

文章编号: 1006-446X (2010) 11-0065-05

应用手持式 XRF 分析仪快速测定 白铜中的 Cu、Ni、Co 含量

张永涛 赖万昌 郭龙滨 陈小强

(成都理工大学核技术及自动化工程学院, 四川 成都 610059)

摘 要: 采用国产手持式 XRF 分析仪快速分析了白铜合金主元素的含量, 探讨了白铜合金基体效应对测量结果的影响, 采用经验系数法中多元回归分析建立数学模型, 较好地校正基体效应, 分析白铜合金中铜、镍、钴的平均相对误差分别为 0.39%、1.83%、1.59%。

关键词: X 射线荧光分析; 合金分析; 白铜; 基体效应

中图分类号: TL816.1 **文献标识码:** A

白铜合金是以镍为主要添加元素的铜基合金, 因耐蚀性优异, 且易于塑型、加工和焊接, 广泛用于造船、石油、化工、建筑、电力、精密仪表、医疗器械、乐器制作等部门作耐蚀的结构件。白铜的物理和机械性能与其化学成分密切相关, 在白铜生产和加工中需要对化学组分进行无损、快速分析。作者采用手持式 XRF 分析仪开展白铜中主元素快速检测的探索, 取得了较好的效果。

1 基本原理

X 射线荧光分析的物理基础是莫赛来定律^[1], 对厚层样品, 仪器测得的目标元素特征 X 射线计数率与其含量有如下关系式:

$$I_i = \frac{KI_0 Q_A}{u_0 + u_x} \quad (1)$$

式中 K 为相关比例常数; I_i 为探测器记录的目标元素特征 X 射线计数率; I_0 为样品表面上初级射线的照射量率; Q_A 为目标元素含量; u_0 、 u_x 分别为样品对初级射线和特征 X 射线的质量吸收系数^[2]。由公式可知, 在测得样品目标元素特征 X 射线计数率后就可获得其含量。但是, 在实际分析过程中, 由于样品基体效应的存在, 使得目标元素含量与计数率的关系不符合线性变化的特征, 白铜样品中, 钴和铜之间存有特征吸收-特征增强作用^[3,9]。而在仪器谱上, 钴 K_β 和镍 K_α 重叠, 镍 K_β 铜 K_α 重叠严重(见图 1), 需要解谱, 本文采用特征峰扣除法校正前一元素的 K_β 对后一元素 K_α 峰的干扰。具体方法如下:

$$I_{Ni} = I_{Ni}(\text{测}) - K_1 I_{Co} \quad (2)$$

$$I_{Cu} = I_{Cu}(\text{测}) - K_2 I_{Ni} \quad (3)$$

收稿日期: 2010-10-10

作者简介: 张永涛(1986—), 山东潍坊, 硕士, 研究方向: 核技术及应用。

式中, I_{Co} 、 I_{Ni} 、 I_{Cu} 分别为铜、镍、钴 K_{α} 峰强度; $I_{Ni}(\text{测})$ 、 $I_{Cu}(\text{测})$ 分别是仪器镍 K_{α} 测量道、铜 K_{α} 测量道的谱峰强度测量值。由于钴 K_{α} 峰无其它元素干扰, 所以可以用钴 K_{α} 测量道的谱峰测量值代表钴 K_{α} 峰强度(即 I_{Co})。 K_1 为钴特征峰对镍 K_{α} 测量道的影响因子, K_2 为镍特征峰对铜 K_{α} 测量道的影响因子, K_1 和 K_2 可通过实验测出^[6]。

