

## 熔融制样 X 射线荧光光谱法分析铝碳质 耐火材料中的多种组分

王 珺, 刘 伟, 戴学谦, 任维萍, 张瑞霖

(山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心, 山西太原 030003)

**摘 要:**采用混合氧化剂氧化熔融制样,建立了 X 射线荧光光谱分析铝碳质耐火材料中的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  等组分的方法,讨论了混合氧化剂配比、氧化时间、熔剂及稀释比、脱模剂、灼烧减量等因素对制样及分析结果的影响。通过正交试验确定预氧化条件为:  $\text{Na}_2\text{O}_2$  加入量与试样量比为 4:1、 $\text{NaNO}_3$  加入量与试样量比为 2:1,预氧化时间为 90 min;使用四硼酸锂偏硼酸锂混合熔剂(质量比 67:33)做熔剂,稀释比 30:1,碘化铵做脱模剂,熔制出的熔片效果最理想;对于存在较大灼烧减量的样品,可先灼烧后测定,并通过灼烧减量值和测定值计算得出较为理想的结果。经验证,该法分析精密度较好,各组分相对标准偏差( $n=9$ )在 0.29%~2.9% 之间,分析结果与化学值能够很好的吻合。

**关键词:**铝碳质耐火材料;X 射线荧光光谱;熔融制样;预氧化;正交试验;灼烧减量

中图分类号: O657.34

文献标识码: A

铝碳质耐火材料是指将氧化铝原料、碳素原料及 SiC、金属 Si 等,用沥青或树脂等有机结合剂粘结而成的碳复合耐火材料。此类耐火材料具有抗热震性、抗侵蚀和抗冲刷、抗剥落以及力学性能好等优点<sup>[1]</sup>,可作为水口、滑板、渣线、塞棒等被大量应用于钢铁生产工艺过程中的连铸工序、高炉铁水沟和铁水包等设备上。铝碳耐火材料化学成分测定的速度和准确度对钢铁产品质量、生产效率、生产安全、贸易结算等有重要的影响。目前常用分析手段是传统的湿法化学分析,其特点是经典、成熟,但前处理步骤繁琐,费时长,对操作者技能要求较高,人为因素影响较大。

X 射线荧光光谱法具有快速、准确、分析元素范围广、分析浓度范围宽、可同时分析多种元素等优点<sup>[2]</sup>,被广泛应用于钢铁、合金、矿石、炉渣等冶金原辅材料及成品的检验<sup>[3-6]</sup>。国内外也有很多 X 射线荧光光谱法测定耐火材料的分析标准和研究报告<sup>[7-11]</sup>,一般采用熔融法制样,用于普通不含碳耐火材料成品和原料分析。铝碳质耐火材料中通常含有碳化硅,碳化硅是一种在硼酸盐熔融温

度下无法自行分解的还原性物质,如果不经过特殊处理,含碳化硅材料不但无法完全熔融于硼酸盐熔剂中,而且在高温熔融过程中还会严重侵蚀乃至毁坏铂金坩埚。所以正是由于制样技术的限制,目前国内外关于熔融制样 X 射线荧光光谱法分析含碳化硅耐火材料或其他含碳化硅材料的研究工作报告甚少。M F Gazulla 等<sup>[12]</sup>采用以甲基丙烯酸正丁酯的丙酮溶液为粘合剂的粉末压片制样方法,用 XRF 测定了  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ca}$  和  $\text{Ti}$  等成分,取得了满意的分析结果;陆晓明等<sup>[13]</sup>采用混合氧化剂氧化含碳化硅材料,然后使用四硼酸锂熔融,制备出适用于 X 射线荧光光谱分析的玻璃珠。

实验采用过氧化物与硝酸盐配制成混合氧化剂,在高温下氧化分解铝碳质耐火材料中的碳化硅,成功熔融制备出铝碳质耐火材料试样的硼酸盐玻璃熔片,进而实现了 X 射线荧光光谱法分析铝碳质耐火材料中  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$  等组分的快速、准确测量。

收稿日期: 2012-04-23

作者简介: 王 珺(1982-),男,工程师,主要研究方向:仪器分析及标准样品研制;E-mail: wangjun2@tisco.com.cn

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

ARL ADVANT'X Series 型 X 射线荧光光谱仪(美国赛默飞世尔公司);D/MAX-RB 型 X 射线衍射仪分析(日本理学公司);CS-444 红外碳硫分析仪(美国力可公司);TR Auto-Bead-1000-S 熔样机(日本岛津公司);箱式电阻炉(余姚市东方电工仪器厂)。

