



中华人民共和国国家标准

GB/T 223.79—2007

钢铁 多元素含量的测定 X-射线荧光光谱法 (常规法)

Iron and steel—Determination of multi-element contents—
X-ray fluorescence spectrometry
(Routine method)

2007-09-11 发布

2008-02-01 实施



中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 223 的本部分的附录 A 和附录 B 为规范性附录。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国钢标准化技术委员会归口。

本部分主要起草单位：武汉钢铁(集团)公司。

本部分主要起草人：沈克、刘翔、李小杰、郭芳。

钢铁 多元素含量的测定

X-射线荧光光谱法

(常规法)

1 范围

GB/T 223 的本部分规定了用 X-射线荧光光谱法测定硅、锰、磷、硫、铜、铝、镍、铬、钼、钒、钛、钨和铌的含量。

本部分适用于铸铁、生铁、非合金钢、低合金钢,各元素测定范围见表 1。

表 1 元素及测定范围

分析元素	测定范围(质量分数)/%
Si	0.002~4.00
Mn	0.002~4.00
P	0.001~0.70
S	0.001~0.20
Cu	0.002~2.00
Al	0.002~1.00
Ni	0.003~5.00
Cr	0.002~5.00
Mo	0.002~5.00
V	0.002~2.00
Ti	0.001~1.00
W	0.003~2.00
Nb	0.002~1.00

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过 GB/T 223 的本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用标准,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修改版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 6379.1 测试方法与结果的准确度(正确度和精密度) 第 1 部分 总则与定义(GB/T 6379.1—2004,ISO 5725-1:1994,IDT)

GB/T 6379.2 测试方法与结果的准确度(正确度和精密度) 第 2 部分 确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

GB/T 16597 冶金产品分析方法 X-射线荧光光谱法通则

GB/T 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法(GB/T 20066—2006,ISO 14284:1996,IDT)

3 原理

X-射线管产生的初级 X-射线照射到平整、光洁的样品表面上时,产生的特征 X-射线经晶体分光后,

探测器在选择特征波长相对应的 2θ 角处测量 X-射线荧光强度。根据校准曲线和测量的 X-射线荧光强度,计算出样品中硅、锰、磷、硫、铜、铝、镍、铬、钼、钒、钛、钨和铈的质量分数。

4 试剂与材料

4.1 P10 气体(90%的氩和 10%的甲烷的混合气体)用于流气正比计数器。

4.2 有证标准样品/标准物质

有证标准样品/标准物质用于日常分析绘制校准曲线时,所选系列有证标准样品/标准物质中各分析元素含量应覆盖分析范围且有适当的梯度;用于对仪器进行漂移校正时,所选有证标准样品/标准物质应有良好的均匀性,且接近校准曲线的上限和下限。

5 仪器与设备

5.1 制样设备

切割设备采用砂轮切割机,抛光试样表面的设备采用砂轮机或砂带研磨机。供选用的磨料有氧化铝、氧化锆和碳化硅,应考虑磨料对试样的污染。根据分析对象选用合适的磨料和粒度,粒度一般小于 0.5 mm。抛光设备也可使用磨床、铣床或车床。

5.2 X-射线荧光光谱仪

同时或顺序式波长色散光谱仪的分析精度和稳定性应达到附录 B 要求。

5.2.1 X-射线管

高纯元素靶的 X-射线管,推荐使用铈靶。

5.2.2 分析晶体

能覆盖方法中的所有元素,可使用平面或弯曲面的晶体。

5.2.3 准直器

对于顺序型仪器,应选择合适的准直系统。

5.2.4 探测器

闪烁计数器,用于重元素分析;流气正比计数器,用于轻元素分析。

也可以使用密封正比计数器。

5.2.5 真空系统

测量过程中,真空系统压强一般在 30 Pa 以下并保持恒定,对于轻元素应低于 20 Pa。

5.2.6 测量系统

计算机系统有合适的软件,能够根据测量强度计算出各元素的含量。

6 取样和样品制备

6.1 取样

成品试样按 GB/T 20066 规定进行取样。

采取熔铸样品时,可将取样器浸入钢液或铁水中提取固定形状的样品,也可以用样勺接取一定数量的钢液或铁水,浇注在样模中。所取试样应具有代表性。取样器具应洁净,以保证所取样品不受污染。取样时使用不含待测元素的脱氧剂,且加入量不应对其他元素的分析结果构成影响。在采取碳化物、氮化物、氧化物含量高的样品时,应使用冷却速率高的取样器或样模,以保证样品的均匀性。

