

# WDXRF 内标法测定锰硅合金中锰、硅、磷和铁含量

MXF-069

**摘要：**参考标准 GB/T 5686.9—2023《锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 锰、硅、磷和铁含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法（熔铸玻璃片法）》，试样在挂壁内衬四硼酸锂的铂黄坩埚中加入一定量的氧化剂及钴内标试剂，在马弗炉中预氧化，然后转移到熔融制样机制备成荧光分析用玻璃片。使用 X 荧光光谱仪测定玻璃片中元素荧光强度，利用标准样品元素含量和荧光强度的对应关系建立校准曲线，各元素校准曲线线性良好。参照 GB/T 5686.9—2023 对方法精密度及准确度进行考察，结果符合要求。

**关键词：**锰硅合金 MXF 熔铸玻璃片

## 技术特点：

- ❖ 在四硼酸锂挂壁内衬坩埚中进行样品预氧化处理，避免样品熔融过程中对坩埚的腐蚀。
- ❖ 采用内标法，消除坩埚差异对分析结果的影响。

锰硅合金是由锰、硅、铁及少量碳和其它杂质元素组成的合金，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。锰硅合金不仅是炼钢过程中的脱氧剂还是钢中合金元素的添加剂，几乎所有钢种的冶炼都要用到锰硅合金。锰硅合金常规检测碳、硅、锰、磷和硫五大元素，碳和硫一般用红外碳硫仪检测，锰、硅和磷用 X 射线荧光光谱法或化学法。X 荧光光谱法具有快速简单精度好等特点，已被广泛应用于锰硅合金成分检测，标准 GB/T 5686.9—2023《锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 锰、硅、磷和铁含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱

法（熔铸玻璃片法）》给出了波长色散 X 射线荧光光谱熔融法测定锰硅合金中锰、硅、磷和铁的分析方法，标准给出的分析方法虽然适用范围广，结果准确可靠，但操作过程相对繁琐，为了使操作过程更为简便快速，我们针对锰硅合金分析在国标方法的基础上进行了简化。

本方法将样品和钴内标以及氧化剂置于挂壁内衬四硼酸锂的铂黄坩埚中预氧化处理后，使用专用熔样机熔融制备荧光分析用玻璃片，利用标准样品建立校准曲线，各元素校准曲线线性良好。本方法简化了检测流程，并确保分析精度及准确度符合标准要求。

## 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

- X 射线荧光光谱仪：MXF-2400 型；
- 熔样机：TNRY-01C 型；
- 高温炉：GJXSL-01A-1100 型；
- 铂黄坩埚：95%Pt+5%Au，与熔样机配套；
- 釉面陶瓷坩埚：50 mL
- 四硼酸锂：优级纯；
- 过氧化钡：分析纯；
- 钴试剂：10% 氧化钴固溶物；
- 溴化铵：分析纯。

## 1.2 光谱仪工作条件

元素	晶体	检测器	电压 (kV)	电流 (mA)	PHA	积分时间 (s)
Si	PET	Ne Exatron (Be)	40	70	15-150	40
Mn	LiF	Ar Multitron	40	70	15-135	40
P	Ge	Ne Exatron (Be)	40	70	15-120	40
Fe	LiF	Ar Multitron	40	70	15-145	40
Co	LiF	Ar Multitron	40	70	10-100	40

## 1.3 样品前处理

称取 5.000 g 四硼酸锂于铂黄坩埚中，放入已恒温至 1050°C 的熔样机中，加热 5 分钟使四硼酸锂熔融成液态，取出，边冷却边转动坩埚，使熔融的四硼酸锂在冷却过程中均匀附着在坩埚壁上，形成挂壁内衬坩埚。称取过氧化钡 3.000 g、钴试剂 0.5000 g、试样 0.2000 g、溴化铵 0.200 g 于 50 mL 陶瓷坩埚中，混匀并转移至挂壁内衬坩埚中。将装有物料的坩埚放入已恒温至 800°C 的高温炉中，预氧化处理 20 分钟，取出，趁热放入已恒温至 1050°C 的熔样机中，按设定的程序熔融制备成玻璃片，编号备用。制备好的样片要保持清洁，并尽快测试。

## ■ 结果与讨论

### 2.1 校准样品选择

采用市售锰硅合金标准样品建立校准曲线，各组份含量见表 1。

表 1 校准样品含量表 (%)