铂-金合金坩埚(95%Pt + 5%Au)(熔融用),规格:上端内径 58 mm,下端内径 36 mm,高 20 mm;铂-金合金坩埚(95%Pt + 5%Au)(浇铸用),要求坩埚底面内壁平整光滑。规格:上端内径 41 mm,下端内径 39.5 mm,高 15 mm。

碳硫分析专用坩埚;纯钨助熔剂;纯铁助熔剂;锡助熔剂。

四硼酸锂偏硼酸锂混合熔剂(质量比 67:33),碘化铵溶液(200 g/L)。

实验所用试剂均为分析纯,水为二次水。

### 1.2 试样制备

**1.2.1 预氧化** 称取一定量四硼酸锂与偏硼酸锂混合熔剂于熔融用铂金坩埚中,并平铺以覆盖坩埚底部,称取经烘干后的铝碳质耐火材料试样,覆盖于熔剂上(注意不可使试样与铂金坩埚直接接触,以免侵蚀铂金坩埚),然后放入 800 °C 马弗炉灼烧(打开炉门待试样变白后再关闭)约半小时,取出铂金坩埚稍冷(进行过灼烧减量测量的试样可跳过烧游离碳的步骤),快速称取适量的过氧化物和硝酸盐,混合均匀后平铺于灼烧后的铝碳质耐火材料试样上,然后将铂金坩埚放入起始温度为 400 °C,而后缓慢升温(每 10 min 升温 25 ~ 30 °C)至 650 °C 的马弗炉中氧化一定时间即可。

**1.2.2 熔融** 盛有预氧化后试样的铂金坩埚冷却后,加入 5 滴碘化铵溶液,放入熔样机中在 1 100 °C 下熔融 13 min(静置加热 5 min,摇动及旋转 8 min)。取出后将熔体浇入经预先加热过的浇铸用铂金坩埚中(或冷却成片后再用浇铸铂金坩埚在马弗炉中重熔),制成均匀透明、无气泡、测量面平整光滑、无可见异物的玻璃片。

### 1.3 X 射线衍射分析

采用 X 射线衍射仪对试样进行分析,以考察

氧化前后试样中碳化硅的变化情况。实验所选试样:铝碳质耐火材料经高温灼烧掉游离碳的试样为氧化前试样,将此试样采用预氧化步骤(只加入过氧化物及硝酸盐,不加混合熔剂)氧化,然后用去离子水溶去多余的氧化剂,再经过滤、干燥后的试样为氧化后试样。X 射线衍射仪分析条件:选用 CuK $\alpha$  辐射,采用连续扫描方式收集衍射峰型,步宽 0.02°,扫描速度 5°/分,电压 40 kV,电流 100 mA,扫描 2 $\theta$  范围 15~80°。

### 1.4 试样中碳含量的测定及碳的去除率计算

为了评价不同氧化条件对试样(烧去游离碳后)中碳化硅的氧化分解效果,采用碳硫分析仪测定氧化前后试样的碳含量,进而计算氧化前后碳的去除率。

碳测定方法:取经 900 °C 高温灼烧过 4 h 的陶瓷坩埚,加入适量的纯铁助熔剂打底,加入称量的试样,表面以锡钨混和助熔剂覆盖(锡钨质量比 1:8),用红外碳硫分析仪分析碳含量。

碳去除率的计算公式:

$$\text{碳的去除率} = \frac{C_1 \times m_1 - C_2 \times m_2}{C_1 \times m_1} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $C_1$ 为氧化前试样中碳含量,g; $m_1$ 为氧化前试样的质量,实验采用 0.2 g; $C_2$ 为氧化后试样中碳含量,g; $m_2$ 为氧化后试样的质量,g。

### 1.5 仪器测量条件

铝碳质耐火材料一般要分析 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、CaO、MgO、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 TiO<sub>2</sub> 等组分,主要组分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的含量范围很宽,最高可超出 90%。某些低组分如 CaO、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等可能低至 0.00X%,为使低含量的元素得到尽可能高的计数强度,保证测定的灵敏度,同时使高含量元素不因计数强度太高而漏计,对各元素的分析条件进行了选择,见表 1。

