

X 射线荧光光谱法测定生石灰中 8 种组分



王志彪^{1,2,*}, 刘星晨^{1,2}

¹ 阳泉市综合检验检测中心, 山西阳泉 045000

² 国家硅铝质耐火材料质量检验检测中心 (山西), 山西阳泉 045000

摘要: 生石灰的主要成分为 CaO 和 MgO, 在的生产运输过程中, 容易吸收空气中的 H₂O 和 CO₂, 影响生石灰的品质, 在传统的检测方法中, CaO 和 MgO 采用 EDTA 滴定法, 该方法在检测过程中, 不可避免水中 CO₂ 对结果的影响, 在实际应用时, 不同实验室检测结果往往存在很大差异。本试验选择不同含量石灰石标准样品, 在 1000 °C 下灼烧 1h, 以获得生石灰标准样品。采用优级纯 Li₂B₄O₇ 为熔剂, 以熔融玻璃片法制样, 试样和熔剂比为 1 : 10, 加入 0.2 mL 300 g/L NH₄I 溶液为脱模剂, 在 1000 °C 下熔融 10 min, 获得校准样片。在 X 射线荧光光谱仪中, 通过设置合适测量条件, 测量标准样片, 以谱线校正消除谱线间干扰, 依据经验系数法进行基体校正, 建立测量标准工作曲线。通过测定待测样品的灼烧减量修正检测结果, 建立了生石灰中 CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、K₂O、Na₂O 的化学成分分析方法。经过方法验证, 该方法不同元素检测结果的相对标准偏差在 0.02%-4.11% 之间, 采用有证标准样品和不同方法比对, 结果误差在允许范围之内, 证明该方法结果能够达到日常生产质量监控的需要。

关键词: 生石灰; X 射线荧光光谱法 (XRF); 熔融制样; 基体校正; 方法验证

DOI: 10.57237/j.mater.2023.05.002

Based on X-ray Fluorescence Spectrometry, Determination of Eight Components in Quicklime

Wang Zhibiao^{1,2,*}, Liu Xingchen^{1,2}

¹ Yangquan Comprehensive Inspection and Testing Center, Yangquan 045000, China

² National Quality Supervision and Inspection Center for Silicon-Aluminum Refractories (Shanxi), Yangquan 045000, China

Abstract: The main components of lime are CaO and MgO, in the production and transportation process, it is easy to absorb H₂O and CO₂ in the air, affecting the quality of lime, in the traditional detection method, CaO and MgO use EDTA titration method, the method in the detection process, it is inevitable to avoid the impact of CO₂ in water on the results, in practical application, different laboratory detection nodes Results often vary greatly. In this experiment, the limestone standard sample was selected and burned it at 1000 °C to obtain the quicklime standard sample. Li₂B₄O₇ was used as the flux, and the molten glass sheet method was employed. The sample to flux ratio was 1:10, and 0.2 mL of 300 g/L NH₄I solution was added as the release agent. The calibration sample was accomplished by melting at 1000 °C for 10 min. In X-ray fluorescence spectrometer, spectral line interference was eliminated by spectral line correction, and matrix

*通信作者: 王志彪, 572252864@qq.com

correction was carried out according to the empirical coefficient method to correct the effect of calcination in the sample on the results. A composition analysis method for CaO, MgO, SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, TiO₂, K₂O, and Na₂O in quicklime was established. Through the verification of the precision and accuracy of the method, it was proved that the results of the method could meet the needs of daily production quality monitoring. Through the method verification, the relative standard deviation of the detection results of different elements of the method is between 0.02%-4.11%. By comparing the certified standard samples with different methods, the result error is within the allowable range, which proves that the results of the method can meet the needs of daily production quality control.

