

熔融制样-X 射线荧光光谱法测定锰铁、 硅锰合金中锰硅磷

吴超超¹, 陈自斌², 邢文青¹, 马秀艳¹, 张祥³, 张毅³

(1. 宝武集团广东韶关钢铁有限公司, 广东韶关 512123; 2. 冶金工业信息标准研究院, 北京 100730;
3. 宝山钢铁股份有限公司研究院, 上海 201900)

摘要: 熔融制样-X 射线荧光光谱法(XRF)测定合金样品, 需重点解决样品前处理中合金样品侵蚀铂-黄金坩埚的难题。实验以无水四硼酸锂为熔剂, 过氧化钡、碳酸锂为氧化剂, 建立了熔融制样-X 射线荧光光谱法测定锰铁、硅锰合金中锰、硅、磷含量的方法。实验方法采用低温预氧化熔融制样技术, 解决了锰铁、硅锰合金对铂-黄金坩埚腐蚀的难题; 应用碳烧失基和消去项消除了锰铁、硅锰合金中烧失/烧增量对检测结果的影响。试验进一步探讨了稀释比、氧化剂加入量、熔融温度、熔融时间等条件对锰铁、硅锰合金中锰、硅、磷含量的影响, 得出最佳试验条件: 稀释比($m_{\text{无水四硼酸锂}} : m_{\text{试样}}$)为 7 : 0.25; 氧化剂量分别为过氧化钡 0.5000 g、碳酸锂 0.5000 g; 熔融温度为 1100 °C; 静置熔融时间为 150 s。锰、硅、磷的方法检出限分别为 10、25、18 $\mu\text{g/g}$ 。在最佳实验条件下分别对锰铁(GSB03-1687-2004)、硅锰合金(GSB03-1316-2000)国家标准样品进行精密度考察, 锰测定结果的相对标准偏差(RSD)分别为 0.088% 和 0.053% (锰), 0.35% 和 1.1% (硅), 2.9% 和 1.2% (磷)。对于锰铁、硅锰合金实际样品, 实验方法与国标方法的测定结果一致性较好, 能满足常规分析要求。

关键词: X 射线荧光光谱法(XRF); 熔融制样; 锰铁; 硅锰; 锰; 硅; 磷

文献标志码: A 文章编号: 1000-7571(2018)03-0014-08

锰铁、硅锰合金是钢铁企业重要的原料之一, 主要包括有低碳、中碳、高碳的锰铁和硅锰合金。在炼钢过程中, 锰铁、硅锰合金常被用作脱氧剂和合金添加剂加入, 可优化组织结构, 进而提高钢铁产品的机械性能, 因此准确测定锰铁、硅锰合金中主次元素含量十分必要。锰系合金中锰、硅、磷等元素含量的测定通常采用的是化学湿法分析^[1-3], 操作繁琐, 分析周期长。X 射线荧光光谱(XRF)分析, 因其具有分析精度和准确度高、检测速度快等优点, 在合金检测领域的应用引起广泛关注^[4]。采用粉末压片制样 X 射线荧光光谱法^[5-6]测定锰、铁、硅、磷等元素, 制样简便、快速, 但无法消除样品粒度和矿物效应。在 X 射线荧光光谱分析中, 硼酸盐熔融制样技术可最大程度地消除样品矿物效应和基体效应, 具备更好的准确度, 但由于铂-黄金坩埚在高温熔融状态下易被合金侵蚀, 要实现熔融制样-X 射线荧光光谱法测定锰

铁、硅锰合金中锰、硅、磷含量, 有效的样品前处理至关重要。经查询资料, 合金前处理主要解决方式有离心浇铸制样^[7]、酸碱预氧化后熔融制样^[8-10]、固体烧结氧化后熔融制样^[10-11]和铂-黄金坩埚挂壁内衬四硼酸锂后熔融制样^[12]等 4 种方式, 实际应用鲜见报道。另外, 锰铁、硅锰合金中锰、铁、硅、碳含量的差异较大, 而烧失或烧增量对高碳锰铁检测结果具有显著的影响, 需进行必要的基体校正。

