

MXF-N3 玻璃熔片在硅锰合金主元素分析中的应用

MXF-006

摘要：参考国家标准《GB 5686. 1/2/3 - 88 锰硅合金化学分析方法测定锰量 / 硅量 / 磷量》，《GBT 4333.5-2016 硅铁 硅、锰、铝、钙、铬和铁含量的测定 波长色散 X- 射线荧光光谱法 (熔铸玻璃片法)》，以及《SN/T 2749-2010 稀土硅铁合金中 Mn Si Al Ca 和 Ti 的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》，利用岛津 MXF-N3 波长色散 X 射线荧光光谱仪，使用混合熔剂与硅锰合金样品高温熔融，建立硅锰合金（锰铁合金）样品中 Si Mn P Fe 等主元素的玻璃熔片法的分析方法，并评价了该方法的短期精度、重复性和再现性；用此方法分析硅锰合金（锰铁合金）样品，分析结果与标准值在允许误差范围内，能满足此类样品日常检测的需要。

关键词：MXF 波长色散 X 射线荧光仪 玻璃熔片法 硅锰合金 锰铁合金

硅锰合金是由锰、硅、铁及少量碳和其它元素组成的合金，是一种用途较广、产量较大的铁合金。锰硅合金是炼钢常用的复合脱氧剂，又是生产中低碳锰铁和电硅热法生产金属锰的还原剂。硅和锰还是各钢种中最重要的合金元素，在合金钢中也会添加 15% 以上的锰以增加钢的结构强度。

硅锰合金传统的化学分析方法费时费力，化学试剂又严重污染环境，已经很难满足快节奏生产的需求，目前企业多数采用波长色散 X 荧光光谱法准确分析硅锰合金中常量元素，方法简单、快速、准确，能完全满足生产工艺要求。

玻璃熔片法-X 射线荧光光谱法测定铁合金化学成分，关键是样品预氧化，以有效避免铂金坩埚受到侵蚀。本方法使用氧化剂预处理硅锰合金和锰铁合金样品，以四硼酸锂-混合熔剂 (M(Li₂B₄O₇):M(LiBO₂)=67:33) 为熔剂高温熔融制成均匀的玻璃熔片，满足 MXF-N3 测定要求，建立 X 射线荧光光谱法测定硅锰合金和锰铁合金中硅、锰、磷、铁含量的方法。各元素测定结果的相对标准偏差 (RSD,n=10) 在 0.10%~1.37% 之间；测定结果与硅锰合金标准物质认定值相符。玻璃熔片分析法，解决了矿物结构、颗粒度效应对分析结果的影响，其准确度可以满足生产工艺的要求。

■ 实验部分

1.1 仪器

日本岛津 MXF-N3 plus 多道同时型 X 荧光光谱仪
洛阳特耐 TNRV-01C 型全自动熔样炉
洛阳特耐 GJ1100A 型马弗炉

1.2 分析条件

仪器工作条件见表 1。



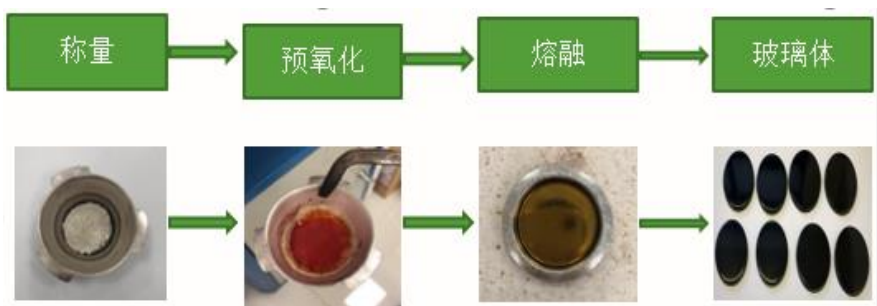
表 1 仪器工作条件

元素	分析谱线	电压 /kV	电流 /mA	分光晶体	探测器	PHD	2θ /°	测量时间 /s
Fe	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	20-110	57.52	40
Si	Kα	40	70	PET	Ne Exatron(Be)	15-135	108.88	40
Mn	Kα	40	70	LiF	Ar Multitron	15-115	62.97	40
P	Kα	40	70	Ge	Ne Exatron(Al)	20-140	141.03	40

