

理学Simultix系列X射线荧光光谱仪测定热镀纯锌钢板锌层质量

Determination of the Mass of Zinc Coating of Hot Dip Galvanizing Steel Plate by Rigaku Simultix X-ray Fluorescence Spectrometry

供稿|吴镇君, 李兰 / WU Zhen-jun, LI Lan

内
容
导
读

热镀锌锌层质量是判定镀锌板是否合格的重要技术指标，可以用X射线荧光法进行测定。文章介绍了利用理学Simultix系列X射线荧光光谱仪测定热镀纯锌钢板锌层质量的分析方法。通过实验选择了光谱仪的测定条件和参数，并对锌层质量测定分析的精密度和准确度进行了考查。精密度实验的相对标准偏差为0.092%，准确度大于95%，实验结果表明该方法快速、简便，结果准确可靠。

热镀锌又称热浸镀锌，是钢铁构件浸入熔融的锌液中获得金属覆盖层的一种方法。产品按镀层种类可分为热镀纯锌(GI)、热镀锌铁合金(GA)和热镀铝锌(GL)等^[1]。锌层质量是判定镀锌板是否合格的重要技术指标，可以用X射线荧光法进行测定。镀层中的元素在X射线照射下，产生特征X射线荧光，对被激发的X射线的强度进行计算，即可测定试样中所含元素的含量^[2]。理学Simultix系列X射线荧光光谱仪在国内钢厂镀锌板测定方面的应用主要为合金化热镀锌钢板镀层成分的分析^[3]。本文介绍了利用理学Simultix 14型X射线荧光光谱仪测定冷轧GI镀锌板锌层质量的方法，分析范围为单面镀层质量35~160 g/m²，并进行了精密度和准确度的验证。

实验

制作标准样品

用GB/T 1839—2008“钢产品镀锌层质量实验方法”附录A中规定的取样方法^[4]，选择镀层均匀、性质稳定的GI板圆片作为标准样品，而且标准值能够尽可能均匀地分布于待测镀锌量的全范围内。本实验选择18片标准样品，将镀层质量最大的样品作为优化测量条件样品，将中间的11#样品作为漂移校正样品，见表1。

优化实验条件

只有当初级X射线的能量稍大于待测组分原子内

表1 镀层质量标准样品表

序号	标准值/(g/m ²)	ASC样品盘位置	备注
01#	37.8	A1	
02#	42.5	A2	
03#	43.3	A3	
04#	45.5	A4	
05#	48.6	A5	
06#	51.9	A6	
07#	62.2	B1	
08#	72.0	B2	
09#	77.5	B3	
10#	82.5	B4	
11#	93.7	B5	漂移校正样品
12#	99.5	B6	
13#	100.8	C1	
14#	105.1	C2	
15#	114.2	C3	
16#	121.3	C4	
17#	146.4	C5	
18#	153.3	C6	优化测量条件样品

层电子的能量时才能击出相应的电子，因而适当调节X射线光管的电压和电流值以产生适当强度的初级X射线^[5]。X射线荧光分析方法分为经验法和基本参数法。由于基本参数法涉及到一系列物理参数和分析系统中其他一些因素的不确定性的影响^[6]，因此本次采用经验法，通过X射线荧光强度与标准值建立曲线，利用回归算出相应的系数。通过仪器优化测量条件，从Zn元素的波高分布曲线得出最优的PHA扫

表2 X射线荧光光谱仪的测定条件

元素谱线	靶材	光管电压电流	晶体	衰减器	过滤器	探测器	分析时间/s	2θ/(°)	PHA扫描
Zn-KB1	Rh	50 kV, 50 mA	LiF1	1/1	OUT	SC	20	37.510	50~400

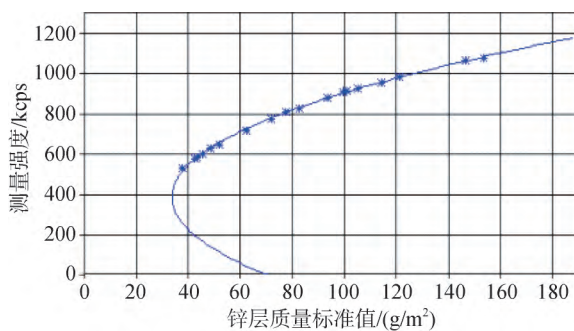


图1 Zn元素工作曲线(不分段)

描范围。理学Simultix 14型X射线荧光光谱仪的测定条件见表2。

制作工作曲线

将标准样品值输入光谱仪，再进行X射线荧光强度的测定，然后进行曲线拟合，将回归公式设为二次式，得到一条横坐标为锌层质量标准值、纵坐标为测量强度的曲线，如图1。查得拟合曲线的相关系数为0.99950，但锌层质量在40 g/m²以下时偏离回归曲线较远，测定误差较大。试着将曲线分成两段分别进行回归计算，得到分段曲线如图2，可看出无论低含量还是高含量均拟合得很好，两段曲线的相关系数分别为0.99969和0.99915，均在0.999以上，将此曲线系数保存。

