

X 荧光光谱分析法测定含铬不定形耐火材料

宋霞¹, 张少文^{1*}, 张军²

1. 洛阳理工学院环境工程与化学系, 河南 洛阳 471023

2. 河南科技大学化学与制药学院, 河南 洛阳 471003

摘要 含铬耐火材料中的 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , CaO , MgO 和 Cr_2O_3 等直接影响着产品质量, 属于需控制成分。文章用市售耐火材料标准品和基准试剂配制出适当含量范围且有一定梯度的系列标准样, 以四硼酸锂-偏硼酸锂(质量比 67:33)作熔剂、熔样过程中添加碘化铵固体脱模剂的方法制备样品玻璃熔片, 通过 X 射线荧光光谱法(XRF)测定元素的荧光强度, 并以理论 α 系数基体校正法消除吸收与增强效应, 从而得到测量上述组分的定量校正曲线。该方法应用于耐火材料标准品的测定, 所得结果与标准值吻合。应用于实际样品的测定并和化学法比较, 结果准确, 精密度好, 操作简单、快速, 具有良好的实用性。

关键词 含铬不定形耐火材料; 玻璃熔片; X 射线荧光光谱法

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)10-2851-05

引言

含铬不定形耐火材料原料及成品需要控制的化学成分有 SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO 和 Cr_2O_3 , 且各种成分含量的跨度较大。目前, 对这些成分的定量分析常采用化学分析法^[1], 由于操作手续繁琐, 工作量大, 分析周期长且使用大量有毒有害化学试剂, 已不适应实际产品质量的检测、评价与管理。近来, X 射线荧光光谱法以其灵敏、简便、快捷, 应用于无机非金属材料的研究^[2-4]。而其用于耐火材料性质研究和成分分析^[5, 6], 如定形耐火材料的检测^[7, 8]也有一定进展, 但用于含铬质不定形耐火材料的研究及主次成分分析尚未见报道。

由于含铬质不定形耐火材料中包含有生料和熟料, 粒度效应和矿物效应较大, 不宜采用粉末压片—X 射线荧光光谱法测定。若用玻璃熔片 X 射线荧光光谱法测定含铬不定形耐火材料, 因种类繁多, 标准品少, 不易获得合适待测元素测量范围和梯度的标准曲线。并且玻璃熔片制作时容易炸裂, 制备困难。采用市售耐火材料标准品和基准试剂配制出符合各组分含量范围、具有适当含量梯度的系列标准样, 并经其他方法校验, 解决了标样不足的难题, 同时采用四硼酸锂-偏硼酸锂混合熔剂、在熔样过程中添加固体脱模剂的方式制备玻璃熔片, 避免了熔片炸裂, 消除了粒度效应和矿物效应,

得到了满意的定量分析结果。

1 实验部分

1.1 仪器及设备

XRF-1700 顺序扫描型 X 射线荧光光谱仪(岛津公司, 日本), 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 150 mA, 真空(13 Pa)光路, 视野光栏 30 mm。

TNRY-01A 高温电阻炉。

铂黄皿($\phi 34 \text{ mm} \times 25 \text{ mm}$, 底面平整, 光滑)。

1.2 试剂

四硼酸锂与偏硼酸锂混合溶剂(质量比 67:33); 碘化铵; 基准试剂: 二氧化硅、氧化铝、二氧化钛、氧化镁、氧化铬、氧化铁、碳酸钙。

1.3 实验测量条件

在本实验中对测量条件进行了优化, 应得到尽可能高的计数率和好的峰比, 以保证较好的测量精密度, 详细测量条件见表 1。

1.4 系列标样的配制

采用国家耐火材料镁质标准品、镁铝质标准品、镁铬标准品(见表 2)和元素基准试剂为原料, 按一定量称量标准品和基准试剂放入玛瑙研钵中充分混匀, 制成粉末态合成标

收稿日期: 2011-01-19, 修订日期: 2011-04-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(21076063)资助

