

X射线荧光光谱法测定电解锰中 锰、硅、磷和铁含量

王彬果^{*1} 徐静¹ 赵靖¹ 商英¹ 孔德顺²

(1 邯钢集团技术中心, 河北邯郸 056015; 2 六盘水师范学院, 贵州六盘水 553004)

摘要 熔融制样 X 射线荧光光谱法测定电解锰中锰、硅、磷和铁含量。用熔融后的四硼酸锂制作铂金坩埚保护层, 以 BaO₂ 做氧化剂, 在马弗炉内通过逐渐升温来氧化电解锰, 然后熔融制取玻璃熔片, 用 X 射线荧光 (XRF) 光谱法分析电解锰中锰、硅、磷和铁含量。锰、硅、磷和铁的相对标准偏差 RSD 分别为 0.23%、2.82%、0.31% 和 0.53%。与其它分析方法比较, 其结果更稳定。有效消除了电解锰熔融制样过程中的坩埚腐蚀问题, 分析误差可完全控制在国家相关标准允许的范围内, 实现了电解锰中各元素的快速准确测定。

关键词 电解锰; X 射线荧光光谱; 熔融制样

中图分类号: O657.34; TH744.16 文献标识码: A 文章编号: 2095-1035(2011)03-0043-03

Quantitative Determination of Mn, Si, P and Fe in Electrolytic Manganese by X-ray Fluorescence Spectrometry

WANG Binguo¹, XU Jing¹, ZHAO Jing¹, SHANG Ying¹, KONG Deshun²

(1 Handan iron and steel Group Complex Technology Center, H ebei Handan, 056015, China;

2 Liupanshui Normal College, Liupanshui, Guizhou 553004, China)

Abstract X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation method was used to determine the quantity of Mn, Si, P and Fe in electrolytic manganese. A Pt-Au crucible was coated with a protective layer made by melting lithium tetraborate and used as the container for electrolytic manganese. The Pt-Au crucible with electrolytic manganese was placed in a muffle furnace. BaO₂ was used as the oxidizing agent and the electrolytic manganese was gradually oxidized with increased temperatures. Afterwards, the glass plate was made by fusion method and then tested by X-ray fluorescence (XRF) spectrometer to determine the content of Mn, Si, P and Fe elements in electrolytic manganese. The precision of the method for Mn, Si, P, Fe is 0.23%, 2.82%, 0.31% and 0.53%, respectively. Comparing with other analytical methods, XRF method is more stable. Since this method solved the problem caused by corrosion of Pt-Au crucible during sample preparation by fusion method, analytical errors of the method could be controlled completely within the acceptable limits of the national standard. Thus, this method allows to quantitatively determine all elements in electrolytic manganese with fast speed and good reliability.

Keywords electrolytic manganese; XRF; fusion method

收稿日期: 2011-05-24 修回日期: 2011-06-21

作者简介: 王彬果, 男, 工程师, 硕士, 主要从事冶金产品分析。Email: wangbinguo@mail.hgjt.cn

1 前言

近年来, 电解锰在钢铁冶金行业中的应用逐渐扩大, 被广泛地应用在各种特殊钢上, 如 200 系列不锈钢、硅钢等钢种的冶炼, 起到脱氧和合金化的作用。但是在电解锰中, 主量锰元素含量以及微量的杂质元素硅、磷和铁等元素含量会直接影响到电解锰的品质, 进而影响到钢种质量, 因此, 准确测定电解锰中主微量元素的含量是非常必要的。电解锰中各元素的标准测定方法均为化学湿法^[1-4], 分析过程操作复杂, 不同元素需要采用不同的方法分别进行, 费时费力, 不能满足日常生产中对检验结果快速报出的要求。

X 射线荧光(XRF)光谱分析虽然能满足快速分析的要求, 但结果的准确度往往取决于样品的制备方法^[5-6]。在 XRF 分析中, 由于氧化物的硼酸盐熔融制样技术完全消除了样品的粒度效应和矿物效应, 而被认为是 XRF 光谱分析中最精确的制样方法。但熔融制样需要在铂金坩埚内进行, 任何还原性物质如单质类的硅、锰和铁等在高温时易和铂形成共熔物, 严重腐蚀铂金坩埚。含量为 Pt(95%) + Au(5%) 的铂金坩埚作为贵重物品, 在制样过程中尤其要保证其绝对安全。故一般情况下, 还原性物质要想熔融制样, 需要进行充分的预氧化后, 再经高温熔融制备玻璃熔片。由于涉及到铂金坩埚的安全性, 业内对还原性物质如电解锰等铁合金类样品的熔融制样方法报道很少。其中, 熔融制样的发明人 Claisse 教授^[7-8]曾经提出过铁合金等还原性物质的氧化策略和机理, 但并未见有更深入的研究报道。