### 1.6 标准样品

由于铝碳质耐火材料没有现成国家标准样品,选取 6 个国内外的铝质耐火材料标准样品。这些标样中有些组分含量没有形成梯度,或者高低限范围不够宽,试验采用所选标准样品按一定比例配制了 3 个合成标样。曲线所用标准样品见表 2。

表 1 X 射线荧光光谱仪测量条件

Table 1 Measure conditions of X-ray fluorescence spectrometry

谱线 Spectral line	2θ 角 Peak position /°	晶体 Crystal	探测器 Detector	准直器 Collimator /mm	电压 Voltage /kV	电流 Current /mA	测定时间 Determination time /s
MgK $\alpha$	19.774	AX06	FPC	0.60	30	80	20
AlK $\alpha$	144.71	PET	FPC	0.25	30	80	20
SiK $\alpha$	109.03	PET	FPC	0.25	30	80	20
CaK $\alpha$	113.086	LiF200	FPC	0.25	30	80	20
FeK $\beta$	51.729	LiF200	FPC	0.25	50	50	10
TiK $\alpha$	86.137	LiF200	FPC	0.25	50	50	10
CrK $\alpha$	69.354	LiF200	FPC	0.25	50	50	10

表 2 标准样品及合成标准样品

Table 2 Standard samples and synthetic standard samples

标准样品 Standard samples	含量 Content							w/%
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	
BH0140-1(重庆钢铁公司)	91.54	0.11	1.8	0	0.12	2.39	3.58	
BH0139-1(重庆钢铁公司)	79.40	0.07	1.65	0	0.08	1.42	3.01	
419(鞍钢钢铁研究所)	66.50	0.31	1.65	0	0.22	27.33	3.1	
NO.1730(重庆钢铁公司)	38.56	0.074	0.66	0	0.074	44.4	1.73	
776-1(ECRM-B)	29.29	0.31	1.43	0.022	0.48	62.77	1.62	
BH0139-1 : NO.396=2 : 1	54.84	0.42	4.73	5.20	21.59	1.40	2.09	
NO.1730 : NO.396=1 : 1	22.14	0.60	5.78	7.80	32.34	22.89	1.00	
776-1 : NO.396=3 : 1	23.40	0.51	3.80	3.92	16.51	47.42	1.28	

注: 所选铝质耐火材料和铝碳质耐火材料试样在灼烧减量存在差异, 实验在 2.5 中讨论了灼烧减量对分析结果的影响。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氧化前后试样的 X 射线衍射图

当 X 射线透过晶体时, 晶体作为 X 射线的空间衍射光栅, X 射线将发生衍射, 衍射波叠加的结果使射线的强度在某些方向上得到加强, 而在其它方向上减弱, 通过分析 X 射线衍射图可以确定晶体结构。由图 1 可以看出, 氧化前试样中有很强的 SiC 峰存在, 而氧化后看不到明显高于背景的 SiC 峰, 说明经过氧化, 绝大多数 SiC 已经被分解, 所配备的混合氧化剂有较好的氧化效果。

### 2.2 正交试验法选择预氧化条件

常见的过氧化物有过氧化钠和过氧化钡, 钡原子序数较大, 对 X 射线有较强的吸收(钡盐常被作为重元素吸收剂使用), 对后续的分析不利, 所以选择 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 做氧化剂。其他氧化条件有 A: 硝酸盐加入量, B: 硝酸盐种类, C: Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量, D: 氧化时间。另外, A×B, A×C, A×D 等交互

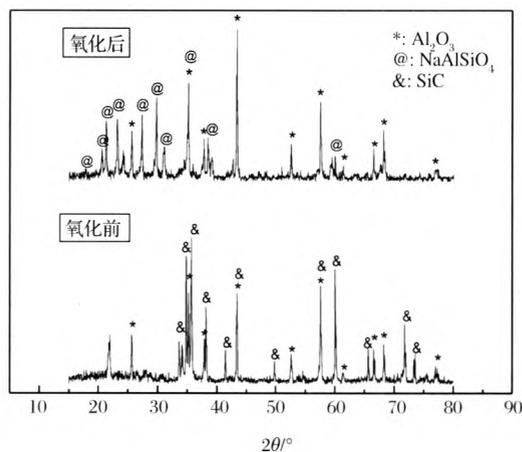


图 1 氧化前后试样的 X 射线衍射图  
Fig. 1 X-ray diffraction figures of sample before and after oxidation

