

X 射线荧光光谱法 测定铝硅锆质耐火材料中主次成分

王本辉 吴嘉旋 徐晓莹 胡坚

(国家耐火材料质量监督检验中心, 洛阳, 471039)

摘要 以无水四硼酸锂和碳酸锂作熔剂, 采用玻璃熔片法制样, 建立了测定铝硅锆质耐火材料中 Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , ZrO_2 , HfO_2 等组分的 X 射线荧光光谱法(XRF)。根据铝硅锆质耐火材料中主次成分含量范围, 采用标准样品配制出被测组分具有合适含量范围和浓度梯度的校准样品绘制校准曲线。并对熔剂选择、基体效应校正进行了探讨。将 X 射线荧光光谱法用于铝硅锆质试样的分析与化学分析结果进行对比, 两者吻合。

关键词 X 射线荧光光谱法 玻璃熔片 铝硅锆质耐火材料 主次成分

1 前言

科技和冶金工业的发展, 使普通耐火材料已经不能满足需要, 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受青睐, 加之其具有可以精密装配的结构, 在科研、军事和各工业部门的高新技术领域中得到广泛的应用, 含锆耐火材料也是其中的一个重要组成部分。含锆耐火材料, 可根据其锆的含量作如下分类^[1]:

表 1 含锆耐火材料的大致分类

原料	斜锆石	含锆一般为 95.0—99.0%
	锆英石异性石及负异性石	含锆一般为 66.0%
		含锆一般为 11.0—13.0%
制品	纯氧化锆制品	含锆一般不小于 92%
	氧化锆空心球	含锆一般不小于 80%
	锆英石砖	含锆一般为 66.0%
	AZS 熔铸砖	含锆一般为 41.0%
	锆刚玉砖	含锆一般为 29—33%
	AZS 再烧结电容砖	含锆一般不小于 24%
	锆莫来石熔铸砖	含锆一般为 7—9%

本文仅讨论锆含量在 50% 以下的铝硅锆耐火材料的 X 射线荧光光谱法。影响这类材料性能的主要因素是化学成分, 因此需要准确检测。目前, 对这类耐火材料的常规化学分析方法, 分析过程复杂,

分析周期长, 而且无法单独测定 ZrO_2 和 HfO_2 , 不能很好满足科研与生产的需要^[2]。为了适应耐火材料工业的发展和进一步提高耐火材料产品质量, 提高检测速度, 本文探索采用 X 射线荧光光谱法测定铝硅锆耐火材料的分析方法。以无水四硼酸锂和碳酸锂作熔剂, 采用玻璃熔片法制样, 建立了测定铝硅锆质耐火材料中 Al_2O_3 , SiO_2 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO , ZrO_2 , HfO_2 等组分的 X 射线荧光光谱法(XRF)。

2 实验部分

2.1 实验仪器和试剂

XRf-1700 型 X 射线荧光光谱仪(日本岛津公司), 端窗铍靶 X 射线管, 30 μm 超薄铍窗, 最大工作电压 60 kV, 最大工作电流 150mA, 真空(13 Pa)光路, 视野光栏 30mm。RYJ-06 型 X 荧光专用全自动熔样机; 铂黄坩埚(\varnothing 35mm \times 25mm, 底面平整, 光滑)。

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

2.2 工作条件

详细测量条件见表 2。

2.3 样片的制备

为了消除矿物效应和粒度效应, 本方法采用熔融法制样^[3,4]。用精度为 0.1mg 的分析天平准确称取 5.5000g 无水 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 和 1.2364g Li_2CO_3 充分

表2 各元素的测量条件

元素	谱线	电压(kV)/电流	晶体	2 θ 角度(°)	PHA	探测器	狭缝
Hf	La	20/40	LiF	45.900	20-80	SC	细
Zr	Ka	40/40	LiF	22.560	20-80	SC	细
Fe	Ka	40/40	LiF	57.500	30-80	SC	标准
Cr	Ka	40/40	LiF	69.360	20-80	SC	标准
Ti	Ka	40/40	LiF	86.140	20-80	SC	标准
Ca	Ka	40/40	LiF	113.100	30-70	FPC	标准
K	Ka	40/40	LiF	136.680	30-70	FPC	标准
Si	Ka	40/60	PET	108.840	20-70	FPC	标准
Al	Ka	40/60	PET	144.600	20-70	FPC	标准
Mg	Ka	20/100	TAP	45.160	20-70	FPC	粗
Na	Ka	20/100	TAP	55.040	30-70	FPC	粗

