

文章编号: 0258-0926(2014)03-0167-03; doi: 10.13832/j.jnpe.2014.03.0167

X 射线荧光光谱法测定不锈钢中元素含量

吕平平, 安身平

中国核动力研究设计院, 成都, 610041

摘要: 采用 X 射线荧光光谱法测定不锈钢中主次成分元素的含量, 并对各元素间的谱线重叠、基体效应等影响因素进行了干扰校正。通过精密度测试和对比试验表明, 对于主成分元素(Cr、Ni、Si、Mn、Ti、Mo、W), 方法的相对标准偏差(RSD)小于 1%, 对于微量成分元素(Al、Cu、Co、Sn), 方法的 RSD 小于 12%。

关键词: X 射线荧光光谱; 不锈钢; 固体法

中图分类号: TL341, TG115.3⁺3 **文献标志码:** A

0 引言

不锈钢中各元素的测定方法有重量法、容量法、分光光度法和原子吸收光谱法等溶液测量法, 国标也给出了部分元素的测定方法, 但不锈钢中合金元素多, 成分复杂, 如采用传统的单元元素溶液分析法, 无法满足快速、准确的现代化分析工作要求。采用 X 射线荧光光谱法分析不锈钢样品中元素含量, 具有制样简便、分析速度快、精密度和准确度高等特点, 是材料研究和生产质量在线控制的有力工具。本研究采用不锈钢光谱标准试样作标准工作曲线, 对谱线重叠干扰和基体效应进行校正, 在标准工作曲线涵盖范围内测定不锈钢样品中 Cr、Ni、Si、Mn、Ti、Mo、W、Al、Cu、Co、Sn 等元素含量, 分析该方法在测定不锈钢中各合金元素含量时的精密度和准确性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

X 射线荧光光谱仪器: PW2440 波长色散型(荷兰帕纳科公司), 超尖锐端窗薄铍窗; 靶材: 铑靶; 最大工作电压 60 kV, 最大工作电流 125 mA; 探测器: 流气和闪烁探测器; 计数电路: 多道分析器。

测量气氛: 混合气体[Ar(90%)、CH₄(10%)], X 光管冷却气氛: 高纯氦气($w_{\text{He}}=0.99995$)。

本研究采用固体法测定不锈钢中元素含量,

选用标准物质为钢铁研究院标准不锈钢试样一套(7 块标准不锈钢试样), 试样中各元素含量(质量分数)见表 1。

表 1 标准不锈钢试样中各元素含量 %
Table 1 Elements in Standard Stainless Steel Specimen

元素	试样 1	试样 2	试样 3	试样 4	试样 5	试样 6	试样 7
Cr	25.16	14.48	11.64	20.52	7.94	17.01	17.29
Ni	6.03	13.88	18.49	12.39	20.19	8.79	8.83
Si	0.253	0.734	0.368	0.283	0.923	0	1.02
Mn	0.707	0.836	0.929	0.622	1.57	1.15	1.48
Ti	0.051	0.223	0.794	0.592	0.789	0.392	0.112
Mo	0.056	0.436	0.639	0.322	0.675	0.164	0.775
W	0.054	0.435	0.68	0.163	0.724	0.251	0.739
Al	0.255	0.191	0.061	0.074	0.032	0.039	0.021
Cu	0.378	0.288	0.197	0.148	0.078	0.276	0.054
Co	0.018	0.187	0.223	0.171	0.301	0.094	0.019
Sn	0.0068	0.035	0.031	0.013	0.052	0.016	0.031

1.2 测定条件选择

调节 X 光管预备功率为 50 kV×50 mA, 稳定 20 min。选择 1 块标准不锈钢试样, 以 Cr 元素为例, 选择灵敏度高、干扰少的分析线, 调整激发电压电流、准直器、测量晶体、测量角度等测定条件, 使 Cr 元素电位激发计数率强度最大值在 $2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 左右、脉冲高度分布图中峰的最大值在 50 左右为最佳测定条件(图 1)。

