

熔融制样能量色散 X 射线荧光光谱法 在连铸保护渣及其生产原料化学成分分析中的应用

一、熔融制样 X 荧光光谱法测定连铸保护渣及其生产原料中化学组分

连铸保护渣是将各种造渣原料硅石、粉煤灰、水泥熟料、方解石、镁砂、硅灰石、碳粉、萤石等混合后烧制而成，其不同配比与其他少量特殊原料的选择可生产出多种型号的保护渣基料。

连铸保护渣中元素的测定方法有滴定法、ICP 光谱法、ICP 质谱法、原子吸收光谱法、X 射线荧光光谱法等分析方法，而前面 4 种分析方法都需要将连铸保护渣样品进行酸解成液体再进行分析，整个过程需要使用危险试剂以及处理过程复杂；而 X 射线荧光光谱法具有制样过程简单、不需要使用危险化学试剂、测试速度快、多元素同时检测等优点，在测定连铸保护渣及其原料时具有非常大的优势。

本次实验我们采用了熔片法-能量色散 X 射线荧光光谱法对连铸保护渣及其原料进行了实验。

二、测试流程

2.1 仪器以及试剂

能量色散 X 射线荧光光谱仪：WEPER XRF2510/XRF2501

高频熔样机：WEPER HF3000（铂-金合金坩埚及铂-金合金铸模）

电热恒温鼓风干燥箱：可控温度 $105^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$

智能马弗炉：可控温度 $1000^{\circ}\text{C} \pm 20^{\circ}\text{C}$ ；

电子天平：感量为 0.0001 g

连铸保护渣行业标准样品：化学分析用标准样品

助熔剂：无水四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂，分析纯；氧化剂、脱模剂

硅石-冶金工业部行业标准样品：化学分析用标准样品

镁砂-国家标准样品：化学分析用标准样品

石灰石-行业标准样品：化学分析用标准样品

氧化铝陶瓷坩埚若干

2.2 样品前处理

为了得到更好的测试数据，不同类型样品需要采取不同的处理流程：

除保护渣样品外的所有样品需要在 105℃ 温度下烘干至恒重（需要水分值的可以前后称重计算出水分含量）；

称取连铸保护渣样品 1g 左右于已恒重的陶瓷坩埚中，放入马弗炉中 280℃ 烘干 20 分钟，再马弗炉 700℃ 中灼烧恒重，计算灼减量；

称取玻璃粉、硅石、硅灰石取镁砂、方解石标准样品各 1g 左右于已恒重的陶瓷坩埚中，放入马弗炉中 950℃ 灼烧恒重（玻璃粉灼烧温度低于 500℃），计算出灼减量；

2.3 熔片制样

取烘干后连铸保护渣及原料样品 0.6000g（±0.0005g）、助熔剂 6.0000g（±0.0005g），氧化剂 0.5000g（±0.0005g）（保护渣样品、玻璃粉、煤灰等样品需使用氧化剂）。

需添加氧化剂的熔样流程：

先将 1/3 助熔剂均匀倒入坩埚底部，随后将样品和氧化剂混匀后倒入坩埚，再倒入剩下的助熔剂将其覆盖，熔样机使用表（1）参数进行熔融制样。

无需氧化剂的熔样流程：

将样品与助熔剂倒入坩埚中，用玻璃棒搅拌均匀，熔样机使用表（2）参数进行熔融制样。

称取 0.0500g 脱模剂用裁成小块的定量滤纸包裹待用，等熔样机滴滴声音出现后，将脱模剂加入坩埚内，等待样品倒入模具中。待熔样结束熔片冷却至室温时，在非待测面做好标识待测，如图（1）所示。

表（1） 熔样参数（保护渣、煤灰、玻璃粉）

	预热	预氧化	熔融 1	熔融 2	熔融 3
温度设定	700℃	800℃	900℃	1000℃	1020℃
升温时间	30s	20s	20s	20s	30s
保温时间	0s	180s	0s	0s	30s
摇摆低频	33 次/min		倾倒时间	10s	
摇摆高频	99 次/min		摇摆时间	360s	