因此开发了一种电解锰的熔融制样方法, 并成功地应用于 X 射线荧光光谱分析。从而摆脱了化学法操作时的步骤繁琐, 费时费力的缺点, 降低操作人员的劳动强度。

2 实验部分

2.1 主要仪器及试剂

ARL 9900 型 X 射线荧光光谱仪(赛默飞世尔科技有限公司); RYL-05 型快速熔样炉(洛阳特耐实验设备有限公司); 马弗炉; 铂金坩埚。

金属锰(基准物质), 锰铁国家标准样品; 四硼酸锂, 混合溶剂(Li₂B₄O₇: LiBO₃ = 67: 33); KBr (AR); BaO₂ (AR); KNO₃ (AR); LiCO₃ (AR); 碘化铵溶液(300 g/L); 所有实验用水均为二次去离子水。

实验时所需的分析参数如表 1 所示。

表 1 X 射线荧光光谱的分析参数

元素	分析线	晶体	准直器	探测器	电压/kV	电流/mA	2θ角	PHD 下限	PHD 上限
Mn					40	60		30	90
Si					40	60		30	90
P			固定道		30	100	固定道	30	90
Fe					40	60		20	120

2.2 实验步骤

称取 7.0000 g 四硼酸锂于铂坩埚内, 加入 1 mL 碘化铵溶液做脱模剂, 然后置于温度已升至 1000 °C 的马弗炉内, 待熔剂熔化后, 取出坩埚, 缓慢转动坩埚, 使四硼酸锂均匀地铺于坩埚内壁上, 冷却后形成四硼酸锂保护层。

称取 0.2000 g 试样, 1.0000 g 混合熔剂, 2.0000 g 过氧化钡和 0.2000 g 溴化钾, 放入已制作四硼酸锂保护层的坩埚内, 混匀。然后把坩埚放入已升温至 800 °C 的马弗炉中进行预氧化, 此过程应让坩埚在炉门口预热 1~2 min, 然后分步缓慢进入炉膛约 30 min 即可, 氧化完成后的试样内应无黑色颗粒物, 为可流动的液体。

预氧化完成后, 把坩埚转移至熔样炉中按预设程序(如表 2 所示)进行熔融, 完成后即可得到均匀完美的玻璃熔片用于 XRF 分析。

表 2 熔样炉熔融程序参数

恒温温度/ °C	前静置时间/ min	炉体摆动时间/ min	后静置时间/ min
1050	10	15	2

3 结果与讨论

3.1 氧化剂的选择及用量

制备电解锰玻璃熔片的关键技术是样品的预氧化, 一般情况下, BaO₂, V₂O₅ 和 Na₂O₂ 等过氧化物和碳酸盐, 硝酸盐都可作为氧化剂使用。但这些氧化剂只有在较高的温度下(如 800 °C)才会表现出强的氧化活性, 故电解锰的氧化策略常常是将一定量的样品和氧化剂混合, 然后在较高的温度下激发氧化剂的氧化活性, 来完成预氧化过程。

经过多次实验后发现, 虽然多种氧化剂都能完成对电解锰的预氧化过程, 如 BaO₂、LiCO₃ 和 KNO₃ 的混合物等, 但从反应过程来看, LiCO₃ 和 KNO₃ 的氧化过程不如 BaO₂ 温和, 反应过于剧烈, 这样会使得氧化过程变得不易控制。更为重要的

是,在用 BaO₂ 做氧化剂使用时, BaO₂ 还能起到重吸收剂的作用,降低样品的基体效应,对于主元素 Mn 表现的尤为突出。表 3 为采用不同氧化剂得到的玻璃熔片中各元素的精密度实验数据,可以看出,