作者简介: 宋霞, 1962年生, 洛阳理工学院环境工程与化学系副教授 e-mail: SX555555@yahoo.com.cn

* 通讯联系人 e-mail: zhsw155@163.com

Table 1 Measurement condition for analytical elements

元素	谱线	晶体	$2\theta/(\circ)$		测量时间/s		PHA	狭缝	计数器	电压/kV	电流/mA	衰减器
			测量	背景	测量	背景						
Fe	K α	LiF	57.54	56.5 - 58.5	20	20	20~80	Res	SC	40	20	Off
Ti	K α	LiF	86.20	85.00 - 87	20	20	25~75	Res	SC	40	20	Off
Ca	K α	LiF	113.14	111.00 - 115.00	20	20	30~80	Res	F-PC	40	20	Off
Si	K α	PET	108.88	107.8 - 108.8	20	20	30~80	Sen	F-PC	40	70	Off
Al	K α	PET	144.60	142.00 - 148.00	20	20	30~80	Sen	F-PC	40	70	Off
Mg	K α	TAP	45.14		40		30~80	Sen	F-PC	40	70	Off
Cr	K α	LiF	69.36	68.00 - 70.00	20	20	20~80	Res	SC	40	20	Off

Table 2 Components of standard sample for magnesium and magnesium-chromium refractory/ %

标准品编号及名称	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃
425 镁砂	3.13	1.04	0.72	0.008	2.15	91.57	
422 镁砖	4.22	2.02	1.47	0.098	1.46	89.54	
424 镁砂	1.00	0.29	0.66	0.013	0.26	97.37	
423 镁铝砖	4.07	6.89	1.54	0.32	1.37	84.74	
6654 镁铝砖	3.04	7.40	1.43	0.40	1.27	86.61	
BH0116-4A 高纯镁砂	0.26	0.069	0.64	0.0036	0.80	98.39	
YSBC19807-86 高纯镁砂	0.82	0.17	0.11	0.017	1.04	97.20	12.08
430 镁铬砖	3.09	5.40	5.09	0.072	1.31	72.16	

样, 然后在 110 °C 下干燥 2 h, 放入干燥器中保存。通过此方法配制出各成分有一定含量梯度的 12 种标样组成标样系列。

配制标样的标准值计算方法可根据混合样品中组分的绝对量和混合样品的总量求出, 其他组分可按同样方法计算, 配制的系列标准样组成质量百分比 $w\%$ (下同) 如表 3。

Table 3 Composition of prepared standard samples/ %

编号	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃
1	4.11	6.95	1.55	0.32	1.38	85.54	0.00
2	3.59	2.02	1.47	0.098	1.46	91.34	0.00
3	1.46	3.35	7.77	0.14	1.70	77.60	7.80
4	6.29	5.57	6.38	0.21	1.05	68.58	12.07
5	2.19	9.02	9.81	0.66	0.78	63.20	14.32
6	8.24	11.06	4.65	0.14	1.10	58.48	16.40
7	2.59	14.70	10.30	0.14	1.17	53.50	17.20
8	3.99	1.01	13.24	0.078	2.26	60.13	19.31
9	6.43	15.87	1.84	0.12	1.03	52.12	22.47
10	5.65	8.45	8.94	0.45	1.34	51.03	23.76
11	1.05	7.02	16.01	0.011	0.99	49.78	24.98
12	2.26	9.74	5.34	0.13	1.98	54.31	25.78

1.5 样品玻璃熔片的制备

首先将偏硼酸锂和四硼酸锂混合熔剂在 450 °C 下干燥 4 h, 然后准确称取 7.200 0 g 混合熔剂和 0.300 0 g 无灼减试样相当的试样^[5], 置于铂黄皿中, 混合均匀, 放入 1100 °C 高温炉中熔融, 设定 2 min 摇一周, 15 min 后加 0.030 g 固

体碘化铵(脱模剂), 继续熔融 10 min, 取出置于耐热板上冷却至室温, 得到 $\phi 34$ mm 的玻璃状样品片。

1.6 工作曲线与校正模式

用相同方法制备了 12 种标样的玻璃熔片, 并在同样的条件下进行 X 射线荧光光谱分析, 测定各元素的荧光强度。用已知成分含量对荧光强度进行回归分析, 建立相应的工作曲线, 并采用理论 α 系数进行吸收增强效应校正。

