X射线荧光光谱熔片法测定锰硅合金

刘爽

中新钢铁集团有限公司理化检测中心, 江苏徐州新沂, 221400;

摘要: 研究了锰硅合金试样的熔融制备方法, 在铂黄坩埚中以四硼酸锂挂壁、过氧化钡预熔试样的方法, 避免损伤铂黄坩埚, 以溴化铵为脱模剂制备熔片。将此锰硅合金熔片应用于X荧光分析, 可同时测得锰硅合金中硅、锰、磷。用该方法对不同样品进行测定, 精密度和正确度都很好。

关键词: X-射线荧光光谱法, 熔融, 锰硅合金

DOI:10.69979/3029-2727.24.03.017

锰硅合金是钢铁行业最常用的脱氧剂, 应用于炼钢生产, 更为重要的是作为合金元素添加剂之一融入钢水中, 用于优化钢的组织结构, 进而提高产品的性能, 同时也是外购费用支出较高的材料。因此准确测定锰硅合金中元素含量十分必要, 关乎着炼钢成本与产品质量能否满足客户需要。

传统上常采用GB/T 5686系列化学法对其进行元素分析, 化学法存在诸多缺点, 仅能用于单元素测定, 耗时长且操作繁琐, 需要用到大量的化学试剂, 检测过程中还会产生酸气和废液会对环境造成污染, 无法满足批量快速检测诉求, 也达不到绿色环保要求。

X射线荧光光谱法测定范围广, 精密度高, 可以同时测得样品中多种元素含量, 在钢铁冶金原辅材料化学成分分析检测方面应用非常广泛。熔融制样片方法可以说是X射线荧光光谱分析方法中比较精确的方法, 通过高温熔融, 使矿物结构复杂的多晶物质变成简单的非晶态玻璃片, 从而消除样品的各类矿物效应和粒度效应, 样品被熔剂高倍稀释后还可以一定程度上降低基体效应。实践证明, 熔融制样片法测定的铁合金化学成分, 重复性和准确性良好, 很多实验室都在采用, 成为工业检测和科学研究的重要部分。

本文研究了锰硅试样的熔融制片的方法, 预先在铂-黄金坩埚内壁制作一层熔剂(无水四硼酸锂)保护层的前提下, 使用过氧化钡作为氧化剂于840℃高温炉中氧化预熔试样, 然后再于1050℃熔融炉中制作玻璃熔片, 应用X射线荧光光谱法同时测定锰硅合金中多种元素(锰、硅、磷), 具有分析成本低、操作简单、准确度和精密度好以及分析效率高的特点, 可广泛应用于锰硅合金的检测。

1 实验部分

1.1 实验仪器

- 1.1.1 MXF-2400 波长色散X射线荧光光谱仪(日本岛津);
- 1.1.2 全自动熔样机, HNJC-L6(洛阳海纳检测仪器有限公司);
- 1.1.3 马弗炉, XL-I型(上海树立仪器仪表有限公司);

- 1.1.4 铂-黄金坩埚(95:5)。

1.2 主要试剂

- 1.2.1 无水四硼酸锂: 固体, 分析纯;
- 1.2.2 无水四硼酸锂、偏硼酸锂混合溶剂: 分析纯, $m(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7):m(\text{LiBO}_2)=67:33$;
- 1.2.3 溴化铵: 固体, 分析纯;
- 1.2.4 过氧化钡: 固体, 分析纯;
- 1.2.5 瓷坩埚: 50mL。

1.3 仪器工作条件

各元素测量条件见表1

表1 锰硅合金中各元素分析条件

元素及谱线	晶体	光管电压(KV)	光管电流(mA)
MnKa	LiF	40	70
SiKa	PET	40	70
PKa	Ge	40	70

1.4 玻璃样片制备

- 1.4.1 试样在挂壁内衬四硼酸锂的铂-黄金坩埚中预氧化

1.4.1.1 挂壁内衬四硼酸锂的铂-黄金坩埚的制备

称取5.0000g无水四硼酸锂, 精确至0.0001g, 放于预先洗净烘干的铂-黄金坩埚内, 将坩埚置于1050℃的全自动熔样机中熔融5min, 熔化后取出坩埚, 缓慢旋转坩埚, 冷却使得坩埚内壁形成一层致密的蜡状保护膜, 得挂壁内衬四硼酸锂的铂-黄金坩埚。

