

熔融制样 - X 荧光光谱法测定冶金石灰主次成分

郝丽荣, 周景涛, 孙志峰, 田芳, 杨瑞霞

(内蒙古包钢钢联股份有限公司化检验中心, 内蒙古包头 014010)

摘要: 采用熔融制样 - X 射线荧光光谱分析法测定冶金石灰中氧化钙、二氧化硅、氧化镁、磷、硫的含量。通过分析熔剂、脱模剂、稀释比、熔融时间、熔融温度等因素对测定结果的影响, 确定了最佳实验条件, 同时采用标准样品及自制合适含量的标准样品进行了各元素校准工作曲线的绘制, 其相关系数均达到 0.999 以上。采用实验方法测定实验样品, 结果表明各元素测定值与理论值满足允许差要求, 精密度实验中各元素相对标准偏差均小于 5%, 具有较高的准确度及精密度。该方法在进行熔融样品制备时不需要灼烧减量的操作, 大大简化了实验流程, 有效提高了工作效率, 具有一定的推广应用价值。

关键词: X 射线荧光光谱分析; 冶金石灰; 玻璃融片法

中图分类号: O657.34

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2023)04-0094-05

Determination of Major and Minor Components in Metallurgical Lime with Fusion Sample Preparation - X-ray Fluorescent Spectrometry

Hao Li-rong, Zhou Jing-tao, Sun Zhi-feng, Tian Fang, Yang Rui-xia

(Chemical Inspection Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

Abstract: The contents of calcium oxide, silicon dioxide, magnesium oxide, phosphorus and sulfur in metallurgical lime are determined by means of fusion sample preparation - X-ray fluorescent spectrometry. The optimum experimental conditions are determined by analyzing the influences of such factors as fusing agent, release agent, dilution ratio, melting time and temperature on the determination results. Meanwhile, the calibration curves of each element are drawn with standard samples and self-made standard samples with appropriate contents as well as the correlation coefficients are all over 0.999. The experimental samples are determined with test methods. The results showed that the measured and theoretical values of each element could meet the requirements of tolerances as well as relative standard deviations of each element in precision experiment were all less than 5%, which was with higher accuracy and precision. The operation of loss on ignition is not needed for preparing fusion samples in this method so that the experimental processes are greatly simplified and work efficiency is effectively improved, which is with certain promotional and application values.

Key words: X-ray fluorescence spectrum analysis; metallurgical lime; glass melting method

冶金石灰是炼钢造渣的重要原料之一, 具有造渣和脱硫的功效, 活性冶金石灰的表面积相对较大,

反应性也相对较强, 稀土钢板材厂应用活性冶金石灰进行钢铁冶炼, 可以有效的减少石灰的用量。能

够准确、快速地检测其化学成分,对炼钢工艺的质量、流程控制有着重要的指导意义。

由于冶金石灰极易吸水,传统化学分析方法采用化学容量法 EDTA 滴定氧化钙、氧化镁的含量,采用容量比色法测定二氧化硅、磷的含量,采用红外碳硫法测定硫的含量,分析 5 种元素需要 4 种方法^[1-4],4 名化学检验员,而且这些方法操作过程繁琐,分析流程长,需溶样处理样品,对操作人员的技能要求比较高,其中硫元素的检测容易偏低,磷元素的检测方法必须严格控制实验的温度和酸度,测定结果容易受人员及试剂因素的影响。熔融制样 - X 射线荧光光谱法测定白云石、石灰石、冶金石灰中各元素含量的方法之前也有类似的报道^[5-7]。本实验方法采用不灼烧减量直接称量试样进行熔融制样的方法快速进行测定,高温熔融可消除试样粒度效应,利用软件对工作曲线进行基体校正和谱线重叠干扰

