

文章编号: 0254 - 5357(2008)01 - 0077 - 02

X 射线荧光光谱法测定锌铝硅合金中硅和铁

王军学

(湖南株冶火炬金属股份有限公司质保部, 湖南 株洲 412004)

摘要: 采用岛津 MXF-2400 型多道 X 荧光光谱仪测定锌铝硅合金中硅及铁的含量, 对样品分析面进行了选择, 考察了分析面光洁度、样品放置时间对测定的影响条件。方法样品前期处理简便, 分析速度快, 灵敏度高, 硅和铁的相对标准偏差(RSD, $n=11$) 分别为 1.15% 和 0.44%。与其他方法对照, 结果相符。

关键词: X 射线荧光光谱法; 锌铝硅合金; 硅; 铁

中图分类号: O657.34; O613.72; O614.811

文献标识码: B

Determination of Silicon and Iron in Zn-Al-Si Alloy by X-ray Fluorescence Spectrometry

WANG Jun-xue

(Department of Quality Control, Hunan Zhuye Torch Metals Co. Ltd., Zhuzhou 412004, China)

Abstract: SHIMADZU MXF-2400 Multi-channel X-ray fluorescence spectrometer was used in the determination of silicon and iron in zinc-aluminum-silicon alloy. The effect of determination conditions including the sample surface smoothness and sample detection time on the determination results was studied. Under the optimized determination condition, the proposed method has been applied to the determination of silicon and iron in zinc-aluminum-silicon alloy. The results are in agreement with those by other methods with precision (RSD, $n=11$) of 1.15% for silicon and 0.44% for iron. The method provides the advantages of simple sample pretreatment, high sensitivity and high sample throughput.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry; zinc-aluminum-silicon alloy; silicon; iron

目前, 锌铝硅合金由于其生产成本较低、热镀性能好, 在热镀锌板行业的应用越来越广泛。锌铝硅合金中 Si 为合金控制元素, Fe 为杂质元素, 不同用户对 Si 和 Fe 的含量范围均有不同的技术要求, 其含量高低对热镀性能有着至关重要的作用。一般情况下 Si 含量(质量分数, w)控制的上下限仅相差 0.4% ~ 0.6%, 而 Fe 含量不能超过 0.15% 或更低, 目前一般采用钼蓝比色法或重量法测定 Si 含量^[1-3]; 而 Fe 的测定一般采用原子吸收光谱法或分光光度法^[4-5]。这些方法分析流程长, 操作繁琐, 需要使用强酸强碱或有机试剂, 不利于人身健康和环境保护。本文利用 X 射线荧光光谱法(XRF)^[6-10]测定锌铝硅合金中 Si 和 Fe, 得到满意的结果, 具有良好的社会效益和经济效益。

1 实验部分

1.1 仪器和材料

MXF-2400 型多道 X 荧光光谱仪(日本岛津株式会社), 4 kW Rh 靶; C0618 型仪表车床(南京微分电机厂); PCMXF-E 分析软件; 取样专用模具($\Phi 35$ mm)。

1.2 仪器测量条件

对测量通道检测器的计数线性范围进行考察, 综合考虑样品中元素的特性及含量范围, 选定好对应元素最佳的分析线、管电压和管电流, 并对相应元素测定其脉冲高度, 选定合适的脉冲高度(PHD)分布范围, 如表 1 所示。

表 1 仪器测量条件
Table 1 Measurement conditions of the instrument

元素	分析线	探测器	检测晶体	管压 U/kV	管流 i/ μ A	积分时间 t/s	PHD	HV/V
Fe	K α	Ar Multitron	J2 - LiF	40	70	40	30 ~ 20	1600
Si	K α	Ne Exatron(Be)	J1 - PET	40	70	40	20 ~ 135	2050

1.3 标准样品的制备和定值

根据锌铝硅合金系列牌号中 Al、Si、Fe 的含量范围设计一套标准样品, 其中各元素含量有一定的范围和梯度。采用与生产过程相同的工艺按设计含量配入相应元素, 将合金熔液浇注在专用模具中急冷得到样品。利用 XRF 法测定样品不同层面 Si 和 Fe 的强度值, 以验证样品的均匀性; 选择符合

收稿日期: 2007-08-01; 修订日期: 2007-09-13

作者简介: 王军学(1971-), 湖南湘乡人, 工程师, 从事光谱及其他仪器分析工作。E-mail: junxue_wg@163.com。

均匀性的样品,从该样品的上下表面(去氧化层后)分别车屑出碎样,以钼蓝比色法对 Si 进行定值,原子吸收光谱法对 Fe 定值。用上述方法得到 18 个可靠的标准样品。

1.4 样品测量

按标样制备要求进行样品制备,将样品下表面车削去 3~5 mm,保证分析表面光洁、平整、无油污、水渍、飞边、毛刺,调用新建的测定方法进行测定,只需 90 s, Si 和 Fe 的分析结果将自动显示出来。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线绘制^①

将定值好的 18 个标样中元素的含量登记到标样表中,在设定条件下分别测定标样中 Si 和 Fe 的荧光强度值,根据方程 $X_i = AI^2 + BI + C$,以最小二乘法进行回归拟合,分别得到 Si 和 Fe 的标准曲线。结果表明, Si 含量(w)为 0.98%~5.33% 时,相关系数为 0.9996; Fe 含量(w)为 0.048%~0.324% 时,相关系数为 0.9992。