2 结果与讨论

2.1 熔剂和稀释比

在 X 射线荧光光谱分析中, 制备玻璃熔片通常是用四硼酸锂或四硼酸锂与偏硼酸锂混合物做熔剂。其中, 混合熔剂因其熔点低, 熔融物的流动性好而适用于各种无机非金属材料的分析。在含铬不定形耐火材料中, 氧化铬含量高、难熔融, 采用单一熔剂效果不佳, 因此, 本实验选用上述混合熔剂。

参照 ISO12677—2003 和 JISR2216—2005, 经实验优化确定混合熔剂四硼酸锂与偏硼酸锂的质量比为 67: 33, 试样与熔剂的稀释比为(试样: 熔剂) 1: 24。

2.2 熔样温度和熔样时间

称取 24 份 0.300 0 g 试样, 其化学组成($w\%$)为: SiO₂ 3.28%, MgO 60.34%, Cr₂O₃ 16.58%, 分别加入 7.200 0 g 混合熔剂, 分四组, 每组制备六片玻璃熔片。同一熔融温度

下分两组进行熔样: 熔融温度为 1 050 ℃, 熔融时间分别为 15 和 25 min; 熔融温度为 1 100 ℃时, 时间同样也分别为 15 和 25 min。当熔融时间为 15 min 时, 脱模剂(碘化铵, 0.030 g)在熔融之前加入; 当熔融时间为 25 min 时, 脱模剂(同前)在试样熔融 15 min 后加入。在相同的测定条件下, 测量

元素的 X 射线荧光强度。测量结果见图 1。可以看出, 在熔融温度为 1 100 ℃、熔融时间为 25 min 时, 采用熔融过程中加入脱模剂方法制备的玻璃熔片所测定元素(Cr, Mg 和 Si)的荧光强度结果稳定, 重现性好。

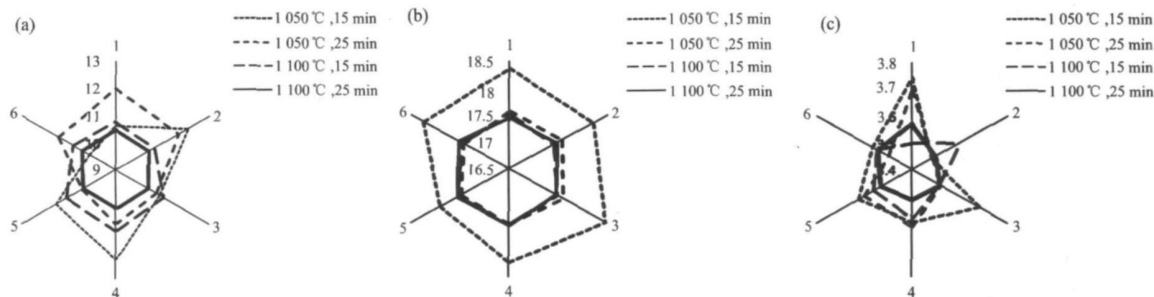


Fig 1 Results of determination for fusion bead preparation

(a): Cr; (b): Mg; (c): Si

熔样实验元素测定的分析精度计算

$$\sigma_i = \frac{\sqrt{\frac{\sum (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{6 - 1}}}{\bar{x}_i} y_i$$

式中 \bar{x}_i 为 i 组分的平均测定值(kcps); x_{ij} 为 i 组分的 j 玻璃熔片的测定值(kcps); σ_i 为 i 组分的分析精度; y_i 为 i 组分的含量(%)。

Table 4 Results of determination for fusion preparation

测量元素	1 050 ℃		1 100 ℃	
	15 min	25 min	15 min	25 min
Cr (n= 6, kcps)	11.260 7	11.205 3	11.099 6	10.599 5
精度 σ_i	1.26	0.88	0.35	0.064
Mg (n= 6, kcps)	18.470 2	18.090 0	17.938 0	17.653 0
精度 σ_i	0.62	0.22	0.18	0.14
Si (n= 6, kcps)	3.615 3	3.569 8	3.551 5	3.529 0
精度 σ_i	0.083	0.075	0.036	0.024