曲线漂移校正

工作曲线长时间使用后会漂移，测定就不够准确了，因而必须设置漂移校正。选择计算方法为α法，即一点法，将漂移校正样品的标准化强度值输入。保存好漂移校正样品，待曲线需要漂移校正时，选择定量分析中的标准化，在代码中选择此漂移校正样品，即可进行漂移校正。

结果与讨论

精密度实验

按照试样的测定条件，对同一块样品连续测定11次，进行精密度测试，相对标准偏差RSD为

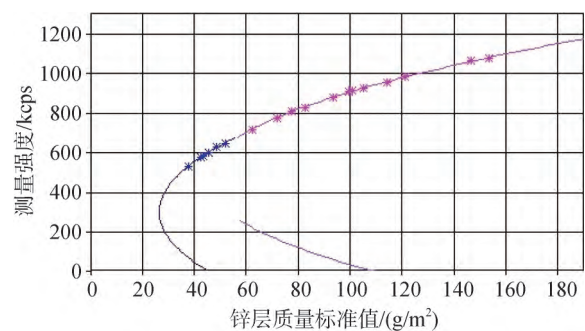


图2 Zn元素工作曲线(分段)

0.092%。

准确度实验

选择若干GI板圆片试样,先用X射线荧光光谱仪进行测定,再用国标中规定的重量法^[4]进行测定,比对数据见表3。

表3 锌层质量测定数据对比表 g/m^2

试样	仪器法	重量法	偏差	试样	仪器法	重量法	偏差
01	74.6	74.9	-0.3	19	98.7	99.1	-0.4
02	72.0	73.2	-1.2	20	53.7	54.5	-0.8
03	51.7	52.3	-0.6	21	77.1	76.5	0.6
04	76.8	77.6	-0.8	22	50.8	52.4	-1.6
05	70.0	70.6	-0.6	23	94.3	94.3	0.0
06	69.1	68.7	0.4	24	91.8	90.3	1.5
07	71.7	71.7	0.0	25	102.1	102.6	-0.5
08	73.4	74.2	-0.8	26	123.6	122.5	1.1
09	75.4	75.8	-0.4	27	105.4	104.6	0.8
10	75.5	76.2	-0.7	28	117.0	116.3	0.7
11	68.2	69.6	-1.4	29	114.2	114.8	-0.6
12	69.3	70.4	-1.1	30	106.8	107.5	-0.7
13	56.3	56.6	-0.3	31	108.4	109.7	-1.3
14	98.8	98.1	0.7	32	115.3	116.4	-1.1
15	91.5	92.8	-1.3	33	118.3	116.9	1.4
16	58.5	58.0	0.5	34	121.5	120.9	0.6
17	96.3	97.2	-0.9	35	112.3	113.5	-1.2
18	58.8	58.2	0.6	36	116.4	116.1	0.3

从表3中可以看出,光谱仪的检测数据与重量法的检测数据比较接近,最大正偏差为 1.5 g/m^2 、最大负偏差为 -1.6 g/m^2 ,小于国标中规定的再现性允许误

差 $\pm 5\%$ 的标准。

结束语

精密度和准确度实验结果表明,利用理学Simultix系列X射线荧光光谱仪测定热镀纯锌钢板锌层质量,方法快速、简便,结果准确可靠。

参考文献

- [1] 王云坤, 宋东明. 浅述热浸镀锌镀层的结构及性能. 金属世界, 2007(6): 47
- [2] 于海明, 张伟, 陈月红, 等. 数字多道技术在X荧光多元素分析仪中的应用. 金属世界, 2013(1): 55
- [3] 河野久征, 古澤衛一, 片岡由行. 合金化热镀锌钢板的膜厚·Fe含量的同时分析. 北京: 中国金属学会第十三届分析测试学术年会——冶金及材料分析测试学术报告会, 2006
- [4] 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/T1839—2008钢产品镀锌层质量实验方法. 北京: 中国标准出版社, 2008
- [5] 叶宪曾, 张新祥. 仪器分析教程(第2版). 北京: 北京大学出版社, 2007
- [6] 丰梁垣. X射线荧光分析中基本参数法和经验系数法的联合运用—NRLXRF/FULL OPTION和ROUSSEAU程序的剖析. 光谱学与光谱分析, 1986, 6(5): 40

基金项目: 2018年辽宁省金属学会优秀科技论文三等奖(编号: 2018-3-440)。

作者简介: 吴镇君(1989—), 男, 辽宁省本溪市人, 化学分析工程师, 2012年毕业于北京化工大学化学工程与工艺专业, 在本钢板材股份有限公司检验中心从事化学检验技术工作。通信地址: 117000辽宁省本溪市平山区本钢1号门, E-mail: wzj19890808@163.com。



摄影 刘继鸣