2.2 分析面的选择

由于样品有一定的厚度, Si 和 Fe 均有可能存在偏析的现象。为检验分析结果的代表性,对样品的不同层面进行了分析,由表 2 可见, Si 和 Fe 的含量在样品中分层不明显。考虑到样品有缩孔、表面不规则以及样品加工的实际情况,本实验选取将样品下表面车削去 3~5 mm 作为分析面。

表 2 样品分层试验
Table 2 Layer test of samples

车去样品厚度	$w_B/\%$		车去样品厚度	$w_B/\%$	
	Si	Fe		Si	Fe
下表面 -2 mm	1.51	0.0992	下表面 -8 mm	1.53	0.1011
下表面 -3 mm	1.53	0.0986	下表面 -10 mm	1.52	0.0997
下表面 -4 mm	1.53	0.0997	上表面 -2 mm	1.53	0.0988
下表面 -5 mm	1.54	0.0978	上表面 -5 mm	1.50	0.0986
下表面 -6 mm	1.51	0.1001			

2.3 分析面光洁度的影响

在 X 射线荧光光谱分析中,表面效应对分析结果有比较明显的影响^[8-10]。本实验分别采用不同精度的车床对同一样品进行加工后测定,当表面均匀光洁时, Si 和 Fe 的测定结果分别为 1.23% 和 0.115%; 而表面稍有缺陷时, Si 和 Fe 的测定结果分别为 1.12% 和 0.103%。因此,可以说样品分析面的状态对测试结果有较明显的影响。本文选择表面均匀光洁的样品进行测量。

2.4 样品放置时间的影响

将样品加工好后分别以 10 min、30 min 和 1 h 为间隔进行多次测定,结果表明,在 12 h 内,分析结果无明显变化;超过 24 h 后, Si 和 Fe 测定结果均有偏低趋势。一般情况下,样品加工完后即进行测定。根据实验情况,样品加工好后 6 h 内进行重复测定,可以不进行样品二次加工。

2.5 精密度和准确度

将同一生产样品连续测定 11 次,由表 3 结果可见,

Si 和 Fe 测定结果的相对标准偏差(RSD)分别为 1.15% 和 0.44%, 完全满足分析测试要求。

表 3 精密度试验
Table 3 Precision test of the method

$w(\text{Si})/\%$			RSD/%	$w(\text{Fe})/\%$			RSD/%
分次测定值	平均值			分次测定值	平均值		
1.68	1.65	1.67	1.66	1.15	0.1345	0.1365	0.1349
1.68	1.63	1.65		0.1354	0.1362	0.1349	0.1355
1.67	1.64	1.68		0.1356	0.1361	0.1356	
1.69	1.67			0.1357	0.1355		

随机选取 5 个生产样品分别用本方法分析,并与其他方法测定结果进行对照,由表 4 可见,针对各样品采用不同方法分析的测定结果对照较好,可以满足生产要求。

表 4 准确度试验^①
Table 4 Accuracy test of the method

样品编号	$w(\text{Si})/\%$		$w(\text{Fe})/\%$	
	本法	硅钼蓝比色法	本法	原子吸收光谱法
RAPS-60061	1.36	1.38	0.096	0.101
RA06-67115	1.43	1.40	0.115	0.114
R143-67134	1.22	1.26	0.134	0.131
RA07-67203	1.84	1.78	0.169	0.176
RA07-67215	1.65	1.71	0.074	0.072

① 表中数据为本化验中心仪器分析组和化学分析组多人多次采用相应方法测定结果的平均值。

3 结语

采用 X 射线荧光光谱法分析铝硅合金中硅和铁含量,分析结果与化学法检测结果对照好,且样品测量的相对标准偏差较低。影响其结果准确性的关键在于样品的加工环节,必须确保样品分析表面光洁、平整,无油污、水渍,无飞边、毛刺。方法准确度高,精密度好,测定简便快速,是铝硅合金炉前、成品样中硅和铁含量测定的可靠方法。

4 参考文献

[1] GB 6987.6—86. 钼蓝光度法测定铝及铝合金中硅[S].
[2] GB/T 12689.8—2004. 钼蓝光度法测定锌及锌合金中硅[S].
[3] JIS H1352—1972. 铝及铝合金中硅的测定方法[S].
[4] GB/T 12689.5—2004. 火焰原子吸收光谱法及磷基水杨酸分光光度法测定锌及锌合金中铁量[S].
[5] GB 6987.4—86. 邻二氮杂菲光度法测定铝及铝合金中铁量[S].
[6] 铁生年,张志刚,陆建民,等. 硅铁中 Si、Al、P、Mn、Ca 各元素 X 荧光光谱的测定及研究[J]. 现代仪器,1997,3(5):33-35.
[7] 铁生年,胡艳妮,侯春生,等. X 射线荧光光谱仪测定铝合金中 Si、Mn、Fe、Cr、Ni、Ti、Cu [J]. 冶金分析,2001,21(1):55-56.
[8] 李俏梅,王启民,王顺生. X 射线荧光光谱分析硅铁成分样品制备对分析准确性的影响[J]. 现代仪器,2003,9(6):22-23.
[9] 河野久征. X 射线荧光分析入门[M]. 严泉才,译. 郑州:轻金属研究所,1985:36,98-100.
[10] 谢忠信,赵宗玲,张玉斌,等. X 射线光谱分析[M]. 北京:科学出版社,1982:64-65.

① 岛津公司研究及发展部分分析测量分部. 岛津多道 X 荧光光谱仪 MXF 系列 PCMXF—E 软件使用手册. 苗国玉,译. 2003.