本文通过对不同温度下四硼酸锂挂壁形态对熔融制样效果的研究, 得出了特有的四硼酸锂蜡状挂壁技术。挂壁后, 采用过氧化钡、碳酸锂为氧化剂对合金试样进行分段低温预氧化, 解决了铂-黄金坩埚在合金熔融过程中受侵蚀的问题; 应用碳烧失基和消去项等方法, 通过多元回归法计算了碳烧失量的实验 α 系数, 通过迭代计算, 消除了试样烧失量对检测结果的影响, 实现了对锰、硅、磷含量的快速准确测定。

收稿日期: 2017-07-10

作者简介: 吴超超(1987—), 男, 工程师, 硕士, 从事冶金化学分析工作; E-mail: ccwfighting@sina.cn

1 实验部分

1.1 主要仪器及其工作条件

Axios 型 X 射线荧光光谱仪(荷兰 PANalytical 仪器公司);高频熔样机(北京静远世纪科技有限责任公司);铂-黄金坩埚(Pt95%-Au5%)。各元素的

XRF 测量条件见表 1。

1.2 主要试剂

无水四硼酸锂;过氧化钡;碳酸锂;碘化铵溶液:1000 g/L。实验所用试剂均为分析纯,用水均为符合 GB/T 6682 规定的三级水。实验所需标准样品见表 2。

表 1 仪器测量条件

Table 1 Analytical parameters of instrument

元素 Element	谱线 Spectral line	晶体 Crystal	2θ Peak position/(°)	管电压 Tube voltage/kV	管电流 Current/mA	测定时间 Determination time/s
Mn	K α	LiF200	62.9948	50	50	10
P	K α	Ge111	140.9652	25	100	16
Si	K α	PE002	109.1302	25	100	10

表 2 实验所用标准样品

Table 2 RMs for the experiment

样品名称 Sample name	样品编号 Sample No.	含量 Content w/%				研制单位 Research units
		C	Mn	Si	P	
锰铁	YSBC37643-11	6.57	65.75	0.64	0.382	郑州机械研究所
锰铁标样	BH0305-2a	6.36	77.57	1.33	0.203	吉林铁合金厂
碳锰铁	YSBC15603-2008	0.09	97.13	0.51	0.030	太原钢铁(集团)有限公司
微碳锰铁	YSBC15604-2008	0.15	95.52	0.92	0.032	太原钢铁(集团)有限公司
低碳锰铁	GSB03-1316-2000	0.30	84.28	0.62	0.196	吉林铁合金厂
低碳锰铁	ZGJT-2011-3	0.56	80.79	0.96	0.204	吉林铁合金厂
中碳锰铁	BH0304-7	1.50	80.48	0.94	0.153	吉林铁合金厂
中碳锰铁	BH0304-8	1.40	79.44	1.51	0.344	吉林铁合金厂
中碳锰铁	GSB03-1361-2001	1.49	80.58	2.10	0.141	锦州铁合金厂
中碳锰铁	GSB03-1362-2001	1.16	82.48	1.36	0.126	锦州铁合金厂
高碳锰铁	GSB03-1358-2001	6.17	73.87	1.62	0.144	吉林铁合金厂
高碳锰铁	GSB03-1559-2003	6.68	78.42	0.69	0.204	吉林铁合金厂
硅锰合金	BH0311-4	1.08	64.95	18.56	0.178	吉林铁合金厂
硅锰合金	BH0311-5	2.19	64.29	14.42	0.305	吉林铁合金厂
硅锰合金	GSB03-1687-2004	1.67	67.51	17.30	0.087	锦州铁合金厂
硅锰合金	GSB03-2198-2008	0.02	59.34	32.90	0.043	吉林铁合金厂
硅锰合金	GSB03-2537-2009	0.88	65.29	19.26	0.109	吉林铁合金厂
硅锰合金	YSBC37645-02	1.10	67.02	18.96	0.178	郑州机械研究所
硅锰合金	YSBC37650-10	1.55	65.64	17.67	0.14	郑州机械研究所
硅锰合金	YSBC37651B-10	2.26	60.13	13.87	0.42	郑州机械研究所
合成标样	MnSi-1#	1.90	50.51	11.65	0.353	
合成标样	MnSi-2#	2.03	54.12	12.48	0.378	
合成标样	MnSi-3#	2.12	56.52	13.03	0.395	