采取的样品不应出现空洞、夹渣、疏松、裂纹或其他缺陷。

试样的大小取决于试样盒的几何尺寸,分析表面应能全部遮盖试样盒面罩。

6.2 试样的制备

根据不同种类试样可以用下述方法制样:

成品样:可用磨样机、磨床、铣床或车床制取分析表面。热焰切割所形成的热影响区不能作为分

析面。

熔铸样：盘针状或蘑菇状试样可用磨样机研磨；柱状试样可用切割机将其切断，再用磨样机研磨。

凡需去掉表皮的试样，去皮厚度应大于 1 mm。

试样表面需研磨成平整、光洁的分析面。

如果试样暴露于空气中一天以上，测量前应重新研磨表面。

6.3 有证标准样品/标准物质的前处理

用合适粒度和材质的研磨材料研磨绘制校准曲线的有证标准样品/标准物质，研磨后应及时测量；标准化样品可研磨加工，也可抛光成镜面并存放于干燥器中，抛光样品测量前应使用无水乙醇清洗试样表面。

7 仪器的准备

7.1 仪器工作环境

仪器的工作环境应满足 GB/T 16597 冶金产品分析方法 X-射线荧光光谱法通则。

7.2 仪器工作条件

X-射线光谱仪在测量之前应按仪器制造商的要求使工作条件得到最优化，并在测量前至少预热 1 h 或直到仪器稳定。

8 分析步骤

8.1 测量条件

根据所使用仪器的类型、试样的种类、分析元素、共存元素及其含量变化范围，选择适合的测量条件：

- (1) 分析元素的计数时间取决于定量元素的含量及所要达到的分析精密度，一般为 5 s~60 s；
- (2) 计数率一般不超过 4×10^5 计数；
- (3) 光管电压、电流的选择应考虑测定谱线最低激发电压和光管的额定功率；
- (4) 使用多个试样盒时，样盒面罩不应影响分析结果构成明显的影响，样盒面罩直径一般为 20 mm~35 mm；
- (5) 推荐使用样品盒旋转工作方式；
- (6) 使用的分析线、推荐使用的分光晶体、 2θ 角、光管电压电流及可能的干扰元素列入表 2。

表 2 分析线及推荐使用的分光晶体、光管电压电流、可能干扰元素

元素	谱线	晶体	2θ 角	光管电压电流	可能的干扰元素
Si	Si $K\alpha_{1,2}$	PET	108.88	40 kV~50 mA	W
Mn	Mn $K\alpha_{1,2}$	LiF (200)	62.97	40 kV~50 mA	Cr, Fe
P	P $K\alpha_{1,2}$	Ge (111)	141.03	40 kV~50 mA	Mo, Cu, W
S	S $K\alpha_{1,2}$	Ge (111)	110.69	40 kV~50 mA	Mo, Nb
Cu	Cu $K\alpha_{1,2}$	LiF (200)	45.03	40 kV~50 mA	Ni, Ta, W
Al	Al $K\alpha_{1,2}$	PET	145.12	30 kV~80 mA	Cr, Ti
Ni	Ni $K\alpha_{1,2}$	LiF (200)	48.67	40 kV~50 mA	Co, Cu
Cr	Cr $K\alpha_{1,2}$	LiF (200)	69.36	40 kV~50 mA	V
Mo	Mo $K\alpha_{1,2}$	LiF (200)	20.33	50 kV~50 mA	Zr, Nb
V	V $K\alpha_{1,2}$	LiF (200)	76.94	40 kV~50 mA	Ti
Ti	Ti $K\alpha_{1,2}$	LiF (200)	86.14	40 kV~50 mA	—
W	W $L\alpha_1$	LiF (200)	43.02	50 kV~50 mA	Ni, Cu, Ta
Nb	Nb $K\alpha_{1,2}$	LiF (200)	21.40	50 kV~50 mA	Zr, Mo

8.2 校准曲线的绘制与确认

8.2.1 校准曲线的绘制

在选定的工作条件下,用 X-射线荧光光谱仪测量一系列的与试样冶炼过程相似且化学成分相近的有证标准样品/标准物质,每个样品应至少测量 2 次。用仪器所配的软件,以有证标准样品/标准物质中该元素的含量值和测量的荧光强度平均值计算出校准曲线参数、综合吸收校正系数(或 α 系数)和谱线重叠干扰校正系数,分别得到综合吸收校正模式和理论 α 系数校正模式(1)和式(2)计算:

$$w_i = (aI_i^2 + bI_i + c) \times (1 + \sum d_j w_j) - \sum l_j w_j \quad (i \neq j) \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$w_i = (bI_i + c) \times (1 + \sum \alpha_j w_j) - \sum l_j w_j \quad (i \neq j) \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

w_i ——有证标准样品/标准物质中分析元素 i 的参考值,用质量分数计,以(%)表示;

d_j ——综合吸收校正系数;

