

熔融制样-X 射线荧光光谱法测定磷铁中磷硅锰钛

宋祖峰^{1,2}, 陆向东³, 陈海峰³, 王忠乐¹, 蒺江霞¹, 郭士光¹

(1. 马鞍山钢铁股份有限公司技术中心, 安徽马鞍山 243000; 2. 轨道交通关键零部件安徽省技术创新中心, 安徽马鞍山 243000; 3. 江苏永钢集团有限公司, 江苏张家港 215628)

摘要:使用熔融制样-X 射线荧光光谱法(XRF)测定磷铁合金样品, 关键是要解决样品前处理中合金样品侵蚀铂-黄坩埚的难题。采用陶瓷坩埚石墨垫底低温预氧化后, 高温熔融制样, 建立了 X 射线荧光光谱测定磷铁中磷、硅、锰和钛的方法。选用磷铁标准样品, 按照一定的比例合成及在磷铁标准样品中加入标准溶液的方式, 配制成一定梯度的磷铁校准样品, 拓宽了校准曲线的含量范围。以碳酸锂和过氧化钡复合氧化剂, 从 400 °C 缓慢升温至 800 °C, 对磷铁样品进行预氧化, 避免了熔融过程中对铂-黄坩埚的腐蚀。实验结果表明, 以四硼酸锂为熔剂, 溴化铵溶液为脱模剂, 稀释比 40 : 1, 于 1100 °C 下熔融 20 min, 制得的玻璃熔片均匀稳定。各元素的检出限为 32.47~57.49 μg/g。在最佳实验条件下对磷铁标准样品进行测定, 各元素测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$)为 0.28%~1.1%。实验方法应用于磷铁实际样品的测定, 与其他方法的测量结果无显著性差异。

关键词:熔融制样; 石墨垫底; 预氧化; 复合氧化剂; X 射线荧光光谱法(XRF); 磷铁

中图分类号: O657.34; TF648; TF03⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7571(2020)08-0055-07

磷铁主要用作冶金行业特种钢的合金剂和脱氧剂, 是冶炼高牌号硅钢必需的添加剂, 磷铁的加入将有利于硅钢获得较好的浇铸性能及产品性能。不论是取向硅钢还是无取向硅钢, 都对硅钢的化学成分要求极为严格, 需对冶炼过程中所使用的磷铁成分进行精确控制。因此, 准确测定磷铁中主次成分的含量, 对炼钢生产的科学指导, 高附加值硅钢产品的质量保障起着至关重要的作用。

磷铁中磷、硅、锰元素含量的测定常采用相关行业标准^[1-3]。传统的化学湿法虽然选择性强, 分析准确, 但分析周期长, 操作繁琐, 且需用高氯酸、氢氟酸等危险化学药品, 越来越不能满足环保管控和在线批量快速分析的要求。电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)具有检出限低、线性范围宽、分析速度快等特点, 已被广泛应用。已有用 ICP-AES 测定磷铁中磷及其杂质元素含量的报道^[4-5]。磷铁样品经碱熔会带来大量盐类, 不利于 ICP-AES 的测定; 而以氢氟酸-硝酸消解样品, 需仪器配备耐氢氟酸系统, 否则大量氢氟酸易腐蚀检测仪器。X 射线荧光光谱法(XRF)是一种重要的化学成分分析手

段, 熔融制样^[6-9]和粉末压片制样^[10-11]是其常用的样品处理方法, 由于不需要溶解样品, 所以近似于无损检测。有关熔融制样分析铁合金中的主次量元素已见报道, 但铁合金试样中由于存在大量金属单质, 在高温熔融时易使铂-黄坩埚合金化, 严重侵蚀坩埚, 故限制了 XRF 的应用。对于磷铁的 XRF 测试, 已有的采用粉末压片制样的方式, 制样虽简便、快速, 但无法消除样品粒度和矿物效应。也有用铂-黄坩埚挂壁熔融制样 X 射线荧光光谱法测定磷铁化学成分的报道^[12]。铂-黄坩埚挂壁样品预氧化过程对挂壁操作严格且繁琐, 稍有失误, 就会造成贵重铂-黄坩埚的腐蚀。