按照 JISR2216—2005 标准要求, 当 $y_i > 40$ 时, $\sigma_i < 0.15$, 且, 当 $8 \leq y_i \leq 40$ 时, $\sigma_i < 0.1$, 玻璃熔片均匀, 符合 X 荧光光谱分析的要求。从本实验 4 组样品的测定结果可以看出: 当熔融温度为 1 100 ℃, 熔融时间为 25 min 时, 制得玻璃熔片均匀, 达到测量标准要求。

2.3 脱模剂加入方式

对于常规耐火材料, 脱模剂是直接加入到熔剂和样品的混合物中, 然后高温熔融。而对含铬不定形耐火材料, 若熔融前加入脱模剂, 制备的玻璃熔片易残存小气泡, 冷却时经常炸裂, 或不容易与坩埚剥离, 很难得到符合测定要求的玻璃熔片。针对此问题, 本实验采用熔融中间加入固体脱模剂的方式。具体作法: 称好熔剂和样品, 混合均匀后直接在 1 100 ℃高温炉中进行熔融, 15 min 后, 取出, 定量加入碘化铵

固体脱模剂, 再放入高温炉中继续熔融 10 min。这样制备的玻璃熔片底面光滑, 容易与坩埚剥离, 均匀性、重复性好, 消除了残存小气泡和炸裂现象, 满足测量要求。

2.4 工作曲线

采用样品和熔剂质量比 1: 24 的稀释比熔融, 再以理论 α 系数进行校正, 其基体效应可以降到最低。表 5 是各组分的曲线范围和回归精度。由此可看出: 本方法测定范围广, 曲线回归精度高。配制的标样系列, 含量和梯度范围能够较好的满足各种含铬不定形耐火材料实际检验的需要。

Table 5 Content range and accuracy for serial standards

成分	含量范围/ %	回归精度
SiO ₂	0.10~ 8.00	0.060 8
Al ₂ O ₃	0.10~ 15.00	0.181 2
Fe ₂ O ₃	0.10~ 15.00	0.078 4
TiO ₂	0.10~ 0.50	0.010 2
CaO	0.10~ 2.00	0.029 3
MgO	50.00~ 90.00	0.329 4
Cr ₂ O ₃	0.10~ 25.00	0.086 3

2.5 方法的精密度

取一试样制备 10 个玻璃熔片, 在相同测量条件下, 分别进行测定, 结果见表 6。从表中数据可知, 除 TiO₂ 的 RSD 较高外, 其他的均低于 2.00%。

Table 6 Result of precision test(n= 10)

组分	平均值/ %	RSD
SiO ₂	6.31	0.30
Al ₂ O ₃	5.54	0.27
Fe ₂ O ₃	6.36	0.25
TiO ₂	0.21	3.76
CaO	1.05	1.05
MgO	68.58	0.17
Cr ₂ O ₃	12.04	0.26

2.6 方法的准确度

本方法对国家耐火材料镁铬砖标准品 YSBC19806-86 和 430 进行了测定, 所得各成分结果与标准值进行了比较, 结果见表 7。

2.7 实际试样的测定

本实验用 X 射线荧光光谱法 (XRF) 测定了五种不定形含铬耐火材料的实际样品, 并与化学法 (CA) 分析的结果进行了比对, 结果见表 8。可以看出, 本方法测定结果与化学分析法一致。

3 结 论

本实验采用标准品和基准试剂配制系列标样, 熔样中间添加固体脱模剂的方法制备玻璃熔片, 用 XRF 法测量了含铬不定形耐火材料的关键控制性化学成分, 并用理论 α 系数

校正了基体元素间的增强吸收效应影响。本方法具有操作简便, 快速, 分析精度高, 测量范围广, 准确度好等优点, 可应用于含铬不定形耐火材料及基体相近的各种材料的分析。

