

粉末压片制样-X 射线荧光光谱法测定 硅锰合金中硅锰磷

王翠艳¹, 杨丝木², 刘护周³

(1. 鞍山师范学院化学学院, 辽宁鞍山 114007; 2. 中国石油天然气股份有限公司辽宁销售辽阳分公司, 辽宁辽阳 111000; 3. 上海精谱科技有限公司, 上海 201800)

摘要:基于对试样检测周期的要求, 实验采用可溶性淀粉为稀释剂兼粘结剂进行压片制样, 选取与待测试样组成、结构及粒度相似的具有一定梯度含量的硅锰合金试样系列, 经国家标准方法确定硅、锰和磷值后作为校准样品, 采用能量色散 X 射线荧光光谱法测定硅锰合金中硅、锰、磷。通过正交实验, 确定优化的制样条件为: 称取 4.0000 g 样品及 0.4000 g 可溶性淀粉, 混合均匀后, 于 30 t 的压力压制样片, 所得样片强度适中、均匀光滑, 重现性好。精密度试验结果表明, 硅锰合金中硅、锰、磷测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$)分别为 0.59%、0.19% 和 5.7%; 正确度试验结果表明, 实验方法的测定值与国标方法相一致, 满足冶炼现场快速检验的需要。

关键词: X 射线荧光光谱法; 粉末压片制样; 粘结剂; 硅锰合金; 硅; 锰; 磷

中图分类号: O657.34; TF03⁺¹

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)08-0038-05

硅锰合金是由硅、锰、铁及少量的碳和其他微量元素组成的合金, 是一种用途较广、产量较大的铁合金, 炼钢生产中常作为复合脱氧剂。硅和锰元素的引入, 可增加钢材的强度、韧性和可溶性, 磷元素的引入会降低钢材的塑性和韧性, 因此测定硅锰合金中硅、锰和磷的含量对于炼钢生产过程的控制尤为重要, 也是评价硅锰合金品质的重要指标。

现常用测定硅锰合金的分析方法以化学湿法为主^[1], 国家标准方法分析硅锰合金中硅、锰和磷的方法为 GB/T 5686.1—2008, GB/T 5686.2—2008, GB/T 5686.4—2008。X 射线荧光光谱(XRF)能够快速的同时测定物质中的多种元素^[2-3], 并且检测含量范围宽。目前采用 X 射线荧光光谱法测定硅锰合金中主次成分的报道, 大多采用熔融制样^[4-8]的前处理技术, 该方法能够很好地消除粒度效应和矿物效应, 降低基体效应, 但熔融制样的周期相对较长。基于对试样检测周期的要求, 本研究选用制样周期短的压片法制样。但直接压片制样, 基体干扰大且压片质量不好, 测量面时有裂纹和破损, 只能用于测定一些微量元素^[9]; 加入稀释剂和粘结剂的压片制样, 在降低基体干扰的同时, 制得的样片质量好, 能够同时测定主含量在内的多种组分, 但需要使用研

磨机^[10], 增加了一道延时的操作程序。本文采用实验室常见的可溶性淀粉为稀释剂和粘结剂, 对硅锰合金直接稀释混匀, 粘结压片制样, 解决了本实验室硅锰合金制样的难题, 使能量色散 X 射线荧光光谱仪(ED-XRF)对炼钢原料硅锰合金中硅、锰、磷的准确测定成为可能。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

硅锰合金试样(粒度 0.080 mm); 可溶性淀粉(分析纯); 工业硼酸。

1.2 仪器

ELITE-600 型 X 荧光分析仪(上海精谱科技有限公司); YP-60T 压片机(天津天科仪器公司); 天平(精度: 0.0001 g, 上海分析仪器厂); 称量瓶(直径 40 mm, 高 70 mm)。