注:MnSi-1#~3#合成标样为采用标样 YSBC37651B-10 和高纯铁粉配制而成;标样与高纯铁粉加入量分别为 0.2350 g 标样+0.0150 g 高纯铁粉,0.2250 g 标样+0.0250 g 高纯铁粉,0.2400 g 标样+0.0100 g 高纯铁粉。

1.3 玻璃熔片的制备

1.3.1 四硼酸锂挂壁

称取 4.0000 g 四硼酸锂于铂-黄金坩埚中,将坩埚置于高频熔样机中 950 °C 熔融,手动 45° 旋转使得坩埚内壁形成一层致密的蜡状保护膜,得内衬四硼

酸锂的铂-黄金坩埚。

1.3.2 低温预氧化及熔片制备

在内衬四硼酸锂的铂-黄金坩埚中准确称取 1.0000 g 无水四硼酸锂打底,再依次称取 0.5000 g 过氧化钡、0.5000 g 碳酸锂、0.2500 g 试样,将氧化

剂和试样充分混匀,再用 2.0000 g 无水四硼酸锂将混匀后的试样混合物全部覆盖,滴加 15 滴 1000 g/L 碘化铵溶液,于高频熔样机中分 3 个阶段进行熔融制样(含低温预氧化阶段):第 1 阶段从 0℃ 缓慢升温至 500℃,恒温熔融 600 s;第 2 阶段从 500℃ 缓慢升至 800℃,恒温 600 s;第 3 阶段从 800℃ 缓慢升至 1100℃,恒温静置熔融 150 s,摇摆熔融 600 s,样品处理完全后,制得玻璃熔片,待测。

2 结果与讨论

2.1 挂壁坩埚制备

2.1.1 挂壁熔剂的选择及其用量

采用 X 射线荧光光谱仪测定锰铁或锰硅合金中硅、锰、磷含量时,直接熔融处理试样,铂元素易与合金元素形成低熔点合金混合物,造成对坩埚的损害。因此,在试样预处理阶段,需对铂-黄金坩埚进行挂壁涂膜加以保护。X 射线荧光光谱分析中,常用的熔剂有无水四硼酸锂、偏硼酸锂及其混合熔剂。本试验选择了熔点相对较高的无水四硼酸锂(917℃)作为熔

剂,并对其不同使用量的挂壁效果进行了试验。

分别称取 3.0000、4.0000、5.0000 g 无水四硼酸锂进行涂膜挂壁。试验表明,称取 3.0000 g 无水四硼酸锂挂壁时,在挂同等高度下,内壁附着的四硼酸锂厚度相对较薄,样品处理后铂-黄金坩埚内侧壁上有轻微侵蚀现象;称取 4.0000、5.0000 g 无水四硼酸锂进行挂壁试验,样品处理完后铂-黄金坩埚内壁及底部保护较好,无明显侵蚀现象且熔片质量好。为了保证样品预处理过程中有充分的熔剂参与到反应中去,本实验选择称取 4.0000 g 无水四硼酸锂作为熔剂进行涂膜挂壁。

2.1.2 四硼酸锂挂壁温度

熔融制样过程中,在铂-黄金坩埚内采用四硼酸锂挂壁形成保护层,挂壁质量的好坏直接决定铂-黄金坩埚的受侵蚀程度大小。经查询资料,发现常见的挂壁温度在 950~1100℃ 之间。本试验分别称取 4.0000 g 四硼酸锂于铂-黄金坩埚中,分别于 850、950、1000、1100℃ 下进行熔融挂壁,熔融制样效果详见表 3。

表 3 不同温度下四硼酸锂挂壁形态及侵蚀程度

Table 3 Hanging shape of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and the erosion degree of crucible with different temperature

温度 Temperature/℃	四硼酸锂挂壁形态 The hanging shape of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$	侵蚀程度 Erosion degree
850	蜡状,温度稍低,不规则	轻微,偶尔局部被侵蚀
950	致密的蜡状,规则且易操作	无明显侵蚀,保护效果佳
1000	透明玻璃状,冷却或受热时易产生裂痕	稍差,易被腐蚀
1100	透明玻璃状,易残留气泡,冷却或受热时易产生裂痕	差,易被侵蚀

