

X射线荧光光谱法快速测定钢基中锰元素

邓军华 曲月华 王一凌

(鞍钢股份有限公司技术中心, 辽宁 鞍山 114009)

摘要 应用波长色散X射线荧光光谱法对中低合金钢、电工钢、高锰钢、不锈钢中锰元素进行测定。采用经验系数法校正元素间的增强—吸收效应和光谱重叠干扰,元素检测限为 $2.1\text{ }\mu\text{g/g}$,线性相关系数大于0.9998。考察了分析方法的精密度和准确度,元素的测定结果与认定值一致,相对标准偏差小于2%。

关键词 X射线荧光光谱法;钢;锰元素

中图分类号:O657.34 文献标识码:A 文章编号:2095-1035(2011)02-0063-03

Rapid Quantitative Determination of Manganese Element in Steel by X-ray Fluorescence Spectrometry

DENG Junhua, QU Yuehua, WANG Yiling

(Technology Center of Angang Steel Co., Ltd., Anshan 114009, China)

Abstract Manganese elements in low alloy steel, electrician steel, high manganese steel and stainless steel were measured with sequential wavelength disperse X-ray fluorescence spectrometry. Interferences due to absorption enhancement and spectral overlapping between the elements were corrected by the empirical factor method. The detection limit of manganese element is $2.1\text{ }\mu\text{g/g}$ and linear correlation coefficients is more than 0.9998. The accuracy and precision of this method were studied. The results are consistent with the certified values and have relative standard deviation of less than 2%.

Keywords X-ray fluorescence spectrometry; steel; manganese element

1 前言

在炼钢过程中,锰元素是良好的脱氧剂和脱硫剂,属于一种有益元素。锰钢较一般钢量的钢不但有足够的韧性,且具有较高的强度和硬度,提高钢的淬性,改善钢的热加工性能,已经应用于Twip钢和不锈钢201。虽然钢基中锰元素的测定有一些相关国家标准,但是因中低合金钢、电工钢、锰钢、不锈钢中锰元素含量范围跨度大,基体差异明显,使得此类样品中锰元素的测定成为一个难题。本文利用X射线荧光光谱法线性范围宽、测定速度快和精密度高的特点^[1-4],通过扣除背景和光谱干扰测定钢基中锰元

素含量,数据结果表明该分析方法快速、准确,能满足日常生产检验。

2 实验部分

2.1 实验仪器和试剂

实验采用理学ZSX 100e顺序式波长扫描X射线荧光光谱仪,以铑靶为X射线管为激发源,元素采用闪烁计数器或流气正比计数器,不锈钢试样杯直径为50 mm。PM-350S₂磨抛机。

2.2 试样制备

试样加工成直径为35~45 mm,厚度合适块状,先用砂盘进行试样表面粗加工,再用0.13 mm

目氧化锆砂纸进行细加工,直到表面无明显划痕,分析光洁面直径大于 30 mm。

2.3 工作参数

钢基中锰元素分析测量参数见表 1。

表 1 锰元素测量参数

Table 1 Measurement parameters for manganese element determination			
谱线	Mn—Ka	左背景	61.86°
晶体/监测器	LiF1/SC	右背景	63.88°
管电压/电流	50kv/60mA	积分时间	10 s
PHA	80~390	左背景积分时间	1 s
2θ°/2θ angle	62.958°	右背景积分时间	1 s
含量范围	0.20%~20.0%		

3 结果与讨论

3.1 基体效应校正

表 2 元素间干扰校正系数

Table 2 The correction coefficients of the interference elements

元素	含量范围/%	干扰元素/干扰系数		r 系数
Mn	0.20~20.00	Cr:9.96×10 ⁻⁴	P: -2.39×10 ⁻¹	0.9998
P	0.0080~0.10	W:4.31×10 ⁻²	Mo: -3.25×10 ⁻¹	0.9965
Cr	0.10~4.50	Cu:1.389×10 ⁻¹	Cu:4.42×10 ⁻²	0.9992
V	0.05~4.00	Ti:1.79×10 ⁻²	/	0.9998

3.2 校准曲线方程和元素的检出限

扣除干扰后得到 Mn 元素的线性方程 Y = 0.016x - 0.014,元素的检出限为 2.1 μg/g,计算公式如下: $LLD = \frac{3}{m} \sqrt{\frac{R_b}{T_b}}$, 式中:m 为单位含量的计数率;R_b 为背景计数率;T_b 为峰值及背景的总测量

标准工作曲线由标准系列样品中各元素分析线的净强度与标准含量相对应绘制而成。由于共存元素的基体影响和干扰元素的光谱重叠影响,曲线的线性拟合情况往往比较差。实验采用经验系数法对曲线进行回归^[5-9]。

线性回归公式为:Y=aX+b,其中 X 为元素分析的强度,Y 为元素质量百分含量。共存元素间的重叠效应利用仪器软件扣除,而吸收-增强效应校正采用如下公式计算。

$$W_i = X_i(1 + \sum_j d_{ij}W_j) - \sum_j L_{ij}W_j$$

其中 X_i、W_i 分别为分析元素 i 校正前后的浓度,W_j 为基体元素 j 的浓度,d_{ij} 为基体吸收增强效应校正系数,L_{ij} 为谱线干扰系数。分析元素的元素间干扰校正系数见表 2。

