

X 射线荧光光谱法测定铌铁中铌、钽、铜、钛、铝、磷

邵常丽

(山东钢铁集团日照有限公司, 山东日照 276800)

摘要:采用熔融法制样,建立了 X 射线荧光光谱法(XRF)分析铌铁中铌、钽、铜、钛、铝、磷 6 种元素含量的检测方法。采用氢氟酸和硝酸溶解试样的前处理方法,保证了溶解反应温和,有效避免了熔融过程中坩埚腐蚀的问题。选用铌铁标准物质,及向标准物质中添加单元素标准溶液和高纯五氧化二铌的方式合成铌铁校准样品系列,拓宽了校准曲线含量范围。实验表明,以四硼酸锂为熔剂,溴化锂为脱模剂,稀释比 1:30,在 1 050 °C 下,熔融 15 min,制得的玻璃片均匀、表面光滑、无气孔,符合测定要求。采用理论 α 系数和经验系数相结合的方法对样品的组成和含量变化引起的基体效应进行校正。精密度和准确度试验结果显示,各组分测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$)为 0.26%~1.0%,结果与铌铁标准物质的认定值相符,完全满足日常生产的需要。

关键词:X 射线荧光光谱法(XRF); 铌铁; 熔融制样; 铌; 钽; 铜; 钛; 铝; 磷

文献标志码:A 文章编号:1000-7571(2017)06-0050-05

铌铁是炼钢生产中的一种中间合金用料,主要用于耐热钢、不锈钢和高强度低合金钢等的冶炼。钢中添加铌元素具有能够细化钢的组织,改善钢的焊接性能,提高钢的强度、可塑性和抗腐蚀性等优点。快速准确地分析铌铁中各元素的含量,在炼钢生产中有重要的指导意义。采用传统的分析方法测定铌铁中的各元素含量需分别测定,操作繁杂、检验周期长、试剂有毒且消耗多,不能满足现代科研生产的实际需求。目前,采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[1-3]及离心浇铸-X 射线荧光光谱法(XRF)^[4]测定铌铁中的成分也有报道。熔融制样-XRF 测定原料中多组分的方法^[5-9]已经被广泛使用,但有关铌铁的多组分分析鲜见报道。本文采

用硝酸和氢氟酸溶解样品,低温烘干后,以四硼酸锂为熔剂,溴化锂为脱模剂,通过高温熔融,制备玻璃熔片后,在 X 射线荧光仪上直接同时测定铌铁中铌、钽、铜、钛、铝、磷元素的含量。该方法周期短,成本低,能满足铌铁宽含量范围的化学成分分析要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器

Magix PW2403 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰帕纳科公司);MODUTEMP SC142BMP-6CSKR 型半自动高频感应熔融炉(澳大利亚 XRF Scientific 公司);电加热板;铂金坩埚;底部内表面平整。X 射线荧光光谱仪分析条件见表 1。

表 1 仪器分析条件

Table 1 Analyzing conditions of instrument

元素 Element	分析线 Analytical line	晶体 Crystal	探测器 Detector	管压 Voltage/kV	管流 Current/mA	峰位角 $2\theta/^\circ$	滤光片 Filter
Nb	K α	LiF200	Scint	50	50	21.376 0	Brass 300 μm
Ta	L α	LiF200	Flow	50	50	41.414 6	
Cu	K α	LiF200	Flow	50	50	44.997 2	
Ti	K α	LiF200	Flow	40	90	86.144 4	
Al	K α	PE002	Flow	25	100	144.983 5	
P	K α	Ge111	Flow	25	100	141.324 6	

收稿日期:2016-09-28

作者简介:邵常丽(1979—),女,工程师,主要从事化验分析工作;E-mail:rzshchangli@163.com

1.2 试剂

钛、钽、铝、磷、铜标准溶液(钢铁研究总院): 1 mg/mL, 其中铜标液稀释至其质量浓度为 0.1 mg/mL 待用; 硝酸、氢氟酸、无水四硼酸锂均为优质纯; Nb₂O₅ (99.99%); 溴化锂。