由表 3 可见:在 950℃ 下采用四硼酸锂挂壁,此温度靠近其熔点(917℃),处于微熔融状态,旋转使其在铂-黄金坩埚内壁较易形成致密的蜡状保护膜,再对试样分段进行低温预氧化,能有效避免铂-黄金坩埚的受侵蚀现象。

2.2 试样预氧化

2.2.1 氧化剂的选择

硅锰合金中硅量较高,需加入一定量的碳酸锂,以提高熔剂的碱度,更好的溶解锰铁中含硅的酸性氧化物。另外,碳酸锂本身具有一定的氧化性,碳酸盐分解过程中产生的二氧化碳具有氧化铁、锰及其合金的能力。除碳酸锂以外,常用的氧化剂还有硝酸钠、过氧化钡等,过氧化钡作为重吸收剂,通常被用来降低基体中元素间吸收增强效应。

试验考察了以碳酸锂、碳酸锂和硝酸钠混合试剂、碳酸锂和过氧化钡混合试剂作氧化剂时对测定的影响。结果表明,单独采用碳酸锂作氧化剂反应

慢,预氧化效果较差;采用碳酸锂和硝酸钠混合熔剂,反应过于激烈,易飞溅;采用碳酸锂和过氧化钡混合熔剂,因过氧化钡具有低熔点(450℃)、高沸点(850℃)的特性,分别于 500、800℃ 熔融时,反应相对较为缓和,且碳酸锂分解放出气体,使氧在熔融过程中起主导地位,并能在熔融时对熔体进行强烈搅拌,加快锰铁合金中难熔物质的氧化和分解。

2.2.2 预氧化条件

为了预防锰铁、硅锰合金高温反应侵蚀铂-黄金坩埚,样品需在低温环境中进行充分的预氧化,将锰铁、硅锰合金中单质金属变成氧化物形态。本试验充分利用高频熔样机分段预氧化的功能,先在 500℃ 温度下进行初步预氧化 600 s,以避免反应过于激烈造成熔液飞溅;再缓慢升温至 800℃,恒温 600 s,进一步氧化分解不熔物。在预氧化步骤中,熔融始终在无水四硼酸锂熔点以下进行,坩埚内壁的四硼酸锂薄膜在整个预氧化过程中,始终附着在坩

坩锅内壁,从而有效地将试样与坩埚隔离开来,该步骤保证了合金样品熔融制样的顺利进行,最大程度地避免了铂-黄金坩埚的侵蚀。

2.2.3 氧化剂对试样量的影响

试验固定加入无水碳酸锂、过氧化钡各 0.5000 g,通过改变试样加入量,探讨氧化剂与试样量之间关系。保持其他试验条件不变,分别加入 0.1000、0.2000、0.2500、0.3000、0.3500 g 试样进行试验。结果表明,当称样量大于 0.3000 g 时,高硅试样预氧化效果变差,坩埚有轻微被侵蚀现象;称样量不超过 0.3000 g 时,样片质量较好,且铂-黄金坩埚无明显侵蚀。因此,本实验固定氧化剂加入量为无水碳酸锂 0.5000 g,过氧化钡 0.5000 g 时,试样量应不大于 0.3000 g。

2.3 熔融制样

2.3.1 溶剂的选择及稀释比试验

在锰铁、硅锰合金熔融试验中,无水四硼酸锂可以有效地对试样进行熔解。本试验以无水四硼酸锂作熔剂,进行了稀释比试验。准确称取 3.0000 g 无水四硼酸锂于已挂壁的铂-黄金坩埚中,在其他试验条件不变的情况下,分别称取 0.1000、0.1500、0.2000、0.2500、0.3000 g 试样,配制成稀释比 ($m_{\text{无水四硼酸锂}} : m_{\text{试样}}$) 为 7 : 0.10、7 : 0.15、7 : 0.20、7 : 0.25、7 : 0.30 后,按本方法进行试验,测定锰、硅、磷荧光强度,结果见表 4。

从表 4 中可以看出:称样量为 0.2500 g 时,锰、硅、磷元素均具备足够的信号强度,且相对标准偏差小,同时兼顾了高低含量不同元素的测定要求。因

表 4 稀释比对锰、硅、磷的荧光强度和精密度的影响 ($n=10$)

Table 4 Fluorescence intensity and precision of Mn, Si, P with different dilution ratios