1.3 仪器工作条件

各元素测量条件见表 1。

1.4 实验方法

称取 4.0000 g 待测样品、0.4000 g 可溶性淀粉, 依次全部转入直径 40 mm、高 70 mm 的称量瓶中, 盖严磨口玻璃盖, 压住, 振荡约 1 min(约振荡 100 次),

收稿日期: 2020-02-17

作者简介: 王翠艳(1962—), 女, 教授, 大学本科, 主要从事化学分析等方面研究; E-mail: cuiyan_wang@126.com

表 1 X 射线荧光光谱仪工作条件

Table 1 Working conditions of XRF

元素 Element	电压 Voltage/kV	电流 Current/ μ A	滤光片 Filter	准直器 Collimator/mm	真空度 Vacuum degree	初始道 Initial	结束道 End	分析时间 Analysis time/s
Si	11	200	2 [#]	7.0	100	174	215	200
P	11	200	2 [#]	7.0	100	216	238	200
Mn	11	200	2 [#]	7.0	100	609	672	200

混合均匀,在压片机压腔内用硼酸衬底镶边,将混合均匀的样品定量全部转入压片机压腔内,用 30t 以上的压力,压成均匀光滑的圆片,上机测量。

2 结果与讨论

2.1 稀释剂、粘结剂

没有粘结剂的存在,硅锰合金很难直接压片,所以必须借助粘结剂来压铸成型;同时用稀释剂来稀释以降低基体干扰。常用的固体粘结剂有硼酸、可溶性淀粉、硬脂酸、聚乙烯粉、甲基纤维素等。本文选用实验室常见的硼酸和可溶性淀粉进行试验,发现硼酸在振荡混合时易起静电,常产生挂壁情况,难于准确定量,因此只用硼酸作为镶边衬底的压片材料来增加压片强度。可溶性淀粉细腻,直接用可溶性淀粉作粘结剂压片,个别压片会有边缘部分裂纹和试样脱落现象,压力变大时也会有脱模困难的情况发生。为避免上述情况的出现,本文用硼酸衬底镶边,可溶性淀粉作稀释剂兼粘结剂,与样品均匀混合后,压制的样片均匀光滑,牢固强度高,且容易剥离。

2.2 制样条件的优化

对于硅锰合金主量元素硅和锰,稀释比例越大,降低基体干扰的效果越好,但同时要考虑合金中低含量元素磷的检测灵敏度问题,以及压片所需混合

物料总量的问题。试验发现,可溶性淀粉的密度较小,称样体积较大。硅锰合金密度大,压片物料总量控制在 3~5g,压片的厚度较为合适。

采用正交实验法^[11],选用 $L_9(3^4)$ 正交表,对样片制备产生影响的待测物料用量(A)、稀释剂用量(B)及压片强度(C),进行 3 因素 3 水平的混合比例压片实验,通过极差计算,确定对压片产生影响的主次因素。因素水平表及实验结果见表 2,极差计算及主次因素确定见表 3。

正交实验结果以硅锰合金中的硅、锰、磷元素含量测定值作为判定因素。各因素间的主次顺序依据极差值的大小排列,极差值越大,表示该因素对测定

表 2 硅锰合金实验方案与实验结果

Table 2 Experimental scheme and result of Si-Mn alloy

序号 No.	因素 A Factor A/g	因素 B Factor B/g	因素 C Factor C/t	测定值 Found $w/\%$		
	Si	Mn	P			
1	3.0000	0.3000	30	17.18	63.84	0.202
2	3.0000	0.4000	40	17.48	64.60	0.205
3	3.0000	0.5000	50	17.63	64.35	0.207
4	4.0000	0.3000	40	18.35	65.26	0.191
5	4.0000	0.4000	50	17.26	63.87	0.202
6	4.0000	0.5000	30	17.42	64.66	0.196
7	5.0000	0.3000	50	18.71	65.68	0.195
8	5.0000	0.4000	30	18.26	65.17	0.197
9	5.0000	0.5000	40	17.23	63.79	0.203

