HfO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	R ₂ O
锆刚玉 84-1	14.21	53.29	30.29	0.11	0.14	0.99	0.31
	(14.20)	(53.35)	(30.27)	(0.11)	(0.12)	(1.02)	(0.28)
锆刚玉 84-2	7.22	51.56	39.58	0.11	0.10	1.12	0.30
	(7.18)	(51.60)	(39.49)	(0.13)	(0.12)	(1.14)	(0.31)
锆刚玉 84-3	17.73	54.08	25.20	0.26	1.00	—	1.19
	(17.69)	(54.12)	(25.18)	(0.24)	(1.01)	—	(1.18)
锆刚玉 84-4	14.91	50.32	32.37	0.05	0.05	—	1.40
	(14.88)	(50.36)	(32.34)	(0.04)	(0.05)	—	(1.41)

注:没有括号的为常规化学分析方法的检测数据,括号当中的为本方法的检测数据。

此外,本试验还对上述 12 个建线试样进行了实际测定,结果见表 4(测定结果与试样的设计值吻合得比较好)。

表 4 本方法实际测量值与标样设计值的对比(ω)

试样	SiO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂ +HfO ₂	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	R ₂ O
Z1	14.27	53.34	30.20	0.10	0.14	0.97	0.33
	(14.20)	(53.30)	(30.31)	(0.10)	(0.13)	(1.00)	(0.35)
Z2	13.21	54.27	29.81	0.23	0.22	1.19	0.41
	(13.18)	(54.30)	(29.88)	(0.22)	(0.23)	(1.22)	(0.38)
Z3	8.23	50.54	39.59	0.11	0.10	1.14	0.28
	(8.27)	(50.47)	(39.57)	(0.11)	(0.11)	(1.14)	(0.25)
Z4	10.28	56.89	31.18	0.15	0.11	1.10	0.29
	(10.35)	(56.80)	(31.02)	(0.16)	(0.11)	(1.09)	(0.29)
Z5	10.15	54.97	33.25	0.12	0.22	0.98	0.30
	(10.22)	(54.90)	(33.27)	(0.13)	(0.22)	(0.99)	(0.29)
Z6	9.63	53.13	36.57	0.17	0.13	1.09	0.28
	(9.68)	(52.98)	(36.59)	(0.16)	(0.12)	(1.09)	(0.28)
Z7	6.12	61.12	30.59	0.18	0.08	1.31	0.21
	(6.17)	(60.99)	(30.63)	(0.19)	(0.08)	(1.32)	(0.21)
Z8	7.10	58.51	32.77	0.12	0.17	1.14	0.19
	(7.11)	(58.55)	(33.73)	(0.12)	(0.18)	(1.14)	(0.19)
Z9	16.21	44.48	38.69	0.11	0.11	1.17	0.22
	(16.25)	(44.43)	(38.71)	(0.12)	(0.11)	(1.16)	(0.22)
Z10	10.93	52.87	35.61	0.19	0.21	0.97	0.32
	(11.02)	(53.01)	(35.60)	(0.19)	(0.20)	(0.98)	(0.32)
Z11	7.00	59.26	32.19	0.15	0.20	0.94	0.36
	(7.03)	(59.40)	(32.11)	(0.16)	(0.21)	(0.94)	(0.35)
Z12	6.69	51.88	29.84	0.13	0.09	1.15	0.26
	(6.70)	(51.93)	(29.80)	(0.12)	(0.10)	(1.15)	(0.26)

注:没有括号的为常规化学分析方法的检测数据,括号当中的为本方法的检测数据。

3.5 重复性

为了考察本方法的重复性,从称样开始。在重复性条件下,进行了 10 次测定,结果见表 5。

表 5 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	R ₂ O
最大值(%)	14.22	53.56	30.40	0.13	0.16	1.04	0.33
最小值(%)	14.18	51.04	30.20	0.09	0.12	0.96	0.28
平均值(%)	14.20	52.30	30.30	0.11	0.14	1.00	0.30
标准偏差	0.02	0.26	0.10	0.02	0.02	0.04	0.03
RSD(%)	0.14	0.48	0.33	18.2	14.3	0.04	10

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,Al₂O₃、ZrO₂+HfO₂、SiO₂ 的相对标准偏差均小于 1%, 次量成分 CaO 的 RSD 小于 10%, 而微量元素的 RSD 也与常规化学分析方法基本相当。

4 结论

本试验所建立的锆刚玉质耐火材料 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,分析准确度好等优点,能满足科研和生产的需要。

参考文献

- [1] 钱之荣,范广举主编. 耐火材料实用手册[M]. 北京:冶金工业出版社出版,1992. 9
- [2] 胡宝玉,徐延庆,张虹达等编著. 特种耐火材料实用技术手册[M]. 北京:冶金工业出版社出版,2004. 6.
- [3] 耐火材料标准协会编著. 耐火材料标准汇编[M]. 北京:冶金工业出版社出版,2002. 5.
- [4] 洛阳耐火材料研究院编著. 耐火材料化学分析[M]. 北京:冶金工业出版社出版,1983. 3.