作用也需要考虑。经过分析, 确定各正交试验各因素水平如表 3。

表 3 铝碳质耐火材料氧化条件正交试验因素水平表

Table 3 Factors and levels graph of orthogonal experiment used for oxidation condition of alumina-graphite refractories

因素 Factor 水平 Level	A 硝酸盐加入量* Added amount of nitrate	B 硝酸盐种类 Types of nitrate	C Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 加入量* (与试样质量比) Added amount of Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	D 氧化时间 Oxidation time /min
1	1 : 1	LiNO <sub>3</sub>	2 : 1	30
2	2 : 1	NaNO <sub>3</sub>	3 : 1	60
3	3 : 1	KNO <sub>3</sub>	4 : 1	90

注:硝酸盐加入量,即硝酸盐的量与试样量之比(ratio of nitrate amount to sample);Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 加入量,即 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的量与试样量之比(ratio of Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> amount to sample)。

试验要考虑 4 个因素和 3 种交互作用,且每种交互作用占两列,这样因素和交互作用在正交表中总共占有 10 列,所以应该选择正交表 L27

(313),选定重复试验 4 次,选用的实验指标为经氧化后试样中碳含量的去除率(计算方法见式(1))。

表 4 方差分析表\*

Table 4 The table of variance analysis

差异源 Source of variance	平方和 Sum of square	自由度 Degree of freedom	均方 Mean square	均方比 Mean square ratio	显著性水平 Significance level
A	30.72	2	15.36	1.46	不显著
B	94.18	2	47.09	4.47	显著
A×B	170.17	4	42.54	4.03	显著
C	199.42	2	99.71	9.46	非常显著
A×C	52.31	4	13.08	1.24	不显著
A×D	161.13	4	40.28	3.82	显著
D	657.76	2	328.88	31.19	非常显著

注:F<sub>0.05</sub>(2,10)=4.10; F<sub>0.01</sub>(2,10)=10.04; F<sub>0.05</sub>(4,10)=3.48; F<sub>0.01</sub>(4,10)=5.99

由表 4 可以看出,因素 C、D 对试验结果有非常显著的影响,因素 B 和交互作用 A×B、A×D 对试验结果有显著影响,A 和交互作用 A×C 对试验结果没有显著影响。

经过对正交试验表中数据的分析,得出 A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>C<sub>3</sub>D<sub>3</sub> 为最优组合,所以选定硝酸钠加入量为 2 倍于试样量,过氧化钠加入量为 4 倍于试样量,氧化时间为 90 min。

### 2.3 熔剂及稀释比的选择

熔融制样最常用的熔剂有四硼酸锂熔剂(Li<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)及四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂。四硼酸锂是弱酸性熔剂,与碱性样品相容性很好;偏硼酸锂(LiBO<sub>2</sub>)是碱性熔剂,能与酸性氧化物很好地相容,但是纯偏硼酸锂熔融体系在冷却过程中易发生结晶,导致玻璃片经常从结晶点破裂,所以很少单独使用偏硼酸锂,一般与四硼酸锂混

合使用。经预氧化后的铝碳质耐火材料主要组分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 均为酸性氧化物,故实验选用四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂。

熔融制样前,选择合适的稀释比(熔剂与试样量的比例)也很重要。稀释比过大,低含量组分计数不足;要减小稀释比,不能考虑减少混合熔剂用量(因为必须保证熔片有一定的厚度),而只能增加试样称样量,这样氧化剂的用量也要相应增加,导致预氧化过程中试样损失的可能增加。实验表明选用稀释比为 30 : 1(即四硼酸锂和偏硼酸锂的混合熔剂 6 g,试样量 0.2 g),可以兼顾低含量组分的测量和预氧化过程的顺利进行。