基体效应校正采用经验系数法的多元统计分析, 建立的数学模型如下:

$$Q_{Cu} = a_1 + b_1 I_{Cu} + c_1 I_{Ni} + d_1 I_{Co} \quad (4)$$

$$Q_{Ni} = a_2 + b_2 I_{Cu} + c_2 I_{Ni} + d_2 I_{Co} \quad (5)$$

$$Q_{Co} = a_3 + b_3 I_{Cu} + c_3 I_{Ni} + d_3 I_{Co} \quad (6)$$

式中: Q_{Cu} 、 Q_{Ni} 、 Q_{Co} 为铜、镍、钴元素含量; I_{Cu} 、 I_{Ni} 、 I_{Co} 为铜镍钴元素的计数率, a_1 、 a_2 、 a_3 、 b_1 、 b_2 、 b_3 、 c_1 、 c_2 、 c_3 、 d_1 、 d_2 、 d_3 为经验系数, 通过多元线性回归分析求得^[5]。

采用实验室标样 GSS-3、GSS-5、GSS-8、GSS-9、GSD-12、GSD-13、GSD-14 白铜合金样品, 求得的各项系数如下: $a_1 = 0.000\ 0$ 、 $a_2 = 25.139\ 0$ 、 $a_3 = 11.066\ 6$ 、 $b_1 = 0.440\ 7$ 、 $b_2 = -0.117\ 4$ 、 $b_3 = -0.054\ 7$ 、 $c_1 = -0.067\ 1$ 、 $c_2 = 0.076\ 0$ 、 $c_3 = -0.069\ 0$ 、 $d_1 = 0.287\ 3$ 、 $d_2 = 0.108\ 8$ 、 $d_3 = 0.321\ 0$ 。

2 实验部分

2.1 仪器

采用成都微子科技有限公司生产的 IED-2000T 型手持式多元素快速分析仪, 激发源采用瑞士 COMET 公司 EdiX-III 型 X 射线管(银靶, 200 μm 厚的 Be 窗, 管电压是 $-10 \sim -40\ \text{kV}$ 、管电流是 $0 \sim 200\ \mu\text{A}$)。探测器采用的是美国 Amptek 公司生产的电致冷 Si-PIN 型探测器, 灵敏区为 $7\ \text{mm}^2 \times 450\ \mu\text{m}$, 分辨率(FWHM)为 $170\ \text{eV}@5.9\ \text{keV}$ 。

2.2 样品制备及实验条件

样品为按照国家标准配制的样品。

白铜粉末样品的制备包括粉末试剂过 200 目筛、称量、研磨和压样这 4 部分构成。使用精确度为 $0.01\ \text{mg}$ 的电子天平称量过滤后的各元素粉末试剂, 将称量好的试剂加入到玛瑙研钵内研磨 2 h, 直至各金属粉末样品混合均匀为止。将混合均匀铜合金粉末样品加入到内直径为 5 cm 的样

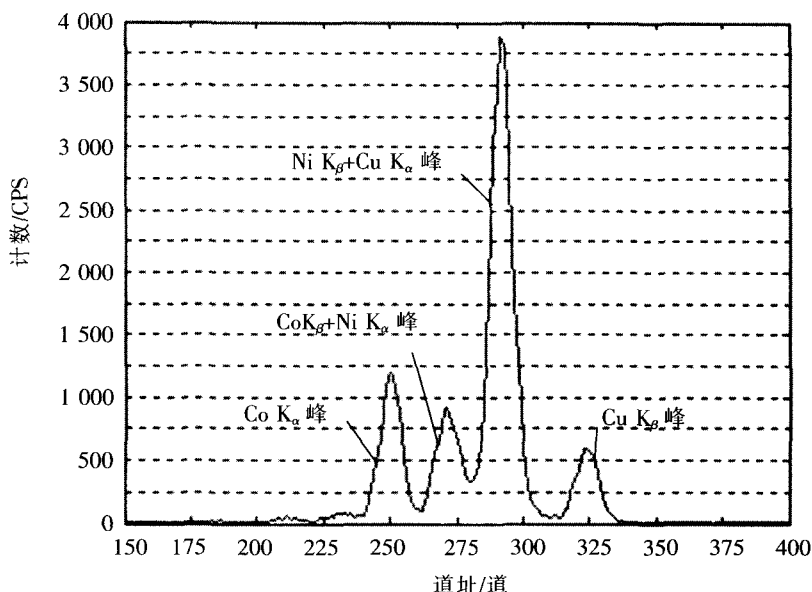


图 1 典型白铜样品的仪器谱

杯内, 用 30 MPa 压力将粉末样品压紧, 使其成为直径为 5 cm 的圆柱状、保持待测面平滑, 每个样品质量为 25 g。

2.3 实验条件如下^[4]:

- (1) 保持白铜粉末样品位置固定不变, 入射角和出射角均近似为 90° ;
- (2) 测量时间为 300 s;
- (3) 管电压为 22 kV;
- (4) 管电流为 8 μA ;
- (5) 每个样品测定 3 次。

样品均匀性检验, 将制好的样品放在便携式多元素分析仪上分析, 每次旋转样品 90° 记录各元素的计数率值。见表 1。

表 1 白铜样品旋转后各元素的计数率

旋转角度/ $^\circ$	Co	Ni	Cu
0	18.653	15.387	56.360
90	18.053	15.643	56.220
180	17.580	15.517	56.960
270	18.390	15.57	55.473
平均值	18.169	15.529	56.253
均方差	0.463	0.108	0.611

由表 1 的数据可知, 旋转样品后, 各元素的计数率均在 2 倍均方差范围内, 可以认为所配制的铜合金粉末样品是研磨、混合均匀的。

3 结果与讨论

从表 2 的数据可见, 铜含量分析值与推荐值的最大相对误差为 1.05%, 最大绝对误差为 0.71%, 平均相对误差为 0.39%, 平均绝对误差为 0.31%。镍含量分析值与推荐值的最大相对误差为 4.60%, 最大绝对误差为 0.33%, 平均相对误差为 1.83%, 平均绝对误差为 0.19%。钴含量分析值与推荐值的最大相对误差为 4.00%, 绝对误差在 0.27% 以内, 平均相对误差为 1.59%, 平均绝对误差 0.14%。

X 射线荧光法对白铜含量分析结果比较好, 分析方法快速、简便。用该样品可以标定 IED-2000T 型多元素快速分析仪, 可以快速检测白铜的元素含量, 检测速度快、高效、方便, 对白铜合金的检测有良好的经济效益^[7-8]。

表 2 白铜合金样品分析对比结果

单位: %

样号	铜				镍				钴			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
1	94.79	94.88	0.09	0.09	2.50	2.39	-0.11	-4.40	2.00	1.92	-0.08	-4.00
2	94.29	94.03	-0.26	-0.28	2.50	2.45	-0.05	-2.00	2.50	2.46	-0.04	-1.60
3	89.29	88.71	-0.58	-0.65	5.00	5.23	0.23	4.60	4.00	4.15	0.15	3.75
4	83.24	82.54	-0.70	-0.84	8.00	8.13	0.13	1.63	6.00	6.19	0.19	3.17
5	78.84	78.90	0.06	0.08	10.00	9.83	-0.17	-1.70	8.00	7.88	-0.12	-1.50
6	76.84	76.74	-0.10	-0.13	11.00	11.21	0.21	1.91	9.00	9.27	0.27	3.00
7	72.84	72.84	0.00	0.00	13.00	12.84	-0.16	-1.23	11.00	10.75	-0.25	-2.27
8	70.84	70.47	-0.37	-0.52	14.00	14.22	0.22	1.57	12.00	12.15	0.15	1.25
9	68.85	68.87	0.02	0.03	15.50	15.30	-0.20	-1.29	13.50	13.40	-0.10	-0.74
10	67.85	67.14	-0.71	-1.05	16.00	16.33	0.33	2.06	14.00	14.12	0.12	0.86
11	65.85	66.36	0.51	0.77	17.00	16.71	-0.29	-1.71	15.00	14.93	-0.07	-0.47
E	78.50	78.32	0.31	0.39	10.41	10.42	0.19	1.83	8.82	8.84	0.14	1.59

