

# 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

豆卫全, 高明, 夏培民, 罗琴, 刘海霞

(腾达西北铁合金有限责任公司质检处, 甘肃永登 730334)

**摘要:**采用能量色散 X 射线荧光光谱仪替代传统化学湿法分析测定硅铬合金中铬、硅、磷的含量, 可实现在减少人力物力、绿色环保的前提下满足生产的需要。实验采用粉末压片法, 通过试验确定将 40 g 破碎缩分样品研磨 20 s 制成 120 目(124  $\mu\text{m}$ ) 化学分析样, 然后在 25.00 g 化学分析样中加入 0.20 g 硬脂酸和 2.00 g 微晶纤维素, 研磨 90 s 使其粒度不小于 200 目(74  $\mu\text{m}$  以下), 在此条件下研磨压制成片后分析面坚固平滑。根据铬、硅、磷 3 元素的特点, 确定光谱仪最佳工作参数, 选择低功率一次靶在不加滤光片抽真空的条件下测定硅和磷, 用大功率的二次靶模式测定铬。由于硅铬合金标准样品较少, 因此实验选取硅铬合金不同生产阶段且含量呈梯度的多个经化学湿法准确定值的样品作为校准样品建立校准曲线。采用经验系数法校正元素间的影响, 消除基体效应、粒度效应, 降低谱线重叠干扰。精密度试验表明, 硅铬合金样品中铬、硅、磷测定结果的相对标准偏差(RSD,  $n=10$ ) 依次为 0.002%、0.002% 和 0.016%; 对硅铬合金生产样品进行准确度考察, 测定值与化学湿法分析值一致。方法实现了 X 射线荧光光谱仪对硅铬合金中铬、硅、磷等元素的同时测定, 开拓了仪器应用的新领域。

**关键词:**能量色散 X 射线荧光光谱法(ED-XRF); 粉末压片; 硅铬合金; 铬; 硅; 磷

中图分类号: O657.34

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)09-0054-05

硅铬合金是以硅、铬、铁为主成分的铁合金。它主要用作电硅热法生产中、低、微碳铬铁的中间合金, 炼钢中用作脱氧剂和铬添加剂。过去本化验室硅铬合金炉前产品及组批产品中铬、硅、磷含量的测定多采用化学湿法, 需要投入大量的人力物力, 加之大量的化学废液造成了对环境的污染。由于能量色散 X 射线荧光光谱法(ED-XRF)具有制样简单, 可以同时测定样品中几乎所有的元素, 并具有分析速度快、对试样无损坏、不污染环境及低耗等优点应用较为广泛。但有关硅铬合金的 X 射线荧光光谱分析方法, 文献资料鲜见报道。在参阅大量铁合金的 X 射线荧光光谱分析方法<sup>[1-10]</sup>的基础上, 对 X 射线荧光光谱仪测定硅铬合金中铬、硅、磷的方法进行了探索, 提出了针对硅铬合金的加工处理方法, 通过选择合适的制样条件, 制备出符合光谱仪试验要求的试样; 确定光谱仪最佳的工作参数, 选用自定义的含量呈梯度变化的硅铬合金样品及其标准物质绘制校准曲线, 校正干扰因素, 将仪器分析数据与化学湿法

分析数据进行比对, 验证了光谱快速分析方法数据的准确性、可靠性, 实现了硅铬合金样品中铬、硅、磷的 X 射线荧光光谱仪快速分析, 开拓了该仪器应用的新领域。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和材料

SUPER XRF2400 能量色散 X 射线荧光光谱仪(江苏天瑞); ZHM-1V 振磨机: 含锰钢磨盘(北京众合创业科技发展有限公司); ZHY-401B 压片机: 含硼酸模具(北京众合创业科技发展有限公司); 电子天平: 感量为 0.01 g。