本文提出了用陶瓷坩埚石墨垫底低温预氧化后, 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定磷铁中磷、硅、锰和钛元素的含量。由于采用碳酸锂与过氧化钡的复合氧化剂进行预氧化, 避免了磷铁合金熔融过程中对铂-黄坩埚的腐蚀, 制得适合 X 射线荧光光谱分析用的磷铁玻璃熔片。熔融制样消除了基体效应对分析结果准确度的影响, 实现了磷铁中磷、硅、锰和钛的准确和批量测定。

收稿日期: 2020-02-19

作者简介: 宋祖峰(1972—), 男, 高级工程师, 博士, 主要从事金属材料分析测试方法研究工作; E-mail: songzf2885630@sina.com

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

Axios PW4400/10 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰 PANalytical 仪器公司); GRMF-II 多功能熔融炉(上海立润机电设备有限公司); 铂-黄坩埚(95% Pt-5% Au, 均为质量分数); P10 气体为氩气-甲烷气(90%+10%)混合气体。

溴化铵溶液: 200 g/L; 磷、硅、锰、钛标准储备溶液(钢研纳克检测技术股份有限公司); 均为

1000 μg/mL; 磷、硅、锰、钛标准工作溶液: 均为 0.1 mg/mL, 由各元素标准储备溶液逐级稀释而成。

四硼酸锂、碳酸锂、硝酸锂、过氧化钠和过氧化钡均为优级纯; 石墨为分析纯; 实验用水为符合 GB/T 6682 规定的三级水。

1.2 仪器工作条件

端窗铍靶 X 射线光管, 工作功率 3 kW; P10 气体流量为 1.0 L/h。各元素测定时的仪器工作条件见表 1。

表 1 仪器工作条件

Table 1 Working conditions of instrument

元素 Element	谱线 Line	晶体 Crystal	准直器 Collimator/ μm	探测器 Detector	电压 Voltage/ kV	电流 Current/ mA	峰位角(2θ) Peak position/ (°)	脉冲高度 分布 PHD	测量时间 Determination time/s
P	Kα	GEIII	300	Flow	30	100	141.01	37~64	15
Si	Kα	PE002	300	Flow	30	100	109.06	35~67	12
Mn	Kα	LiF200	300	Flow	50	60	63.01	39~65	12
Ti	Kα	LiF200	300	Flow	30	100	86.17	38~60	10

1.3 实验方法

1.3.1 校准样品

选取磷、硅、锰和钛含量具有一定梯度的国际和国家级磷铁标准样品, 按照一定的比例合成, 以及在

国际和国家级磷铁标准样品中加入磷、硅、锰和钛标准溶液的方式配制成磷铁校准样品, 用于绘制磷、硅、锰和钛的校准曲线。标准样品及人工合成校准样品中磷、硅、锰和钛含量见表 2。

表 2 标准样品及人工合成校准样品中各元素含量

Table 2 Contents of the elements in standard samples and man-made calibration samples

序号 No.	标准样品/校准样品 Certified reference material and calibration sample	含量 Content w/%			
		P	Si	Mn	Ti
1	0.2000 g GBW(E)010391	27.50	0.156	0.70	0.53
2	0.2000 g GBW(E)010420	21.49	0.382	1.07	0.62
3	0.2000 g GBW01429	17.90	1.87	0.47	
4	0.2000 g DH2202	25.11	3.17	5.21	0.931
5	0.2000 g VSF28/2	16.05	1.11	1.20	
6	0.2000 g SL22-03	27.40	0.479	2.10	1.89
7	0.1000 g GBW(E)010420+0.1000 g SL22-03	24.45	0.43	1.59	1.26
8	0.2000 g VSF28/2+20 mL 0.1 mg/mL 硅+4 mL 0.1 mg/mL 钛	15.86	2.08	1.19	0.20
9	0.2000 g GBW01429+2 mL 0.1 mg/mL 钛	17.88	1.87	0.47	0.10
10	0.2000 g GBW01429+20 mL 0.1 mg/mL 硅+30 mL 0.1 mg/mL 钛	17.46	2.80	0.46	1.46
11	0.2000 g SL22-03+60 mL 0.1 mg/mL 磷+5 mL 0.1 mg/mL 硅+20 mL 0.1 mg/mL 锰+4 mL 0.1 mg/mL 钛	29.10	0.70	2.97	2.00