表 3 硅锰合金正交实验极差分析

Table 3 Range analysis of Si-Mn alloy orthogonal test

项目 Item	Si			Mn			P			
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	
K_1	52.29	54.24	52.86	192.79	194.78	193.67	0.614	0.588	0.595	
K_2	53.03	53.00	53.06	193.79	193.64	193.65	0.589	0.604	0.599	
K_3	54.20	52.82	53.60	194.64	192.80	193.90	0.595	0.606	0.604	
k_1	17.43	18.08	17.62	64.26	64.93	64.56	0.205	0.196	0.198	
k_2	17.68	17.67	17.69	64.60	64.55	64.55	0.196	0.201	0.200	
k_3	18.07	17.43	17.87	64.88	64.27	64.63	0.198	0.202	0.201	
极差 $R w/\%$	0.64	0.65	0.25	0.62	0.66	0.08	0.09	0.06	0.03	
校准值 $w/\%$		17.65			64.59			0.202		
主次因素		B>A>C			B>A>C			A>B>C		
优水平	A2	B2	C1	A2	B2	C1	A1	B3	C3	
优组合		A2B2C1			A2B2C1			A1B3C3		

注: K_i 表示同一因素同一水平下的实验结果之和, $k_i=K_i/s$, s 为同一因素同一水平下出现的次数,本实验 s 等于 3。

值的影响越大。由表 3 可以看出,元素硅和锰的主次顺序均为 $B > A > C$,而且元素硅、锰的 B 因素和 A 因素级差值相近,说明稀释剂用量和待测样品用量均为主因素;磷元素含量低,主次顺序为 $A > B > C$,和主含量元素主次顺序基本一致。实验的优水平和优组合以化学分析法测定的校准值为判定依据,元素硅、锰、磷依据确定的优水平,分别得出 2 组优组合:A2B2C1 和 A1B3C3。由于正交实验中没有涉及 A2B2C1 组数据,因此对这组数据重新做实验验证,结果给出 A2B2C1 测定值最优。

即物料用量(A)为 4.0000 g、稀释剂用量(B)为 0.4000 g 及压片强度(C)为 30 t 时压片效果最佳。

2.3 校准曲线

文献[12]中提到:在粉末压片制样时,如果标样和试样从同一矿区选取,且粒度相同,粒度效应和矿物效应的影响可以忽略。为保证校准样品与待测试样的组成、结构及粒度的一致,本文选用已测的具有一定梯度含量、粒度为 0.080 mm 的试样系列,用国家标准化学分析法 GB/T 5686.1—2008, GB/T 5686.2—2008, GB/T 5686.4—2008 准确定值后作为分析校准样品,按 1.4 方法压片制样,在 X 射线荧光光谱仪上选择最佳测定条件,测定校准样品中硅、锰、磷元素的强度并建立校准曲线。采用仪器自校程序校正。校准曲线各元素含量范围,校准曲线方程及相关系数见表 4。

表 4 校准曲线方程及相关系数

Table 4 Calibration curve equation and correlation coefficients

元素 Element	含量范围 Content range $w/\%$	校准曲线方程 Calibration curve equation	相关系数 Correlation coefficient
Si	15.43~20.33	$y=0.0368x+2.3065$	0.9994
Mn	55.09~68.17	$y=0.1433x+20.51$	0.9983
P	0.049~0.40	$y=5.7021x-3.2473$	0.9816

2.4 精密度试验

用同一硅锰合金试样按已优化的制样条件,制备 10 个试料片进行测定,并进行精密度考察,见表 5。

表 5 硅锰合金的精密度试验结果

Table 5 Precision results of Si-Mn alloys

项目 Item	Si	Mn	P
平均值 $w/\%$	17.59	64.42	0.15
标准偏差 SD $w/\%$	0.10	0.12	0.0088
相对标准偏差 RSD/ $\%$	0.59	0.19	5.7