α_j ——理论 α 系数;

l_j ——光谱重叠校正系数;

w_j ——有证标准样品/标准物质中共存元素的含量,用质量分数计,以(%)表示;

I_i ——分析元素 i 的 X-射线荧光强度;

a, b, c ——校准曲线常数。

8.2.2 校准曲线准确度的确认

按照选定的分析条件,用 X 射线荧光仪测量与试样冶炼过程相似和化学成分相近的有证标准样品/标准物质,所得分析元素分析值与认证值或参考值 A_c 之间在统计上应无显著差异,按式(3)判断是否存在显著性差异:

$$|\mu_c - A_c| \leq 2 \times \sqrt{\sigma_c^2 + \frac{\sigma_d^2}{n} + \frac{S^2}{N}} \quad \dots\dots\dots (3)$$

对于仅有一个实验室定值的有证标准样品/标准物质,则按式(4)判断是否存在显著性差异:

$$|\mu_c - A_c| \leq 2 \times \sqrt{2\sigma_c^2 + \frac{\sigma_d^2}{n}} \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

μ_c ——有证标准样品/标准物质中待测元素的最终分析结果;

σ_c ——共同试验所确定的实验室间的标准偏差;

σ_d ——共同试验所确定的实验室内的标准偏差;

A_c ——有证标准样品/标准物质中分析元素的参考值,%(质量分数);

N ——标样定值实验室个数;

n ——有证标准样品/标准物质的重复测定次数;

S ——有证标准样品/标准物质中分析元素定值的标准偏差。

如果(3)或(4)式成立,则 $|\mu_c - A_c|$ 在统计上无显著差异(95%置信水平),有证标准样品/标准物质中待测元素的分析结果通过准确度确认;反之有显著性差异,应查找原因,重新校准并确认。

8.3 未知试样的分析

8.3.1 仪器的标准化

定期进行标准化样品的确认分析,当仪器出现漂移时,通过测量标准化样品的 X 射线荧光强度对仪器进行漂移校正。

按下列公式计算：

$$I_i = \alpha \times I'_i + \beta \quad \dots\dots\dots (5)$$

$$\alpha = \frac{I_h - I_l}{I'_h - I'_l} \quad \dots\dots\dots (6)$$

$$\beta = I_h - \alpha \times I'_h \quad \dots\dots\dots (7)$$

式中：

- I_i ——分析元素 i 的校正强度；
- I'_i ——分析元素 i 的测量强度；
- I'_h ——高含量标准化样品的测量强度；
- I'_l ——低含量标准化样品的测量强度；
- I_h ——高含量标准化样品的初始强度；
- I_l ——低含量标准化样品的初始强度；
- α, β ——漂移校正系数。

8.3.2 标准化的确认

漂移校正后分析有证标准样品/标准物质，确认分析值应符合 8.2.2 的规定或在实验室的认可范围内。

8.3.3 未知试样的测量

按照 8.1 选定的工作条件，用 X-射线荧光光谱仪测量未知试样中分析元素的荧光强度，每个样品应至少测量 2 次。

9 结果计算

根据未知试样的荧光强度测量值，从校准曲线计算出分析元素的含量，按式(8)或式(9)式计算：

$$w_i = (aI_i^2 + bI_i + c) \times (1 + \sum d_j w_j) - \sum l_j w_j \quad \dots\dots\dots (8)$$

$$w_i = (bI_i + c) \times (1 + \sum a_j w_j) - \sum l_j w_j \quad \dots\dots\dots (9)$$

式中：

- w_i ——未知样品中分析元素 i 的含量，用质量分数计，数值以 % 表示；
- w_j ——未知样品中共存元素 j 的含量，用质量分数计，数值以 % 表示；
- I_i ——分析元素 i 的 X-射线荧光强度；
- l_j ——光谱重叠校正系数；
- a_j ——理论 α 系数；
- d_j ——综合吸收校正系数；
- a, b, c ——分析元素校准曲线常数。