对不锈钢中其余 10 种元素的测定条件依次进行选择, 各分析元素的最佳测定条件见表 2。

1.3 试验步骤

1.3.1 标准工作曲线的绘制 启动测量程序, 按照表 2 设定各元素的测量条件测量 7 块标准不锈

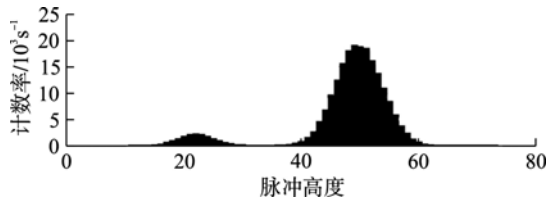


图1 Cr元素最佳扫描峰位图

Fig. 1 Peak Bitmap for Cr Element Optimum Scanning

表2 分析元素最佳测定条件

Table 2 Optimal Conditions for Determination of Elemental Analysis

元素	分析线	晶体	准直器/ μm	探测器	管电压/ kV	电流/ mA
Cr	Ka	LiF200	150	流气	60	50
Ni	Ka	LiF200	150	流气	60	50
Si	Ka	PE002	550	流气	24	125
Mn	Ka	LiF200	150	流气	57	70
Ti	Ka	LiF200	150	流气	37	108
Mo	Ka	LiF200	150	闪烁	60	66
W	La	LiF200	150	流气	60	50
Al	Ka	PE002	550	流气	32	125
Cu	Ka	LiF200	150	流气	60	66
Co	Ka	LiF200	150	流气	60	66
Sn	Ka	LiF200	150	闪烁	60	50

钢试样, 然后进入标准曲线校正程序进行曲线校正, 建立各元素的质量分数和荧光激发强度标准工作曲线。

1.3.2 标准工作曲线的校正 对7块标准不锈钢试样进行扫描, 各元素计数率与标样试样中各元素质量分数建立如下关系:

$$C_i = L \cdot O_i + D_i + E_i R_i (1 + M_i)$$

式中, i 为分析元素; C_i 为 i 的质量分数; D_i 为校准工作曲线的截距; E_i 为校准工作曲线的斜率; R_i 为 i 的净强度; M_i 为 i 的基体校正因子; L 为 i 的谱线重叠校正系数。

为使试验数据准确, 须对标准曲线进行谱线重叠和基体效应校正:

(1) 谱线重叠校正

不锈钢样品中所含元素较多, 存在严重的谱线重叠现象, 影响标准曲线分析精度, 因此须对谱线进行重叠校正, 确定分析元素和干扰元素。通过仪器设定程序, 按如下公式计算干扰系数 L :

$$L = \frac{R_p - R_b}{R_i - R_b}$$

式中, R_p 为分析线峰位上的干扰线强度; R_b 为背景位置上的干扰线强度; R_i 为干扰元素峰位上的

干扰线强度。

(2) 基体效应的校正

由于共存元素间的吸收增强效应, 需进行基体效应校正, 确定分析元素和干扰元素的校正系数, 通过仪器设定的程序, 按如下基体校对方程计算系数:

$$1 + M_i = 1 + \sum_{j=1}^n a_{ij} C_j + \sum_{j=1}^n \frac{\beta_{ij} C_j}{1 + \delta_{ij} C_i} + \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n \gamma_{i,j,k} C_j C_k$$

式中, C 为浓度或记数率; n 为待分析元素数目; $\alpha, \beta, \lambda, \delta$ 为基体校正因子; j, k 为干扰元素。

经过谱线重叠校正和基体效应校正, 最终确定了各元素的干扰元素、干扰校正系数(表3)以及各元素校正标准工作曲线参数(表4)。

表3 各元素的干扰元素及干扰校正系数

Table 3 Interference Elements of Each Element and Interference Correction Factor

分析元素	干扰元素	干扰校正系数	分析元素	干扰元素	干扰校正系数
Al	Ti	-0.04942	Si	W	0.01416
Cr	Ni	-0.20893	Mn	Ni	0.00729
	Cu	0.91178	Ni	Al	1.5172
	S	-9.1822	W	Cu	-0.04637
Cu	Ni	0.00232	Co	Fe	-0.0003

表4 各元素标准工作曲线参数

Table 4 Parameters for Each Element of Standard Working Curve

元素	截距	斜率	RMS/%	K/%
Cr	-6.12529	0.78094	0	0
Ni	1.36881	1.63953	0.1749	0.04661
Si	0.01671	1.50689	0.0151	0.02269
Mn	0.35053	0.50086	0.00748	0.00772
Ti	0.00046	0.58803	0.0152	0.02482
Mo	-0.01813	0.09241	0.0133	0.01694
W	-0.06519	5.43026	0.01067	0.01409
Al	0.00153	1.10248	0.00858	0.02155
Cu	-0.02436	1.41638	0.00947	0.01657
Co	-0.0801	0.55463	0.01462	0.02936
Sn	-0.09742	0.4318	0.00286	0.00798