所用试剂如未注明均为分析纯, 实验用水为二次蒸馏水。

1.3 样品预处理

准确称取 0.200 0 g 已研磨至 160 目(96 μm) 以下的样品置于铂金坩锅中, 用少量水浸湿样品, 加入 2 mL 氢氟酸在室温下反应至无气泡产生。加入 5 mL 硝酸, 在电热板上加热至溶液呈粘稠状, 将坩锅移至低温炉上加热, 烘干, 取下冷却。

1.4 分析熔片的制备

将分别称取的 6.000 g 无水四硼酸锂, 20 mg 溴化锂, 倒入已盛有预处理后样品的铂金坩锅中, 用坩锅钳将铂金坩锅置于半自动高频感应熔融炉中, 熔融 15 min(前静置 5 min, 倾动 9 min, 后静置 1 min), 立即取出坩锅, 快速将熔液倒入已预热(温度为 1 050 ℃) 的铂金模具中, 将铂金模具慢慢抽出, 待熔液充分冷却, 倒出玻璃熔片, 编号, 于 X 射线荧光光谱仪分析测定待测元素的含量。

1.5 校准样品系列的制备

可供选择的铌铁标准样品较少, 标准样品中的元素含量不能满足于日常分析样品中被测元素的含量范围, 因此, 实验选用铌铁标准物质 YSBC28635-2012(山东省冶金科学研究院)、YSBC18606-08(重庆钢铁股份公司研究院)、GBW(E)010357(济南众标科技有限公司)、GSB03-2202-2008(吉林铁合金股份有限公司)、YSBC25691-93(吉林铁合金股份有限公司), 及向这些铌铁标准物质中添加被测元素系列标准溶液和高纯五氧化二铌的方法来改善各元素的含量范围, 形成一套待测元素含量既有一定梯度, 又能满足研究范围的校准样品系列。

以表 2 中铌质量分数为 69.84% 的合成样品为例来说明合成校准样品的制备过程: 首先向铂黄金坩锅准确加入 0.200 0 g GBW010357 铌铁标准物质、0.015 g 高纯五氧化二铌, 加入少量水浸湿样品后, 加入 2 mL 氢氟酸在室温下反应至无气泡产生, 取下, 再向坩锅中加入 5 mL 硝酸、0.2 mL 磷标液(1 mg/mL)、1 mL 铜标液(0.1 mg/mL)、3 mL 铝标液(1 mg/mL), 在电热板上加热至溶液呈粘稠状, 将坩锅移至低温炉上加热, 烘干, 取下冷却。按 1.4 方法制备成校准熔片。铌铁合成校准样品系列的制备及各元素的含量见表 2。

表 2 合成校准样品系列中被分析元素的含量

Table 2 The content of analyzed elements in the man-made calibration sample series

编号 No.	合成校准样品 Man-made calibration samples	Nb	Ta	P	Cu	Ti	Al
1	0.200 0 g YSBC28635-2012+ 0.2 mL 1 mg/mL 钽+0.2 mL 1 mg/mL 磷	65.52	0.183	0.240		0.520	0.86
2	0.200 0 g YSBC18606-08+ 0.4 mL 1 mg/mL 钽+2 mL 1 mg/mL 铝	66.24	0.283	0.159		0.780	2.35
3	0.200 0 g GBW010357+ 0.6 mL 1 mg/mL 钽+0.8 mL 1 mg/mL 钛	64.60	0.397	0.194	0.038	0.985	1.50
4	0.200 0 g GBW010357+0.015 g Nb ₂ O ₅ + 0.2 mL 1 mg/mL 磷+1 mL 0.1 mg/mL 铜+ 3 mL 1 mg/mL 铝	69.84	0.097	0.294	0.088	0.585	3.00
5	0.200 0 g GBW010357+0.010 g Nb ₂ O ₅ + 0.4 mL 1 mg/mL 钽+1.5 mL 0.1 mg/mL 铜	68.10	0.297	0.194	0.113	0.585	1.50
6	0.200 0 g GBW010357+0.020 g Nb ₂ O ₅ + 1 mL 0.1 mg/mL 铜+2 mL 1 mg/mL 铝	73.33	0.081	0.085	0.073	0.490	1.89
7	0.200 0 g GBW010357+0.1 mL 0.1 mg/mL 铜+ 0.2 mL 1 mg/mL 钛	76.08	0.500	0.014	0.010	0.113	4.80