Standard	Si	Mn	P	Fe
YSBC28614-2010	11.78	56.68	0.450	26.93
YSBC28611-2010	14.33	62.53	0.205	20.00
GSB(2011-1)	15.29	68.52	0.100	--
YSBC18603-08	17.21	66.70	0.183	--
YSBC28612-2010	17.59	64.97	0.127	15.16
GSB(2011-2)	17.82	67.46	0.090	--
YSBC28613-2010	19.34	67.40	0.107	11.65

注：标“--”者标样证书中未给出含量。

### 2.2 校准曲线

采用表 1 所列样品，按 1.3 样品前处理方法制备成玻璃样片，按 1.2 确定的测量条件测定各元素荧光强度，以组分浓度与元素荧光强度的对应关系建立校准曲线。其中锰元素使用锰与钴的强度比 Mn/Co，铁元素使用铁与钴的强度比 Fe/Co，其余元素使用净强度，各组分校准曲线见图 1。

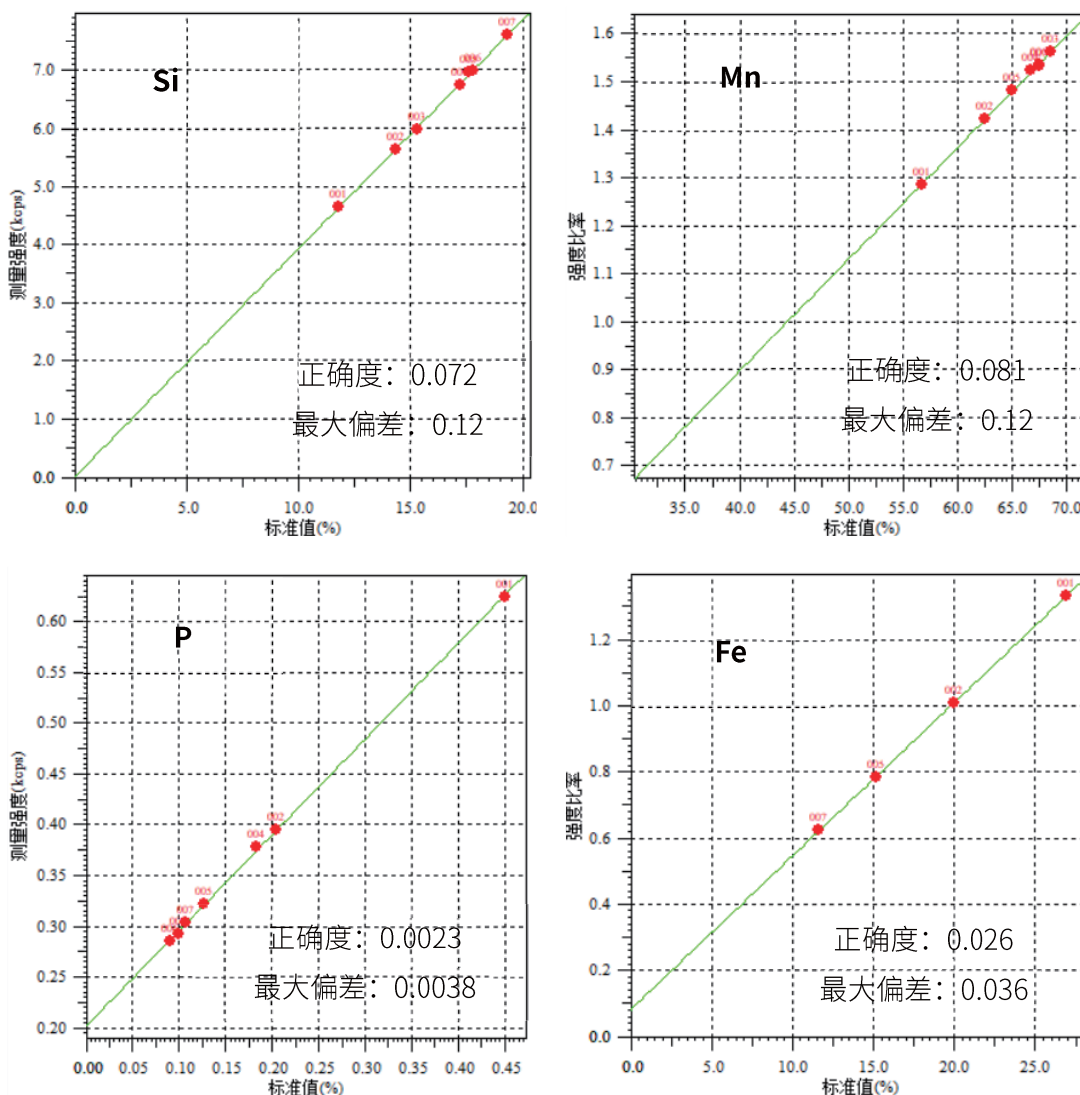


图 1 各组分校准曲线

### 2.3 精密度检验

任意选取 1 个样品进行实验，按 1.3 样品前处理方法制备 6 个样片，用建好的曲线测定，对六个分析结果进行统计分析。依据 GB/T 6379.6—2009《测量方法与结果的准确度 第 6 部分：准确度值的实际应用》并参考 GB/T 5686.9—2023《锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 锰、硅、磷和铁含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法（熔铸玻璃片法）》对分析结果进行判定，6 次分析结果的极差不大于标准规定的重复性限 1.43 倍（按照 GB/T 6379.6—2009 临界极差系数计算所得），表明分析结果之间没有显著性差异。结果见表 2。

表 2 精密度检验结果 (%)

测量次数	Si	Mn	P	Fe
260118XFLZ	17.96	65.64	0.096	14.88
260118XFLZ	17.99	65.69	0.099	14.85
260118XFLZ	17.85	65.41	0.088	14.78

260118XFLZ	17.98	65.48	0.092	14.87
260118XFLZ	18.06	65.65	0.093	14.87
260118XFLZ	18.19	65.66	0.096	14.85
平均值	17.98	65.59	0.094	14.85
极差	0.34	0.28	0.011	0.11
1.43r	0.34	0.55	0.011	0.23
判定	OK	OK	OK	OK