注: RMS 为在所给出标准曲线的含量范围内计算的均方根偏差; K 为校正曲线的常数

1.3.3 样品制备与测量 将固体不锈钢样品切割成直径为 30~35 mm、高约 10~25 mm 的圆块, 经水磨砂纸打磨, 粗糙度小于 70 μm , 端面平整无缩孔、无偏折、无污染和严重裂纹, 并用酒精棉擦拭干净。

表 5 方法相对标准偏差 %
Table 5 Relative Standard Deviation of Method

元素	Cr	Ni	Si	Mn	Ti	Mo	W	Al	Cu	Co	Sn
1	17.344	8.978	0.999	1.459	0.11	0.772	0.770	0.027	0.052	0.031	0.033
2	17.142	8.989	1.010	1.461	0.112	0.775	0.777	0.024	0.055	0.029	0.033
3	17.09	8.983	1.016	1.465	0.111	0.766	0.760	0.026	0.057	0.028	0.033
4	17.103	8.982	1.015	1.445	0.114	0.766	0.776	0.025	0.044	0.029	0.026
5	17.191	8.987	1.015	1.449	0.115	0.769	0.775	0.028	0.053	0.029	0.029
6	17.035	8.954	0.998	1.446	0.114	0.768	0.762	0.024	0.052	0.025	0.026
RSD	0.63	0.14	0.82	0.58	0.10	0.46	0.968	6.36	8.52	6.93	11.55

表 6 测定结果比较 %
Table 6 Comparison of Measurement

元素	Cr	Ni	Si	Mn	Ti	Mo	W	Al	Cu	Co	Sn
标准值 1	25.16	6.03	0.26	0.71	0.05	0.06	0.05	0.255	0.38	0.02	0.003
测定值	25.38	6.16	0.27	0.71	0.055	0.06	0.052	0.25	0.38	0.02	0.003
相对误差/%	0.87	2.16	3.85	0	10.0	0	4.0	-1.96	0	0	0
标准值 2	17.01	8.79	0.58	1.15	0.39	0.16	0.25	0.039	0.28	0.09	0.015
测定值	17.19	8.78	0.59	1.16	0.38	0.16	0.28	0.041	0.26	0.09	0.015
相对误差/%	1.06	-0.11	1.72	0.87	-2.56	0	12.0	5.12	-7.14	0	0

将待测样品放入样品仓,按照建立的测量程序进行测量,测量结果由计算程序依照标准工作曲线自动给出。

2 结果与讨论

2.1 方法相对标准偏差实验

任取一不锈钢试样测定该方法的相对标准偏差(RSD),测量结果见表5。

由表5可以看出,对于主成分元素(Cr、Ni、Si、Mn、Ti、Mo、W),该方法的相对标准偏差小于1%,对于次成分元素(Al、Cu、Co、Sn),方法的相对标准偏差小于12%。

2.2 方法的准确度实验

为验证本方法测量结果的准确度,取2块标

准不锈钢样品,用本方法测定各元素含量,测量结果与标准值对比见表6。

由表6可以看出,本方法测量结果与标准值基本吻合,满足测量准确度要求。

3 结论

利用X射线荧光谱仪建立了固体法测量不锈钢中主次成分元素的含量,该方法操作简便,测量结果快速准确,易于在现代化生产检测中推广应用。对于主量成分元素,方法的相对标准偏差小于1%,对于微量成分元素,方法的相对偏差小于12%;通过对已知含量的标准物质的测量,本方法的测量结果与标准值相吻合,满足测量准确度的要求。

Determination of Elements in Stainless Steel by X-Ray Fluorescence Spectrometry

LU Ping-ping, AN Shen-ping

Nuclear Power Institute of China, Chengdu, 610041, China

Abstract: Various elements in stainless steel have been measured by X-ray fluorescence spectrometry. Spectral overlap and matrix effect of interference elements have been corrected by interfering. The precision and comparative tests show that the precision of the method (RSD) is less than 1% for the main portions of elements (Cr, Ni, Si, Mn, Ti, Mo, W), and the precision of the method (RSD) is less than 12% for the trace elements (Al, Cu, Co, Sn).

Key words: X-ray fluorescence spectrometry, Stainless steel, Solid method

作者简介:

吕平平(1981—),男,工程师。2004年毕业于吉林大学应用化学专业,获工学学士学位。现从事核安全管理工作。

安身平(1981—),女,副研究员。2006年毕业于重庆大学分析化学专业,获理学硕士学位。现从事光谱分析工作。

(责任编辑:马蓉)