1.3.2 预氧化

称取 0.2000 g 磷铁样品, 置于盛有 4.0000 g 四硼酸锂作熔剂、2.0000 g 碳酸锂和 1.0000 g 过氧化钡作氧化剂的定量滤纸中, 将样品混合搅匀后, 包裹成球状, 放入石墨垫底的陶瓷坩埚中, 置于预先加热

至 400 °C 的多功能熔融炉保温熔融 15 min 后, 再以 15 °C/min 逐渐升温至 (800 ± 20) °C, 熔融 30 min 后, 取出, 冷却后清扫干净熔球表面的石墨, 待用。

1.3.3 玻璃熔片的制备

将预氧化后熔球取出, 扫净表面石墨粉, 置于盛

有 4.0000 g 四硼酸锂的铂-黄坩埚中,加入 10 滴 200 g/L 溴化铵溶液,在多功能熔融炉中 1100 °C 熔融 20 min。期间摇匀坩埚内熔融物以赶除气泡。取出熔融物,在坩埚中冷却剥离(或将熔融物注入模具中冷却剥离),制成玻璃熔片。

2 结果与讨论

2.1 样品预氧化

2.1.1 预氧化剂

由于磷铁合金中元素的分布都是以金属互化物的形式存在于样品中,在铂-黄坩埚高温熔融制样前,如果样品预氧化不完全,后续将会对铂-黄坩埚产生严重的腐蚀。因此,制备磷铁样品玻璃熔片的关键是样品的预氧化,即将磷铁样品中元素转化成氧化态。

碳酸盐、硝酸盐和过氧化物都可作为铁合金样品的氧化剂。试验选择了常用的碳酸锂、硝酸锂、过氧化钠和过氧化钡 4 种氧化剂进行预氧化试验。试验发现,在较高温度下(800 °C 左右),碳酸锂(熔点为

723 °C)具有较强的氧化能力且反应温和,但速度较慢;硝酸锂和过氧化钠高温下氧化过程反应过于剧烈,不同程度出现了样品迸溅;过氧化钡氧化性也较强,但在低温状态下反应缓慢,在较高的温度下反应较为剧烈。为保证氧化的效果,同时缩短氧化时间,避免剧烈析气带出样品,结合这几种氧化剂和分析样品的特性,实验最终选择碳酸锂与过氧化钡的复合氧化剂进行预氧化。

2.1.2 预氧化剂用量

铁合金熔融制样的关键是保证样品中金属元素预氧化完全,避免后续高温熔融制备玻璃熔片时因合金样品预氧化不完全造成对铂-黄坩埚侵蚀。判断铁合金样品预氧化完全与否:一是看预氧化后熔体是否光亮,流动性是否好;二是将冷却后熔体放入坩埚中,加入四硼酸锂熔剂高温熔融后,制备的玻璃融片是否均匀透亮^[13]。为考察复合氧化剂不同配比的熔融效果,试验称取 0.2000 g 磷铁合金标准样品(SL22-04)进行氧化剂用量试验,结果见表 3。

表 3 不同氧化剂配比的试验结果

Table 3 Test results of different ratios of oxidant

序号 No.	复合氧化剂 Oxidants	预氧化效果 Pre-oxidation effect	相对标准偏差 RSD/%			
			P	Si	Mn	Ti
1	1.0000 g Li ₂ CO ₃ + 2.0000 g BaO ₂	氧化反应剧烈,样品有迸溅	0.68	1.15	1.87	2.43
2	1.5000 g Li ₂ CO ₃ + 1.5000 g BaO ₂	氧化反应剧烈,样品有迸溅,熔片易碎	0.94	0.86	1.02	1.79
3	2.0000 g Li ₂ CO ₃ + 1.0000 g BaO ₂	玻璃熔片透明、均匀,氧化完全	0.28	0.59	0.82	1.04
4	2.5000 g Li ₂ CO ₃ + 0.5000 g BaO ₂	玻璃熔片中有黑色颗粒,氧化不完全	1.32	1.85	1.53	2.24

由表 3 可知,当复合氧化剂的配比为 2 : 1,即碳酸锂的加入量为 2.0000 g,过氧化钡的加入量为 1.0000 g 时,样品氧化完全,各元素的测定精密度相对较好。

