

X-荧光光谱法测定硅锰合金中 主元素 Mn 含量的研究

王小武 梁艳容

(广钢集团理化检验中心)

摘要 本文对 X 荧光光谱法测定锰硅合金中的主元素(Mn)进行了研究。对制样、分析条件等进行了试验探讨,确定了实验的最佳条件。

关键词 硅锰合金;X 荧光光谱;Mn

中图分类号:TG115.22 文献标识码:A 文章编号:1671-3818(2006)05-0034-03

RESEARCH ON DETERMINING THE CONTENT THE CONTENT OF Mn IN MnSi ALLOY BY X-RAY FLUORESCENCE SPECTROMETRY

Wang Xiaowu Liang Yanrong

(Physical testing and chemical analysis center in GISE)

Abstract In this article, a method for determining the content of Mn in MnSi alloy by X-ray fluorescence spectrometry has been researched. The optimal experiment condition was determined by experimental investigation on the sampling plan and analysis condition.

Key words MnSi alloy; X-ray fluorescence spectrometry; Mn

1 前言

铁合金(硅锰合金、锰铁)是炼钢生产流程不可或缺或脱氧剂、脱硫剂以及合金元素添加剂,是外购费用支出较高的辅助材料,其化学成分对钢水的质量有重要影响。所以,快速准确地对硅锰合金进行分析对冶炼分析至关重要。采用化学分析方法,步骤繁冗,实验流程长,能耗大,且长期使用的化学试剂会造成环境污染,检测成本高,无法快捷、优质为生产厂提供服务。现有的仪器设备也得不到充分的利用。为了提高产品性能,改善产品质量,准确测定进厂的硅锰合金成分,及时指导工艺生产,我们采用 X 荧光光谱仪测定。由于样品中各元素的含量范围、基体、粒度、物理特性,制样方法等都会造成系统误差,影响 X 荧光的分析结果,为此,我们对硅锰合金中 Mn 元素的实验数据进行分析研究,选择最优化实验条件,进行了粒度实验,标样、多次实验定值试样加入曲线绘制,并使用有效的黏合剂。将实验结果与化学方法进行比对,后者拓宽了曲线检测范围,降低了标样购置费用,满足了生产需要,为一线

生产提供了快捷准确的服务。

2 实验部分

2.1 仪器设备与实验材料

试样:粉碎至 >200 目筛;
黏合剂:淀粉。

2.2 仪器与测定优选条件

2.2.1 设备

日本岛津 150A 型 X 射线荧光光谱仪;
岛津 MP-50 压片机;
GJ-II 型密封式化验制样粉碎机。

2.2.2 测定优选条件

X 光管电压 40kV;
X 光管电流 50mA;
照射样品时间 40s。

2.2.3 实验方法

样品经过缩分后,在 105℃ 烘箱内烘 1~1.5h,用 GJ-II 型密封式化验制样粉碎机粉碎至试样粒度达 200 目以上,与黏合剂充分混匀后用岛津 MP-50 压片机上压片,在 X 荧光光谱仪直接测定。

3 讨论与结果

3.1 样品制备方法的确定

X 荧光分析是表面分析方法,它要求分析面光滑平整,硅锰合金的物理性质较硬而脆,容易制备成粉末样品。资料显示,目前 X 荧光光谱仪分析粉末样品主要有法:粉末压片法、熔融玻璃片法和保护气氛重熔法。其中保护气氛重熔法精度较高,但需使用昂贵的高频熔融设备。熔融玻璃片法是一种较常用的方法,在一定程度上较好地消除了粒度效应的影响,削弱了基体的吸收增强效应。缺点是会对白金坩埚造成腐蚀,样品被熔剂稀释和吸收,使轻元素的测量强度减少,制样过于复杂,要花费大量时间,能耗成本也很高。而粉末压片法简单、快捷、经济,但存在着以粒度效应为主的非均匀性效应。在分析工作量大,精度要求不是很高的时候应用比较普遍。鉴于生产实际情况和条件,我们选择粉末压片法。

