

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2014.04.011

# X 射线荧光光谱法分析镁砂中的主次成分

吴增升 刘志民

(中国第一重型机械股份公司 天津重型装备工程研究有限公司,天津 300457)

**摘要** 采用镁砂标准样品作为校准样品,建立了熔融制样 X 射线荧光光谱法测定镁砂中  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$  的方法。采用熔融法为样品片和校准片的制备方法,选择四硼酸锂-偏硼酸锂(67+33)为助熔剂,1.00 mL LiBr 溶液为脱模剂,熔融温度为 1 100 °C,熔融时间 20 min。对镁砂样品测定的相对标准偏差(RSD)小于 3%,对不同镁砂标准样品进行测定,方法的测定结果与认证值相吻合。

**关键词** X 射线荧光光谱;镁砂;熔融制样

中图分类号:O657.34;TH744.16 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2014)04-0037-02

## Determination of Major and Minor Components in Magnesite by X-ray Fluorescence Spectrometry

WU Zengsheng, LIU Zhimin

(Tianjin Heavy Industries Research & Development Co. Ltd., China First Heavy Industries, Tianjin 300457, China)

**Abstract** With certified reference materials of magnesite as calibration samples, a new method was established for the determination of major and minor components including  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$  and  $Fe_2O_3$  in magnesite by X-ray fluorescence spectrometry. The preparation of testing sample and calibration sample were carried out by fusion method. The optimized experimental conditions were obtained as follows: a mixed solution of  $Li_2B_4O_7$ - $LiBO_2$  (67+33) was used as fusing agent, 1 mL LiBr was used as remover, the fusion temperature was 1 100 °C, and the fusion time was 20 min. The relative standard deviation (RSD) was less than 3%. The determination results were consistent with the certified values.

**Keywords** X-ray fluorescence spectrometry; magnesite; fusion sampling

## 0 前言

镁砂是冶金及焊剂生产行业中广泛应用的原材料<sup>[1]</sup>。镁砂中化学成分的分析一般采用传统的化学分析法,分析周期长,且大多需分离干扰元素。国内在这方面的报道较少,且多数方法采用粉末压片法或简单经验系数校正,并不能很好地消除样品基体的吸收-增强效应<sup>[2-3]</sup>。本文采用熔融玻璃片法制样,建立了 X 射线荧光光谱快速分析镁砂中  $MgO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ ,  $CaO$ ,  $P_2O_5$ ,  $Fe_2O_3$  等化学成分的方法<sup>[4]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器设备

Axois X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科仪器公司);DY 501 型电热熔融设备(上海宇索仪器公司);Pt-Au 坩埚和模具。

### 1.2 试剂

四硼酸锂-偏硼酸锂(67+33):在 800 °C 灼烧 2 h 后置于干燥器中备用;溴化锂溶液(300 g/L);P10 气体(90% 氩气+10% 甲烷);镁砂标准样品:

收稿日期:2014-06-30 修回日期:2014-08-19

作者简介:吴增升,男,工程师,主要从事钢铁及矿石原材料的化学成分分析研究。E-mail: wuzs83105@163.com

JRRM 401, JRRM 402, JRRM 403, JRRM 405, JRRM 406, JRRM 407, JRRM 410(日本耐火物质技术协会)。

### 1.3 试样

105 °C干燥 2 h, 粒度不大于 150 μm。

### 1.4 样品片的制备

准确称取 0.700 0 g 试样, 7.000 g 混合助熔剂于铂黄金坩埚内, 混匀, 加入 1 mL 溴化锂脱模剂, 按如下程序制得熔融片: 熔融温度 1 100 °C, 熔融时间 20 min, 静止时间 1.5 min。

### 1.5 测量条件

X 射线荧光光谱仪测定条件见表 1。

表 1 待测组分测量条件

Table 1 Measuring conditions of analyzed elements

组分	谱线	晶体	2θ/(°)
SiO <sub>2</sub>	Si-K <sub>α</sub>	PE 002	109.196 0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al-K <sub>α</sub>	PE 002	145.029 2
MgO	Mg-K <sub>α</sub>	PX1	22.934 8
CaO	Ca-K <sub>α</sub>	LiF 200	113.129 0
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	P-K <sub>α</sub>	Ge 111	140.988 4
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe-K <sub>α</sub>	LiF 220	85.849 8