硬脂酸(国药): 分析纯; 微晶纤维素(国药): 柱层析; 硼酸(Russia 制造): 纯度为 99.9%。

### 1.2 仪器的工作条件

根据 X 射线荧光光谱分析的基本原则, 重金属元素分析采用较高电压和较小的管流, 轻元素分析采用较低电压和较大的管流。实验时选择低功率的

收稿日期: 2018-12-21

作者简介: 豆卫全(1968—), 男, 工程师, 主要从事检验检测、计量、环保以及矿山开发和治理工作; E-mail: 504129693@qq.com

一次靶模式,在不加滤光片抽真空的条件下测定硅和磷;为了精准的分析高含量的铬,使用大功率的二

次靶模式,在保证各元素的计数率在合理区间,试验得出的仪器最佳分析参数见表 1。

表 1 X 射线荧光光谱仪工作条件  
Table 1 Working conditions of XRF

编号 No.	元素 Element	电压 Voltage/ kV	电流 Current/ $\mu$ A	滤光片 Filter	准直器 Collimator/ mm	靶材 Target material	模式 Model	抽真空时间 Vacuum time/s	分析时间 Analysis time/s	初始道 Initial	结束道 End
1	Si, P	7	400	空	8.0	空	OneTarget	120	100	50	250
2	Cr	40	600	空	8.0	钴靶	TwoTarget	常压	100	251	4046

### 1.3 样品制备

(1) 化学分析样品制备:称取 40 g 破碎缩分样品(粒度小于 10 mm)摊开装入磨盒冲击环内外,然后在设定转速为 1380~1390 r/min 的振动磨上研磨 20 s。此为第 1 次制样。样品制成 120 目(124  $\mu$ m,下同)化学分析试样,不仅解决了碳硫分析所需样品要求(分类入库和产品质量的重要指标之一),而且能使制取光谱压片样的初始样粒度尽可能保持一致。

(2) 光谱压片样品制备:称取 25.00 g 第 1 次制备的化学分析样品,摊开装入磨盒冲击环内外,再将称取的 0.20 g 硬脂酸和 2.00 g 微晶纤维素分别均匀撒在冲击环内外样品之上,然后在设定转速为 1380~1390 r/min 的振动磨上研磨 90 s,样品可以过 200 目筛,以消除粒度效应的影响。所制样品为光谱压片样。

(3) 标准规格的圆形样片制备:在压样机上用硼酸模具,加入适量样品,确保厚度达到 4 mm 以上,用适量的硼酸垫底压片,压样机压力设为 30 t,保压时间设为 30 s,卸压时间设为 12 s。启动设备压制样片,卸压后取出样片,刮去边缘突出部分,洗耳球吹除粉尘,标识后待测。

### 1.4 样品分析

将压好的圆形样片,放入试样杯中,将试样杯放置在 12 位自动进样回转盘上。仪器先进入分析界面,选择分析曲线,确定试样杯的位置,输入样品号,仪器自动显示分析结果。

### 1.5 校准曲线的建立

#### 1.5.1 校准样品

硅铬合金现仅有 3 个标准样品 GSB03-1796-2005、GSB03-1561-2003 和 7190-2,不能满足铬、硅、磷校准曲线的绘制要求。实验从已有各元素分析结果的生产样品中,按不同含量梯度选取 15 个样品,制成和相应标准样品尽可能相一致的化学分析样

品,混匀并验证样品的均匀性后,用化学湿法重新定值,经数据处理后得到样品中各元素参考值的内控标样。用内控标样和标准样品作为校准样品系列,其中各元素的含量范围见表 2。

表 2 校准样品系列中各元素的含量范围  
Table 2 Content range of each element in calibration sample series

元素 Element	Cr	Si	P
含量范围 Content range	27.78~33.90	34.69~49.17	0.0083~0.035

#### 1.5.2 校准曲线绘制

将选取的硅铬合金系列校准样品按上述制样条件压制好样片,选择最佳分析条件,在 X 射线荧光光谱仪上测试各元素的强度,然后在仪器内输入校准样品中各元素含量。应用 XRF 软件中的经验系数法(其中铬元素用铁含量进行强度校正),建立硅铬合金中各元素强度与含量关系的校准曲线。