校正,最大程度消除元素干扰、谱线干扰的影响,测定结果准确、可靠。

1 实验部分

1.1 实验仪器与参数

熔融炉:HNJC-L4E 全自动玻璃熔融炉(洛阳海纳检测仪器有限公司);MXF-2400 型 X 射线荧光光谱仪(日本岛津公司);铂金坩埚模具(Pt95% + Au5%)。

熔融炉设备参数见表 1。

X 射线荧光光谱仪采用 4.0 kW 端窗铯靶 X 光管,真空光路 P10 气(亚甲烷气体)的出口压力为 0.025 MPa,具体参数见表 2。

表 1 熔融炉设备参数

s	预熔时间	熔样时间	静置时间
	120	770	10

表 2 X 射线荧光光谱仪工作参数

成分	电压/kV	电流/mA	分光晶体	分析谱线	2θ/(°)	检测器	脉冲高度分布
CaO	40	70	LiF	Ca Ka	113.090	Ar - Multitron	20 ~ 130
SiO ₂	40	70	PET	Si Ka	108.880	Ne Exatron (Be)	40 ~ 135
MgO	40	70	TAP	Mg Ka	45.170	Ne Exatron (Al)	25 ~ 80
P	40	70	Ge	P Ka	141.030	Ne Exatron (Be)	25 ~ 80
S	40	70	NaCl	S Ka	110.670	Ne Exatron (Be)	35 ~ 100

1.2 主要试剂

无水四硼酸锂;无水偏硼酸锂;碘化铵:30%;实验所用标准样品(编号、各组分及含量及研制单位)

见表 3,合成标准样品见表 4。所用试剂均为分析纯,实验室用水均为蒸馏水。

表 3 实验所用标准样品

样品编号	化学成分(质量分数)/%					研制单位
	CaO	SiO ₂	MgO	P	S	
GBW(E)QD10-112	30.62	6.75	20.53	0.001 2	0.001 9	武汉睿辰标物科技有限公司
YSBC28723a-2013	31.46	2.97	18.60	0.006 1	0.019	武汉标样冶金技术有限公司
YSBC28712a-2013	37.44	4.70	12.97	0.003 4	0.013	武汉标样冶金技术有限公司
YSBC28713a-2013	44.30	7.62	4.51	0.016	0.012	武汉标样冶金技术有限公司
GBW(E)QD10-117	50.72	0.83	3.96	0.007 6	0.016	武汉标样冶金技术有限公司
YSBC35738	51.41	2.06	2.31	0.002 1	0.273	武汉标样冶金技术有限公司
QD12-182	53.40	0.37	1.90	0.001 5	0.014	武汉睿辰标物科技有限公司
YSB14769-96	53.93	1.14	0.56	0.001 3	0.201	武汉睿辰标物科技有限公司
ZP-1	94.59	0.66	3.37	0.003	0.025	
ZP-2	88.13	3.53	3.96	0.004	0.468	
ZP-3	72.78	12.52	7.41	0.026	0.020	
ZP-4	50.06	8.91	35.62	0.004	0.026	
ZP-5	99.20	0	0	0	0	
ZP-6	68.79	3.09	5.72	0.004	0.049	
ZP-7	50.706	0.830	3.959	0.046	0.016	
ZP-8	50.684	0.829	3.957	0.105	0.016	
ZP-9	50.648	0.829	3.954	0.202	0.016	
ZP-10	38.521	0.814	0.400	0.390	0.144	

表 4 合成标准样品配制表

合成样品编号	合成标样编号及称量质量			
	样品编号 1	称量质量/g	样品编号 2	称量质量/g
ZP-1	GBW(E)QD12-182	1.240 0		
ZP-2	YSBC35738	1.200 0		
ZP-3	YSBC28713a-2014	1.150 0		
ZP-4	YSBC28724-93	1.200 0		
ZP-5			CaCO ₃ 基准	1.240 0
ZP-6	YSBC28709b-2013	0.970 0		
ZP-7	GBW(E)QD10-117	0.699 8	KH ₂ PO ₄ 基准	0.000 2
ZP-8	GBW(E)QD10-117	0.699 5	KH ₂ PO ₄ 基准	0.000 5
ZP-9	GBW(E)QD10-117	0.699 0	KH ₂ PO ₄ 基准	0.001 0
ZP-10	YSB14769-96	0.500 0	KH ₂ PO ₄ 基准	0.002 0