Keywords: Quicklime; X-ray Fluorescence Spectrometry; Fusion Sample Preparation; Matrix Correction; Method Validation

1 引言

生石灰的主要成分为 CaO、MgO，以石灰石为原料高温烧制，主要应用于钢铁、水泥、建筑等行业，为控制炼钢高炉用石灰、水泥生产过程中生石灰的加入量，需要对生石灰中 CaO、MgO 等化学组分含量加以控制[1]。生石灰传统的化学成分分析一般采用络合滴定法、可见分光光度法、火焰原子吸收法等，该方法需耗费较长时间，并且分析过程中产生的废液、废气，污染环境，影响检验员的身体健康。生石灰在生产运输过程中易吸收空气中的 H₂O 和 CO₂，以滴定法测定 CaO、MgO 含量时极易吸收水分中的 CO₂ 影响测定结果，且滴定法效率低、耗时长，不能适应现代生产的需要。

X 射线荧光光谱化学分析熔铸玻璃片法[2] (XRF)能够快速完成各种矿石类样品的化学元素分析，相比常规分析方法，具有快速、高效、精准的特点。采用 X 射线荧光光谱法检测生石灰的主要难题是缺少现成的标准样品，因生石灰极易吸水，难以长期保存[3, 4]。本文选择石灰石标准样品，在 1000℃ 灼烧 1h 后，获得生石灰标准样品[2]，建立了检测生石灰中 8 种化学组分的 X 射线荧光光谱化学分析方法，方法的精密度和正确度达到工业生产要求。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

采用马尔文帕纳科 Axios 型 X 射线荧光光谱仪，最大功率 4 kW，最高工作电压 60 kV，配备端窗 Rh (铑) 靶 X 射线光管，安装 Super Q 专业分析软件；洛阳安特利尔 RYJ-06 型 X 射线荧光专用全自动熔样机；铂-黄金坩埚 (95%Pt-5%Au)；梅特勒 ME104 型万分之一分析天平。Li₂B₄O₇ 熔剂、Li₂B₄O₇-LiBO₂ 混合熔剂 (*m:m*=67:33)、Li₂B₄O₇-LiBO₂ 混合熔剂 (*m:m*=12:22)，所用熔剂均为优级纯，在 700℃ 下灼烧 1 h 干燥备用；NH₄Br、NH₄I (优级纯)；标准样品：碳酸盐岩石 GBW07120、GBW07129、GBW07133、GBW07215b、GBW03117、YSBC28702A、YSBC28703A、YSBC28704B、YSBC28705A、YSBC28706A、YSBC28707A、YSBC28708A、YSBC28709B，在 1000℃ 灼烧 1h 后，于干燥器中冷却后，装入密封袋中，放入干燥器中备用。

2.2 测量条件

各待测元素的测量条件在 Super Q 软件中可以自动生成，建立标准工作曲线时，只据把需要检测的元素输入。选择合适的标准样品，调整各元素的背景荧光强度、脉冲分析高度、测量时间等。各元素测量条件见表 1。

表 1 元素测量条件
Table 1 Measurement conditions of element

元素 Element	谱线 Line	分光晶体 Crystal	准直器 Collimator /μm	探测器 Detector	电压 Voltage/ kV	电流 Current/ mA	背景 Bg1	背景 Bg2	2θ/(°)	脉冲高度分析 Pulse height analysis	测量时间 Time/s		
											峰 Peak	背景 Bg1	背景 Bg2
Na	ka	PX1	550	Flow	25	88	-0.8536	1.2071	27.55	37~65	10	4	4
Mg	ka	PX1	550	Flow	25	88	0.5066	-1.0111	22.83	37~70	10	4	4
K	ka	LiF200	150	Flow	25	88	-0.7365		136.67	35~65	10	4	