注: A — 推荐值; B — 分析值; C — 绝对误差; D — 相对误差; E — 平均值。

参考文献:

- [1] 石玉春, 吴燕玉, 李秀季. 放射性物探 [M]. 北京: 原子能出版社, 1986.
- [2] 章晔. X 射线荧光探矿技术 [M]. 北京: 地质出版社, 1984.
- [3] 曹利国, 章晔. 核地球物理勘查方法 [M]. 北京: 原子能出版社, 1991.
- [4] 李丹. Edix - III 型 X 光管在能量色散 X 荧光分析中的应用研究 [D] // 成都理工大学毕业论文. 2008: 6.
- [5] 葛良全, 周四春, 赖万昌. 原位 X 辐射取样技术 [M]. 成都: 四川科学技术出版社, 1997.
- [6] 曹利国, 丁益民, 黄志琦. 能量色散 X 射线荧光方法 [M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1998.
- [7] E P 伯廷. X 射线光谱分析原理及应用 [M]. 李瑞诚, 鲍永夫, 吴效林, 译. 北京: 国防工业出版社, 1983.
- [8] 赖万昌, 葛良全, 吴永鹏, 等. 现场高灵敏度 X 射线荧光探矿技术的研究 [J]. 地质与勘探, 2004, 40 (1): 60 - 63.
- [9] PRICE B J, ROBSON N S, FIELD K M, et al. A comparison of energy wave length - dispersive X - ray fluorescence spectrometers for industrial process analysis and control [J]. Spectroscopy (Eugene, Oreg.), 1995, 10 (9): 34 - 38.

Rapid Determination of Cu, Ni, Co in Cupronickel by Application of Handheld XRF Analyzers

ZHANG Yongtao, LAI Wanchang, GUO Longbin, CHEN Xiaoqiang
(Chengdu University of Technology, Chendu 610059, China)

Abstract: The content of the main elements of Cupronickel alloy was quickly analysed by domestic handheld XRF analyzers, explores the Cupronickel alloy matrix effects on the measurement results, uses in the experience method of correlates the multiple regression analysis establishment mathematical model, adjusts the matrix effect well, in the analysis alloy of copper and nickel alloy copper, the nickel, the cobalt average relative error respectively is 0.39%, 1.83%, 1.59%.

Key words: X-ray fluorescence analysis; the cupronickel; alloy analysis; matrix effects

《中华临床医师杂志（电子版）》2011 年度征稿征订

《中华临床医师杂志（电子版）》由国家卫生部主管，中华医学会主办，是中国科技论文统计源期刊，中国科技核心期刊。半月刊，全年出刊 24 期，定价 672 元，国内刊号 CN 11-9147/R，邮发代号 80-728，以电子版、纸版导读同时面向全国公开出版发行，被万方数据库、中国期刊网、维普数据库、美国化学文摘、乌利希期刊指南、波兰哥白尼索引等国内外知名数据库收录。

本刊 2011 年上半年刊出重点栏目分别为：耳鼻咽喉、口腔颌面部肿瘤；泌尿生殖系肿瘤；儿童心脑血管病；乳腺肿瘤；脊柱及关节疾病；内镜在消化系统疾病中的应用；呼吸系统肿瘤；内分泌及代谢疾病；肠内及肠外营养；高血压及并发症；肝胆肿瘤；危重症的处理；等。欢迎广大临床医师积极投稿并订阅杂志！欢迎各位专家组织、推荐、撰写重点栏目论文！

投稿邮箱：北京市 100035-50 信箱《中华临床医师杂志》编辑部 收

邮 编：100035

投稿电子邮箱：Lcdactor@163.com

电 话：010-62219211

传 真：010-62222508

网 址：www.clinicmed.net