混匀后,称取 0.6000g 无灼减试样相当的试样,熔剂与试样比为 10 : 1。然后置于铂黄坩埚中,混合均匀,加入 4 滴 NH_4Br 溶液(0.1g/mL),然后放入 1100℃ 荧光专用全自动熔样机中熔融 30min,取出置于耐热板上冷却至室温,得到玻璃状样品。

2.4 校准曲线与校正模式

将标样按 2.3 制成光洁、透明的玻璃片,按 2.2 测量条件进行测量。根据定量分析方法中的校正曲线法;即用跟测定样品组成类似的多个标样,据其含量和测得的 X 射线荧光强度的关系预先作好校正曲线。测定未知样品的 X 射线荧光强度,再使用校正曲线来确定含量的分析方法。然后对各组分的荧光强度和浓度的关系进行一次或二次回归计算,各

元素回归的曲线系数保存待分析试样用。

2.5 标样的配制

X 射线荧光光谱分析是一种比较分析,也就是说 X 射线荧光光谱分析的结果是和标准样品比较后产生的。要进行精确的分析,得到准确的结果就必须有合适的标准样品。X 射线荧光光谱分析对标准样品的要求是:待测元素的含量准确可靠;标准样品的化学组成和物理性质与待测样品一致;具有多个含量不同的标准样品系列,标准样品的元素含量范围应包括样品中待测元素含量的极大值和极小值。根据实验室现有铝硅锆质标准样品配制出成分含量具有一定梯度和含量范围合适的校准样品绘制校准曲线。见表 3。

表3 标准样品的化学组分

样品	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	Na_2O	K_2O	Cr_2O_3	ZrO_2	HfO_2
JRRM701	28.47	10.10	2.01	4.96	2.07	0.48	1.85	0.02	1.01	48.11	0.85
JRRM702	10.01	38.21	0.37	0.21	1.55	1.98	2.03	0.58	0.11	42.62	2.09
JRRM703	14.66	46.39	0.06	0.07	0.04	0.01	0.53	0.002	0.006	37.39	0.73
JRRM704	42.64	19.59	0.55	1.02	0.15	0.51	0.22	0.40	0.52	33.48	0.68
JRRM705	2.00	64.24	0.14	2.02	0.19	0.46	0.30	0.02	2.02	28.01	0.48
JRRM706	39.62	26.14	0.13	3.81	1.60	0.16	3.52	0.96	0.01	22.89	1.20
JRRM707	21.17	55.78	1.81	0.289	1.08	0.84	0.20	0.15	0.18	18.16	0.367
JRRM708	0.54	79.63	0.80	1.02	1.17	1.65	0.09	0.75	0.30	12.86	1.03

续表 3

样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	Cr ₂ O ₃	ZrO ₂	HfO ₂
JRRM709	34.45	50.45	0.477	0.09	0.52	1.211	.04	0.22	2.92	8.34	0.18
JRRM710	5.62	82.36	1.15	3.00	0.22	0.05	1.42	0.64	1.03	2.97	1.51
JRRM704	42.64	19.59	0.55	1.02	0.15	0.51	0.22	0.40	0.52	33.48	0.68
+JRRM708	0.54	79.63	0.80	1.02	1.17	1.65	0.09	0.75	0.30	12.86	1.03
混标 1#	21.59	49.61	0.68	1.02	0.66	1.08	0.16	0.57	0.41	23.17	0.86
JRRM706	39.62	26.14	0.13	3.81	1.60	0.16	3.52	0.96	0.01	22.89	1.20
+JRRM708	0.54	79.63	0.80	1.02	1.17	1.65	0.09	0.75	0.30	12.86	1.03
混标 2#	20.08	52.88	0.466	2.41	1.39	0.90	1.80	0.85	0.15	17.88	1.12
JRRM701	28.47	10.10	2.01	4.96	2.07	0.48	1.85	0.02	1.01	48.11	0.85
+JRRM708	0.54	79.63	0.80	1.02	1.17	1.65	0.09	0.75	0.30	12.86	1.03
混标 3#	14.51	44.86	1.40	2.99	1.62	1.06	0.97	0.38	0.65	30.48	0.94