Analysis of Zirconium Just Jade Nature Fire-Proof Material by X-Ray Fluorescence Spectrometry

SONG Xia WANG Jing

(College of Environmental & Chemical Engineering, Luoyang University, Luoyang, Henan 471023, P. R. China)

Abstract The zirconium content of the jade nature fire-proofing wood was determined by X ray fluorescence spectrographic method quantitatively. According to the contents of zirconium, the fire-proof material can be simply classified. The detection range of the method, the standard sample preparation and the experimental conditions were also described.

Key words Zirconium Just Jade Nature Fire-Proof Material, X Ray Fluorescence Spectrometry, Special Fire-Proof Material.

《光谱实验室》2006 年第 5 期勘误表

页	行	误	正
1117	倒 2	长沙市人	江西省临川市人
1120	15	文献[2]	文献(Schoenmakers. <i>J. Chromatogr.</i> , 1981, 218: 261-284.)

锆刚玉质耐火材料的X射线荧光光谱分析法

作者: [宋霞](#), [王静](#), [SONG Xia](#), [WANG Jing](#)
作者单位: [洛阳大学环境与化学工程学院, 471023](#)
刊名: [光谱实验室](#) **PKU**
英文刊名: [CHINESE JOURNAL OF SPECTROSCOPY LABORATORY](#)
年, 卷(期): 2006, 23(6)

参考文献(4条)

1. [钱之荣](#); [范广举](#) [耐火材料实用手册](#) 1992
2. [胡宝玉](#); [徐延庆](#); [张虹达](#) [特种耐火材料实用技术手册](#) 2004
3. [耐火材料标准协会](#) [耐火材料标准汇编](#) 2002
4. [洛阳耐火材料研究院](#) [耐火材料化学分析](#) 1983

本文读者也读过(10条)

1. [甘露](#). [罗立强](#). [吴晓军](#) [利用因子分析解X射线荧光光谱重叠谱](#)[会议论文]-2002
2. [宋祖峰](#). [阚斌](#). [陈健](#). [SONG Zu-feng](#). [KAN Bin](#). [CHEN Jian](#) [镁铝铬质耐火材料的X射线荧光光谱分析](#)[期刊论文]-理化检验-化学分册2005, 41(9)
3. [甘露](#). [罗立强](#). [吴晓军](#) [利用因子分析解X射线荧光光谱重叠谱](#)[会议论文]-2002
4. [马志军](#) [X射线荧光光谱仪在催化裂化平衡催化剂分析中的应用](#)[会议论文]-2002
5. [杨明太](#). [高戈](#). [齐红莲](#). [Yang Mingtai](#). [Gao Ge](#). [Qi Honglian](#) [EDXRF法测定W-Mo-Ni-Fe合金组分](#)[期刊论文]-稀有金属材料与工程2007, 36(11)
6. [卜赛斌](#). [张淑英](#). [李明洁](#). [Bu Saibin](#). [Zhang Shuying](#). [Li Mingjie](#) [稀土磁致伸缩材料的X射线荧光光谱分析](#)[期刊论文]-稀有金属1999, 23(6)
7. [林玲](#). [葛良全](#) [海底X射线荧光探测系统的软件研制](#)[期刊论文]-物探化探计算技术2001, 23(4)
8. [王卫杰](#). [何晓梅](#) [X射线荧光光谱仪在真空开关管中的应用](#)[期刊论文]-真空电子技术2003(4)
9. [武映梅](#). [宋兆华](#). [邢文青](#) [X-射线荧光光谱法测定中、低合金钢中的12个元素](#)[会议论文]-2004
10. [童晓民](#). [赵宏凤](#). [张伟民](#). [TONG Xiao-min](#). [ZHAO Hong-feng](#). [ZHANG Wei-min](#) [X射线荧光光谱法测定矿物及试剂中氧化锆和氧化钪](#)[期刊论文]-冶金分析2009, 29(6)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_gpsys200606050.aspx