## 2 结果与讨论

### 2.1 称样量

对于第 1 次制样,实验时称取不同量的破碎缩分样品(粒度小于 10 mm),研磨不同的时间然后过 120 目筛检验。结果表明,称取 40 g 样品在 1380~1390 r/min 研磨 20 s,所制样品既能通过 120 目筛,而且磨盒也比较容易清理干净。用第 1 次制取的样品再次研磨制备压片样品,综合考虑压制 1 个样片大约需要 10 g 左右的样品,另外为了防止磨盒的磨损,加入样品的体积不能小于 10  $\text{cm}^3$ ,而且实验时选择尽量少的称样量以保证研磨时间不会太长就能够消除大部分粒度效应等方面影响,最终确定制备光谱压片样选取称样量为 25.00 g。

## 2.2 助磨剂的选择及用量

若不加任何试剂直接研磨后压片制样,会导致样品磨不细且严重粘锅,因此需要加入助磨剂,让样品在研磨过程中不结块。试验了无水乙醇和硬脂酸等助磨剂的效果,从实际操作的粉碎效果以及测量结果重复性等方面比较,发现硬脂酸均比无水乙醇好,实验选择硬脂酸为助磨剂。硬脂酸加入量分别为 0.05、0.10、0.15、0.20、0.25、0.30、0.35 g 时制成样片,测定各元素荧光强度。结果表明,硬脂酸的用量对测定结果几乎没影响,但硬脂酸用量超过 0.30 g 时会有粘磨盒壁的情况。实验时选择硬脂酸加入量为 0.20 g。

## 2.3 黏结剂的选择及用量

考察了 3 种黏结剂硼酸、淀粉和微晶纤维素的效果。试验发现,对于硅铬合金,硼酸如果和硬脂酸混合使用,所制样品既粘锅又聚团。淀粉和微晶纤维素都可以和硬脂酸混合使用,而且当样品与黏合剂在磨盒中研磨后不会与磨盒黏结;从试验的结果看,微晶纤维素重复性操作的再现性好一些;所以选用微晶纤维素作黏合剂。考虑研磨盒的清洗,试验确定样品与微晶纤维素黏合剂的比例为 25.00 g 样品加 2.00 g 黏合剂,按此比例制成的样片表面光洁,同时各元素的荧光强度适中,有利于分析。由于微晶纤维素的加入量对测定结果有影响,要求必须小心准确加入。

## 2.4 研磨时间

日常分析测定中磨样过程和磨样时间对样品分析结果影响较大,是分析结果是否准确的关键步骤。为了有效地减少矿物效应的影响,采取校准样品粒度和样品粒度严格保持一致的方法。因此先将 40 g 破碎缩分样品(粒度小于 10 mm)研磨 20 s 使其先通过 120 目筛,在此基础上再将样品研磨得很细很均匀,使 X 射线的测量强度达到恒定,以此来消除和减

少粒度效应的影响。实验将第 1 次所制的化学分析样品分别在振动磨上研磨 60、70、80、90、100、110、120 s,在其他条件相同的条件下制取光谱压片样,在 XRF 上分别测其荧光强度。试验结果表明,研磨 80 s 以后,样品中铬、硅、磷的 X 射线荧光强度基本稳定;实验时样品研磨时间为 90 s。将经 90 s 研磨的样品过筛检验,200 目筛通过率为 100%。

## 2.5 压样条件的选择

试验结果表明,在压样机上用硼酸模具,硼酸镶边衬底,在压片机上加入样量约 10 g 确保厚度要达到 4 mm 以上。压样机压力设为 30 t,保压时间设为 30 s,卸压时间设为 12 s 的条件下用光谱压片样品压片。制作的样片结实坚固,结构均匀致密,可以得到较高的堆积密度和平整光滑的表面,适合 X 射线荧光光谱法分析。

## 2.6 干扰因素的消除

对于压片法制样,粒度、矿物和基体效应是影响分析准确度的主要因素。硅铬合金是经冶炼后得到的产品,矿物效应较小。粒度效应通过两种方法解决,一是将样品研磨得很细很均匀,使 X 射线的测量强度达到恒定,另一种是分析样品和所用校准样品具有相同的平均粒度和粒度分布。对于基体效应,采用经验系数法进行谱线的重叠校正以及组分间的吸收和增强效应校正,本法中硅和磷校准曲线不需加校正元素,铬的校准曲线需加铁元素进行强度校正。