表（2） 熔样参数（方解石、硅灰石、镁砂、硅石、熟料样品）

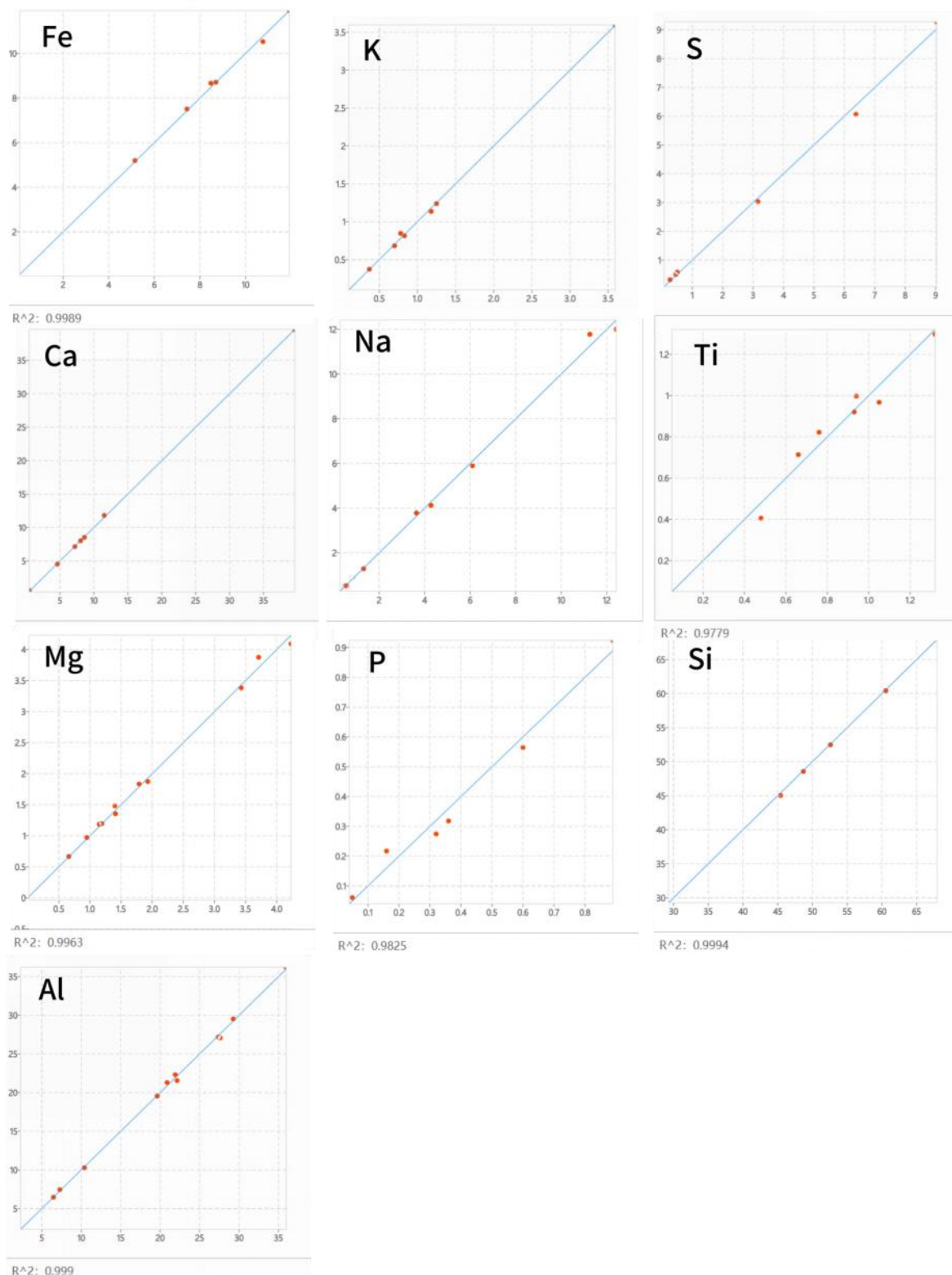
	预热	预氧化	熔融 1	熔融 2	熔融 3
温度设定	700℃	800℃	900℃	1000℃	1060℃
升温时间	30s	20s	20s	20s	30s
保温时间	0s	0s	0s	0s	30s
摇摆低频	33 次/min		倾倒时间	10s	
摇摆高频	99 次/min		摇摆时间	360s	