3.2 X 荧光光谱仪测定硅锰合金中主元素 Mn 的方法的可行性研究

对于一个原子来说,激发态原子在弛豫过程中释放的能量只能用于一种发射,或发射荧光 X 射线,或发射俄歇电子。对于大量原子来说,两种过程就存在一个几率问题。如果以 ω_x 表示荧光 X 射线的发射几率, ω_a 表示俄歇电子的几率,两者之间应为:

$$\omega_x + \omega_a = 1$$

ω_x 及 ω_a 与元素的原子序数有关(见图 1)。

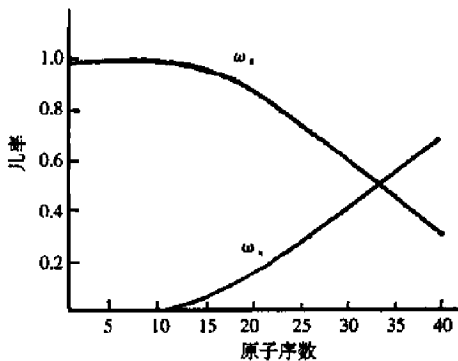


图 1 ω_x 及 ω_a 与原子序数的变化曲线图

资料^[3]记载,当原子序数小于 11 时, ω_a 接近于 1,它表示激发态原子在弛豫过程中释放的能量几乎全用于俄歇电子的发射;原子序数为 33 时, $\omega_a \approx 0.5$,两者各占一半,重元素主要发射荧光 X 射线。而锰的原子序数为 25,大部分也是以俄歇电子形式发射,所以当 X 射线照射样品时,其荧光产额数就会比较低。同时,由于试样的其它组分通过吸收性质和产生次生荧光 X 射线对荧光强度也进行影响,产生基体效应。这些原理上的缺陷都会对分析结果产

生影响。为此我们在日常生产含量范围内对 X 荧光光谱仪分析硅锰合金中锰元素的方法进行了探索。

3.2.1 粒度分析

硅锰合金制备成样品粉末,要试样在 X 射线照射体积中的晶粒度的取向是完全机遇的,才能保证使用 X 荧光光谱法照射获得的光强值有好的重现性。因此选择合适的粒度,可以抑制由晶癖带来择优取向,可以忽略削光和微吸收效应对光强的影响。为此,我们着重对样品制备作了粒度实验。将样品分别放在粉碎机中进行粉碎,随着时间的增加,粒度开始变细,但时间过长样品就会黏附在钵钵内壁上,样品主元素光强也会相应有所降低,这是样品发热氧化所致。通过对粉碎时间不等的样品进行检测,发现粉碎时间控制在 1.5min 左右, X 荧光光强变化比较平缓(见图 2)。为使试样具有代表性且能达到规定的粒度,在操作上统一缩分到需要的样品克数,每次在钵钵中加入约 80g 左右试样,在粉碎机上进行粉碎。

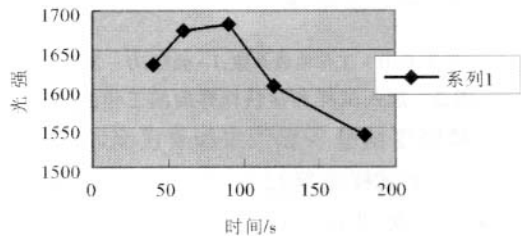


图 2 样品粉碎时间对 Mn 元素 X 荧光光强影响图

3.2.2 黏合剂的选择与样片的制备

硅锰合金的黏结性较差,采用不加黏合剂直接压片分析,即使将粒度粉碎到 300 目以上,制成的样片表面依然粗糙,强度不够;若放入仪器,在真空条件下可能会脱落或开裂,对仪器造成污染和损坏,而且结果很不稳定(见表 1),所以我们选用淀粉作为黏合剂,进行配比实验。结果发现,若黏合剂的量过多压片会黏结在压头上,不易取下,也会影响轻元素的检出限;加入量过少,压片黏结不紧密,表面有粉末,不光洁,结果很不稳定。通过反复试验我们将黏合剂的加入量与样品的质量比定为 1:10。另外,黏合剂的加入会使分析线强度下降,如果黏结剂颗粒度较大,还会引入颗粒度效应。因此首先将淀粉粉碎、碾细到规定粒度,烘干,然后将制备好的样品和淀粉按比例装入试剂瓶中,放于振筛机上振荡 4min。混匀后的试样,装入样盖,在 30t 压力下,保持 30s,压成片,供分析使用。注意保持压片表面的清洁。