## 2 结果与讨论

### 2.1 熔融法制片

熔融法制样可以消除颗粒效应, 减少甚至消除基体的吸收-增强效应<sup>[5]</sup>, 样片表面光滑均匀, 耐辐射性较好。

#### (1) 样品制备温度的优化

在 950, 1 000, 1 050, 1 100, 1 150 °C 下进行了样品片的制备实验, 结果表明, 样品熔融温度在 1 100 °C 时, 制得的样品片表面光滑、无气泡且比较均匀。故实验选择的样品熔融温度为 1 100 °C。

#### (2) 样品制备时间的优化

实验了在 1 100 °C 下 5, 10, 15, 20, 25 min 的样品熔融时间, 结果发现 5~15 min 样品没有完全成为熔融体, 熔融时间在 20 min 以上熔融体均匀, 符合实验要求。故实验选择 20 min 为样品熔融时间。

#### (3) 脱模剂用量的选择

在样品中加入 0.75, 1.00, 1.50 mL 的 LiBr 溶液制备样品, 加入 0.75 mL LiBr 时, 并没有形成表面光滑且均匀的熔融体, 且容易出现样品破碎的情况。加入 1.00 mL LiBr 溶液后, 制得的样品片符合实验要求, 制备成功率较高, 故选择加入 1.0 mL LiBr 溶液作为脱模剂。

### 2.2 基体效应的校正

实验采用熔融法制备样品, 可以消除大部分的试样粒度效应和矿物效应, 降低了吸收-增强效应<sup>[6]</sup>。在实验中, 我们采取理论 α 系数法校正基体干扰, 效果良好。

### 2.3 校准样品及标准曲线

在表 1 的仪器设备参数下进行了 7 个镁砂标准样品的测定, 各待测组分标准曲线的线性相关系数、检出限如表 2 所示。

表 2 待测组分线性相关系数及检出限

Table 2 Related coefficients and detection limits

组分	线性相关系数	检出限/%
SiO <sub>2</sub>	0.999 7	0.001
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.999 6	0.001
MgO	0.999 8	0.002
CaO	0.999 4	0.002
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.999 2	0.001
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.999 5	0.002

### 2.4 准确度及精密度评定

选择镁砂标准样品 JRRM 404 和 426, 在优化好的条件下进行了 10 次测定, 统计了 10 次测定结果的平均值和相对标准偏差, 结果如表 3 所示。相对标准偏差均在 3% 以下, 方法的精密度较好。对标准样品的测定值与认证值基本吻合。

表 3 准确度及精密度评定

Table 3 Precision and accuracy of the method /%

组分	JRRM 404			426		
	认证值	平均值	RSD	认证值	平均值	RSD
SiO <sub>2</sub>	1.22	1.24	1.29	1.14	1.12	1.06
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.01	6.04	1.48	0.34	0.36	2.17
MgO	88.02	88.08	0.32	95.20	95.26	0.49
CaO	1.79	1.76	1.14	2.01	2.02	1.86
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.053	0.054	2.32	0.10	0.11	2.61
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.91	2.88	1.20	0.74	0.72	1.46

## 3 结论

用 X 射线荧光光谱法定量分析镁砂中 MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, CaO, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 等组分, 方法简单, 可操作性高, 方法的准确度高, 精密度好, 可作为镁砂样品的快速分析方法。

### 参考文献

- [1] 王维邦. 耐火材料工艺学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1993: 116-133.
- [2] 谢忠信, 赵宗铃, 张玉斌, 等. X 射线光谱分析[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 465-507.
- [3] 王彬果, 徐静, 赵靖, 等. X 射线荧光光谱法测定电解锰中锰、硅、磷和铁含量[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(3): 43-45.
- [4] 章连香, 符斌. X 射线荧光光谱分析技术的发展[J]. 中国无机分析化学, 2013, 3(3): 1-7.
- [5] 吴增升, 刘志民. X-射线荧光光谱法分析硅质耐火材料的主次成分[J]. 化学分析计量, 2011(3): 43-45.
- [6] 蒋晓光, 林忠, 李卫刚. X-射线荧光光谱法测定硅石中主次成分[J]. 冶金分析, 2008, 28(10): 31-35.