元素 Element	谱线 Line	分光晶体 Crystal	准直器 Collimator /μm	探测器 Detector	电压 Voltage/ kV	电流 Current/ mA	背景 Bg1	背景 Bg2	2θ/(°)	脉冲高度分析 Pulse height analysis	测量时间 Time/s		
											峰 Peak	背景 Bg1	背景 Bg2
Al	kα	PE002	550	Flow	25	88	-0.6557		145.92	30~76	10	4	
Si	kα	PE002	550	Flow	25	88	-1.2972		109.02	27~73	10	4	
Ca	kα	LiF200	150	Flow	40	55	-0.3482		113.09	31~68	10	4	
Fe	kα	LiF200	150	Flow	55	40	0.7935		57.50	16~64	10	4	
Ti	kα	LiF200	150	Flow	55	40	0.7047		86.18	10~24, 35~66	10	4	

2.3 标准样片的制备

选择碳酸盐岩石 GBW07120 等 13 个石灰石有证标准样品, 在 1000 ℃ 下灼烧 1 h, 制备成生石灰标准样品。在 105 ℃ 下烘干 2 h, 装入塑料密封袋放入干燥器内备用。该制备的生石灰样品, 须在 48 小时内使用, 在规定时间内未使用, 再次使用时, 需在 1000 ℃ 下重新灼烧 1 h。

各标准样品/校准样品及含量范围见表 2 (以原标准样品编号, 作为制备的生石灰标样编号)。

表 2 标准样品/校准样品中各组分含量

Table 2 Content of each component in CRMs and calibration samples w/%

样品 Sample	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
GBW07120	11.12	1.137	0.351	0.064	0.251	0.05	85.45	1.187
GBW07129	0.529	0.265	0.123	0.012	0.021	0.025	97.87	0.423
YSBC28702a	0.515	0.139	0.101	0.009	0.043	0.012	98.44	0.391
GBW07133	2.232	0.506	0.270	0.051	0.061	0.035	93.85	1.308
YSBC28703a	1.173	0.320	0.183	0.014	0.078	0.009	94.36	3.982
YSBC28704b	1.378	0.493	0.573	0.02	0.074	0.005	76.01	20.22
YSBC28705a	1.533	0.642	0.430	0.039	0.223	0.014	87.20	9.626
YSBC28706a	1.922	0.647	0.539	0.04	0.224	0.011	79.78	16.09
YSBC28707a	1.25	0.195	0.179	0.010	0.048	0.007	54.43	1.25
YSBC28708a	2.592	0.680	0.387	0.041	0.257	0.012	85.80	9.748
YSBC28709b	3.925	0.813	0.329	0.039	0.479	0.021	87.36	7.269
GBW07215b	3.539	1.271	1.440	0.021	0.011	0.013	88.32	3.968

2.4 背景选择和谱线重叠校正

X 射线荧光光谱分析法的是建立待测元素特定谱线荧光强度与该元素在样品中的浓度关系式, 一般选取元素的 kα 谱线为分析谱线。特征谱线的背景干扰一般来源于样片熔剂、光管、样品杯等, 通过扣除背景干扰可以获得待测元素的净荧光强度。

谱线重叠校正的目的是为了消除相邻特征谱线之间的谱线干扰, 在 Super Q 测试软件中可针对每个元素的荧光测量强度进行背景扣除和谱线干扰校正, 生石灰中 CaO、MgO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂、K₂O、

精确称取 5.0000 g Li₂B₄O₇ 熔剂于铂-黄坩埚中, 精确称取 0.5000 g 制备好的生石灰标准样品于熔剂上, 用玻璃棒轻轻搅拌均匀, 用小毛刷将玻璃棒上沾有的样品刷入铂黄坩埚中, 后加入 0.2 mL 300 g/L NH₄I 溶液为脱模剂[5, 6], 放入全自动熔样机中, 在 1000 ℃ 下, 调整熔样机合理转速, 熔融 10min, 制备成标准样品/校准样品玻璃片。

Na₂O 的元素分析, 都是选用强度最高的 Kα 谱线作为测量线, 相互之间谱线干扰很少, 但 CaKα 谱线对 MgKα 存在谱线干扰, 可以通过谱线干扰校正予以消除。