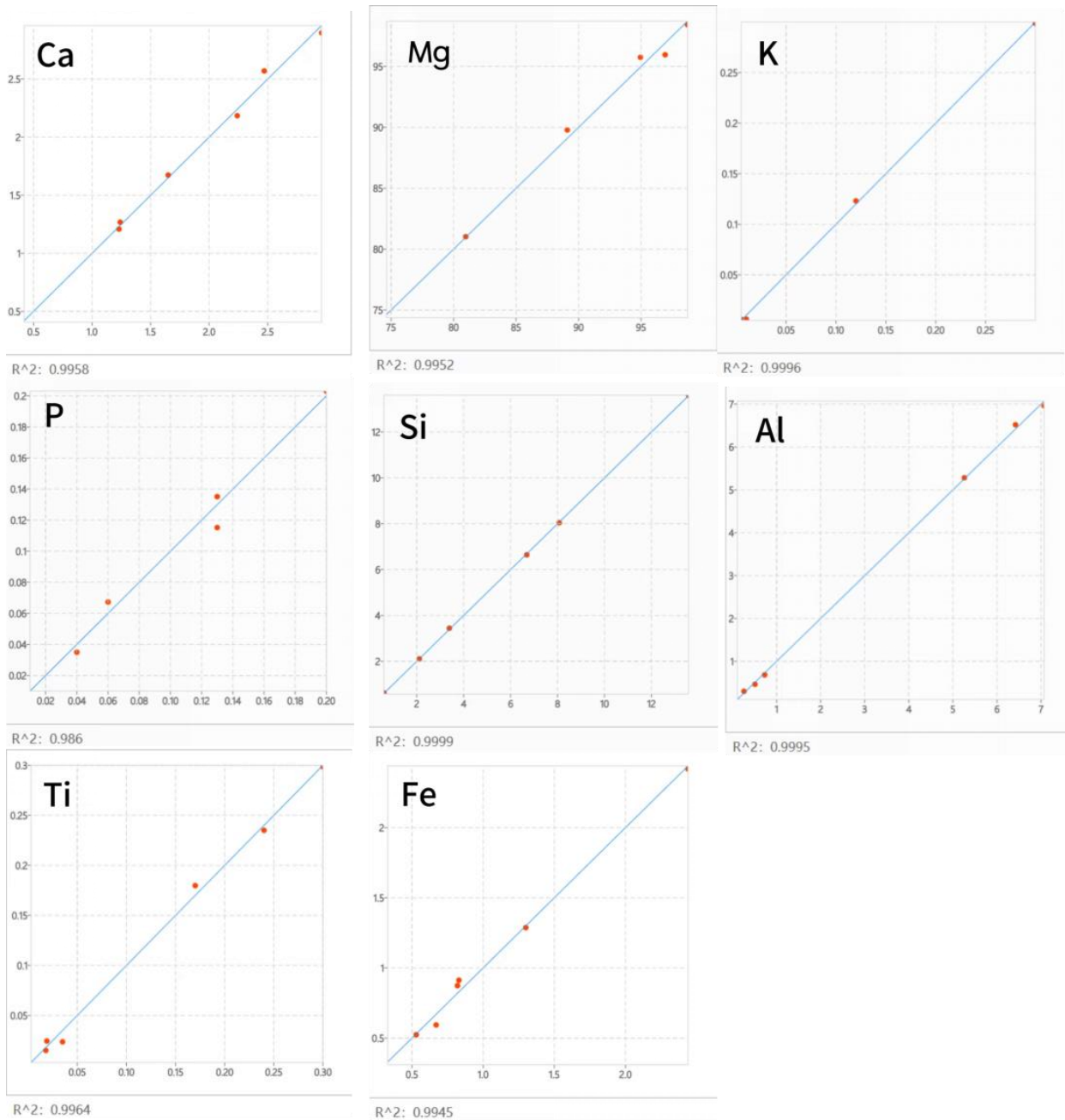
图（1）耐火材料样品熔片

2.4 仪器标定

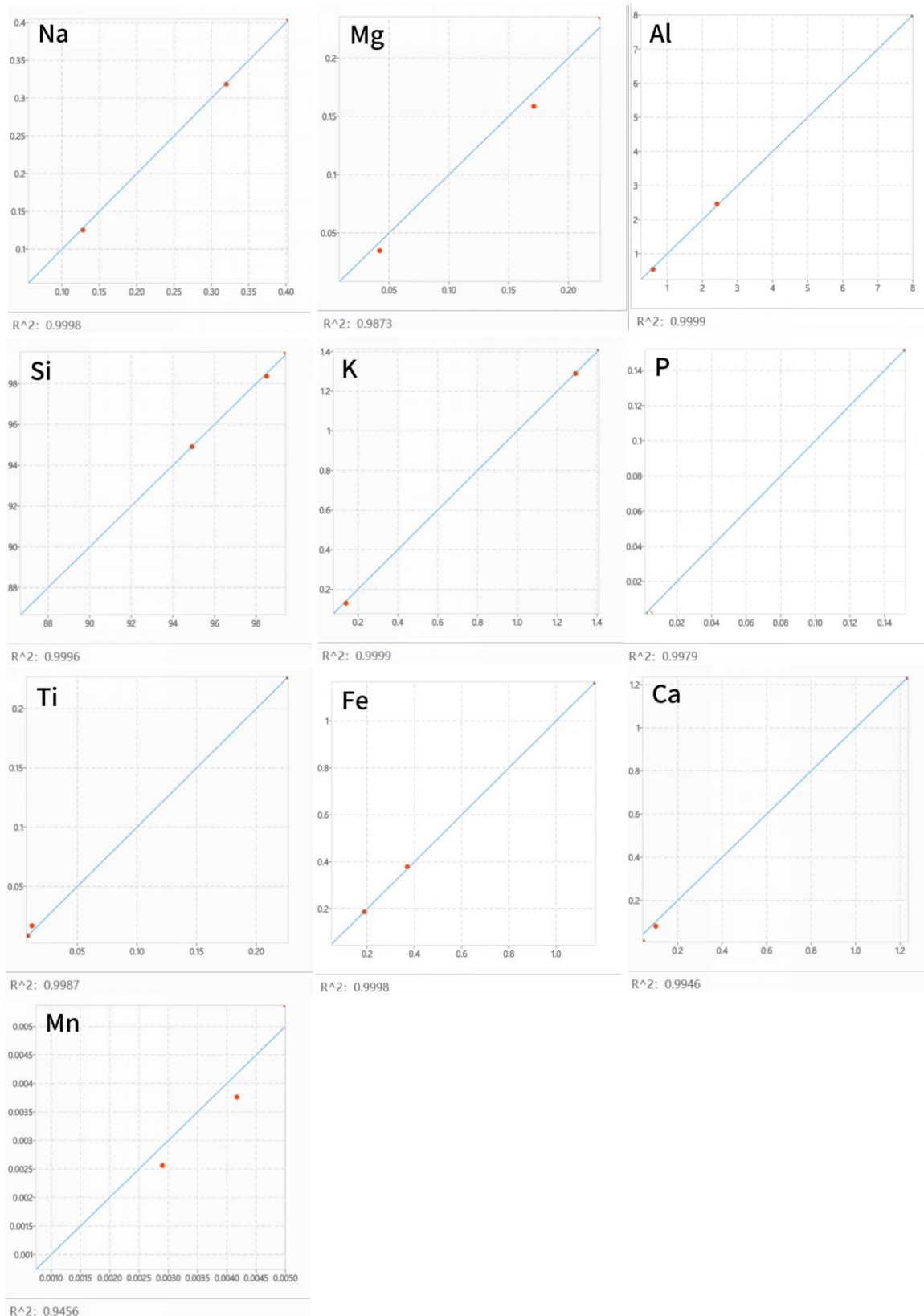
设置好仪器测试参数（电压、滤光片、电流/计数率、时间、待测元素），输入校准样品信息（名称、参考值），最后将校准样片（校准样片的制备过程参考 2.3 小节）一一测试完成，建立各元素的测试曲线。各样品类型的校准曲线如下图所示。