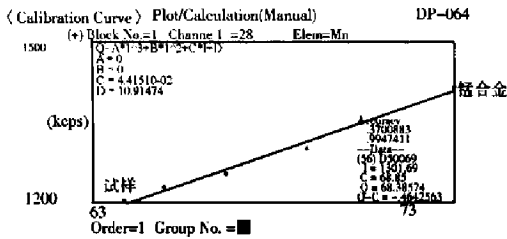
表 1 直接压片与加入黏合剂压片对 Mn 元素结果的影响

照射次数	第一次	第二次	第三次	第四次
无黏合剂 /%	66.89	67.49	66.11	65.98
加入黏合剂 /%	65.89	65.76	65.70	65.82

从表 1 可以看出加入黏合剂后稳定性明显提高。

3.2.3 工作曲线

采用现有的硅锰合金标样绘制曲线,相关系数可达 99% 以上。由于没有更高含量和较低含量的标样,我们在曲线中加入一个较高含量的锰铁标样,加入一个经过几种方法反复定值的试样后,曲线相关系数也在 99% 以上,在测定的范围内,元素含量与强度线性关系良好(见图 3)。



A、B、C、D - 工作曲线系数; I - 光强; Q - 含量

图 3 加入试样和锰铁标样后的工作曲线

3.2.4 精密度试验

用同一个试样重复制备 10 个样片,分别进行测定,将测定结果进行统计。计算出平均值、标准偏差、相对标准偏差。见表 2。

表 2 试样 YHD50059 平行测定 10 次的统计数据

名称	元素	测定结果 /%		平均值	标准偏差	相对标准偏差
锰硅合金	Mn	66.03	66.02	66.01	0.009188	0.013917
		66.02	66.02			
		66.01	66.02			
		66.02	66.00			
		66.01	66.03			

3.2.5 准确度试验

选用 8 个硅锰合金对之进行 X 射线荧光光谱分析,并同时用化学方法进行检测比对,结果见表 3。

表 3 X 荧光光谱法与化学法测定值对比

试样编号	荧光法测定值 /%	化学法测定值 /%	偏差 /%
YHD40085	65.93	65.72(EDTA 滴定)	+0.21
YHD40042	66.54	66.50(EDTA 滴定)	+0.04
YHD50050	64.92	65.14(EDTA 滴定)	-0.22
YHD50056	65.54	65.88(EDTA 滴定)	-0.34
YHD50057	66.78	66.81(EDTA 滴定)	-0.03
YHD50058	65.58	65.54(亚硝酸铵滴定)	+0.04
YHD50064	67.20	67.31(亚硝酸铵滴定)	-0.11
YHD50060	65.10	65.00(亚硝酸铵滴定)	+0.10

3.2.6 曲线拓展实验

Mn 元素曲线在加入标样、试样后,检测范围扩大,反复试验,检测下限由原来的 64.95% 拓展至 63.84%; 上限由原来的 68.85% 拓展到 72.96%,见表 4。

表 4 加入能拓展曲线的标样与试样后仪器与标准值对照

样品编号	含量 /%	X-Ray 测定值 /%	偏差 /%
311-4(标样)	64.95	65.21	+0.26
01427(标样)	66.66	66.32	-0.34
01426(锰铁标样)	72.96	73.23	+0.27
D50068(试样)	63.84	64.12	+0.28
D50069(试样)	68.85	68.39	-0.46

4 结论

(1) X 荧光光谱分析硅锰合金与化学方法相比,简便、快捷、分析周期较短,适宜于大批量检测,减轻了劳动强度。

(2) 在缺少标样的情况下,通过实验我们将曲线分析下限范围由原来的 64.95% 拓展至 63.84%; 上限由原来的 68.85% 拓展到 72.96%,工作曲线有了明显改善,满足了生产需要。

(3) 加入有效的黏合剂使结果稳定,检测精度有了明显提高。

(4) 用反复定值的试样替代标样,并达到了实际生产要求,降低了标样购置的资金投入,达到了降本增效的目的。

(5) 制样过程严格控制试样粒度,尽量保证与黏结剂充分混合均匀。

(6) 本方法适用于硅锰合金中 Mn 元素的测定。测定范围 63.84% ~ 72.96%。

参 考 文 献

[1] 彭文明,边立槐等. X 射线荧光光谱法对硅锰合金中多元素的同时分析. 天津冶金, 2005 (4).
 [2] 张璐等. 熔融法在 X 荧光分析硅锰合金中的应用. 天津冶金, 2005 (5).
 [3] 清华大学分析化学教研室. 现代仪器分析. 清华大学出版社, 1983.