当未知试样的二次分析值之差未超过表 3 所列重复性 r 时，取二者平均值为最终分析结果，若超过 r 值，则应按附录 A 中的流程来处理。

一般情况下，计算结果中分析含量高于 1% 时，保留小数点后 2 位数字。低于 1% 时保留小数点后 3 位数字。

10 精密度

本标准的精密度是在 8 个实验室进行共同试验并按 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 所确定的，结果见表 3。

表 3 重复性与再现性

元素	水平范围/%	重复性 r	再现性 R	实验室内标准偏差 σ_d	实验室间标准偏差 σ_L
Si	0.031~3.20	$r=0.019\ 06m+0.004\ 736$	$R=0.031\ 03m+0.009\ 799$	$\sigma_d=0.006\ 806m+0.001\ 691$	$\sigma_L=0.011\ 082m+0.003\ 500$
Mn	0.058~4.62	$r=0.014\ 90m+0.002\ 867$	$R=0.024\ 35m+0.015\ 97$	$\sigma_d=0.005\ 323m+0.001\ 024$	$\sigma_L=0.008\ 695\ m+0.005\ 703$
P	0.003 2~0.71	$\lg r=0.693\ 0\ \lg m-1.681\ 8$	$R=0.093\ 72m+0.001\ 219$	$\lg \sigma_d=0.693\ 0\ \lg m-2.129\ 0$	$\sigma_L=0.033\ 47m+0.000\ 435\ 3$
S	0.002 6~0.10	$r=0.071\ 62m+0.001\ 203$	$R=0.127\ 5m+0.002\ 135$	$\sigma_d=0.025\ 58m+0.000\ 429\ 7$	$\sigma_L=0.045\ 54m+0.000\ 762\ 6$
Cu	0.063~2.161	$r=0.017\ 88m+0.002\ 159$	$\lg R=0.830\ 0\ \lg m-1.202\ 6$	$\sigma_d=0.006\ 385m+0.000\ 771\ 0$	$\lg \sigma_L=0.830\ 0\ \lg m-1.649\ 8$
Al	0.020~1.103	$r=0.04\ 492m+0.002\ 498$	$\lg R=0.761\ 0\ \lg m-1.102\ 8$	$\sigma_d=0.016\ 04m+0.000\ 892\ 0$	$\lg \sigma_L=0.761\ 0\ \lg m-1.550\ 0$
Ni	0.025~3.93	$\lg r=0.579\ 2\ \lg m-1.784\ 5$	$R=0.032\ 36m+0.008\ 435$	$\lg \sigma_d=0.579\ 2\ \lg m-2.231\ 7$	$\sigma_L=0.0115\ 6m+0.003\ 013$
Cr	0.063~4.36	$r=0.0132\ 7m+0.002\ 821$	$R=0.028\ 02m+0.008\ 671$	$\sigma_d=0.004\ 740m+0.001\ 008$	$\sigma_L=0.0100\ 1m+0.003\ 097$
Mo	0.013~5.59	$r=0.023\ 68m+0.001\ 579$	$R=0.044\ 84m+0.004\ 505$	$\sigma_d=0.008\ 456m+0.000\ 564\ 1$	$\sigma_L=0.016\ 01m+0.001\ 609$
V	0.031~1.92	$r=0.028\ 30m+0.001\ 428$	$\lg R=0.571\ 4\ \lg m-1.323\ 5$	$\sigma_d=0.0101\ 1m+0.000\ 509\ 8$	$\lg \sigma_L=0.571\ 4\ \lg m-1.770\ 6$
Ti	0.012~0.46	$r=0.038\ 05m+0.001\ 172$	$R=0.070\ 49m+0.004\ 377$	$\sigma_d=0.013\ 59m+0.000\ 418\ 6$	$\sigma_L=0.025\ 17m+0.001\ 563$
W	0.029~0.46	$r=0.0511\ 7m+0.002\ 066$	$\lg R=0.712\ 1\ \lg m-1.178\ 7$	$\sigma_d=0.018\ 27m+0.000\ 738\ 0$	$\lg \sigma_L=0.712\ 1\ \lg m-1.625\ 8$
Nb	0.004 5~1.06	$r=0.037\ 26m+0.001\ 177$	$\lg R=0.559\ 1\ \lg m-1.300\ 1$	$\sigma_d=0.013\ 31m+0.000\ 420\ 4$	$\lg \sigma_L=0.559\ 1\ \lg m-1.747\ 2$