3 结果与讨论

3.1 样片的制备

熔样时加入 Li₂CO₃ 的主要作用是：(1)降低主熔剂的熔融分解温度；(2)加大熔体的流动性；(3)提高熔剂的碱性，加强其分解酸性样品的能力。结果表明，Li₂CO₃ 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 共存元素的校正

因元素之间的吸收和 X 射线谱线的重叠等原因，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。由于新型 X 荧光光谱仪配备了计算功能强大的计算机，因此采用 DJ 数学模型可以很容易地实现对基体元素干扰的计算和扣除。DJ 数学模型见下列公式：

$$w_i = (a \times I_i^2 + b \times I_i + c) \times (1 + \sum d_j \times w_j) - \sum l_j \times w_j \quad (1)$$

(其中, $j \neq i$, Bass)

式中： w_i 为被校正元素的定量结果($w/\%$)； w_j 为基体元素的定量结果($w/\%$)； d_j 为吸收增强校正系数； l_j 为重叠校正系数； I 为被校正元素的 X-射线强度； a, b, c 为基准工作曲线的系数。

3.3 漂移校正

使用校正曲线法进行分析时，无论是仪器还是样品都存在着“变化”即漂移。因此，需要定期对校

准曲线进行漂移校正。对于熔融法测定耐火材料使用标准化是“两点校正法”。

两点校正法也叫 α, β 校正法，是把校正曲线两端的试样作为标准化的一种方法。校正后的 X 射线强度由 α 和 β 两个系数求得：

$$I_c = \alpha I + \beta \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{(I_2 - I_1)}{I_{m1} - I_{m2}} \quad (3)$$

$$\beta = I_1 - I_{m1} \cdot \alpha \quad (4)$$

式中： I_c 为未知试样校正后的 X 射线强度； I 为未知试样的测定 X 射线强度； I_{m1}, I_{m2} 为标准化试样的测定强度； I_1, I_2 为标准化试样的基准 X 射线强度。

3.4 准确度试验

为验证本方法准确度，实验选择几个铝硅锆质试样化学结果与 XRF 法分析结果进行比对，结果见表 4。

4 结论

以现有标准样品配制出系列标准玻璃片，采用熔融制样法建立了 X 射线荧光光谱法测定铝硅锆质耐火材料中主次成分的方法。本法分析结果与化学分析法具有较好的一致性，与传统的化学分析方法相比，克服了分析过程复杂，分析周期长的弊端，完全可以满足生产分析的需要。

表4 分析结果比对

分析成分	1*		2*		3*	
	XRF	Chem.	XRF	Chem.	XRF	Chem.
ZrO ₂ (HfO ₂)	46.27	46.11	51.06	50.87	14.16	14.10
K ₂ O	0.03	0.03	0.03	0.03	0.05	0.05
Na ₂ O	1.54	1.50	1.24	1.32	0.08	0.08
Fe ₂ O ₃	0.10	0.11	0.08	0.09	0.12	0.11
TiO ₂	0.07	0.07	0.09	0.08	0.09	0.09
CaO	0.0 ₂	0.02	0.01	0.01	0.06	0.06
SiO ₂	10.88	10.72	9.10	8.98	46.00	45.88
Al ₂ O ₃	41.17	41.34	38.28	38.40	39.20	39.35
MgO	—	—	—	—	—	—

参考文献

- [1] 胡宝玉,徐延庆,张红.特种耐火材料实用技术手册.北京:冶金工业出版社,2004:6.
- [2] GB/T 4984—2007.含锆耐火材料化学分析方法,1-23.
- [3] 吉昂,陶光仪,等. X射线荧光光谱分析.北京:科学出版社,2008:1.
- [4] 卓尚军.分析试验室,2007,26(12):112.