1.4.1.2 试样样品称量

称取过氧化钡3.0000克, 无水四硼酸锂、偏硼酸锂混合熔剂1.0000克, 溴化铵0.2000克, 试样0.2000克, 于50毫升瓷坩埚中, 搅拌混匀备用。

1.4.1.3 预氧化

将瓷坩埚中混匀后的样品, 缓慢转移至上述挂壁内衬四硼酸锂的铂-黄金坩埚内, 放入840℃马弗炉中, 保

温 20min, 即完成试样的预氧化。

1.4.1.4 熔融玻璃片

将完成预氧化的试料和铂-黄金坩埚, 一起转移到已升温到 1050℃ 的全自动熔样机中熔融, 脱模后, 得到玻璃样片。

2 讨论

2.1 熔剂的选择

熔融制样法一般被认为是“干化学”的一种, 熔剂一般只选择固体试剂, 使用过程不涉及酸, 对环境几乎是零污染。

由于波长 X 射线在硼酸盐玻璃中透射率高, 使得轻元素灵敏度高, 而四硼酸锂在硼酸盐中熔点最高 (920℃), 熔化速度比较慢, 可以有效的熔融碱性样品, 是很合适的熔剂。同时无水四硼酸锂、偏硼酸理混合溶剂 $m(\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7) : m(\text{LiBO}_2) = 67 : 33$ 熔点低, 但是流动性大, 也是很好的熔剂选择。经过比较, 根据标准样品及待测样品的酸碱性及其溶解度, 本方法采用无水四硼酸锂和无水四硼酸锂、偏硼酸理混合溶剂作为熔剂, 熔融后的熔体流动性好, 易于脱模成型, 冷却后得到玻璃样片稳定性好, 不易破碎, 也不易受潮。

2.2 氧化剂的选择

本方法选择的氧化剂是过氧化钡, 可以在高温下熔融铁合金样品, 氧化效率良好, 称量方式便捷。

验证过程发现几个问题, 要特别关注。首先要注意的是在使用过氧化钡的时候要注意仔细观察它的生产批次, 不同生产批次的过氧化钡会对数据尤其是磷元素造成很大的影响, 需要对曲线进行漂移校正才可以正常检测。

其次, 当氧化温度低于 800℃ 时, 熔融效果不佳, 样品存在未完全熔融现象, 表面有凹坑和气孔; 当氧化温度高于 850℃ 时, 样品容易发生进溅的现象, 经过多次试验确定了预氧化条件为: 于恒温 840℃ 的高温炉中恒温 20 分钟。这种条件下进行的预氧化, 样品既可以完全氧化, 而且熔剂与样品也无进溅损失。

2.3 稀释比的选择

待测元素谱线强度足够的前提下, 应尽量少称样为宜。称样量过多, 熔样困难不利于测量的精密度和准确性。

其他条件保持不变的情况下, 分别采用无水四硼酸锂和无水四硼酸锂、偏硼酸理混合溶剂和样品质量比例为 20:5:1、25:5:1 制备玻璃片。质量比为 20:5:1 的玻璃片较薄, 容易裂片; 质量比为 25:5:1 的玻璃片厚度适中, 熔体流动性好, 可以获得更高的荧光强度。因此采用无水四硼酸锂和无水四硼酸锂、偏硼酸理混合溶剂和样品质量比例为 25:5:1 的熔融方法最合适。

2.4 脱模剂的选择

脱模剂的作用是用于调节熔体的流动性及表面张

力, 改善玻璃片的剥离性能, 促使玻璃片顺利的从铂黄坩埚上剥离, 避免玻璃熔片碎裂。一般以卤素化合物如溴化铵或者碘化铵为脱模剂, 而碘化铵比溴化铵更容易分解会使脱模效果降低, 因此采用溴化铵作为本法的脱模剂。实验证明, 熔融前加入 0.2g 溴化铵固体可以使玻璃片有效的脱模。

2.5 铂-黄金坩埚的使用和维护

本方法中选用了特定比例 (Pt:Au=95:5) 的坩埚, 原因是纯铂质软, 添加一定比例的黄金, 会形成合金可以增加强度。

实际检测工作中常常会出现铂-黄金坩埚被“腐蚀”。“腐蚀”坩埚的过程是 Pt 和还原性物质发生“反应”, 合金化或生成共熔混合物, 所以要想办法是对坩埚进行保护。

其他条件保持不变的情况下, 分别采用了 3 种保护方式: 制作玻璃内衬层、使用加压成型坩埚、挖坑预埋, 表 2 是这三种保护方式的优缺点:

表 2

	制作玻璃内衬层	使用加压成型坩埚	挖坑预埋
优点	对坩埚的保护最安全	操作简单	不需要制作内衬层
缺点	多一个挂壁的操作步骤	成本偏高	试剂穿过松散的熔剂接触到坩埚底部的风险变大

综合比较各种保护方法的优缺点, 最终选择了在坩埚内制作无水四硼酸锂玻璃内衬层对坩埚进行保护, 又称作挂壁。根据实验验证要求挂壁的时候坩埚底部溶液要厚, 四周挂壁要高防止坩埚被腐蚀, 这就要严格要求操作人员的手法了, 必须经过反复训练之后方可上岗操作。