1.3 熔融样品的制备

快速准确称取试样 0.700 0 g 和 7.000 0 g 混合熔剂(67% Li₂B₄O₇ + 33% LiBO₂) 于 50 mL 瓷坩埚中,搅拌均匀,倒入铂金皿中,加入 10~14 滴碘化铵溶液(30%),放入已升温至 1 050 ± 10 °C 的 HNJC-L4E 全自动玻璃熔融炉中按照设定程序进行熔融后取出置于石棉板上,冷却后在样品非待测表面用记号笔编号或者粘贴标识,必须注意分析面光滑平整,玻璃片内部无气泡和未熔小颗粒等杂质,放入干燥器待测。

2 结果与讨论

2.1 熔剂的选择

本方法采用无水四硼酸锂、无水偏硼酸锂熔剂分别按 0:100、100:10、33:67、67:33、12:22、22:12 的比例进行实验,根据熔融后的玻璃片状态,无水四硼酸锂与无水偏硼酸锂比例分别为 0:100、33:67、12:22、22:12 都有不熔物,无水四硼酸锂与无水偏硼酸锂比例为 100:0 和 67:33,都可以将样品完全熔融。偏硼酸锂有一定降低熔点的作用,综合考虑,为了确保硫元素的准确测定,熔剂中至少要有偏硼酸锂,综合考虑最终选择采用比例为 67:33 无水四硼酸锂和无水偏硼酸锂作为最终的熔剂。

2.2 脱模剂的选择

本方法使用 30% LiBr、NH₄I、KI,都可以使样品顺利完整的从模具上脱离下来,钾离子会影响氧化钙测定的准确性,综合考虑,采用 30% 的 NH₄I 作为

脱模剂。

2.3 稀释比的选择

根据实验数据,荧光强度随着稀释比的增大强度会减小,在操作过程中发现稀释比太低,玻璃融片不易形成均匀的圆形,操作者需要有一定的经验,不易于以后推广应用到实际生产中;稀释比太高,样品的精密度不佳。本方法通过稀释比的精密度实验,发现稀释比为 1:10 时精密度是最好的,即 0.700 0 g 试样匹配 7.000 0 g 混合熔剂为最优方案。

2.4 熔融温度、熔融时间、脱模剂量的选择

影响实验结果的因素还有熔融温度、熔融时间、脱模剂量三因素,分别进行四水平实验,选择适宜的正交实验方案(其中熔融时间不包括预熔的 2 min,表中的时间为摇摆、转动时间),各因素各水平影响因素设置见表 5。

表 5 正交实验

水平	影响因素		
	熔融温度/°C	熔融时间/min	脱模剂量/滴
1	950	9	5~7
2	1 000	12	9~11
3	1 050	15	13~15
4	1 100	18	17~19