1.3 熔样过程

样品预氧化处理，然后使用自动熔样炉熔样，炉温 1050 °C，熔融成玻璃熔片。

1.4 熔样步骤



结果讨论

2.1 工作曲线

用选定标样按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好，主要元素工作曲线见下图：

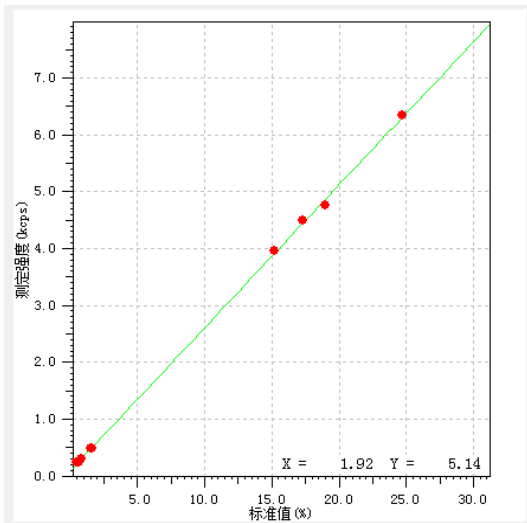


图 1 Si 元素工作曲线

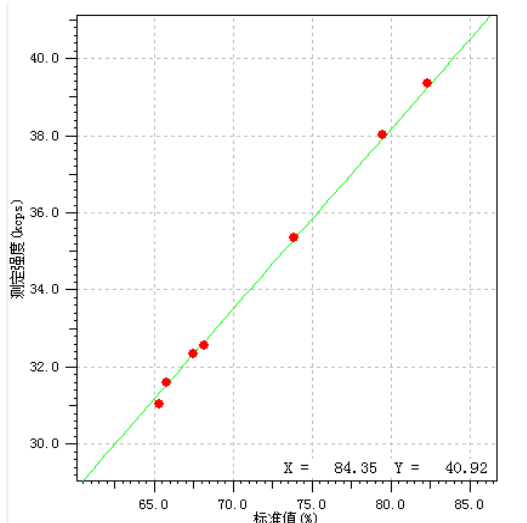


图 2 Mn 元素工作曲线

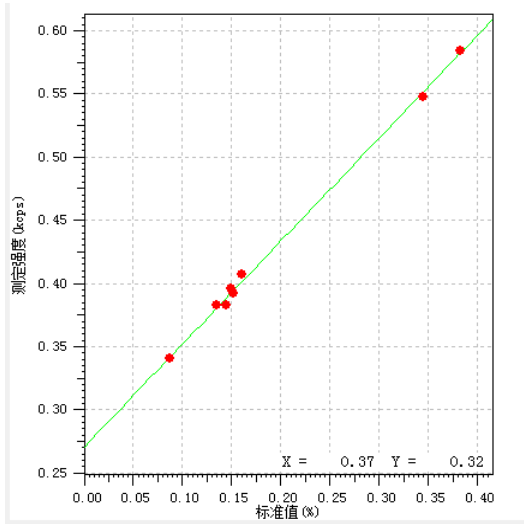


图 3 P 元素工作曲线

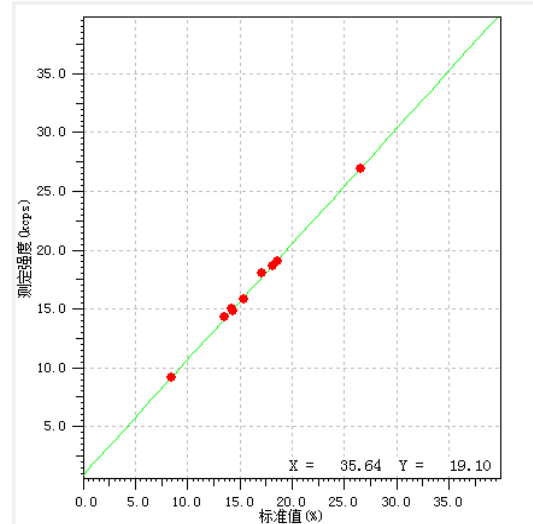


图 4 Fe 元素工作曲线

2.2 测试数据

2.2.1 精度测试

选用 YSBC11603-99 硅锰合金标样作为验证样，动态连续测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见下表：