### 2.4 脱模剂的选择

熔融的硼酸盐玻璃有粘附或浸润铂坩埚和模具的倾向,这使得熔片易粘在坩埚或模具上,不易倾倒。因此,必须使用脱模剂来帮助熔片从坩埚

或模具中顺利剥离。目前只有卤化物有这样的特性,可以作为脱模剂使用。常见的脱模剂有溴化物 LiBr、NH<sub>4</sub>Br 和碘化物 KI、NH<sub>4</sub>I 等,溴化物的脱模效果虽然很好,但是由于分析时 BrLa (146.23°)线对 AlK<sub>α</sub>(144.71°)线有部分重叠干扰,而 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 是分析的主要组分,所以排除了溴化物。在碘化物中 NH<sub>4</sub>I 具有易分解、无金属阳离子残留的优点,所以实验选用 NH<sub>4</sub>I 溶液(200 g/L)为熔融过程中的脱模剂,加入量约为 50 mg (约 5 滴)。

### 2.5 灼烧减量的影响

铝碳质耐火材料的灼减一般在百分之几到百分之十几之间,用来制作工作曲线的标准样品的

灼减大都较小,曲线标样和测试试样之间灼减的不一致也将使得待测组分在熔片中的稀释比、其他组分对待测组分的干扰校正等也不一致,从而导致试样的分析结果产生一定的误差。为了验证这一观点,取试样 1(LOI=9.15%)和试样 2(LOI=24.03%),两个试样分别按照两种方法制样,第一种是直接称熔剂、称试样、烧游离碳、称混合氧化剂、预氧化和熔样,然后分析;第二种是先做灼减(LOI),然后称熔剂、称做过灼减的试样、称混合氧化剂、预氧化、熔样、分析,然后按照如下公式计算出实际含量:

$$C_{\text{实际}} = C_{\text{测量}} \times (1 - \text{LOI})$$

表 5 两种方法分析结果对比

方法 Method	测量方式 Measurement mode		各组分含量 Content of each component					w/%
			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	
方法一	未灼烧直接称样测得值	样 1	65.34	15.02	0.93	7.06	2.20	0.28
		样 2	61.54	1.24	0.29	5.50	0.87	0.46
	灼烧后称样测量值	样 1	71.57	16.48	1.01	7.84	2.42	0.33
		样 2	80.35	1.57	0.38	7.21	1.16	0.55
方法二	按灼减计算的 实际值	样 1	65.03	14.97	0.91	7.12	2.20	0.30
		样 2	61.04	1.19	0.29	5.48	0.88	0.42
化学法		样 2	60.81	1.22	0.36	5.34	0.86	0.39

注:样 1 表示灼减量为 9.15% 的样品,样 2 表示灼减量为 24.03% 的样品;化学法分析中,Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为强碱分离 EDTA 滴定法测量;SiO<sub>2</sub> 为高氯酸脱水重量法测定,为总硅含量;CaO、MgO 为 EDTA 络合滴定法测定;Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub> 均为电感耦合等离子体原子发射光谱法测定。

由表 5 可见,未灼烧直接称样测得值,已经和化学法的结果接近,但略有偏高,尤其是主要成分 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 误差较大,而且试样灼减越大,误差越大;而第二种制样方法,即经过灼烧后的灼烧试样,其分析结果更接近化学值,即更为准确,但是增加了灼减测量的步骤,会使得整个试样分析时间有所增加。因此,两种方法各有优缺点,在实际样品分析时,可根据具体情况和对分析时间的要求,既可灼烧直接测量,也可以灼烧后再行测量。在实验中,选择对样品先行灼烧,再进行测量的方法。

### 2.6 校准曲线及方法的精密度及准确度

用选定的标准样品按照铝碳质耐火材料玻璃熔片的样品制备方案熔制标准样片,于 X 射线荧光光谱仪上按照设定的仪器测量条件测定各元素荧光强度,以荧光强度和成分含量绘制校准曲线,并采用理论 α 系数法校正,各组分的校准曲线参

数见表 6。

对同一试样熔制出 9 个熔片,在 X 射线荧光光谱仪上测量各组分含量,所得结果见表 7。由表 7 结果可以看出,方法具有较好的精密度,可以满足分析要求。

选取 5 个试样,采用本法熔制成片后(按照 2.5 中第二种方法制样)进行检测,分析结果与化学值的比较见表 8。从表 8 可见,测得值与化学值具有良好的一致性,且差值符合国家标准分析方法 GB/T 16555-2008 的误差范围要求。

## 3 结论

方法以 30 倍于试样量的四硼酸锂偏硼酸锂混合熔剂(质量比 67:33)做熔剂,按照 Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 四倍于试样量、NaNO<sub>3</sub> 两倍于试样量配制混合氧化剂预氧化试样 90 min,以碘化铵做脱模剂,成功