稀释比 Dilution ratio	Mn		Si		P	
	强度平均值	相对标准偏差	强度平均值	相对标准偏差	强度平均值	相对标准偏差
	Intensity average/ kcps	RSD/ %	Intensity average/ kcps	RSD/ %	Intensity average/ kcps	RSD/ %
7 : 0.10	131.7	0.13	3.41	0.40	0.117	3.2
7 : 0.15	192.6	0.27	5.02	0.60	0.153	2.3
7 : 0.20	250.9	0.36	6.60	0.57	0.186	2.0
7 : 0.25	305.9	0.20	8.08	0.44	0.217	1.6
7 : 0.30	359.8	0.28	9.53	0.36	0.247	1.7

此,本实验最佳稀释比为 7 : 0.25,即熔剂质量为 7.0000 g,试样量为 0.2500 g。

2.3.2 熔融温度 (T) 试验

在样品熔融过程中,通过改变高频炉炉温探

讨了熔融温度对锰、硅、磷测定结果的影响。保持其他试验条件不变,预氧化完成后,高频炉熔融温度分别设定为 1050、1100、1150 °C 进行试验,测定结果见表 5。

表 5 熔融温度对锰、硅、磷的荧光强度和精密度的影响 ($n=10$)

Table 5 Fluorescence intensity and RSD of Mn, Si, P with different temperature condition

$T/^\circ\text{C}$	Mn		Si		P	
	强度平均值	相对标准偏差	强度平均值	相对标准偏差	强度平均值	相对标准偏差
	Intensity average/ kcps	RSD/ %	Intensity average/ kcps	RSD/ %	Intensity average/ kcps	RSD/ %
1050	470.1	0.24	20.59	0.28	0.7224	1.4
1100	470.5	0.21	20.59	0.25	0.7179	1.1
1150	471.1	0.15	20.65	0.33	0.7201	1.1

从表 5 可以看出:熔融温度在 1050 °C 至 1150 °C 间,温度升高对锰、硅、磷元素强度影响不大,测定精度略有提高,且都能满足方法测定精度要求。为了保证试样充分熔解,同时避免熔融温度过高对炉体和铂-黄金坩埚造成损伤,本实验选择熔融温度

为 1100 °C。

2.3.3 熔融时间试验

锰铁、硅锰合金低温预氧化完成后,在摇摆熔融之前,需在 1100 °C 下静置熔融一段时间至试样被充分氧化,防止高温下未被氧化的试样附着铂-黄金坩

坩壁上侵蚀坩埚。保持其他试验条件不变,于高频熔样机中预氧化完成后,1100℃分别静置熔融 100、150、200、250 s 制得熔片,按本方法进行测定。试验表明,静置熔融达到 150 s,样品氧化完全,坩埚无明显侵蚀,所得样片质量较好,因此,本实验静置熔融时间为 150 s。

2.3.4 脱模剂的选择及用量

在冶金分析中,常用的脱模剂有溴化锂、碘化铵、碘化铯等,因溴对锰有干扰,而碘化铵脱模剂在熔融时氧化分解而挥发,残留量少,对熔片测定影响小,因此,本实验采用碘化铵为脱模剂。

在内衬四硼酸锂的铂-黄金坩埚中,进行碘化铵溶液加入量试验。保持其他试验条件不变,碘化铵溶液(1000 g/L)的加入量分别为 13、15、18、20 滴,于高频熔样机中熔融制得熔片,按本方法进行测定。试验表明,采用 15 滴 1000 g/L 碘化铵溶液时,熔液流动性好,样片质量良好。采用 13 滴时,熔融流动性稍差,熔融时气泡较难赶出;脱模剂滴加过多时,熔融后熔液易收缩,导致熔片出现残缺,较难制得高质量的样片。因此,本实验选择脱模试剂为 1000 g/L 碘化铵溶液,加入量为 15 滴。

2.4 干扰校正

锰铁、硅锰合金中碳和硅的含量差异大,需进行基体和必要的烧失量校正。试验发现,碳的烧失量对锰含量测定影响较大,本试验将试样中碳烧失量作为一个基体成分,建立碳的通道,采用碳烧失基和应用消去项等方法对锰含量测定进行基体校正^[13](试样中碳含量采用红外光谱法检测,数据人工输入软件);硅对磷元素具有吸收增强效应,需对磷含量进行测定以进行基体校正。本试验采用实验仪器 Super Q 软件自带的 PH 模式^[14],采用经验系数法和理论 α 系数法对曲线进行基体校正和谱线