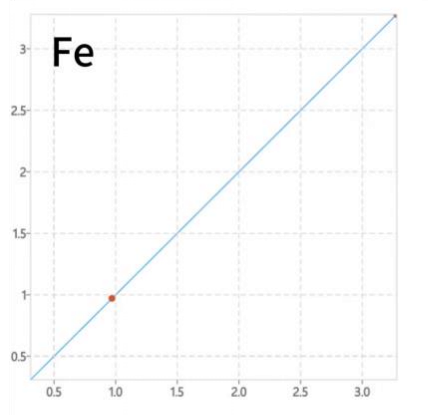
图（2）保护渣中元素校准曲线



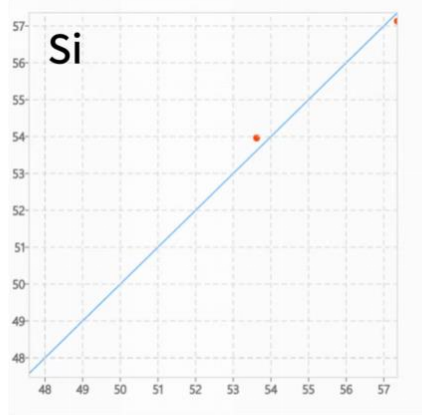
图（3）镁砂中元素校准曲线



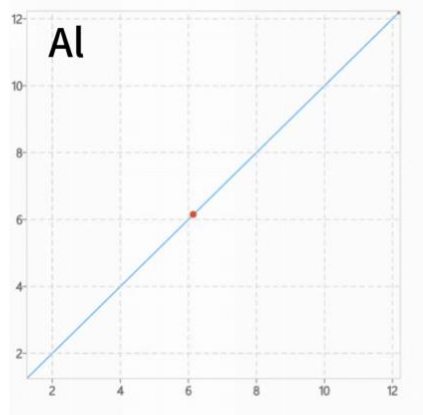
图（4）硅石中元素校准曲线



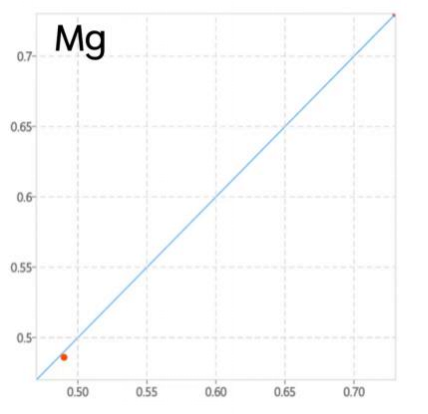
$R^2: 1$



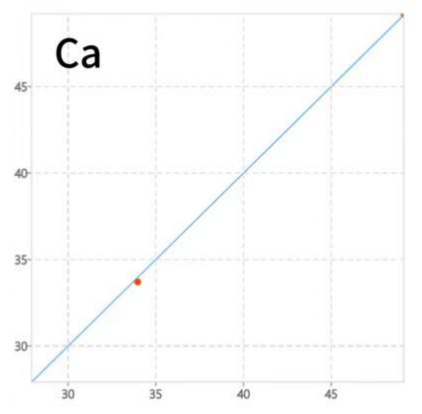
$R^2: 0.9963$



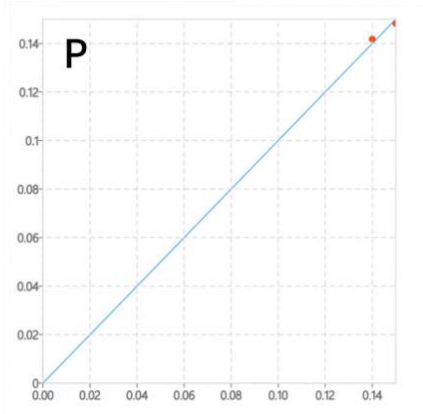
$R^2: 1$



$R^2: 0.9993$

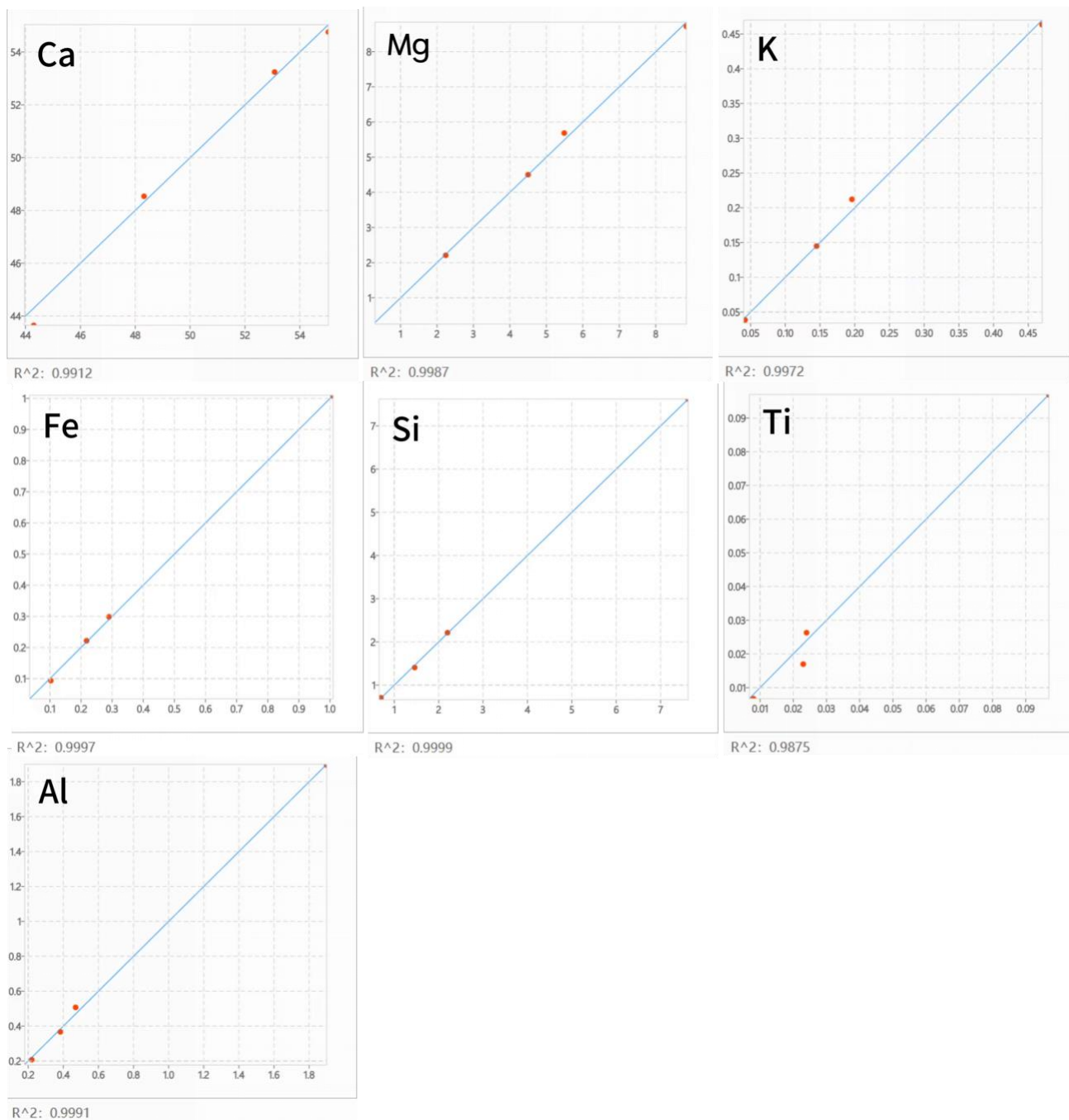


$R^2: 0.9995$



$R^2: 0.9996$

图（5）硅灰石中元素校准曲线



图（6）方解石中元素校准曲线

三、样品测试

曲线建立好后，仪器即可以进行生产样的测试工作来了。为了验证曲线的性能，所有曲线都测试了部分样品（有部分是标准样品），测试数据如下所示。

表（3）测试数据