表 6 校准曲线范围及回归精度

Table 6 Range of concentration and regression precision of the calibrating curve

组分 Components	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>
含量范围 Range of content	23.40~91.54	0.07~0.60	0.66~5.78	0.022~7.80	0.074~32.34	1.40~62.77	1.00~3.58
回归精度(SEE) Regression precision	0.339 8	0.087 1	0.034 1	0.056 8	0.108 5	0.329 1	0.026 3

注:以标准误差(SEE)来表示工作曲线的回归精度,刘伟<sup>[14]</sup>等给出了标准误差的计算公式,标准误差的数值越小,说明曲线线性越好。

表 7 分析方法的精密度

Table 7 The table of precision test (n=9)

组分 Component	测定结果 Found w/%	平均值 Average w/%	RSD /%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	66.06, 65.71, 65.90, 66.20, 65.78, 66.14, 65.99, 65.63, 65.89	65.92	0.29
MgO	16.13, 16.02, 16.16, 16.23, 16.04, 16.21, 16.11, 16.23, 16.23	16.15	0.51
SiO <sub>2</sub>	7.39, 7.39, 7.23, 7.40, 7.34, 7.37, 7.35, 7.37, 7.36	7.36	0.69
TiO <sub>2</sub>	2.28, 2.29, 2.33, 2.29, 2.28, 2.28, 2.27, 2.30, 2.29	2.29	0.76
CaO	0.145, 0.152, 0.147, 0.144, 0.145, 0.144, 0.150, 0.147, 0.153	0.147	2.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.87, 0.89, 0.90, 0.90, 0.88, 0.89, 0.89, 0.90, 0.88	0.89	1.2
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.057, 0.055, 0.058, 0.057, 0.058, 0.057, 0.054, 0.059, 0.055	0.057	2.9

表 8 分析结果的比对

Table 8 Comparison of results with different methods

组分 Component	w/%									
	N-125		N-226		N-127		N-158		N-159	
	本法 The method	湿法* Wet method								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69.36	69.19	60.70	60.91	48.77	49.02	84.13	83.84	84.22	84.20
SiO <sub>2</sub>			9.24	9.17	41.42	41.28				
MgO	10.09	10.23	12.02	11.80						
CaO	1.02	0.91	0.48	0.53						
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1.04	1.11						
TiO <sub>2</sub>			2.23	2.16						
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			0.082	0.10						

注:湿法分析中, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 为强碱分离 EDTA 滴定法测定; SiO<sub>2</sub> 为高氯酸脱水重量法测定, 为总硅含量; CaO、MgO 为 EDTA 络合滴定法测定; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 均为电感耦合等离子体原子发射光谱法测定。

熔制出铝碳质耐火材料熔片。选用了国内外标准样品或人工合成标样, 制作了能够满足各组分分析要求的校准曲线。考察了灼烧减量给分析结果带来的误差, 采用灼烧减量计算的方法可以消除这种误差。方法分析精密度好, 分析结果与化学值能够很好的吻合。相比于化学湿法, 能够极大地提高分析速度, 节省人力占用, 节约化学试剂消耗, 同时减少了分析过程污染物的排放。

### 参考文献:

- [1] 李伟编译. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-C 耐火材料在氧化气氛下的力学、物理和热机械性能[J]. 耐火与石灰(Refractories & Lime), 2010, 35(3): 54-60.
- [2] 王立新, 王烽, 曹吉祥, 等. 冶金仪器分析技术与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010.
- [3] Hiroyuki Ida, Jun Kawai. Identification of steel by X-ray fluorescence analysis with a pyroelectric X-ray generator[J]. Analytical and Bioanalytical Chemis-