以氧化钙的正交试验为例,影响因素从大到小依次为熔融时间、熔融温度、脱模剂量。关注度依次为熔融时间、熔融温度、脱模剂滴数。测定结果见表 6。

表6 氧化钙正交实验表

水平	影响因素			强度
	A 熔融 温度/℃	B 熔融 时间/min	C 脱模 剂量/滴	
1	950	9	5~7	464.047
2	950	12	9~11	432.099
3	950	15	13~15	400.433
4	950	18	17~19	372.596
5	1 000	9	13~15	429.890
6	1 000	12	17~19	467.283
7	1 000	15	5~7	371.229
8	1 000	18	9~11	399.654
9	1 050	9	17~19	397.540
10	1 050	12	13~15	371.919
11	1 050	15	9~11	468.831
12	1 050	18	5~7	432.416
13	1 100	9	9~11	366.794
14	1 100	12	5~7	397.398
15	1 100	15	17~19	429.420
16	1 100	18	13~15	466.974
T1	1 669.175	1 658.271	1 665.290	
T2	1 668.056	1 668.899	1 667.378	
T3	1 670.706	1 669.913	1 669.216	
T4	1 660.786	1 671.640	1 666.839	
t1	417.294	414.568	416.323	
t2	417.014	417.225	416.845	
t3	417.677	417.478	417.304	
t4	415.197	417.910	416.710	
极差 R	2.48	3.34225	0.9815	
最优方案	A3	B4	D3	

*注:T 为因素试验结果之和,t 为因素试验结果之和的均值,R 为 t 值中的大数 - 小数。

综合正交实验结果表明,综合 5 种元素选出最优方案为熔融温度为 1 050℃、熔融时间为 13 min (预熔 2 min,共计 15 min)、脱模剂量为 13~15 滴。但是为了准确测定硫元素,根据经验熔融温度要不超过 1 000℃,所以本方法又做了补充实验。用石灰石标准样品、冶金石灰样品用本方法与化学法 GB/T 3286.7—2014《石灰石及白云石化学分析方法第 7 部分:硫含量的测定管式炉燃烧 - 碘酸钾滴定法、高频燃烧红外吸收法和硫酸钡重量法》作比较,或与标准值作比较,实验数据差值满足现场检测要求。具体数据见表 7。

表7 熔融温度的补充实验

样品名称	样品编号	测定值/%	备注
石灰石 - 17#	YSBC28701a - 2013	0.045	标准值:0.043%
石灰石	YSBC3738	0.199	标准值:0.201%
冶金石灰	1#	0.034	红外吸收法值:0.036%
冶金石灰	2#	0.037	红外吸收法值:0.034%

目前在用冶金石灰硫含量一般为 0.03% ~ 0.05%,市售石灰石标准样品的硫最高,大约为 0.2%,因为冶金石灰属于灼烧后产物,而且硫含量比较低,结合熔剂比例,再加上实验数据可见,方法范围内熔融温度为 1 050℃的冶金石灰中的硫无明显挥发,所以熔融温度确定为 1 050℃。

2.5 标准工作曲线的绘制及校正

准确称取 10 个以上标准物质或合成标准物质按照最佳实验条件熔融样品,以强度值为纵坐标,样品的百分含量为横坐标,绘制工作曲线。建立了测定元素的工作曲线。相关系数和线性范围见表 8。

表8 标准曲线方程

组分名称	标准曲线方程	相关系数	线性范围/%
CaO	$X_i = 0.233 4L_i - 0.177 2$	0.999 9	75.00 ~ 95.00
SiO ₂	$X_i = 0.866 5L_i - 0.130 2$	0.999 9	0.50 ~ 10.00
MgO	$X_i = -0.038 5L_i^2 + 5.450 2L_i - 0.440 3$	0.999 9	0.50 ~ 10.00
P	$X_i = 0.105 9L_i - 0.177 2$	0.999 0	0.002 ~ 0.300
S	$X_i = -0.000 2L_i^2 + 0.035 9L_i - 0.021 9$	0.999 2	0.002 ~ 0.450

注:(1)建议 CaO 用 L. O. I 校正,SiO₂ 用 L. O. I 和 Mg 进行校正,MgO 用 L. O. I 和 Ca 进行校正,P 不需要校正,S 不需要校正。

(2)制定工作曲线时如果标准样品在无法覆盖的含量段,可用改变称样量或者标准样品加基准试剂进行配制。

2.6 精密度实验

选取编号为 YSB 14769—96 的石灰石标准样品称取 1.200 0 g,按最佳实验条件分别制备 11 个样品连续进行测量,计算其相对标准偏差均小于 5%,结果见表 9。

表9 精密度试验(n = 11)