重叠干扰校正,校正系数通过回归法获得,其数学模型为:

$$1 + M_i = 1 + \sum_{j=1}^n \alpha_{ij} C_j + \sum_{j=1}^n \frac{\beta_{ij} C_j}{1 + \delta_{ij} C_j} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \gamma_{i,j,k} C_j C_k \quad (1)$$

式中: C 是浓度或计数率; M_i 是待测试样的强度; n 是待分析元素数; $\alpha, \beta, \delta, \gamma$ 是用于基体校正的因子; i 是待测元素; j, k 是干扰元素。

本试验通过仪器自带的 Super Q 软件校正回归计算校正系数,结果见表 6。

表 6 校正系数

Table 6 Correction coefficients

成分 Component	α_{si}	α_c
Mn		-0.1268
P	0.0001	

注:锰采用的是浓度校正,所得 α 系数为浓度校正系数;磷采用的是强度校正,所得 α 系数为强度校正系数。

2.5 校准曲线和检出限

在确定的最佳实验条件下,本文选取了具有一定含量梯度范围的 9 个锰铁国家标准样品(YSBC37643-11、BH0305-2a、YSBC15603-2008、YSBC15604-2008、BH0304-7、BH0304-8、GSB03-1361-2001、GSB03-1362-2001、GSB03-1358-2001)、6 个硅锰合金国家标准样品(BH0311-4、BH0311-5、GSB03-2198-2008、GSB03-2537-2009、YSBC37645-02、YSBC37650-10)及 3 个合成标样,按本方法熔融制得样片,使用 X 射线荧光光谱仪测定硅、锰、磷元素的荧光强度,以净强度为横坐标,含量为纵坐标,绘制校准曲线,曲线参数见表 7。

检出限(LOD)按式(2)计算,结果亦见表 7。

表 7 线性参数及检出限

Table 7 Linearity parameters and detection limit

元素 Element	线性范围 Range of calibration curve $w/\%$	回归方程 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	检出限 Detection limit/ $(\mu\text{g/g})$
Mn	50.51~97.13	$Y=4.6879X+8.2906$	0.9997	10
P	0.030~0.42	$Y=1.3611X+0.0297$	0.9992	25
Si	0.51~32.90	$Y=0.5240X+0.0401$	0.9999	18

$$\text{LOD} = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{I_b}{t_b}} \quad (2)$$

式中: m 为单位含量的计数率, $\text{kcp/s}/\%$; I_b 为背景计数率, kcp/s ; t_b 为背景测量时间, s 。

2.6 精密度试验

分别选取锰铁、硅锰合金国家标准样品各 1 份,按实验方法制备 11 个样片测量,计算结果的相对标准偏差(RSD),见表 8。

表 8 精密度试验 ($n=11$)

Table 8 Precision test

样品 Sample	元素 Element	最小值 Min. $w/\%$	最大值 Max. $w/\%$	平均值 Average $w/\%$	认定值 Certified $w/\%$	相对标准偏差 RSD/ $\%$
硅锰合金 GSB03-1687-2004	P	0.081	0.089	0.086	0.087	2.9
	Si	17.151	17.335	17.239	17.30	0.35
	Mn	67.413	67.608	67.52	67.51	0.088
低碳锰铁 GSB03-1316-2000	P	0.195	0.203	0.198	0.196	1.2
	Si	0.618	0.640	0.629	0.63	1.1
	Mn	84.152	84.289	84.217	84.28	0.053

2.7 正确度试验

选取 2 份硅锰合金、2 份锰铁国家标准样品按实

验方法制备熔片,在最佳实验条件下进行测定,结果见表 9,从表 9 中的结果可以看出测定值与认定值具

表 9 正确度试验

Table 9 Trueness test

元素 Element	$w/\%$							
	硅锰合金 YSB37651B-10		中碳锰铁 GSB03-2597-2010		高碳锰铁 GSB03-1559-2003		低碳锰铁 ZGJT-2011-3	
	测定值 Found	认定值 Certified	测定值 Found	认定值 Certified	测定值 Found	认定值 Certified	测定值 Found	认定值 Certified
P	0.41	0.42	0.163	0.165	0.208	0.204	0.168	0.169
Si	13.77	13.87	0.75	0.73	0.70	0.69	0.93	0.96
Mn	60.26	60.13	81.95	81.92	78.50	78.42	80.70	80.79