2.1.3 预氧化温度

本实验对样品采用分段预氧化,先在 400 °C 温度下进行低温预氧化 15 min,避免温度过高时,反应过于激烈,造成溶液的迸溅;再以 15 °C/min 逐渐升温至(800 ± 20) °C,熔融 30 min,进一步氧化分解不熔物。试验过程中发现,当温度低于 800 °C 时,合金熔球内部存在未完全熔融颗粒,导致熔球强度变差易破裂;而在 800 °C 温度下预氧化,既保证反应平稳进行,熔液不进溅,同时又能使熔球冷却后具有较好的强度;预氧化 30 min,样品能氧化完全,且表面粘附的石墨粉易于清扫干净。

2.2 玻璃熔片的制备

2.2.1 熔剂和稀释比

采用四硼酸锂熔剂熔融已预氧化成熔球的磷铁样品,能制成较好的玻璃熔片。因此,本法采用四硼酸锂作为熔剂。熔剂与样品量的比例会影响测定结果的准确性。稀释比过大,低含量组分计数不足,致使测定结果精密度下降;稀释比过小,样品可能熔融不完全,相应的氧化剂用量和能耗也要相应增加。称取 0.2000 g 磷铁合金标准样品(SL22-04)按实验方法 1.3.2 预氧化后,改变四硼酸锂熔剂用量,按稀释比分别为 50 : 1、40 : 1、30 : 1 进行试验,每种稀释比各制备 10 个玻璃样片,测定磷、硅、锰和钛的荧光强度,结果见表 4。

由表 4 可以看出,随着稀释比的增大,主元素磷的精密度更优,但微量元素硅、锰、钛的精密度相对变

表 4 不同稀释比的试验结果 ($n=10$)
Table 4 Test results of different dilution ratios

元素 Element	50 : 1		40 : 1		30 : 1	
	强度平均值 Average intensity/kcps	相对标准偏差 RSD/%	强度平均值 Average intensity/kcps	相对标准偏差 RSD/%	强度平均值 Average intensity/kcps	相对标准偏差 RSD/%
P	243.51	0.18	344.62	0.27	429.77	0.36
Si	1.245	2.2	2.696	0.62	3.586	0.68
Mn	3.542	2.0	4.006	0.79	4.415	0.73
Ti	4.240	1.5	5.820	1.1	6.650	1.1

差;兼顾主次量元素成分的测定及铂-黄金坩埚底部的大小,试验中选用高温熔融制备玻璃熔片的四硼酸锂用量为 4.0000g,加上预氧化时用的 4.0000g 四硼酸锂熔剂,熔剂总量 8.0000g。故实验选择熔剂和样品的稀释比 40 : 1,即 8.0000g 的熔剂,0.2000g 样品。

2.2.2 熔融温度

为考察不同的熔融温度对玻璃熔片均匀性的影响,选用磷铁合金标准样品(SL22-04),按 1.3.2 进行预氧化后,将熔球取出扫净石墨粉,置于盛有 4.0000g 四硼酸锂的铂-黄金坩埚中,加入 10 滴 200g/L 的溴化铵溶液,在 1050、1100 和 1150℃ 高温熔融制备玻璃熔片 ($n=10$)。试验发现,在这 3 个熔融温度,磷测定结果的 RSD 稳定在 0.30% 左右,硅测定结果的 RSD 稳定在 0.63% 左右,锰测定结果的 RSD 稳定在 0.82% 左右,钛测定结果的 RSD 稳定在 1.0% 左右。综合考虑能耗和熔融温度过高对熔融炉炉体及铂-黄金坩埚使用寿命的影响,实验最终选择熔融温度为 1100℃。

2.2.3 熔融时间

在 1100℃ 熔融温度下,分别熔融 15、20 和 30 min,考察不同的熔融时间对玻璃片均匀性的影响。结果表明,熔融 15 min 时制备的玻璃样品有少量的白色结晶,易碎裂,磷、硅、锰和钛测试精密度较差,均匀性无法满足要求;当熔融时间不少于 20 min 时,样品熔融完全,制成的玻璃熔片均匀透明,磷、硅、锰和钛测试精密度较好,满足均匀性的要求。综合考虑熔融温度过长,一方面能耗过大,另一方面影

