

X 射线 K 值法测定硅铁中硅的含量

姚艳红* 阚玉和 王思宏 尹起范

(延边大学分析测试中心, 延吉 133002)

1 引言

硅铁是我国大宗出口产品之一,在炼钢铸铁、有色金属工业中用途极为广泛,是良好的脱氧剂、合金剂和添加剂。因此,对硅铁中硅含量的测定是十分重要的。目前硅铁中硅含量的测定方法主要有高氯酸脱水重量法、动物胶凝聚重量法、硅氟酸钾容量法、密度法、硅钼蓝光度法、硅钼蓝差示光度法、X 射线荧光光度法、X 射线间接法。采用 X 射线 K 值法直接测定硅铁中硅的含量,还未见过报道。本文选用高纯度的硅为标样,碳酸钙为参比物质,测得的 K 值为 2.027,并用此 K 值测定了硅铁中硅的含量,结果满意。

2 实验部分

2.1 仪器和实验条件 日本理学电机株式会社 D/MAX-3C 型 X 射线衍射仪,2kW 铜靶 X 射线管,石墨单色器,清华大学改造的 X 射线衍射系统,联想奔月 2000P III/450 型计算机。X 射线管电压:40 kV,管电流:20 mA;狭缝 RS=0.3 mm;DS=1°,SS=1°,步进扫描,扫描速度:0.5°/min,取样间隔:0.01°,扫描范围:(2θ 角)28.2°~29.8°。在测定 K 值或相定量测定前,仪器必须在 20 kV,5 mA 条件下稳定 1 h,电压和电流平稳上升,工作温度和湿度应保持恒定。

2.2 试样配制 按 1:1 比例称取硅标样和参比物质碳酸钙各 0.2000 ± 0.0001 g,放入玛瑙研钵中,加入 5 mL 的无水乙醇,研磨 10 min 左右,使之充分混匀,然后一边研磨一边用吹风机将试样吹干,置于干燥器内 30 min,使之干燥。按 GB5225-85 的制样方法用铝样板制作衍射样,制好的衍射样应立即进行测量。

3 结果与讨论

3.1 K 值的原理 K 值法的基本公式为 $I_j/I_s = K_j X_j/X_s$;当 $X_j = X_s = 0.5$ 时, $K_j = I_j/I_s$,式中: I_j 为待测相 j 的特征衍射峰强度; I_s 为参比物质的特征衍射峰强度; X_j 为待测相 j 在被测物质中的百分含量; X_s 为参比物质 s 对被测物质 j 的百分含量; K_j 为待测物质 j 对参比物质 s 的参比强度,又称 K 值。定量分析时,先按 1:1 重量比配制标样和参比物质的组合样,然后根据公式测出 K 值(K 值为常数)。在待测样品中添加已知量的参比物质,即可测出样品的百分含量。

3.2 K 值的测定 按上述实验条件,重复 5 次测定硅标准样和参比物质组合样品,测得衍射峰强度的相对偏差 ≤ 0.5,若发现数据超差,应在查明原因后重测。将测得的硅标样的强度平均值和参比物质碳酸钙的强度平均值 \bar{I}_j 、 \bar{I}_s 代入公式中,即测得 K 值。本方法配制了 5 组测定 K 值的组合样品,按上述实验条件每组测 10 次,求得的 K 值为 2.027。

3.3 标样和参比物质 高纯硅标样:日本株式会社高纯度化学研究所生产的金属硅标样;参比物质的选择:对本实验室现有的廉价的参比物与硅的衍射峰相比较,分别选择碳酸钙(104)晶面和硅(111)晶面的衍射峰作为碳酸钙和硅的特征峰,碳酸钙的衍射图与粉末衍射(JCPDS)卡片中 5-586 标准衍射峰完全一致。因此,选择了碳酸钙作参比物质。

3.4 样品的测量 将待测样品硅铁粉碎后,按 1:1 的重量比,分别称取硅铁和碳酸钙,按 2.2 的方法制取样品,按 2.1 的实验条件测得硅铁(111)晶面和碳酸钙(104)晶面的衍射强度,按公式即可求得硅铁样品中金属硅的百分含量。但硅铁中还含有二硅铁,对于二硅铁中硅的百分含量,我们经过多年的实践和摸索,得出一经验公式和经验系数,其经验公式为二硅铁的百分含量 $W_{FeSi_2} = 100 - 1.2 \times W_{Si}$ (W_{Si} 为金属硅的重量百分含量,1.2 为经验系数);硅铁中总硅的百分含量 = $W_{Si} + 0.501 \times W_{FeSi_2}$ (0.501 为经验系数)。

3.5 方法准确度实验 为验证方法的准确度,我们根据文献推荐的最佳方法,选用硅铁标样 1[#]、2[#],用 K 值法和硅氟酸钾容量法重复测定 5 次,结果如下:1[#]、2[#] 硅铁标样中硅的含量平均值分别为 70.97、70.68、75.26、74.76;硅铁标样中的真实值分别为 70.75、74.70。

总之,在多年的实践中,用此 K 值法测定了近百个样品,既简单快速,又经济实用。本方法实验结果的最大绝对误差为 ±0.56%,最大相对误差为 ±0.75%。符合 GB5225-85 国家标准中规定的相对误差绝对值小于 5%的要求。