有良好的 consistency。

3 样品分析

为了进一步验证本方法的正确性,随机抽取硅锰合金、锰铁合金试样各两份,同时采用国家标准方

法 GB/T 5686—2008 系列(锰:高氯酸氧化滴定法;硅:钼蓝光度法、高氯酸重量法;磷:钼蓝光度法)与本方法进行检测,结果见表 10。从表 10 可以看出,XRF 测定值与化学值有较好的一致性,实验方法能满足常规分析要求。

表 10 硅锰合金、锰铁合金的本法与国标方法比对结果

Table 10 Comparison results of ferromanganese and silicon-manganese alloy by

XRF and national standard method

元素 Element	$w/\%$							
	MnSi 1		MnSi 2		MnFe 3		MnFe 4	
	XRF	国标法 National standard method	XRF	国标法 National standard method	XRF	国标法 National standard method	XRF	国标法 National standard method
P	0.149	0.146	0.439	0.446	0.058	0.06	0.208	0.214
Si	18.32	18.17	11.57	11.46	1.02	1.00	1.03	1.04
Mn	66.85	66.72	52.11	52.18	81.73	81.51	68.37	68.22

4 结语

(1)采用无水四硼酸锂在 950℃呈微熔融状态下进行挂壁,可以使坩埚内壁形成了一层致密的蜡状薄膜,该蜡状薄膜在熔融过程中对坩埚保护效果佳。

(2)将碳烧失量作为一个基体成分,通过软件增加碳的检测通道,采用 PH 模式进行基体校正,实现了对锰、硅、磷含量的准确测定,消除了试样烧失量

对检测结果的影响。

(3)该方法测定结果与常规化学湿法结果具有较好的一致性,与化学分析法相比检测周期短,满足常规测定要求。

参考文献:

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化委员会.GB/T 5686.1—2008 锰铁、硅锰合

- 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] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 5686.2—2008 锰铁、硅锰合金、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] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 5686.4—2008 锰铁、硅锰合金、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] Auroa. G, Maria D, Carlos J R, et al. X-ray fluorescence analysis of ferroalloys: Develop of methods for the preparation of test and calibration samples[J]. Analyst, 1994, 119: 421-426.
- [5] 王小武, 梁艳容. X-荧光光谱法测定硅锰合金中主元素 Mn 含量的研究[J]. 冶金丛刊, 2006(5): 35-36. WANG Xiao-wu, LIANG Yan-rong. Research on determining the content of Mn in MnSi alloy by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Collections, 2006 (5): 35-36.
- [6] 任玉伟, 胡晓静, 盛向军, 等. X-射线荧光光谱法测定稀土硅铁合金中锰硅铝钙钛[J]. 冶金分析, 2009, 29(1): 59-62. REN Yu-wei, HU Xiao-jing, SHENG Xiang-jun. Determination of Mn, Si, Al, Ca, Ti in rare earth ferrosilicon alloy by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(1): 59-62.
- [7] 陆晓明, 金德龙. 离心浇铸制样-X-射线荧光光谱法测定锰铁中锰硅磷[J]. 冶金分析, 2008, 28(9): 34-37. LU Xiao-ming, JIN De-long. Determination of manganese, silicon, phosphorus in ferromanganese by X-ray fluorescence spectrometry with centrifugal casting preparation of sample [J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(9): 34-37.
- [8] 李可及. X-射线荧光光谱熔融制样分析金属及合金的酸碱预氧化方法[J]. 冶金分析, 2016, 36(4): 76-79. LI Ke-ji. Acid or alkali pre-oxidization method for fusion sample preparation in X-Ray fluorescence spectrometric determination of metals and alloys [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(4): 76-79.
- [9] 张秀芳, 陆晓明. 熔融制样-X-射线荧光光谱法测定锰铁中硅、锰、磷、铬、镍和铜[J]. 理化检验: 化学分册, 2015, 51(8): 1110-1112. ZHANG Xiu-fang, LU Xiao-ming. XRFS determination of silicon, manganese, phosphorus, chromium, nickel and copper in ferromanganese with sample preparation by fusion [J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2015, 51(8): 1110-1112.
- [10] 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. LI Jing. Determination of manganese, silicon, phosphorus in ferromanganese by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(6): 51-53.
- [11] 刘伟, 曹吉祥, 郭云涛, 等. 熔融制样-X-射线荧光光谱法测定硅锰合金中锰硅磷[J]. 冶金分析, 2015, 35(8): 51-54. LIU Wei, CAO Ji-xiang, GUO Yun-tao, et al. Determination of silicon, manganese, phosphorus in silicon-manganese alloy by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35 (8): 51-54.
- [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] 高新华, 朱一钧. 硅酸盐材料的主成分 X 荧光光谱分析中烧失量影响的校正[J]. 冶金分析, 1988, 8(5): 24-26. GAO Xin-hua, ZHU Yi-jun. Correction for the effect of loss on ignition in major components XRF of silicate rock [J]. Metallurgical Analysis, 1988, 8(5): 24-26.
- [14] 吉昂, 陶光仪, 卓尚京, 等. X 射线荧光光谱分析[M]. 6 版. 北京: 科学出版社, 2014: 165.