同时根据日常检测数据趋势分析出, 铂黄坩埚底部的光滑度对硅锰合金检测数据影响非常大。随着时间的推移与使用次数的增多坩埚底部会逐渐的变得粗糙, 这时候做出来的数据都会受到很大的影响, 尤其是锰元素影响最大, 锰元素数据会随着坩埚底部光滑度下降而逐渐升高, 这时候坩埚不得不重新返厂熔铸。

2.6 熔融时间的选择

洛阳海纳检测仪器有限公司 HNJCL6 型全自动熔样机, 设定了多个熔样曲线。其他条件保持不变的情况下, 经过实验验证最终确定选择曲线 1, 程序设置为 720S, 30S, 10S 这个程序下获得的玻璃样片易脱模, 强度高不易破碎, 能够满足 X 射线荧光光谱法的要求。

3 样品分析

3.1 精密度试验

选取一个样品, 按 1.4 操作方法制备 11 个玻璃样片, 于 MXF-2400 波长色散 X 射线荧光光谱仪上选择相

应分析通道进行分析,考察方法精密度,结果见表4,从表中数据可以看出,本方法制备的玻璃样片各项检测数据重复性很好。

表4 精密度试验

测试值	WSi/%	WMn/%	WP/%
测试值 1	17.52	65.02	0.120
测试值 2	17.55	64.98	0.125
测试值 3	17.58	64.95	0.124
测试值 4	17.50	65.05	0.128
测试值 5	17.53	64.96	0.129
测试值 6	17.52	64.94	0.130
测试值 7	17.54	65.05	0.128
测试值 8	17.50	65.08	0.126
测试值 9	17.57	64.94	0.129
测试值 10	17.58	64.93	0.130
测试值 11	17.50	65.05	0.126
平均值	17.54	65.00	0.127
标准偏差 SD	0.03	0.05	0.002
相对标准偏差	0.17	0.08	2.22
RSD/%			

3.2 正确度试验

分析了不同含量、不同研制单位的锰硅合金标准样品 YSBC37645B-11 和 YSBC28612-2010,结果(见表5),测试方法正确度。另任取2个日常分析试样,分别以 GB/T 5686 锰硅合金化学分析方法和本法分析,结果(见表6),从测试结果可以看出,用此方法检测的的误差都在化学分析方法国标允许差范围内。

表5 标准样品分析结果

标准样品	元素	标准值 (%)	测试值 (%)	误差 (%)	允许差 (%)
硅锰合金	Mn	67.02	67.12	0.10	0.30
YSBC37645B-11 (郑州机械研究所)	Si	18.96	18.85	0.11	0.35
	P	0.178	0.160	0.001	0.014
硅锰合金	Mn	64.97	64.85	0.12	0.30
YSBC28612-2010	Si	17.59	17.55	0.04	0.35
10 (山东冶金科学研究院)	P	0.127	0.130	0.003	0.009

表6 日常分析试样分析结果

样品	元素	化学法测定值 (%)	本法测定值 (%)	误差 (%)	允许差 (%)
硅锰合金 1#	Mn	66.23	66.37	0.14	0.30
	Si	18.17	18.08	0.09	0.35
	P	0.141	0.140	0.001	0.009
硅锰合金 2#	Mn	64.65	64.41	0.24	0.30
	Si	16.44	16.57	0.13	0.35
	P	0.184	0.190	0.006	0.014

结论

本法以熔铸玻璃片法进行铁合金试样的 X-射线荧光分析,消除了试样的矿物效应、粒度效应,减轻了基体效应,对试样的适应性好,方法精密度和正确度很好,有效提高了分析的准确度和检测效率。

参考文献

- [1]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会,GBT5686.1-2022 锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰、锰含量的测定电位滴定法、硝酸铵氧化滴定法及高氯酸氧化滴定法[S].
- [2]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会,
- [3]GBT5686.2-2022 锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰,硅含量的测定钼蓝分光光度法、氟硅酸钾滴定法和高氯酸重量法[S].
- [4]中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会,
- [5]GBT5686.4-2022 锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰、磷含量的测定钼蓝分光光度法和钽磷钼蓝分光光度法[S].
- 张天佑,李国会,仲平,X射线荧光分析[M].鞍钢钢铁研究所、沈阳钢铁研究所编.实用冶金分析[M].辽宁:辽宁科学技术出版社 1990.2:1132.
- [6]滕广清,鲍希伯.X射线荧光光谱法测定冰晶石中成分[J].理化检验-化学分册,2009,45(9):1106-1108.
- [7]李京.X-射线荧光光谱熔片法同时测定锰铁中锰、硅、磷[J].冶金分析,2011,31(6):51-53.