#### 2.4 准确度验证

选取一个标准样品验证方法的准确度，按 1.3 所述方法制备分析样片，使用 2.2 建立的校准曲线测量样片，将测量结果与标准值进行比较，依据 GB/T 6379.6—2009《测量方法与结果的准确度 第 6 部分：准确度值的实际应用》并参考 GB/T 5686.9—2023《锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 锰、硅、磷和铁含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法（熔铸玻璃片法）》对分析结果进行判定，测量值与参考值的差值满足标准要求，结果见表 3。

表 3 准确度验证结果 (%)

项目	Si	Mn	P	Fe
参考值	17.82	67.46	0.090	--
测量值	17.79	67.56	0.088	12.89
偏差	0.03	0.10	0.002	--
CD <sub>0.95</sub>	0.34	0.47	0.008	--

注：表中 CD<sub>0.95</sub> 为  $R/\sqrt{2}$ ，此处忽略参照值不确定度的影响；选取标样证书中未给出 Fe 含量。

#### 2.5 内标法与标准曲线法分析结果精度对比

将六个精密度验证样分析结果用标准曲线法进行再计算，对分析结果进行统计并与内标法统计结果进行对比，结果见表 4。由表中数据可以看出内标法优于标准曲线法。

表 4 内标法与标准曲线法精度对比 (%)

编号及项目	Mn		Fe	
	内标法	标准曲线法	内标法	标准曲线法
260118XFLZ	65.64	65.51	14.88	14.85
260118XFLZ	65.69	65.92	14.85	14.91
260118XFLZ	65.41	65.57	14.78	14.82
260118XFLZ	65.48	65.19	14.87	14.79
260118XFLZ	65.65	65.53	14.87	14.83
260118XFLZ	65.66	65.93	14.85	14.92
平均值	65.59	65.61	14.85	14.85
最大值	65.69	65.93	14.88	14.92
最小值	65.41	65.19	14.78	14.79
极差	0.28	0.74	0.10	0.13
标准偏差	0.11	0.28	0.04	0.05
C.V.(%)	0.17	0.43	0.26	0.33

## ■ 结论

利用岛津 MXF-2400 型 X 射线荧光光谱仪采用钴内标熔铸玻璃片法分析锰硅合金,能够获得满意的分析结果,分析结果的精密度和准确度满足标准 GB/T 5686.9—2023《锰铁、锰硅合金、氮化锰铁和金属锰 锰、硅、磷和铁含量的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法(熔铸玻璃片法)》。本方法可用于锰硅合金中锰、硅、磷和铁的快速分析。

岛津应用云