2 结果与讨论

2.1 试样预处理

本文选择采用少量水浸湿样品, 滴加氢氟酸后,

再加入硝酸加热溶解样品的分步预处理方法, 保证溶解反应过程温和, 低温加热直至样品溶液烘干。在这预处理过程中, 铌铁合金中的单质能充分转化为高价态化合物, 再用四硼酸锂熔剂和溴化锂熔融

制样,避免了在高温熔融时铌铁中的单质对铂金坩埚的腐蚀。

2.2 称样量和稀释比

对样品称样量及稀释比 $[m(\text{样品}):m(\text{熔剂})]$ 进行试验。结果发现,低于 5 g 的熔剂熔融后的熔液不易完整地覆盖住整个熔片磨具,而 6 g 以上熔剂熔融后的待测玻璃熔片就足够完整。实验选择 6 g 的熔剂称样量。试验还发现,当稀释比大于 1:30 时,样品前期处理过程反应剧烈,样品易扑溅损失。当稀释比为 1:30、1:40、1:60 时,样品前期处理过程反应温和,但低于 1:40 的比例对低含量元素分析误差较大,而采用 1:30 的比例熔融样品,各分析元素能获得足够的信号强度,同时还能制备质量较高的玻璃熔片,最后确定称样量为 0.200 0 g,稀释比为 1:30。

2.3 熔剂和脱模剂

参照文献[10],分别选用四硼酸锂、四硼酸锂和碳酸锂混合熔剂、四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂进行熔融试验,结果发现在相同的熔融时间和温度下,仅仅以四硼酸锂为熔剂,熔融后就能形成均匀透明的玻璃熔片。所以实验选取的熔剂为四硼酸锂。

常用的脱模剂有碘化铵和溴化锂等。溴化锂不易挥发,作为脱模剂效果较好。试验表明,加入溴化锂的量过多,玻璃样片在冷却过程中易形成月牙形玻璃片;而加入溴化锂的量过少,有黏附坩埚和模具的倾向,易造成玻璃片破裂,效果不理想。试验发现用 15~25 mg 溴化锂为脱模剂即可达到良好的脱模效果,玻璃片比较理想。实验选择的脱模剂为 20 mg 溴化锂。

2.4 熔样的温度、时间

分别选定在 950、1 000、1 050、1 100 °C 条件下,熔样时间为 15 min,按上述选择的实验条件,进行熔片的制备。结果显示,在低于 1 000 °C 熔样时,熔片存在不均匀、有气泡、不透明、冷却时易破裂;而高于 1 050 °C 制备熔片,试样熔融完全,熔片均匀、透明、无气泡,且分析结果稳定。实验选择熔样的温度为 1 050 °C。

测量平行制备的多个玻璃片来确定最佳熔样时间。在上述实验条件下,对熔样时间分别为 5、10、15、20、25 min 时制得的熔片,测定待测元素的强度,以 NbK α 线强度的相对标准偏差(RSD)为例来说明熔片的质量。结果表明,熔融时间低于 10 min 时,样品熔解不完全,且玻璃熔片易破裂;当超过 15 min 时,Nb 强度的 RSD 几乎不变(见图 1)。试验表

明,试样的熔融时间越长,试样熔解的越完全,分散越均匀,分析结果重复性就越好。实验选择样品的熔融时间为 15 min。

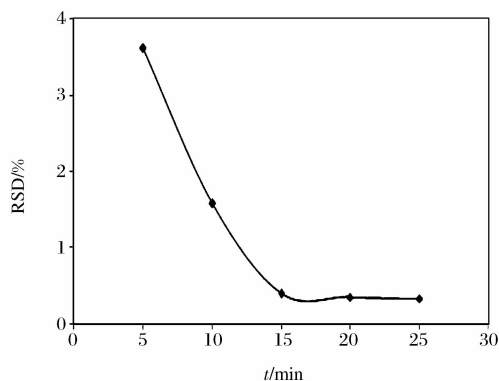


图 1 不同熔融时间下 Nb K α 线强度的相对标准偏差
Fig. 1 Relative standard deviation of the intensity of NbK α with different fusion time