时间。

3.3 精密度试验

试验采用 6 个样品,按样品制备要求制样后,每测 1 次后重新处理样品表面,间隔测量 11 次,分析元素相对标准偏差(RSD/%)见表 3。

表 3 方法精密度试验

Table 3 Results of method precision testing(n=11) w/%

项目	1#	2#	3#	4#	5#	6#
均值 w/ %	0.096	0.24	0.584	2.23	5.36	16.70
RSD/%	1.9	1.5	1.4	1.3	0.46	0.35

4 样品分析

采用不在校准曲线上的 GBW01327a、SUS/

RH 12-7、BS 181A 共 3 块标准样品在校准曲线上进行分析,样品的制备条件同 2.2 部分。XRF 结果与标准认定值进行比较,测量数据见表 4。

表 4 样品分析结果

Table 4 Comparison of the measured values with the certified values for three samples w/%

GBW01327a			SUS/RH 12-7			BS 181A		
认定值	未校正值	校正值	认定值	未校正值	校正值	认定值	未校正值	校正值
1.92	1.97	1.90	17.00	16.73	16.94	8.16	7.74	8.10

5 结论

试验发现:电工钢、中低合金钢,高锰钢和不锈钢中锰元素采用经验校正法校正后,校准曲线线性范围宽,曲线延展性好,线性相关系数大于 0.9998,方法的精密度小于 2%。采用 X 射线荧光光谱对标样品进行测定,测定结果与认定值一致,说明该方法具有良好的准确度,可作为一种快速、可靠的方法进行推广。

参考文献

[1] 吉昂,陶光仪,卓尚军,等. X 射线荧光光谱分析[M]. 北京:科学出版社,2003.
[2] 祈景玉. 现代分析测试技术[M]. 上海:同济大学出版社,2006.

[3] 屠海令,干勇 主编. 金属材料理化测试全书[M]. 北京:化学工业出版社,2007.
[4] 朱泽民,杜治国,蒋学良,等. X 射线荧光光谱熔融法测定锆永磁铁氧体中各组分含量[J]. 中国无机分析化学, 2011,1 (1):69-72.
[5] 王化明. 200 系列不锈钢中多元素的 X-射线荧光光谱分析[J]. 甘肃冶金,2009,31(5):106-108.
[6] 陈旭晖,彭少梅,杨素莲. X 射线荧光光谱法测定特殊钢铁中高含量元素[J]. 冶金丛刊,2008,178(6):14-16.
[7] 朴英华. X 射线荧光光谱法测定中低合金钢中的各元素[J]. 化学分析计量,2007,16(5):35-38.
[8] 张志刚,祁旭垂,李方军等. X 射线荧光光谱法分析中低合金钢[J]. 理化检验:化学分册,2009,45(9):1095-1097.
[9] 洪江星. X-射线荧光光谱法在中、低合金钢类钢筋建材检测中的应用[J]. 福建分析测试,2007,16(2):31-35.

关于举办“第七届科学器材/生化试剂/玻璃仪器/
实验室装备展览会”的告知

由郑州新方向会展服务有限公司在河南农业大学交流中心主办的郑州第七届科学器材/生化试剂/玻璃仪器/实验室装备展览会定于 2011 年 8 月 9~10 日召开。

随着中原经济区建设正式列入国家十二五规划纲要,上升到国家战略层面,中原经济区成为中部崛起的新亮点。中原经济区地处东、中、西部的交会处,又是长三角、环渤海地区向内陆推进的要冲,连南贯北、承东启西,既有利于承接东部地区产业转移,又有利于更好地辐射和带动中西部的发展。其核心定位全国三化协调的示范区,成为全国重要的增长板块,全国重要的综合交通物流中心,将被打造成‘核心增长极’,将会呈现出粮食农畜产品深加工、新能源、新材料、生物医药、物联网、生产性服务业,将提供独立资源配置空间,蕴藏着巨大的市场需求空间,将给诸多企业的发展提供重要战略机遇。

科研教育方面中原经济区有 200 多所高校,数十万科研人员,分布着众多高、精、尖工业和科研院所以及实验室数千个,具有雄厚的工业基础和人才、技术优势。“中原经济区”战略的推进以及中原城市群的建设,伴随诸多元素的助推和发展,使中原地区的经济呈现出前所未有的勃勃生机,因此对科学器材、生化试剂、玻璃仪器、实验室装备的市场需求越来越大、要求越来越高。拥有直接与国内众多知名生产厂家面对面、与广大经销商面对面的机会,必将为广大参展企业打造出更有效的互动交流平台。

会议 8 月 8 日 13:00~18:00 报到、展品进场、布展
日程 8 月 9~10 日 开会、展示、交流
会议 河南农业大学学术交流中心
地点 郑州市东三街与丰产路交汇处向南 300 米
联系 电话:13598002765 联系人:刘 慧
方式 传真:0371-68217369 邮箱:1119715112@qq.com