- try, 2004, 379: 735-738.
- [4] Aurora G. Coedo, Maria Teresa Dorado, Carlos J. Rivero, et al. X-ray fluorescence analysis of ferroalloys; development of methods for the preparation of test and calibration samples[J]. *Analyst*, 1994, 119: 421-426.
- [5] 崔黎黎. X 射线荧光光谱测定铁矿石中主次成分[J]. *冶金分析 (Metallurgical Analysis)*, 2009, 29(12): 21-24.
- [6] 张殿英,李超,钱菁,等. X 射线荧光光谱法测定转炉渣中 8 种成分[J]. *冶金分析 (Metallurgical Analysis)*, 2009, 29(6):41-46.
- [7] Hideo Asakura, Katsusige Ikegami, Mamoru Murata, et al. Determination of components in refractories containing zirconia by x-ray fluorescence spectrometry [J]. *X-RAY SPECTROMETRY*,2000, 29: 418-425.
- [8] Lili Vuchkova, Juri Jordanov. Fusion method for preparation of refractory nickel based alloy powders for X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Analyst*, 2000, 125: 1681-1685.
- [9] 张香荣, 陈洁, 张立新. 铝质、硅质和镁质耐火材料的 X 射线荧光光谱快速分析[J]. *冶金分析 (Metallurgical Analysis)*, 2005, 25(1): 15-18.
- [10] 王本辉, 郭红丽, 胡坚. X 射线荧光光谱法测定氧化锆质耐火材料中主次成分[J]. *冶金分析 (Metallurgical Analysis)*, 2010, 30(1): 39-42.
- [11] 宋祖峰, 阚斌, 陈健. 镁铝铬质耐火材料的 X 射线荧光光谱分析[J]. *理化检验-化学分册 (Physical Testing and Chemical Analysis Part B; Chemical Analysis)*, 2005, 41(9): 648-653.
- [12] Gazulla M F, Gomez M P, Orduna M, et al. Physico-chemical characterisation of silicon carbide refractories [J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2006, 26: 3451-3458.
- [13] 陆晓明, 金德龙, 徐元财, 等. 用于 X 射线光谱分析含碳化硅材料的制样方法[P]. 中国专利(Chinese Patent), CN 101008593A. 2007-07-01.
- [14] 刘伟, 王珺. 熔融制样—X 射线荧光光谱法测定不锈钢除尘灰中铁铬镍[J]. *冶金分析 (Metallurgical Analysis)*, 2011, 31(5): 27-30.

## Analysis of various components in alumina carbon refractory materials with X-ray fluorescence spectrometry after sample preparation by fusion

WANG Jun, LIU Wei, DAI Xue-qian, REN Wei-ping, ZHANG Rui-lin

(Technology Center, Shanxi Taigang Stainless Steel Co., Ltd., Taiyuan 030003, China)

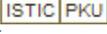
**Abstract:** The sample was prepared by fusion using mixed oxidizing agents. The determination method of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  in alumina carbon refractory materials by X-ray fluorescence spectrometry was established. The effect of mixed oxidizing agent ratio, oxidization time, flux and dilution ratio, release agent and loss on ignition on the sample preparation and analytical results were discussed. The pre-oxidization conditions were determined by orthogonal experiments; the ratio of  $\text{Na}_2\text{O}_2$  and sample was 4 : 1, the ratio of  $\text{NaNO}_3$  and sample was 2 : 1, and the pre-oxidization time was 90 min; when lithium tetraborate-lithium metaborate mixed flux (mass ratio of 67 : 33) was used with dilution ratio of 30 : 1 and ammonium iodide was used as the release agent, the sample preparation results were best; for the samples with large loss on ignition, they could be determined after ignition, and the ideal results could be obtained based on the loss on ignition and the measured results. It was verified that, the analytical precision of this method was good. The relative standard deviations (RSDs,  $n=9$ ) of components were 0.29%-2.92%. The analytical results were in good agreement with those obtained by chemical method.

**Key words:** alumina-graphite refractory; X-ray fluorescence spectrometry; fusion sample preparation technique; pre-oxidation; orthogonal experiment; loss on ignition

# 熔融制样X射线荧光光谱法分析铝碳质耐火材料中的多种组分

作者: [王珺](#), [刘伟](#), [戴学谦](#), [任维萍](#), [张瑞霖](#), [WANG Jun](#), [LIU Wei](#), [DAI Xue-qian](#), [REN Wei-ping](#),  
[ZHANG Rui-lin](#)

作者单位: [山西太钢不锈钢股份有限公司技术中心, 山西太原, 030003](#)

刊名: [冶金分析](#) 

英文刊名: [Metallurgical Analysis](#)

年, 卷(期): 2013, 33(3)

本文链接: [http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical\\_yjfx201303007.aspx](http://d.g.wanfangdata.com.cn/Periodical_yjfx201303007.aspx)