重复性限(r)、再现性限(R)按以上表 3 给出的方程求得。

式中 m 是分析元素的含量,用质量分数计,以%表示。

在重复性条件下,获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于重复性限(r),大于重复性限(r)的情况以不超过 5%为前提;

在再现性条件下,获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限(R),大于再现性限(R)的情况以不超过 5%为前提。

11 试验报告

试验报告应包括下列内容

- 识别被测样品所需的全部资料;
- 使用的标准;
- 试验结果,包括各单次试验结果和它们的平均值;
- 在试验中观察到的异常现象;
- 试验日期。

附录 A
(规范性附录)
试样分析值验收流程图

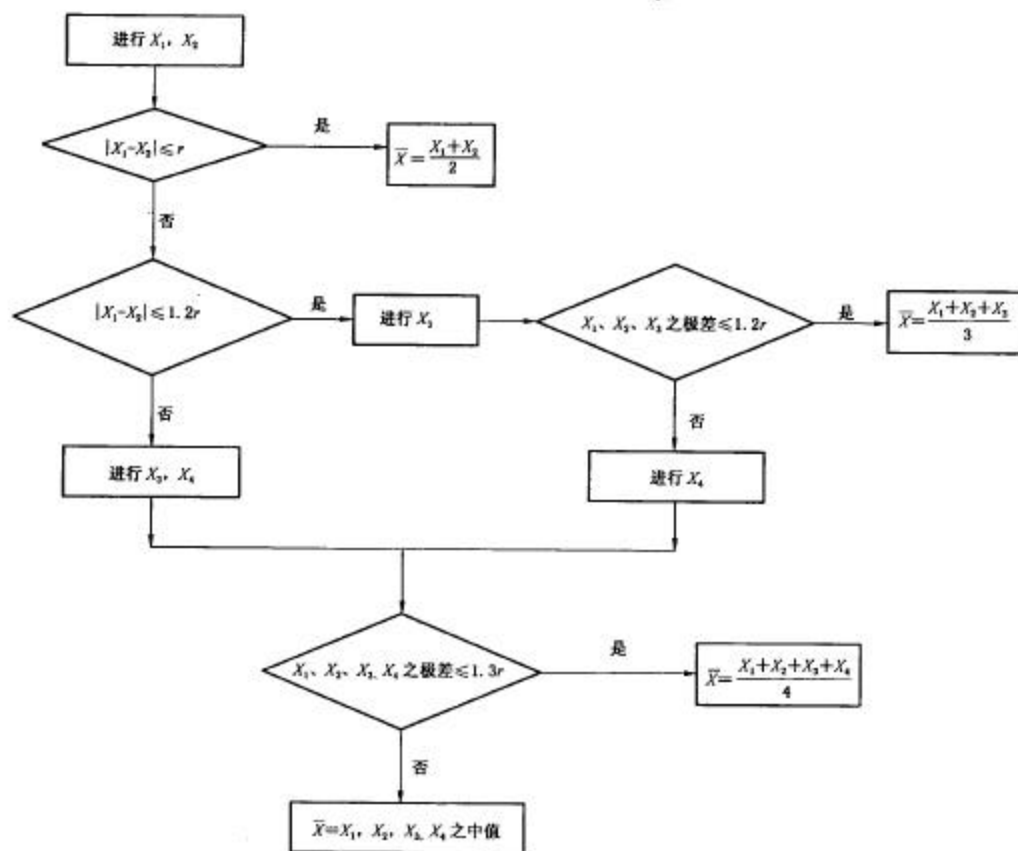


图 A. 1

附录 B
(规范性附录)
仪器精度试验

精密测量以测量的标准偏差 RSD 表示。每次测量都应改变机械设置条件,包括晶体、计数器、准直器、 2θ 角度、滤波片、衰减器和样品转台位置等。

$$RSD = \frac{S}{\bar{N}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (B.1)$$

$$\bar{N} = \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{n} \quad \dots\dots\dots (B.2)$$

$$N_i = I_i \times T \quad \dots\dots\dots (B.3)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (N_i - \bar{N})^2}{n-1}} \quad \dots\dots\dots (B.4)$$

式中:

S ——20 次测量的标准偏差;

\bar{N} ——连续 20 次测量的平均计数值;

I_i —— i 次测量的计数率;

T ——测量时间;

n ——测量次数。

仪器分析精度不应超过式(B.5)的规定:

$$RSD \leq 2.0 \times \frac{1}{\sqrt{N}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (B.5)$$



GB/T 223.79-2007

版权专有 侵权必究

*

书号:155066·1-30590

定价: 14.00 元