2.5 基体效应和谱线重叠的校正

熔融制样可以消除粒度和矿物效应,但不能消除元素之间的吸收增强效应。对组分 Nb、Ta、P、Cu、Ti 和 Al 元素之间的吸收增强效应,利用仪器设定的理论 α 系数法和经验系数法校正,其中 Ti 谱线的重叠干扰会影响 Al 的分析测定。其校正综合数学公式见式(1)。

$$C_i = D_i - \sum L_m Z_m + E_i R_i + \left(1 + \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \frac{\beta_{ij}}{1 + \delta_{ij} C_i} \cdot Z_j + \sum_{j=1}^N \sum_{K=1}^N \alpha_{ijk} \cdot Z_j \cdot Z_k \right) \quad (1)$$

式中: C_i 为校准样品中分析元素 i 的含量(在未知样品分析中,为基体校正后分析元素 i 的含量); D_i 为元素 i 校准曲线的截距; L_m 为干扰元素 m 对分析元素 i 的谱线重叠干扰校正系数; Z_m 为干扰元素 m 的含量或计数率; E_i 为分析元素 i 校准曲线的斜率; R_i 为分析元素 i 计数率(或与内标线的强度比值); Z_j, Z_k 为共存元素的含量或计数率; N 为共存元素的数目; α, β, δ 为校正基体效应的因子; i 为分析元素; j 和 k 为共存元素。

2.6 校准曲线和检出限

将制备好的校准熔片,按选择的实验条件进行分析,以校准样品系列中各元素的含量为横坐标,以各元素荧光强度为纵坐标,用方程式(1)回归方程建立校准曲线。经校正后各元素校准曲线的相关系数在 0.999 以上。

据检出限(置信度为 99.7%)公式(式 2),计算出分析元素的检出限(L_D)。

$$L_D = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t}} \quad (2)$$

式中: m 为单位含量的计数率; I_b 为背景的计数率,

cps; t 为测量时间, s.

表 3 所示为校准样品系列中各元素的回归方程、含量范围和检出限。

表 3 各元素的线性方程、含量范围和检出限

Table 3 The linear equation, content ranges and the detection limits of each elements

元素 Element	含量范围 Content ranges $w/\%$	校准曲线 Calibration curve	相关系数 Correlation coefficient	检出限 $L_D/(\mu\text{g/g})$
Nb	64.60~76.08	$y=0.789x+3.864$	0.999 2	103.62
Ta	0.081~0.50	$y=1.056x-0.118$	0.999 5	60.17
Cu	0.010~0.113	$y=0.076x-0.007$	0.999 6	22.90
Ti	0.113~0.985	$y=0.363x-0.097$	0.999 3	130.48
Al	0.86~4.80	$y=7.310x-2.495$	0.999 5	37.86
P	0.014~0.294	$y=1.672x-0.027$	0.999 0	232.04

3 样品分析

选择一个钕铁合金标准物质 GSB03-2202-2008, 平行制备 10 个玻璃熔片, 分别采用 X 射线荧光光谱分析测量, 测量结果(见表 4)表明各分析元素含量的相对标准偏差(RSD)在 0.26%~1.0% 之间, 测定值与认定值符合。

表 4 精密度和准确度实验结果

Table 4 Precision and accuracy of determined results

元素 Element	认定值 Certified $w/\%$	平均值 Average $w/\%$	相对标准偏差 RSD/ $\%$
Nb	66.34	66.29	0.30
Ta	0.081	0.083	1.0
Cu	0.023	0.020	0.85
Ti	0.49	0.49	0.26
Al	0.89	0.90	0.42
P	0.085	0.083	0.95

4 结语

以钕铁标准物质配以待测元素的系列标准溶液, 拓宽了元素的分析范围, 采用四硼酸锂和溴化锂熔融样品后, 以 X 射线荧光光谱法测定钕铁中主次成分, 结果满足日常快速分析的要求。

参考文献:

[1] 成勇. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钕铁合金中钕[J]. 冶金分析, 2015, 35(9): 32-35.
CHENG Yong. Determination of niobium in niobium-iron alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(9): 32-35.

[2] 邵海舟, 刘成花. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钕铁中钕钽钼钽铝磷[J]. 冶金分析, 2011, 31(12): 54-57.
SHAO Hai-zhou, LIU Cheng-hua. Determination of niobi-

um, titanium, tantalum, silicon, aluminium and phosphorus in ferroniobium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(12): 54-57.