2.5 基体校正

标准样片熔融完成后, 在设备上依据测量条件进行依次测量, 本方法采用经验系数法进行基体校正, 采用熔融片法制样可以消除样品的粒度效应和矿物效应, 通过基体校正消除元素间的吸收增强效应。本方法采用了石灰石样品制取的生石灰为校正样品, 与待测样品基体相似, 在 X 射线荧光光谱仪上测得荧光强度后,

根据标准样品中各元素含量，获得校准曲线方程。
所得校准曲线以校准曲线精密度品质因子 K 评价。根据文献可知，校准曲线精密度品质因子 $K < 0.07$ 时，可以认为所制定的方法准确、误差较小[7, 8]。由表 3 中各组分的校准曲线参数可知，本方法校准曲线满足测定要求。

表 3 校准曲线方程
Table 3 Calibration curve equation

成分 Component	灵敏度 RMS	K
Al ₂ O ₃	0.1151	0.0412
SiO ₂	0.2325	0.0536
Fe ₂ O ₃	0.035	0.0612
TiO ₂	0.0058	0.0636
CaO	1.664	0.0569
MgO	0.2026	0.0429
Na ₂ O	0.014	0.0417
K ₂ O	0.1538	0.0213

3 结果与讨论

3.1 熔剂和熔融条件选择

生石灰样品是较易熔融的样品，由于生石灰中主要成分为碱性氧化物，因此选择偏酸性的四硼酸锂为熔剂[9, 10]。通过对三种比例熔剂进行对比，发现：Li₂B₄O₇ 熔剂、Li₂B₄O₇-LiBO₂ 混合熔剂 ($m:m=67:33$)、Li₂B₄O₇-LiBO₂ 混合熔剂 ($m:m=12:22$)，在 1000 ℃，熔融 10min 时，三种熔剂都可以获得平整光滑的校正样片，制样重复性好，可以达到检测要求，以经济考虑采用纯四硼酸锂为熔剂。

表 4 熔融条件试验
Table 4 Melting condition test

熔融时间/温度	950 ℃	1000 ℃	1050 ℃
10min	熔融不完全，有结晶	熔融完全平整无气泡	边缘凹陷
15min	熔融不完全，有结晶	熔融完全，平整无气泡	边缘凹陷
20min	熔融不完全，有结晶	熔融完全，平整无气泡	边缘凹陷

3.4 样品灼减对测量结果的影响

生石灰样品由于在生产过程中，因煅烧温度和保温时间不足或存放过程中与空气中的水蒸气和二氧化碳接触，导致成品中还有一部分灼减。所以在待测样品熔融前，应先除去这部分灼减[14]。具体方法是：精确称取 1.0000 g 试样于铂金坩埚中，记录试样质量 m

3.2 脱模剂和样品稀释比

脱模剂的使用以尽量不带入杂质元素和尽量少加入为准。相比较而言，在高温下 NH₄Br、NH₄I 挥发性较强，二者皆有较好的脱模效果，而 NH₄Br 溶液脱膜效果较好，但 NH₄Br 中 BrK α 谱线对 AlK α 谱线存在严重重叠干扰，影响 Al₂O₃ 的测量结果[11]，为减少谱线重叠干扰，本方法选择 300 g/L NH₄I 溶液为脱模剂。经过对比实验发现，在加入 0.2 mL 300 g/L NH₄I 溶液的情况下，熔出样片均匀、光滑、平整，达到检验要求。样品稀释的比例越高，越容易熔融，但过大的稀释比会降低低含量结果的灵敏度[12, 13]。本实验选择 1:12 和 1:10 两种熔剂稀释比进行比较，在同样条件下，都可以获得均匀平整的样片，为提高低含量组分灵敏度，最终选择 1:10 的样品和熔剂稀释比进行熔融。