## 2.7 精密度试验

用同一个硅铬合金样品按样品制备条件连续制取 10 个样片,分别进行测定,求出各元素的平均值、标准偏差(SD)和相对标准偏差(RSD),结果见表 3。表 3 结果表明,铬、硅、磷测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$ )均在 4% 以下,精密度良好,能满足分析要求。

表 3 精密度试验  
Table 3 Precision test

项目 Item	Cr	Si	P
测定值 $w/\%$	30.62, 30.66, 30.65, 30.67, 30.56 30.64, 30.53, 30.48, 30.62, 30.60	41.59, 41.50, 41.53, 41.48, 41.66 41.53, 41.60, 41.76, 41.52, 41.51	0.031, 0.031, 0.032, 0.031, 0.032 0.032, 0.032, 0.031, 0.032, 0.032
平均值 $w/\%$	30.60	41.57	0.032
SD $w/\%$	0.062	0.087	0.0005
RSD/ $\%$	0.002	0.002	0.016

## 2.8 方法的正确度

选取 6 个硅铬合金样品按照实验方法进行测

定,并与化学湿法进行对照,结果见表 4。表 4 结果表明,本法测定值与化学湿法测定值基本吻合,误差

表 4 硅铬合金样品的正确度试验结果

Table 4 Trueness results of Si-Cr alloy samples

样品编号 Sample No.	方法 Method	Cr	Si	P
1#	湿法	28.51	42.34	0.029
	本法	28.61	42.30	0.029
2#	湿法	29.11	44.15	0.030
	本法	29.00	43.99	0.029
3#	湿法	29.78	43.50	0.031
	本法	29.59	43.68	0.032
4#	湿法	30.31	40.38	0.031
	本法	30.31	40.52	0.030
5#	湿法	30.80	41.51	0.033
	本法	30.73	41.60	0.033
6#	湿法	31.25	40.63	0.032
	本法	31.22	40.60	0.033

注:湿法中铬含量采用过硫酸铵氧化滴定法、硅含量采用氟硅酸钨容量法、磷含量采用钼磷钼蓝分光光度法测定。

在化学分析法允许误差范围之内。试样正确度较好,能满足分析要求。

### 3 结语

用粉末压片-X 射线荧光光谱法测定硅铬合金中的铬、硅、磷,较化学湿法分析,大幅度减轻劳动强度并提高工作效率,使对硅铬合金的复杂冗长的分析工作变成了快速分析,尤其适合批量大、急于出结果的试样检测。此方法应用于我公司硅铬合金炉前产品和出厂断批产品的分析,效果良好。

### 参考文献:

[1] 周仁红.XRF 分析铁合金中主元素的方法技术研究[D].成都:成都理工大学,2016.  
[2] 武华东,刘彬.几种常用的助磨剂、黏结剂在荧光分析制样中的使用探讨[C]//第二届水泥 X 射线应用技术(培训)交流大会论文集.北京:中国硅酸盐学会,2009:109-115.  
[3] 陈为胜,王忠文,彭彦军.磨样方法对 X 射线荧光分析结果的影响[J].水泥(Cement),2011(3):51-52.  
[4] 张东雯,任娟玲,杨蒙,等.全自动制样-X 射线荧光光谱法