	Na ₂ O (%)	MgO (%)	Al ₂ O ₃ (%)	SiO ₂ (%)	P ₂ O ₅ (%)	SO ₃ (%)	K ₂ O (%)	CaO (%)	TiO ₂ (%)	Fe ₂ O ₃ (%)
硅石灰	0.00	0.07	0.45	97.58	0.00	0.00	0.09	0.24	0.00	0.88
硅石粉	0.04	0.53	0.39	96.67	0.00	0.00	0.11	0.36	0.00	0.96
水渣	0.37	8.56	16.12	32.21	0.10	3.17	0.31	40.53	0.68	0.53
磷渣	0.37	2.83	5.42	38.28	2.91	2.50	1.20	45.28	0.16	0.63
黄土	1.10	1.61	14.50	62.77	0.13	0.00	2.25	1.20	0.80	5.96
水泥熟料	0.00	4.95	4.89	20.91	0.17	0.78	0.96	61.46	0.12	3.32
电工厂灰	0.34	0.76	26.05	54.75	0.15	0.17	1.65	4.30	1.04	4.85
硅灰石	0.16	1.43	0.50	51.63	0.07	0.00	0.04	42.96	0.00	0.49
玻璃粉	13.26	3.08	2.30	71.26	0.03	0.65	0.33	9.03	0.02	0.20
方解石	0.00	0.23	0.28	1.13	0.00	0.00	0.06	54.99	0.00	0.13
铝矾土	0.19	0.18	77.43	8.74	0.08	0.00	0.52	0.74	2.43	3.41
镁砂	0.08	87.30	0.78	6.65	0.03	0	0.007	2.54	0.0387	0.85
保护渣	4.35	3.3	7.13	42	0.04	0.31	0.72	29.56	0.22	0.47
保护渣	11.93	2.6	8.95	38.13	0.74	1.77	0.75	26.30	0.35	1.53
耐火材料	0.00	0.10	65.50	28.00	0.30	0.00	0.38	0.40	2.90	2.10
耐火材料	3.92	3.40	12.0	59.70	0.02	0.00	3.50	5.80	0.07	0.89
耐火材料	7.69	5.17	2.99	44.35	0.05	0.00	0.18	36.75	0.11	1.34

四、结论

熔融制样能量色散 X 射线荧光光谱法测定连铸保护渣及原料中元素含量具有

样品制备简单、无需危险化学品试剂、多元素同时测试、测试准确快速、性价比高
等优势。