响熔融炉炉体及铂-黄金坩埚使用寿命的,故实验选择熔融时间为 20 min。

2.2.4 脱模剂

溴化物和碘化物是 X 射线荧光光谱分析熔融制样时常用的脱模剂。试验发现,当加入 10 滴 200g/L 溴化铵溶液作脱膜剂时,样品的流动性好,且易与铂金坩埚剥离。故本实验选用 200g/L 的溴化铵溶液作脱膜剂。

2.3 校准曲线与检出限

按实验方法测定标准样品及校准样品熔片。以标准样品/校准样品系列中各元素的含量为横坐标,各元素荧光强度为纵坐标,采用公式(1)回归方程建立校准曲线,按公式(2)计算检出限。校准曲线的线性范围、线性回归方程、相关系数和检出限见表 5。

$$C_i = D_i + \sum_{m=1}^n L_{ij} \cdot C_m + E_i R_i (1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} \cdot C_j) \quad (1)$$

式中: C_i 为分析元素 i 的浓度; D_i 分析元素 i 校准曲线截距; L_{ij} 为重叠干扰系数; C_m 为重叠干扰元素 m 的浓度; E_i 为分析元素 i 的校准曲线斜率; R_i 为分析元素 i 的计数率; n 为共存(或重叠干扰)元素数; α 为基体校正因子; i 为分析元素; m 为重叠干扰元素; j 共存元素; C_j 为共存元素 j 的浓度。

$$LOD = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \quad (2)$$

式中:LOD 为元素的检出限, $\mu\text{g/g}$; m 为单位含量的计数率, $\text{kcps}/\%$; I_b 为背景计数率, kcps ; t_b 为背景测量时间, s 。

表 5 校准曲线参数和检出限

Table 5 Parameters of calibration curve and detection of limit

元素 Element	线性范围 Range $w/\%$	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 LOD/ $(\mu\text{g/g})$
P	15.86~29.10	$Y=0.6115 X-1.1503$	0.9993	32.47
Si	0.156~3.17	$Y=0.9273 X-0.5581$	0.9990	48.78
Mn	0.46~5.21	$Y=0.5932 X-0.0714$	0.9994	57.49
Ti	0.10~2.00	$Y=0.6763 X-0.0855$	0.9989	37.07

2.4 精密度试验

为验证本方法的精密度,选用同类型编号为

SL22-04 磷铁国际标准样品,平行制备 10 个玻璃熔片,按实验方法进行测定,结果如表 6 所示。

表 6 磷铁国际标准样品精密度试验结果($n=10$)

Table 6 Precision results of ferrophosphorus international certified reference material

元素 Element	测定值 Found $w/\%$	平均值 Average $w/\%$	认定值 Certified $w/\%$	相对标准偏差 RSD/ $\%$
P	25.59,25.61,25.64,25.56,25.56,25.72,25.73,25.68,25.74,25.72	25.66	25.69	0.28
Si	1.242,1.237,1.229,1.227,1.245,1.228,1.237,1.245,1.226,1.228	1.234	1.238	0.62
Mn	0.963,0.948,0.962,0.962,0.966,0.945,0.965,0.958,0.948,0.952	0.957	0.964	0.83
Ti	0.837,0.829,0.836,0.857,0.845,0.855,0.843,0.837,0.837,0.849	0.843	0.836	1.1

2.5 正确度试验

按照实验方法测定 4 个磷铁样品中磷、硅、锰和钛,并同其他测定方法的结果进行比对,其中磷的测定方法为冶金行业标准(YB/T 4532—2016 磷铁 磷含量的测定 酸碱滴定法),硅的测定方法为冶金行业标准(YB/T 4531—2016 磷铁 硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法),锰的测定方法为冶金行业标准

(YB/T 4533—2016 磷铁 锰含量的测定 火焰原子吸收光谱法),钛的测定方法为出入境检验检疫行业标准(SN/T 3319.1—2012 进出口磷铁 第 1 部分:磷、锰、硅、钛、钒、铬的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法),比对结果见表 7。由表 7 可知,本方法的测定结果与其他方法测定结果的差值在化学分析允许差范围内,表明本法具有较好的正确度。