Determination of manganese, silicon, phosphorus in ferromanganese and silicomanganese alloy by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation

WU Chao-chao¹, CHEN Zi-bin², XING Wen-qing¹, MA Xiu-yan¹
ZHANG Xiang³, ZHANG Yi³

(1. Baowu Steel Group Shaoguan Iron and Steel Co., Ltd., Shaoguan 512123, China; 2. China Metallurgical Information and Standardization Institute, Beijing 100730, China; 3. Research Institute of Baoshan Iron and Steel Co., Ltd., Shanghai 201900, China)

Abstract: During the determination of alloy samples by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) with fusion

sample preparation, the problem of platinum-gold crucible corrosion in alloy sample pretreatment should be emphatically solved. Anhydrous lithium tetraborate was selected as flux and barium dioxide-lithium carbonate was used as oxidizer. A determination method of manganese, silicon and phosphorus in ferromanganese and silicomanganese alloy by XRF with fusion sample preparation was established. The fusion sample preparation technique with low temperature preoxidation was adopted to solve the problem of platinum-gold crucible corrosion by ferromanganese and silicomanganese alloy. The influence of ignition loss or ignition increase of ferromanganese and silicomanganese alloy on determination results was eliminated with carbon ignition loss base and elimination term. The effect of experimental conditions (such as dilution ratio, addition amount of oxidizer, fusion temperature and fusion time) on determination of manganese, silicon and phosphorus in ferromanganese and silicomanganese alloy was further discussed. The following optimum conditions were obtained: the dilution ratio ($m_{\text{Anhydrous lithium tetraborate}} : m_{\text{Sample}}$) was 7 : 0.25; 0.5000 g of barium dioxide and 0.5000 g of lithium carbonate were used as oxidizer; the fusion temperature was 1100 °C; the static fusion time was 150 s. The detection limit of manganese, silicon and phosphorus in method was 10 $\mu\text{g/g}$, 25 $\mu\text{g/g}$ and 18 $\mu\text{g/g}$, respectively. The precision tests were conducted with national certified reference materials of ferromanganese (GSB03-1687-2004) and silicomanganese alloy (GSB03-1316-2000) under the optimal experimental conditions. The relative standard deviations (RSD) of determination results were 0.088% and 0.053% (Mn), 0.35% and 1.1% (Si), and 2.9% and 1.2% (P), respectively. The actual samples of ferromanganese and silicomanganese alloy were determined according to the experimental method, and the results were consistent with those obtained by the national standard method. The proposed method could meet the requirements of routine analysis.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry (XRF); fusion sample preparation; ferromanganese alloy; silicon-manganese alloy; manganese; silicon; phosphorus

《冶金分析》2016 年影响因子

根据中信所 2017 年版《中国科技期刊引证报告》(核心版),《冶金分析》2016 年影响因子为 0.916,在“冶金工程技术”类期刊中位居第 2。综合评价总分在 2008 种核心期刊中位居 375。