3.3 熔融条件

本方法选择 950、1000、1050 ℃ 3 种熔融温度进行试验，在每个熔融温度下，分别设定熔融时间为 10、15、20 min 进行对比试验，结果发现：在 950 ℃ 时，因熔融温度偏低，样品熔融不完全，有结晶，容易导致样片破裂；1050 ℃ 时温度偏高，样品边缘易凹陷，在样片成型时，导致样片形状不完整，不规则；在 1000 ℃ 下，熔融 10 min 时，就可以获得的样片均匀平整，制样重复性好，符合检测要求，因此样片熔融条件为：1000 ℃，10 min。

和坩埚质量 m_1 ，将坩埚置于温度低于 300 ℃ 的高温炉中，盖上铂盖并稍留缝隙，缓慢升温至 1000 ℃，在该温度下保温 1 h，取出坩埚，稍冷，放入干燥器中，冷却后，在天平上快速称量。将铂坩埚和铂盖再次放入 1000 ℃ 中温炉中，保温 15 min，冷却，在天平上快速称量，前后两次称量结果差不超过 1 mg，记录称量结果 m_2 。样品的灼减按公式(1)计算。

$$w_{LOI} = \frac{m+m_1-m_2}{m} \times 100\% \quad (1)$$

灼烧后的试样，放入塑料自封袋中，放入干燥器内，快速按荧光步骤进行荧光光谱分析，各元素结果按公式(2)计算。

$$w_s = w_x \times (1 - w_{LOI}) \quad (2)$$

其中 w_s 为样品待测元素含量， w_x 为X射线荧光光

谱法测量的灼烧后的样品元素含量。

3.5 方法精密度试验

选择生产线生产的生石灰样品，按样片制备方法熔融 11 个样片，在 X 射线荧光光谱仪上短时间内测定，测定，结果以标准偏差 (SD) 和相对标准偏差 (RSD) 衡量方法的精密度，测量结果见表 5。

表 5 方法精密度试验结果

Table 5 Precision test results

元素	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O
1	2.82	1.73	0.37	0.031	87.95	1.91	0.021	0.13
2	2.86	1.77	0.38	0.03	87.93	1.92	0.02	0.12
3	2.83	1.76	0.35	0.031	87.92	1.93	0.02	0.13
4	2.83	1.78	0.39	0.032	87.94	1.93	0.02	0.13
5	2.84	1.74	0.36	0.031	87.91	1.94	0.021	0.12
6	2.88	1.76	0.37	0.03	87.93	1.95	0.021	0.13
7	2.87	1.75	0.35	0.031	87.95	1.96	0.021	0.12
8	2.86	1.73	0.38	0.03	87.95	1.93	0.02	0.13
9	2.87	1.78	0.37	0.031	87.98	1.95	0.021	0.13
10	2.83	1.76	0.34	0.032	87.97	1.92	0.021	0.13
11	2.86	1.75	0.35	0.031	87.96	1.94	0.021	0.13
测量平均值 w/%	2.85	1.76	0.36	0.03	87.94	1.93	0.02	0.13
标准偏差 SD%	0.020	0.017	0.015	0.001	0.020	0.014	0.000	0.004
相对标准偏差 RSD/%	0.69	0.95	4.11	2.16	0.02	0.74	2.33	3.50

3.6 方法正确度试验

选择编号为 YSBC28705a、GBW07133 的标样为质控样品，该样品未包含在校准曲线标样以内。对样品中的 8 中元素分别采用 X 射线荧光光谱法、EDT 络合滴定法、原子吸收光谱法、可见分光光度法进行测量，

对测量结果进行比对，比对结果显示：采用 X 射线荧光光谱法和其他方法测量结果一致，X 射线荧光光谱法测量结果与质控样品标准参考值误差，在标准方法 GB/T3286-2012 [15]规定的允许范围，测量结果见表 6。