表 7 磷铁样品的本法与其他方法比对结果

Table 7 Comparison results of ferrophosphorus samples by XRF and other methods

元素 Element	1#		2#		3#		4#	
	XRF	其他方法 Other method	XRF	其他方法 Other method	XRF	其他方法 Other method	XRF	其他方法 Other method
P	19.75	19.78	23.61	23.65	18.85	18.82	27.60	27.62
Si	0.82	0.80	3.07	3.05	1.89	1.93	0.75	0.72
Mn	1.87	1.90	4.18	4.23	0.87	0.86	2.35	2.34
Ti	0.63	0.62	0.26	0.25	0.96	0.98	1.56	1.59

3 结语

采用陶瓷坩埚石墨垫底对样品低温预氧化后,高温熔融制样-X射线荧光光谱法磷铁中磷、硅、锰和钛,解决了熔融制样过程中样品对铂-黄坩埚腐蚀的问题,建立了一种铁合金熔融制样新方法,拓展了X射线荧光光谱法在磷铁合金分析领域的应用。用标准样品和标准溶液合成校准样品,解决了无系列梯度标准样品的问题,拓宽了元素的测定范围。本方法测定结果与行业标准测定结果具有较好的一致性,准确度满足生产检验批量快速分析的需求。

参考文献:

[1] 中华人民共和国工业和信息化部.YB/T 4532—2016 磷铁 磷含量的测定 酸碱滴定法[S].北京:冶金工业出版社,2016.
[2] 中华人民共和国工业和信息化部.YB/T 4531—2016 磷

铁 硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法[S].北京:冶金工业出版社,2016.
[3] 中华人民共和国工业和信息化部.YB/T 4533—2016 磷铁 锰含量的测定 火焰原子吸收光谱法[S].北京:冶金工业出版社,2016.
[4] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.SN/T 3319.1—2012 进出口磷铁 第 1 部分:磷、锰、硅、钛、钒、铬的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法[S].北京:中国标准出版社,2013.
[5] 应腾远,刘文甫,冯杰.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定磷铁中磷、锰、钛和铝[J].理化检验:化学分册,2011,47(8):955-956,962.
YING Teng-yuan, LIU Wen-fu, FENG Jie. ICP-AES determination of P, Mn, Ti and Al in ferro-phosphorus[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2011, 47(8): 955-962.
[6] 刘伟,曹吉祥,张瑜.熔融制样-X射线荧光光谱法测定钨铁合金中硅锰磷铜钨[J].冶金分析,2019,39(2):46-50.

- LIU Wei, CAO Ji-xiang, ZHANG Yu. Determination of silicon, manganese, phosphorus, copper, tungsten in ferrotungsten alloy by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(2): 46-50.
- [7] 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锰磷铁[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 silico-manganese and ferromanganese alloys by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(2): 51-55.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 张万平, 李张胜, 席涛. 压片法-X射线荧光光谱测定磷铁[J]. 云南化工, 2001, 28(2): 30-32.
- ZHANG Wan-ping, LI Zhang-sheng, XI Tao. Determination of ferrophosphorus by X-ray fluorescence spectrometry with tableting method [J]. Yunan Chemical Technology, 2001, 28(2): 30-32.
- [11] 徐金龙, 华斌, 田琼, 等. X射线荧光光谱法测定磷铁中磷含量[J]. 检验检疫学刊, 2013, 23(1): 11-14.
- XU Jin-long, HUA Bin, TIAN Qiong, et al. Determination of phosphorus in phosphorus iron by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Journal of Inspection and Quarantine, 2013, 23(1): 11-14.
- [12] 祁巍, 宋苗, 常利民, 等. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定磷铁中磷、硅、锰、钛[J]. 冶金设备, 2019(S1): 128-131.
- QI Wei, SONG Miao, CHANG Li-min, et al. Determination of phosphorus, silicon, manganese and titanium in ferrophosphate by melting sampling and X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Equipment, 2019(S1): 128-131.
- [13] 李小青. 熔融制样-X射线荧光光谱法测定锰铁和金属锰中锰硅磷[J]. 冶金分析, 2018, 38(6): 39-42.
- LI Xiao-qing. Determination of manganese, silicon, phosphorus in ferromanganese and manganese metal by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(6): 39-42.