测定硅铁中硅[J].冶金分析,2016,36(8):25-29.  
ZHANG Dong-wen, REN Juan-ling, YANG Meng, et al. Determination of silicon in ferrosilicon by X-ray fluorescence spectrometry after fully-automatic sample preparation[J].Metallurgical Analysis,2016,36(8):25-29.  
[5] 白万里,张爱芬,石磊,等.X 射线荧光光谱法测定工业硅中 11 种微量元素[J].冶金分析,2016,36(10):40-46.  
BAI Wan-li, ZHANG Ai-fen, SHI Lei, et al. Determination of eleven micro elements in industrial silicon[J]. Metallurgical Analysis,2016,36(10):40-46.  
[6] 蔡鲲.X 荧光能谱分析中谱峰的正确识别[J].冶金分析,2001,21(1):49-51.  
CAI Kun. Correct discrimination of spectral peaks in X-rays fluorescence energy spectrum[J]. Metallurgical Analysis,2001,21(1):49-51.  
[7] 刘洪涛,邵常丽.能量色散 X 射线荧光光谱法测定铁矿石中化学成分[J].冶金分析,2016,36(6):69-72.  
LIU Hong-tao, SHAO Chang-li. Determination of chemical components in iron ores by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(6):69-72.  
[8] 倪子月,陈吉文,刘明博,等.能量色散 X 射线荧光光谱法测定土壤中铬和锰的干扰校正[J].冶金分析,2016,36(10):10-14.  
NI Zi-yue, CHEN Ji-wen, LIU Ming-bo, et al. Interference correction of energy dispersive X-ray fluorescence spectrometric determination of chromium and manganese in soil[J].Metallurgical Analysis,2016,36(10):10-14.  
[9] 邱少花,任娟玲,沈明科,等.粉末压片制样-X 射线荧光光谱法测定钼铁中的钼[J].中国钼业,2014,38(2):30-32.  
QIU Shao-hua, REN Juan-ling, SHEN Ming-ke, et al. Determination of molybdenum content in pressed powder pellet samples of molybdenum-iron by X-ray fluorescence spectrometry[J].China Molybdenum Industry,2014,38(2):30-32.  
[10] 彭文明,边立槐,钟静.X 射线荧光光谱法对硅锰合金中多元素的同時分析[J].天津冶金(Tianjin Metallurgy),2005(4):39-40.

## Determination of chromium, silicon and phosphorus in silicochrome by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry with pressed powder pellet

DOU Wei-quan, GAO Ming, XIA Pei-min, LUO Qin, LIU Hai-xia  
(Quality Control Department, Dragon Northwest Ferroalloy Co., Ltd., Yongdeng 730334, China)

Abstract: As the determination of chromium, silicon and phosphorus in silicon-chromium alloy by tradi-



tional chemical wet analysis method was replaced by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry, the requirements of production could be met from the premise of reducing manpower and material resources as well as green environmental protection. The pressed powder pellet was selected for sample preparation. 40 g of crushed sample was ground for 20 s to prepare 120-mesh ( $124\ \mu\text{m}$ ) sample for chemical analysis. Then 0.20 g of stearic acid and 2.00 g of microcrystalline cellulose were added into 25.00 g of sample for chemical analysis. The mixture was ground for 90 s to reduce the particle size not less than 200-mesh ( $74\ \mu\text{m}$ ). The analysis surface of the prepared sample pellet was smooth and firm under the conditions above. According to the characteristics of chromium, silicon and phosphorus, the optimal working parameters of spectrometer were obtained. The contents of silicon and phosphorus were determined under vacuum condition using low power primary target without optical filter, while the content of chromium was determined using high power secondary target mode. Due to the lack of certified reference materials for silicochrome alloy, several silicochrome alloy in different production stages with certain content gradient (the contents were accurately determined by chemical wet method) were used as calibration samples to establish the calibration curve. The influence among elements, the matrix effect, the particle size effect and the spectral overlapping interference was corrected or reduced by the empirical coefficient method. The precision test indicated that the relative standard deviation (RSD,  $n=10$ ) was 0.002%, 0.002% and 0.016% for chromium, silicon and phosphorus in silicochrome alloy, respectively. The trueness test for production sample of silicochrome alloy was also conducted. The results were consistent with those obtained by chemical wet method. The proposed method realized the simultaneous determination of chromium, silicon and phosphorus in silicochrome alloy by X-ray fluorescence spectrometer, which broadened the new application fields of instrument.

**Key words:** energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry (ED-XRF); pressed powder pellet; silicon-chromium alloy; chromium; silicon; phosphorus