成分	理论值	平均值	标准偏差	RSD
CaO	92.45	92.29	0.155	0.18
SiO ₂	1.95	1.96	0.101	1.29
MgO	0.96	0.97	0.094	1.88
P	0.002 2	0.002 1	0.000 8	3.97
S	0.34	0.033	0.001 6	2.64

2.7 准确度实验

通过选取与生产样品含量相近的自制石灰石、石灰石控制样,和理论值进行准确度验证实验,结果

见表10。从表10结果可见,自制控制样品的测定值与理论值具有良好的一致性。

表10 准确度实验(质量分数)

%

名称	编号	成分	测定值	理论值	差值
石灰石	YSBC35738	CaO	88.20	88.13	0.07
		SiO ₂	3.53	3.53	0
		MgO	3.95	3.96	0.01
石灰石-9 [#]	YSBC28713a-2013	P	0.025	0.027	0.002
石灰石-17 [#]	YSBC28701a-2013	S	0.046	0.043	0.003

2.8 化学法比对

采用1个自制控制样品和4个生产试样与化学

法进行比对,本方法与化学法比对结果良好,结果见表11。

表11 本方法与化学法结果比对(质量分数)

%

成分	自制控制样品		试样1		试样2		试样3		试样4	
	本方法	理论值	本方法	化学法	本方法	化学法	本方法	化学法	本方法	化学法
CaO	88.20	88.13	87.24	88.40	88.53	88.30	88.75	88.90	88.02	87.90
SiO ₂	3.53	3.53	4.16	4.22	3.24	3.09	2.90	2.85	3.04	3.08
MgO	3.95	3.96	4.05	3.95	2.05	2.08	1.87	1.80	2.76	2.73
P	0.025	0.027	0.015	0.016	0.019	0.021	0.020	0.019	0.013	0.014
S	0.046	0.043	0.036	0.035	0.043	0.041	0.048	0.044	0.037	0.039

3 结束语

采用熔融制样-X射线荧光光谱法对冶金石灰主次成分进行测定,测定结果稳定可靠。本方法与传统化学法相比较,在满足检测范围、精密度、准确度要求的同时,大大缩短了分析时间。传统的化学分析法分析一件样品需要4人同时分析,平均用时8h出具结果,而用本方法熔融后在X-射线荧光光谱仪上分析,从制样、熔样、检测到打印结果只需要1人独立操作3h,大大提高了工作效率,有效消除元素干扰、谱线干扰等,满足现场快速生产的需要。目前熔融制样-X射线荧光光谱法测定冶金石灰中氧化钙、二氧化硅、氧化镁、磷、硫已经完全代替化学法投入到生产中。

参 考 文 献

[1] GB/T 3286.1—2012,石灰石及白云石化学分析方法:第1部分氧化钙和氧化镁含量的测定络合滴定法和火焰原子吸收光谱法[S].

[2] GB/T 3286.2—2012,石灰石及白云石化学分析方法:第2部分二氧化硅含量的测定硅钼蓝分光光度法和高氯酸脱水重量法[S].

[3] GB/T 3286.6—2014,石灰石及白云石化学分析方法:第6部分磷含量的测定磷钼蓝分光光度法[S].

[4] GB/T 3286.7—2014,石灰石及白云石化学分析方法:第7部分硫含量的测定管式炉燃烧-碘酸钾滴定法、高频燃烧红外吸收法和硫酸钡重量法[S].

[5] GB/T 3286.11—2022,石灰石及白云石化学分析方法:第11部分氧化钙、氧化镁、二氧化硅、氧化铝及氧化铁含量的测定波长色散X射线荧光光谱法(熔铸玻璃片法)[S].

[6] 吴章海. X射线荧光光谱法测定石灰石中的硫含量[J]. 河北冶金,2013(7):66-67.

[7] 何春根,余文强,龚俐娜. X射线荧光光谱法快速测定冶金石灰的化学成分[J]. 山东冶金,2021(12):43-45.