2.5 正确度试验

将本实验方法与国家标准方法 GB/T 5686.1—2008, GB/T 5686.2—2008, GB/T 5686.4—2008 进行了对照实验,测定结果与国标方法一致性良好,见表 6。

表 6 硅锰合金与化学法测量结果对比

Table 6 Comparison of Si-Mn alloy with chemical measurements

$w/\%$

样品编号 Sample No.	Si		Mn		P	
	本法 Proposed method	国标方法 National standard method	本法 Proposed method	国标方法 National standard method	本法 Proposed method	国标方法 National standard method
1	17.11	17.27	64.94	64.62	0.20	0.21
2	17.65	17.84	65.90	66.21	0.14	0.16
3	16.72	16.91	62.86	63.05	0.25	0.27

3 结语

本实验对直接压片基体干扰大,且不易成型的硅锰合金制样方法进行了探讨,采用稀释混合、粘结压片制样,使得在实验室现有条件下能够进行 X 射线荧光光谱分析,解决了硅锰合金湿法化学分析周期长的问题。

方法选取与待测试样组成、结构及粒度相似的试样作为校准样品,使得分析方法中的测定基体和范围相对固定,待测试样中约有 2% 的试样因基体差

异使锰的测量结果超出分析方法的测量范围,出现这种情况时需用国家标准方法测定。对于这类由于基体差异造成的个别样品测定结果错误的问题,需进行下一步实验,研究采用加大稀释剂比例,与低含量元素组分分开测量,或者研磨试样以减小粒度后再进行实验等方法解决。

参考文献:

[1] 王白雪,李涛.硅钼蓝光度法测定硅锰合金中硅[C]//第十四届冶金及材料分析测试学术报告会论文集.北京:中

- 国金属学会,2008;841-842.
- [2] 邓赛文,王毅民,孙晓飞,等.X射线荧光光谱技术在铁矿石分析中的应用文献评介[J].冶金分析,2019,39(11):30-49.
DENG Sai-wen WANG Yi-min, SUN Xiao-fei, et al. Literature review on application of X-ray fluorescence spectrometry in analysis of iron ores[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(11): 30-49.
- [3] 张立新,杨丹丹,孙晓飞,等.X射线荧光光谱法分析铁矿石中19种组分[J].冶金分析,2015,35(7):60-66.
ZHANG Li-xin, YANG Dan-dan, SUN Xiao-fei, et al. Determination of nineteen components in iron ore by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(7): 60-66.
- [4] 杨新能,李小青,杨大军,等.熔融制样-X射线荧光光谱法测定硅铁中硅磷锰铝钙铬[J].冶金分析,2019,39(10):43-48.
YANG Xin-neng, LI Xiao-qing, YANG Da-jun, et al. Determination of silicon, phosphorus, manganese, aluminum, calcium and chromium in ferrosilicon by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(10): 43-48.
- [5] 张祥,陆晓明,张毅,等.熔融制样-X射线荧光光谱法测定中低碳锰铁合金中锰硅磷铁[J].冶金分析,2019,39(10):55-60.
ZHANG Xiang, LU Xiao-ming, ZHANG Yi, et al. Determination of manganese, silicon, phosphorus and iron in medium-low carbon ferromanganese alloy by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(10): 55-60.
- [6] 鲍希波,赵亮,李才红,等.熔融制样-X射线荧光光谱法测定硅锰合金和锰铁合金中硅磷锰铁[J].冶金分析,2019,39(2):51-55.
BAO Xi-bo, ZHAO Liang, LI Cai-hong, et al. Determination of silicon, manganese, phosphorus and iron in silicon-manganese and ferromanganese alloys by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation[J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(2): 51-55.
- [7] 刘艳辉,常利民,祁巍,等.熔融制样-X射线荧光光谱法测定硅铁合金主次元素含量[J].冶金设备,2019(增):132-134.
LIU Yan-hui, CHANG Li-min, QI Wei, et al. Determination of primary and secondary elements in ferrosilicon by X-ray fluorescence by fusion method[J]. Metallurgical Equipment, 2019(Supplement): 132-134.
- [8] 刘伟,曹吉祥,郭云涛,等.熔融制样-X射线荧光光谱法测定硅锰合金中硅磷锰[J].冶金分析,2015,35(8):51-54.
LIU Wei, CAO Ji-xiang, GUO Yun-tao, et al. Determination of silicon, manganese, phosphorus in silicon-manganese alloy by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(8): 51-54.
- [9] 刘光蓉.压片制样-X射线荧光光谱法测定普硅锰硅合金中的Ti[J].铁合金,2015(12):38-40.
LIU Guang-rong. Determination of Ti in standard ferromanganese-silicon by X-ray fluorescence spectrometry with tablet compression sampling [J]. Ferro-Alloys, 2015(12): 38-40.
- [10] 豆卫全,高明,夏培民,等.粉末压片-能量色散X射线荧光光谱法分析硅铬合金中铬硅磷[J].冶金分析,2019,39(9):54-58.
DOU Wei-quan, GAO Ming, XIA Pei-min, et al. Determination of chromium, silicon and phosphorus in silicochrome by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(9): 54-58.
- [11] 毕凤琴,徐岩,朱峰,等.XS-1型缓蚀剂对2Cr13钢和N80钢缓蚀性能的影响[J].化工机械,2019,46(6):646-650.
BI Feng-qin, XU Yan, ZHU Feng, et al. Influence of XS-1 anti-oxidation corrosion inhibitor on performance of 2Cr13 and N80 steels[J]. Chemical Engineering & Machinery, 2019, 46(6): 646-650.
- [12] 刘尚华,陶光仪,吉昂.X射线荧光光谱分析中的粉末压片制样法[J].光谱实验室,1998,15(6):9-15.
LIU Shang-hua, TAO Guang-yi, JI Ang. Powder pellets preparation for X-ray fluorescence analysis [J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 1998, 15(6): 9-15.