表 6 质控样品测量结果对比

Table 6 Comparison of measurement results of quality control samples

样品	项目	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	MgO
YSBC28705a	其他方法测定值%	1.50	0.63	0.42	0.037	0.21	0.012	87.03	9.59
	本方法测定值%	1.51	0.62	0.43	0.038	0.20	0.013	87.31	9.60
	参考值%	1.53	0.64	0.43	0.039	0.22	0.014	87.20	9.63
	允许差%	0.07	0.07	0.021	0.02	0.04	0.01	0.49	0.21
GBW07133	其他方法测定值%	2.20	0.50	0.25	0.050	0.060	0.032	93.79	1.29
	本方法测定值%	2.21	0.49	0.26	0.051	0.061	0.037	93.90	1.30
	参考值%	2.23	0.51	0.27	0.051	0.061	0.035	93.85	1.31
	允许差%	0.07	0.07	0.021	0.02	0.04	0.01	0.49	0.21

注：其他方法测量时，CaO、MgO 采用 EDTA 络合滴定法；SiO₂、Fe₂O₃、TiO₂、Al₂O₃ 采用可见分光光度法；K₂O、Na₂O 采用火焰原子吸收光谱法。

4 结语

本实验采用石灰石标准样品, 制备成生石灰标准样品, 以熔铸玻璃片法制备样片, 消除样品的粒度效应和矿物效应, 通过基体校正建立了生石灰中 8 种主要成分的 X 射线荧光分析方法。该方法的精密度和准确度经过验证, 达到检测标准的要求, 可以替代传统的化学分析方法, 为以后生石灰的产品质量控制, 提供了有力的检测手段。

参考文献

- [1] 李生英, 范志辉, 袁添翼等. 石灰质量对炼钢的影响及其质量控制 [J]. 冶金丛刊, 2010, 186(2): 42-44.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 21114—2019 耐火材料 X 射线荧光光谱化学分析 熔铸玻璃片法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
- [3] 褚宁, 李卫刚, 蒋晓光等. 熔融制样波长色散射线荧光光谱法测定石灰石中主次成分 [J]. 冶金分析, 2014, 34(10): 37-41.
- [4] 杜登福, 肖洪训, 刘青桥, 等. 生石灰的 X 荧光光谱分析 [J]. 冶金分析, 2020, 22(4): 64-66.
- [5] 吴桂彬. X 射线荧光光谱法测定生石灰中钙、镁、硅、硫 [J]. 冶金分析, 2004, 24(1): 39-41.
- [6] 杨忠梅, 李静, 张春花, 等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定 轻烧白云石中主要成分 [J]. 冶金分析, 2020, 40(7): 82-86.
- [7] 吉昂, 陶光义, 卓尚军. X 射线荧光光谱分析 [M]. 北京: 中国科学出版社, 2015.
- [8] 罗立强, 詹秀春, 李国会. X 射线荧光光谱分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2015.
- [9] 杨竟, 张秀华等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定菱镁矿和白云石中 6 种组分 [J]. 冶金分析, 2020, 40(11): 26-31.
- [10] 乔蓉, 郭刚. X 射线荧光光谱法测定白云石石灰石中氧化钙氧化镁和二氧化硅 [J]. 冶金分析, 2014, 34(1): 75-78.
- [11] 王志彪, 关海兰等. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定锆质耐火材料中 11 种组分 [J]. 冶金分析, 2022, 42(3): 66-71.
- [12] 吕善胜, 徐金龙等. X 射线荧光光谱法测定石灰石中多组分含量 [J]. 冶金分析, 2014, 34(9): 39-42.
- [13] 刘江斌, 曹成东, 赵峰等. 射线荧光光谱法同时测定石灰石中主次痕量组分 [J]. 岩矿测试, 2008, 27(2): 149-150.
- [14] 王晓雯. 射线荧光光谱法测定石灰石中 SiO_2 、 CaO 、 MgO 的含量 [J]. 分析仪器, 2004(4): 29-31.
- [15] 中国国家标准化管理委员会. GB/T 3286—2012 石灰石及白云石化学分析方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2013.

作者简介

王志彪

1985 年生, 工程师. 研究方向为耐火材料的化学分析.

E-mail: 572252864@qq.com