Determination of phosphorus, silicon, manganese and titanium in ferrophosphorus by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation

SONG Zu-feng^{1,2}, LU Xiang-dong³, CHEN Hai-feng³, WANG Zhong-le¹
JIA Jiang-xia¹, GUO Shi-guang¹

(1. Technology Center of Maanshan Iron & Steel Co., Ltd., Maanshan 243000, China; 2. Key Parts of Rail Transit Technology Innovation Center of Anhui Province, Maanshan 243000, China; 3. Jiangsu Yonggang Group Co., Ltd., Zhanjiagang 215628, China)

Abstract: During the determination of ferrophosphorus sample by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) with fusion sample preparation, the key is to solve the problem of platinum-gold crucible corrosion in alloy sample pretreatment. The sample was firstly pre-oxidized at low temperature in ceramic ruthenium with graphite on the bottom and then mused at high temperature for sample preparation. A method for determination of phosphorus, silicon, manganese and titanium in ferrophosphorus by X-ray fluorescence spectrometry was established. The calibration samples of ferrophosphorus with certain content gradient were prepared using certified reference materials of ferrophosphorus according to a certain ratio as well as adding

standard solution. The content range of calibration curves was broadened. Lithium carbonate and ruthenium peroxide composite oxidant were used to pre-oxidize the ferrophosphorus samples by slowly increasing the temperature from 400 °C to 800 °C, avoiding the corrosion of platinum-gold crucible in sample melting process. The experimental results showed that the prepared glass pieces were uniform and stable under the following conditions: lithium tetraborate was selected as the flux; ammonium bromide solution was selected as the release agent; the dilution ratio was 40 : 1; the melting temperature was 1100 °C and the melting time was 20 min. The limits of detection for elements were between 32.47 μg/g and 57.49 μg/g. The standard sample of ferrophosphorus was determined under the optimal experimental conditions. The relative standard deviations (RSD, $n=10$) of determination results were between 0.28% and 1.1%. The proposed method was applied for the determination of actual ferrophosphorus samples, and the found results had no significant difference with those obtained by other methods.

Key words: fusion sample preparation; graphite on the bottom; pre-oxidation; composite oxidant; X-ray fluorescence spectrometry (XRF); ferrophosphorus

《工业计量》征文通知

《工业计量》杂志创刊于1991年,由冶金自动化研究设计院、中国计量协会、北京钢研柏苑出版有限责任公司主办,是国内外公开发行的、我国工业计量领域的综合性科技期刊。现为中国计量协会会刊。

本刊面向科研及生产一线,理论和实践相结合,欢迎广大计量工作者踊跃投稿,同时欢迎单位集体组稿,以单位专栏形式刊登。

《工业计量》杂志为更好地加强计量学术交流,成立有“工业计量理事会”,成员理事由各级计量协会、学会、全国各地计量机构、科研院所、大专院校及从事相关产业生产制造的企事业单位组成。欢迎相关单位加入理事会,可不定期设立理事单位专栏。

一、征文范围

凡涉及到计量工作的内容均可。介绍先进的计量测试技术、推广国内外工业计量领域的新成果和新方法、交流计量管理经验、探讨计量法规与理论。常规主要栏目有计量测试与检定、计量装置及应用、信息化技术与控制、计量管理、测量不确定度、计量工作者论坛、实践经验等。特色专栏有产业计量、能源计量、流量计量、称重计量、企业专栏等。

二、征文要求

(1) 论文内容应具有实用性和创新性,未公开发表过。

(2) 来稿应层次清楚,结构严谨,文字简练,术语准确,数据可靠,采用法定计量单位。

(3) 论文字数一般不超过6000字,每篇论文需要提供200字左右的摘要和3~5个关键词,参考文献在文章中标注文献号。

(4) 论文版式:采用word文件,5号字宋体,通栏排。(可登录本刊网站<http://www.gyjl.com.cn>,点击“作者在线投稿”点击“论文模板”查看版式要求)。

三、投稿方式及注意事项

(1) 网站投稿:本刊网站<http://www.gyjl.com.cn>,点击“作者在线投稿”注册并投稿。

(2) 咨询电话:010-62182517 咨询邮箱:gj@gyjl.com.cn

(3) 来稿文责自负,请勿一稿多投。