表 3 氧化剂不同时的精密度实验

Table 3 Precisions of the method with different oxidants

次数	Mn/ kcps		Si/ kcps		P/ kcps		Fe/ kcps	
	BaO ₂	LiCO ₃ : KNO ₃ = 1: 1	BaO ₂	LiCO ₃ : KNO ₃ = 1: 1	BaO ₂	LiCO ₃ : KNO ₃ = 1: 1	BaO ₂	LiCO ₃ : KNO ₃ = 1: 1
1	124 273	372 978	0 6429	1 2674	0 5767	0 2908	3 8350	8 9752
2	124 211	375 506	0 6393	1 3926	0 5757	0 2949	3 8571	9 1045
3	124 161	371 800	0 6442	1 4514	0 5754	0 2874	3 8364	9 0000
4	124 608	370 590	0 6699	1 3228	0 5742	0 2842	3 8612	8 9183
5	123 808	374 513	0 6802	1 6583	0 5720	0 2946	3 8099	9 2521
平均值	124 212	373 078	0 6553	1 4185	0 5748	0 2904	3 8399	9 0500
标准偏差	0 2854	1 9866	0 0185	0 1510	0 00180	0 0046	0 0205	0 1316
相对标准偏差/ %	0. 23	0 53	2 82	10 65	0 31	1 60	0 53	1. 45

3 2 样品用量及脱模剂的选择

由于预氧化过程的存在,试样用量不宜过大,否则会增加坩埚被腐蚀的风险,但样品用量太少又会影响微量元素的测定。结合这两方面因素,根据实验结果,当试样用量为 0 2000 g 时,坩埚无腐蚀且各元素均有很好的测量结果,最终确定试样用量为 0 2000 g。

电解锰中主量元素为锰,对坩埚有较强的浸润性,需要较多的脱模剂才能顺利脱模。如果脱模剂以溶液形式加入,势必引入大量的液体,在预氧化过程中容易引起喷溅,故在实验中脱模剂以固体形式直接称量到坩埚中。碘化物的挥发性要高于溴化物,根据实验结果,最终确定 KBr 做脱模剂,当用量达到 0. 2000 g 时,样片即能顺利地由坩埚中剥离。

3 3 对铂金坩埚安全性的讨论

成分为 Pt(95%) + Au(5%) 的铂金坩埚作为贵重物品,在熔融操作时保护其绝对安全是十分必要的。四硼酸锂的熔点为 921 °C,而预氧化是在 800 °C 的马弗炉内进行的,所以通过制作内衬四硼酸锂保护层的坩埚在 800 °C 实施预氧化时,四硼酸锂保护层仍为固态,试样和坩埚内壁可完全隔绝,在整个氧化过程中,还原性物质没有机会和铂金器皿接触,使得整个氧化过程能够在安全可靠的条件下进行。

3 4 校准曲线

用 BaO₂ 作氧化剂时各元素的精密度最好,故最终选择 BaO₂ 作为氧化电解锰的氧化剂。实验发现, BaO₂ 的用量太少则氧化不充分,当 BaO₂ 用量为 2 g 时比较合适,熔融后坩埚无任何腐蚀。

由于电解锰没有相关的国家标准样品,所以校准样品的制作以纯锰(基准物质)复配一定量的锰铁标准样品后,熔制出有一定含量梯度的系列校准样片,各元素的测定范围为 Mn: 75% ~ 99%, Si: 0 1% ~ 2 5%, P: 0 01% ~ 0 10%, Fe: 1% ~ 10%。

制出玻璃熔片后在 X 射线荧光光谱仪上测量其强度,然后绘制校准曲线。由于该方法完全消除了矿物效应和粒度效应,线性回归方程较理想,如表 4 所示。

表 4 各元素的校准曲线方程

Table 4 Calibration curves for Mn, Si, P and Fe

元素	回归方程	相关系数 R ²
Mn	$y = 0 89264x - 8 1015$	0 9985
Si	$y = 0 63788x - 0 17483$	0 9954
P	$y = 0 47459x - 0 27349$	0 9953
Fe	$y = 0 72179x - 0 98456$	0 9991

3 5 准确度试验

由于没有相关的电解锰国家标准样品,所以对本法准确性的验证采用和标准方法的比对进行,数据如表 5 所示,其中锰含量的测定和国标^[1]方法进行比对, Si、P 和 Fe 的测定和标准方法^[9]进行比对。从表 5 可以看出,该法所测数据同标准方法吻合得很好,能够满足日常生产分析的需求。

表 5 准确度试验

Table 5 Accuracies of the methods

ω/ %

编号	Mn		Si		P		Fe	
	XRF	滴定法	XRF	ICP-AES	XRF	ICP-AES	XRF	ICP-AES
样品 1	93. 15	92 98	0 077	0 064	-	-	4 96	4 95
样品 2	97. 03	96 85	0 211	0 220	0 0253	0 0245	1 61	1 63
样品 3	97. 20	97 45	0 238	0 223	-	-	1 73	1 80
样品 4	95. 72	95 67	0 425	0 426	0 0171	0 0174	1 08	1 15