Table 7 Comparison of standard sample determination/ %

组分	YSBC1980 6-86		430	
	Standard value	Detected value	Standard value	Detected value
SiO ₂	3.90	3.75	3.09	3.21
Al ₂ O ₃	7.39	7.52	5.40	5.59
Fe ₂ O ₃	5.62	5.61	5.09	5.02
TiO ₂	0.14	0.14	0.072	0.074
CaO	1.02	0.99	1.31	1.29
MgO	72.16	71.95		
Cr ₂ O ₃	15.42	15.34	12.08	12.21

Table 8 Comparison of real sample determination by XRF and CA/ %

样品	SiO ₂		Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		TiO ₂		CaO		MgO		Cr ₂ O ₃	
	CA	XRF	CA	XRF	CA	XRF	CA	XRF	CA	XRF	CA	XRF	CA	XRF
GT1	3.20	3.23	7.31	7.27	10.11	10.12	0.12	0.12	1.49	1.46	62.37	62.20	15.29	15.41
GT2	6.01	6.11	8.31	8.39	8.99	8.98	0.11	0.12	1.23	1.24	59.98	59.82	14.92	15.26
GT3	2.48	2.40	12.42	12.31	9.31	9.28	0.15	0.16	1.33	1.30	64.17	64.31	10.28	10.16
GT4	1.78	1.85	0.99	0.92	9.01	8.99	0.13	0.13	1.03	1.09	70.06	70.21	16.59	16.78
GT5	5.53	5.46	6.24	6.11	7.63	7.60	0.21	0.19	1.08	1.03	57.07	57.20	22.22	22.34

References

- [1] The Group of Refractory Standard Collection(耐火材料标准汇编组编). Collection of Refractory Standard(耐火材料标准汇编). Beijing: The Standard Press of China(北京: 中国标准出版社), 2003. 523.
- [2] Gazulla M F, Gomez M P, Barba A, et al. X-Ray Spectrom., 2004, 33: 421.
- [3] Gazulla M F, Gomez M P, Orduna M, et al. X-Ray Spectrom., 2010, 39: 267.
- [4] ZHANG Dongfang, ZENG Fanbin. Applied Surface Science, 2010, 257: 867.
- [5] Gazulla M F, Gomez M P, Orduna M, et al. Journal of the European Ceramic Society, 2006, 26: 3451.
- [6] Asakura H, Ikegami K, Murata M, et al. X-Ray Spectrom., 2000, 29: 418.
- [7] SONG Zu-feng, KAN Bin, CHEN Jian(宋祖峰, 阚斌, 陈健). Physical Testing and Chemical Analysis(理化检测), 2005, 41(9): 648.
- [8] LU Xiao-ming, TAI Li, JIN De-long(陆晓明, 邵力, 金德龙). Refractory(耐火材料), 2006, 40(3): 231.

Determination of Components in Chromium-Containing Refractory with X-Ray Fluorescence Spectrometry

SONG Xia¹, ZHANG Shao-wen^{1*}, ZHANG Jun²

1. Department of Environmental Engineering & Chemistry, Luoyang Institute of Science & Technology, Luoyang 471023, China

2. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Henan University of Science & Technology, Luoyang 471003, China

Abstract Components like SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO and Cr_2O_3 dominate the performance of chromium-containing amorphous refractory. That's still a hard task for product evaluation and quality control for amorphous refractory due to various component content, less available standard product and difficulty in fusion bead preparation. In the present study, series calibration standards were made from reagents and marked standards depend upon the content of components in real samples. The fusion bead was prepared with lithium tetraborate-lithium metaborate (67: 33 by weight) as mixed flux and ammonium iodide as release agent, which was added during fusion process. The calibration curve derived from the relationship between light intensity and components concentration and calibrated by theoretical α coefficient. The results of measurement were consistent with standard by this newly developed method. And good precision was also achieved in determination of real amorphous samples. It is easy in operation with less time spent, and practical in application.

Keywords Amorphous refractory; Chromium; Fusion bead; X-ray fluorescence

(Received Jan. 19, 2011; accepted Apr. 8, 2011)

* Corresponding author