[3] 陶俊. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钕铁中多元素[J]. 冶金分析, 2009, 29(2): 69-72.
TAO Jun. Determination of multi-elements in ferroniobium by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(2): 69-72.

[4] 陆晓明, 金德龙. 离心浇铸制样-X射线荧光光谱法测定钕铁合金中钕硅磷[J]. 冶金分析, 2009, 29(3): 16-19.
LU Xiao-ming, JIN De-long. Determination of niobium, silicon and phosphorus in ferrocolumbium by X-ray fluorescence spectrometry using sample preparation technique of centrifugal casting[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(3): 16-19.

[5] 任保林. X 射线荧光光谱法测定钒渣、钒渣熟料和提钒尾渣中主次组分[J]. 冶金分析, 2015, 35(7): 79-83.
REN Bao-lin. Determination of major and minor components in vanadium slag, vanadium slag clinker and vanadium tailings by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(7): 79-83.

[6] 李京. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定锰铁中锰硅磷[J]. 冶金分析, 2011, 31(6): 51-53.
LI Jing. Determination of manganese, silicon and phosphorus in ferromanganese by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(6): 51-53.

[7] 吴银军, 李士宏. 熔融-X 射线荧光光谱法测定镁质类耐火材料主次成分含量[J]. 冶金标准化与质量, 2014, 52(4): 11-13.
WU Yin-jun, LI Shi-hong. Determination of major components in MgO refractories molten-X ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Standardization & Quality, 2014, 52(4): 11-13.

[8] 林忠,李卫刚,褚宁,等. 熔融制样-波长色散 X 射线荧光光谱法测定红土镍矿中铁、镍、硅、铝、镁、钙、钛、锰、铜和磷[J]. *分析仪器*, 2012(4): 53-57.

LI Zhong, LI Wei-gang, CHU Ning, et al. Determination of iron, nickel, silicon, aluminum, magnesium, calcium, titanium, manganese, copper and phosphorus in laterite nickel ores by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. *Analytical Instrumentation*, 2012(4): 53-57.

[9] 薛秋红,李静,丁玉龙,等. 玻璃熔片制样-X 射线荧光光谱法测定矾土中主次量组分[J]. *岩矿测试*, 2010, 29(2): 182-184.

XUE Qiu-hong, LI Jing, DING Yu-long, et al. Determination of major and minor components in bauxite by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. *Rock and Mineral Analysis*, 2010, 29(2): 182-184.

[10] 王—凌,曲月华,邓军华. X 射线荧光光谱分析法熔融制样技术的探讨与应用[J]. *冶金分析*, 2010, 30(12): 10-13.

WANG Yi-ling, QU Yue-hua, DENG Jun-hua. Discussion and application of sample preparation by fusion in X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(12): 10-13.

Determination of niobium, tantalum, copper, titanium, aluminum and phosphorus in ferro-niobium by X-ray fluorescence spectrometry

SHAO Chang-li

(Shandong Iron & Steel Group Rizhao Branch, Rizhao 276800, China)

Abstract: A determination method of six elements including niobium, tantalum, copper, titanium, aluminum and phosphorus in ferro-niobium by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) was established after sample was prepared with fusion method. The sample was pretreated with hydrofluoric acid and nitric acid. The dissolution reaction was mild, which effectively avoid the corrosion problem of crucible in sample fusion process. The series of ferro-niobium calibration sample composed by ferro-niobium certified reference materials, and the ferro-niobium synthetic samples which were mixed with these certified reference materials, the standard solution of single element and high-purity niobium pentoxide. The content range of calibration curve was broadened. Lithium tetraborate and lithium bromide was used as flux and releasing agent, respectively. The dilution ratio was 1 : 30. After fusion at 1 050 °C for 15 min, the glass sheet was uniform and smooth without air holes on surface, which could meet the requirement for determination. The matrix effect caused by the change of composition and content of sample was corrected by theoretical α coefficient method combined with empirical coefficient method. The precision and accuracy results indicated that the relative standard deviations (RSD, $n=10$) of determination results of elements were between 0.26% and 1.0%. The results were consistent with the certified values of ferro-niobium certified reference material. The proposed method could meet the requirement for determination in routine production.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry(XRF); ferro-niobium; fusion sample preparation; niobium; tantalum; copper; titanium; aluminum; phosphorus