收稿日期:2010-08-31

Determination of major and minor components in alumina-silica-zirconia refractory by X-ray fluorescence spectrometry. Wang Benhui, Wu Jiaxuan, Xu Xiaoyin, Hu Jian (National Quality Supervision and Inspection Center for Refractories, Luoyang, 471039)

A method has been developed for rapid analysis of ZrO₂, HfO₂, Al₂O₃, SiO₂, Fe₂O₃, TiO₂, CaO, MgO, etc. in alumina-silica-zirconia refractory by X-ray fluorescence spectrometry. The sample was made into fused glass pellet with a mixture of Li₂B₄O₇ and Li₂CO₃ as fluxing agent. According to the concentration range of each component, the calibration sample was prepared using the certified reference standard sample with concentration near to the tested component. The calibration curves were drawn by testing these calibration samples. The selection of fluxing agent, the calibration of matrix effects and the conditions of fusion are discussed. The test results of this method were closely matched with those of chemical method.

X射线荧光光谱法测定铝硅铬质耐火材料中主次成分

作者: [王本辉](#), [吴嘉旋](#), [徐晓莹](#), [胡坚](#), [Wang Benhui](#), [Wu Jiakuan](#), [Xu Xiaoyin](#), [Hu Jian](#)
作者单位: [国家耐火材料质量监督检验中心, 洛阳, 471039](#)
刊名: [分析仪器](#) **ISTIC**
英文刊名: [ANALYTICAL INSTRUMENTATION](#)
年, 卷(期): 2011(2)

参考文献(4条)

1. [胡宝玉](#); [徐延庆](#); [张红](#) [特种耐火材料实用技术手册](#) 2004
2. [GB/T 4984-2007. 含铬耐火材料化学分析方法](#) 2007
3. [吉昂](#); [陶光仪](#) [X射线荧光光谱分析](#) 2008
4. [卓尚军](#) [查看详情](#) 2007

本文读者也读过(9条)

1. [齐耀德](#). [雷锐](#). [牟宏](#). [赵淑兰](#) [X荧光光谱法在煤灰主要元素测定中的尝试](#)[期刊论文]-[内蒙古科技与经济](#)2011(3)
2. [张玉平](#). [高树峰](#). [ZHANG Yu-ping](#). [GAO Shu-feng](#) [X-荧光光谱法快速测定铁精粉中各元素的含量](#)[期刊论文]-[承德石油高等专科学校学报](#)2011, 13(1)
3. [余兴](#). [Yu Xing](#) [辉光放电光谱的应用新进展](#)[期刊论文]-[分析仪器](#)2010(6)
4. [邱淼淼](#). [吕述娇](#). [郭丽](#). [周昉](#). [商少明](#). [QIU Miao-miao](#). [L\(U\) Shu-jiao](#). [GUO Li](#). [ZHOU Yi](#). [SHANG Shao-ming](#) [X射线荧光光谱法测定钛酸钡中主次元素含量](#)[期刊论文]-[应用化工](#)2011, 40(1)
5. [曲月华](#). [王一凌](#). [亢德华](#). [邓军华](#). [Qu Yuehua](#). [Wang Yiling](#). [Kang Dehua](#). [Deng Junhua](#) [X射线荧光光谱法测定镁质矿物原料中主次成分](#)[期刊论文]-[鞍钢技术](#)2011(2)
6. [刘平](#). [杨军红](#). [Liu Ping](#). [Yang Junhong](#) [镍基合金中铝元素可见光谱数字化分析技术研究](#)[期刊论文]-[现代科学仪器](#)2008(5)
7. [熊丹](#). [章海军](#). [张冬仙](#). [XIONG Dan](#). [ZHANG Hai-jun](#). [ZHANG Dong-xian](#) [纳米多孔氧化铝薄膜厚度的反射光谱测量方法研究](#)[期刊论文]-[光学仪器](#)2006, 28(2)
8. [武映梅](#). [宋兆华](#). [WU Ying-mei](#). [SONG Zhao-hua](#) [熔融法测定铁矿石中SiO2的测量不确定度评定](#)[期刊论文]-[南方金属](#)2011(1)
9. [刘燊楠](#). [LIU Shen-nan](#) [铝及铝合金的分析评述](#)[期刊论文]-[廊坊师范学院学报\(自然科学版\)](#) 2011, 11(1)

本文链接: http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_fxyq201102008.aspx