表 3 方法精度试验结果 (%)

动态 10 次	Si	Mn	P	Fe
1	18.48	64.68	0.165	14.19
2	18.45	64.74	0.165	14.22
3	18.46	64.60	0.164	14.16
4	18.49	64.64	0.164	14.19
5	18.48	64.64	0.162	14.20
6	18.54	64.57	0.167	14.19
7	18.46	64.62	0.159	14.16
8	18.53	64.51	0.163	14.19
9	18.43	64.57	0.164	14.19
10	18.48	64.67	0.165	14.19
平均值	18.48	64.62	0.164	14.19
标准偏差	0.036	0.065	0.002	0.017
变动系数 [%]	0.19	0.10	1.37	0.12

2.2.2 准确度

对 GSB03-1687、GSBH42021、YSBC11603-1999、GSB03-1358 硅锰合金和锰铁合金标样验证测试结果准确度见下表 4。

表 4 方法准确度验证结果 (%)

编号		Si	Mn	P	Fe
GSB03-1687	化学标准值	17.30	67.51	0.087	13.56
	荧光测量均值	17.49	67.46	0.086	13.63
	化学允许公差	0.30	0.60	0.010	0.40
GSBH42021-1997	化学标准值	15.23	68.18	0.150	14.19
	荧光测量均值	15.36	67.98	0.153	14.36
	化学允许公差	0.30	0.60	0.015	0.40
YSBC11603-1999	化学标准值	18.97	65.33	0.161	14.36
	荧光测量均值	18.66	64.72	0.168	14.18
	化学允许公差	0.30	0.60	0.015	0.40
GSB03-1358	化学标准值	1.62	73.87	0.144	18.15
	荧光测量均值	1.56	73.96	0.137	18.09
	化学允许公差	0.10	0.60	0.015	0.40

结论

硅锰合金样品经与混合熔剂混合高温熔融制成玻璃熔片，使用岛津 MXF-N3 plus 多道同时型 X 荧光光谱仪分析，工作曲线线性良好，方法精密度高、准确度良好。本方法采用高温熔融制成玻璃熔片的方法的分析结果准确、可靠、分析速度快，可以满足生产需求，为硅锰合金样品及锰铁合金样品的主量元素的分析，提供有效、可靠的检测手段。

注：参考标准及文献

- 1、GB 5686. 1 - 88 锰硅合金化学分析方法电位滴定法测定锰量
- 2、GB 5686. 2 - 85 锰硅合金化学分析方法重量法测定硅量
- 3、GB 5686. 3 - 88 锰硅合金化学分析方法中和滴定法测定磷量
- 4、GB/T7730.1-2002 锰铁及高炉锰铁化学分析方法：电位滴定法和硝酸铵氧化滴定法测定锰量
- 5、GB/T7730.2-2002 锰铁及高炉锰铁化学分析方法：高氯酸脱水重量法测定硅量
- 6、GB/T7730.31997 锰铁及高炉锰铁化学分析方法：磷量的测定
- 7、SN/T 2749-2010 稀土硅铁合金中 Mn Si Al Ca 和 Ti 的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法
- 8、SN/T 2950-2011 出口稀土镁硅铁中 Si Al Ca Fe P Cr Ti 含量的测定 X 射线荧光光谱法
- 9、李京. 熔融制样 -X 射线荧光光谱法测定锰铁中锰硅磷 [J]. 冶金分析, 2011,31(6):51-53.
- 10、刘伟, 曹吉祥, 郭云涛, 戴学谦. 熔融制样 -X 射线荧光光谱法测定硅锰合金中硅锰磷 [J]. 冶金分析, 2015,35(8):51-54.
- 11、吴超超, 陈自斌, 邢文青, 马秀艳, 张祥, 张毅. 熔融制样 -X 射线荧光光谱法测定锰铁、硅锰合金中锰硅磷 [J]. 冶金分析, 2018,38(3):14-21.
- 12、徐建平. 四硼酸锂坩埚内预氧化熔融制样 -X 射线荧光光谱法测定锰铁及锰硅合金中的硅、锰、磷 [J]. 理化检验: 化学分册, 2016,52(11):1344-1346.
- 13、李国会, 李小莉. X 射线荧光光谱分析熔融法制样的系统研究 [J]. 冶金分析 2015,35