注:“-”表示低于检测限。

表 6 石墨炉原子吸收法和冷原子化法测定的结果比较

Table 6 Comparison of analytical results for determination of trace Cd by GF-AAS and cold-vapor generation AAS

方法	样品测定结果							t	P
	1	2	3	4	5	6	7		
石墨炉法	5.785	9.125	12.22	14.38	18.56	19.45	25.12	1.52	< 0.05
冷原子化法	5.782	9.132	12.19	14.39	18.62	19.38	25.24		

数据表明,采用冷原子吸收光谱法测定儿童首饰中痕量的镉,与用石墨炉原子吸收光谱法测定结果一致。

4 结语

建立了用冷原子吸收法测定儿童首饰中可溶性镉的方法,相对标准偏差小于 2.2%,方法的回收率为 98.3%~103.1%,检出限为 0.05 mg/kg,可用于进出口儿童首饰中可溶性镉含量的检测。

参考文献

- [1] 陈丛菲. 儿童首饰含镉安全性探究[J]. 中外玩具制造, 2010, (06): 74-75.
- [2] 毛跟年, 许牡丹, 黄建文. 环境中有毒有害物质与分析检测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 158-159.
- [3] BS EN 1122: 2001. Plastics determination of cadmium-wet decomposition method[S].
- [4] 何飞顶, 李华昌, 冯先进. 电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)法测定红土镍矿中的 Cd、Co、Cu、Mg、

Mn、Ni、Pb、Zn、Ca 9 种元素[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 39-41.

- [5] Guo Xiaowei, Guo Suming. Determination of cadmium at ultratrace levels by cold vapour atomic absorption spectrometry[J]. Anal At Spectrom, 1995, 10(11): 987-991.
- [6] Jamshid L. Manzoori, Hossein Abdolmohammad-Zadeh, Mohammad Amjadi. Ultratrace determination of cadmium by cold vapor atomic absorption spectrometry after preconcentration with a simplified cloud point extraction methodology[J]. Talanta, 2007(71): 582-587.
- [7] 彭谦, 王光建, 张克荣. 冷蒸气发生原子吸收光谱法测定食品中痕量镉[J]. 理化检验: 化学分册, 2003, 39(3): 133-135.
- [8] 吴政宙, 陈文君. 食品中痕量镉的测定[J]. 光谱实验室, 2005, 22(4): 814-818.
- [9] 龚治湘. 微型多功能进样装置[P]. ZL 2004 2 0084256. 7.
- [10] 蒋小良, 贾长生, 叶林, 等. 冷蒸气发生-原子吸收光谱法测定日用陶瓷浸泡液中痕量镉[J]. 岩矿测试, 2009, 28(5): 431-434.

(上接第 45 页)

4 结语

通过在铂金坩埚内壁制备四硼酸锂保护层的手段,使得电解锰的整个预氧化过程安全可靠,经长期使用后铂金坩埚仍能保持光滑无腐蚀。采用熔融制样后,制成的玻璃熔片实际上是一种固体溶液,可以完全消除样品的矿物效应和粒度效应,分析结果得到了最大程度的优化。取得了很好的分析准确度和精密度,能够满足日常分析测试的要求。

参考文献

- [1] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 5686.1-2008 锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 锰含量的测定 电位滴定法、硝酸铵氧化滴定法及高氯酸氧化滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 5686.2-2008 锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 硅含量的测定 钼蓝光度法、氟硅酸钾滴定法和高氯酸重量法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [3] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 5686.4-2008 锰铁、

锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 磷含量的测定 钼蓝光度法和碱量滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.

- [4] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 8654.2007 金属锰、锰硅合金、锰铁和氮化锰铁 铁含量的测定 邻二氮杂菲分光光度法和三氯化钛-重铬酸钾滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.
- [5] 朱泽民, 杜治国, 蒋学良, 等. X 射线荧光光谱熔融法测定镍永磁体氧体中各组分含量[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 69-72.
- [6] 邓军华, 曲月华, 王一凌. X 射线荧光光谱法快速测定钢基中锰元素含量[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 63-65.
- [7] Blanchette J. A quick and reliable fusion method for silicon and ferrosilicon[J]. Advances in X-ray Analysis, 2002, 45: 415-420.
- [8] Blanchette J, Claisse F. Fused beads from metal drilling and chips, example of application to tin-lead alloys[J]. Advances in X-ray Analysis, 2001, 44: 405-408.
- [9] 国家认证认可监督管理委员会. SN/T 1427-2004 金属锰中硅、铁、磷含量的测定 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, 2004.