Determination of silicon, manganese and phosphorus in silicon-manganese alloy by X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet

WANG Cui-yan¹, YANG Si-mu², LIU Hu-zhou³

(1. College of Chemistry, Anshan Normal University, Anshan 114007, China; 2. Liaoning Sales Liaoyang

Branch of China National Petroleum Corporation, Liaoyang 111000, China; 3. Shanghai Jingpu Technology Co., Ltd., Shanghai 201800, China)

Abstract: Based on the requirements of sample detection period, the soluble starch was used as diluent and binder for sample preparation of pressed powder pellet. A series of silicon-manganese alloy samples with certain content gradient, which were similar to the samples in composition, structure and particle size, were selected as the calibration samples after determining the contents of silicon, manganese and phosphorus using the national standard methods. The contents of silicon, manganese and phosphorus in silicon-manganese alloy were determined by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry. The optimized sample preparation conditions were obtained through orthogonal tests; 4.0000 g of sample and 0.4000 g of soluble starch were mixed uniformly for sample preparation under pressure of 30 t. The prepared pellets were uniform and smooth with moderate strength, and the reproducibility was good. The results of precision test showed that the relative standard deviation (RSD, $n=10$) for silicon, manganese and phosphorus in silicon-manganese alloy was 0.59%, 0.19% and 5.7%, respectively. The accuracy results indicated that the determination values of experimental method were consistent with those obtained by national standard methods, which could meet the requirements of rapid detection at the site of smelting.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; pressed powder pellet; binder; silicon-manganese alloy; silicon; manganese; phosphorus

“测试分析”微信公众平台欢迎您的关注

《冶金分析》《物理测试》杂志官方微信“测试分析”公众共享平台欢迎广大分析测试领域相关人员的加入,您可以通过扫描二维码进行关注。

公众平台名称:测试分析

公众平台微信号:ceshifenxi

公众平台二维码:

