

MXF-2400 基本参数法测定不锈钢

MXF-059

摘要：针对不锈钢样品的特点建立指定元素的基本参数法，首先以标准样品建立校准曲线，结合合适浓度的标样，依据元素含量与荧光强度之间的关系求出强度重叠系数，登记求得的重叠系数到组条件，在登记了重叠系数的前提下测定元素荧光强度，建立基本参数法校准方程。依据 GB/T 6379.6-2009《测量方法与结果的准确度 第 6 部分：准确度值的实际应用》并参考 SN/T2079-2008《不锈钢及合金钢分析方法 X- 射线荧光光谱法》对方法的精密度及正确度进行了考察，分析结果良好。

关键词：不锈钢 基本参数法 重叠系数

技术特点：

- ❖ 利用系列标样求出强度重叠系数，重叠系数更具有代表性。
- ❖ 采用基本参数法弥补样品基体差异对分析结果的影响。
- ❖ 采用基本参数法，不需要大量标准样品，也可以获得好的分析结果。

根据国家标准 GB/T 20878-2024《不锈钢牌号及化学成分》的定义，以不锈、耐蚀性为主要特征，且铬含量至少为 10.5%，碳含量最大不超过 1.2% 的钢为不锈钢。不锈钢有奥氏体型、奥氏体 - 铁素体（双相）型、铁素体型、马氏体型、沉淀硬化型等多种类型。不同类型的 stainless steel 有不同用途，其化学成分也有较大差异；同一类型的不锈钢会有多种牌号，其化学成分在一定范围内波动。化学成分是判别不同类型、不同牌号不锈钢的依据之一，同时也是判定不锈钢产品合格与否的重要指标之一。除了铬和碳之外不锈钢常规分析元素还包括硅、锰、磷、硫、镍、铜、钼等，常用的仪器分析方法有火花源放电发射光谱法、等离子体原子发射光谱法、X 射线荧光光谱法等，其中 X 射线荧光光谱法的相应标准分别是 GB/T 36226-2018《不锈钢 锰、镍、铬、钼、铜和钛含量的测定 手持式能量色散 X 射线荧光光谱法（半定量法）》、SN/T 3789-2014《不锈钢中铝、钴、铜、锰、钼、镍、磷、硫、硅、钛的测定 波长色散 X 射线荧光光谱法》和 SN/T2079-2008《不锈钢及合金钢分析方法 X- 射线荧光光谱法》。

基本参数法（FP 法）是一种利用理论参数并结合灵敏度系数对分析结果进行推算的一种分析方法，这种处理方式可以弥补部分样品表面物理性能差异对分析结果的影响。不锈钢的基体成分为铁、铬、镍，从荧光分析角度而言，三者荧光强度受样品表面、

试样密度等试样物理性质的影响比较一致，样品表面的物理性质差异会导致元素测定结果系统偏低或偏高，三者性质接近，偏高或偏低的相对量比较一致，基本参数法的数据处理可以弥补这种系统差异对分析结果的影响。

波长色散 X 射线荧光光谱仪在钢铁行业应用广泛，多道同时型 X 射线荧光光谱仪具有环境适应性强、操作简单、稳定性好等优点，特别适合钢铁冶炼企业原料、过程样及产品主量元素的分析。基本参数法在单道扫描型仪器上应用较为普遍，为了拓展多道同时型仪器的应用范围，我们尝试了利用多道同时型 X 射线荧光光谱仪基本参数法分析不锈钢。

不锈钢中主要基体元素为铬、铁、镍，合金元素有钼、锰、铜等，采用 X 射线荧光光谱法分析不锈钢时，元素之间的谱线重叠及吸收增强影响比较严重，采用常规的浓度校准曲线法时需要考虑多重共存元素校正。多种校正方式，往往需要多套标准样品，并且需要标准样品成分有较大差异，成分理想的标准样品往往很难获得，而且，当样品成分差异较大时，样品的硬度密度等物理性能也会对分析结果产生一定影响，导致校准曲线不适用于实际样品分析。为了在有限的分析条件下获得好的分析结果，我们尝试了结合少量标样的基本参数法，获得了满意的分析结果。

■ 实验部分

1.1 仪器及试剂

X 射线荧光光谱仪：MXF-2400；

圆盘磨样机：GM-2 型；

1.2 光谱仪工作条件

表 1 元素测量条件

元素	光管电压	光管电流	晶体	检测器	PHA 低限	PHA 高限	积分时间
Fe	40	20	LiF	Ar Multitron	10	150	40
Cr	40	20	LiF	Ar Multitron	10	105	40
Ni	40	20	LiF	Ar Multitron	10	120	40
Nb	40	70	LiF	Kr Multitron	10	175	40
Mo	40	70	LiF	Kr Multitron	10	190	40
Cu	40	70	LiF	Ar Multitron	15	110	40
Co	40	70	LiF	Ar Multitron	15	95	40
Mn	40	70	LiF	Ar Multitron	15	105	40
Ti	40	70	LiF	Ar Exatron	10	115	40
S	40	70	NaCl	Ne Exatron (Be)	20	115	40
P	40	70	Ge	Ne Exatron (Be)	15	100	40
Si	40	70	PET	Ne Exatron (Be)	20	120	40
Al	40	70	PET	Ne Exatron (Be)	20	105	40

1.3 样品前处理

将样品用磨样机打磨至表面平整光洁，无氧化层，用压缩空气或洗耳球吹扫表面，去除研磨过程带来的污染。

■ 结果与讨论

2.1 校准样品

FP 法分析中通常采用纯物质校准灵敏度系数，考虑到由于冶金过程造成的实际样品密度以及表面光洁度差异等因素的影响，为了更接近实际样品，本实验采用系列标准样品校准灵敏度系数，各组分浓度见表 2。

表 2 标准样品组分浓度 (%)

编号	Fe	Cr	Ni	Nb	Mo	Cu	Co	Mn	Ti	S	P	Si	Al
ST21-4	68.20	27.02	4.03		0.001	0.003	0.003	0.40		0.026	0.003	0.18	0.002
ST22-4	54.00	25.00	19.85		0.001	0.004	0.009	0.57		0.005	0.028	0.39	0.095
ST23-4	64.05	22.17	9.99		1.01	0.048	0.01	1.60		0.021	0.005	0.82	0.048
ST24-4	62.77	20.20	13.93		1.50	0.029	0.008	0.78		0.015	0.004	0.58	0.023
ST25-4	68.40	18.16	8.00		2.42	0.011	0.051	1.38		0.025	0.001	1.44	0.007
ST26-4	62.42	16.18	17.62	0.29	0.49	0.008	0.21	1.19	0.075	0.008	0.021	1.01	0.006
ST27-4	66.53	13.39	15.74	1.53	0.008	0.007	0.014	1.00	0.24	0.011	0.019	1.19	0.018
ST28-4	58.34	10.34	29.62	0.72	0.001	0.006	0.002	0.23	0.49	0.003	0.034	0.12	0.014

ST31-5	80.51	11.23	3.91	0.90	0.71	0.19	0.19	0.51	0.31	0.005	0.023	1.24	0.103
ST32-5	81.86	12.71	2.56	0.002	1.01	0.010	0.014	1.16	0.051	0.007	0.030	0.52	0.017
ST33-5	81.42	15.12	1.03	0.30	1.19	0.10	0.10	0.30	0.007	0.022	0.008	0.32	0.035
ST34-5	79.84	16.99	0.48	0.083	0.48	0.040	0.051	0.99	0.098	0.004	0.025	0.78	0.051
ST35-5	73.52	24.14	0.05	0.007	0.029		0.005	1.35	0.005	0.029	0.002	0.58	0.064
ST36-5	76.78	22.31	0.11	0.001	0.043		0.003	0.43	0.005	0.009	0.014	0.14	0.009
ST37-5	78.22	19.51	0.20		0.20		0.002	0.74	0.003	0.019	0.007	0.99	0.003
ST38-5	73.46	25.52	0.01		0.004		0.002	0.19	0.003	0.013	0.010	0.49	0.003

注：表格中空白处为元素含量未定值，Fe 元素含量为计算值（Fe=100- 其他元素）。

2.2 重叠系数

基本参数法是一种以理论计算为基础，结合灵敏度系数进行元素浓度计算的定量分析方法，其中灵敏度系数是理论强度与实测强度之间的计算系数，实测强度必须是元素的净强度，当存在重叠干扰时，必须要考虑扣除谱线重叠影响。理论上谱线重叠系数可以由含有重叠元素且不含分析元素的样品求得，实际应用中这样的样品很难获得，为了获得有代表性的重叠系数，本实验采用系列标样，利用经验系数法求得浓度重叠系数后，转化为强度重叠系数，转化公式见式（1），元素重叠系数见表 3。

$$K = \frac{I_j \times b_j}{b_i} \quad (1)$$

式中：

K——强度重叠系数；

I_j ——浓度重叠系数；

b_j ——重叠元素曲线斜率；

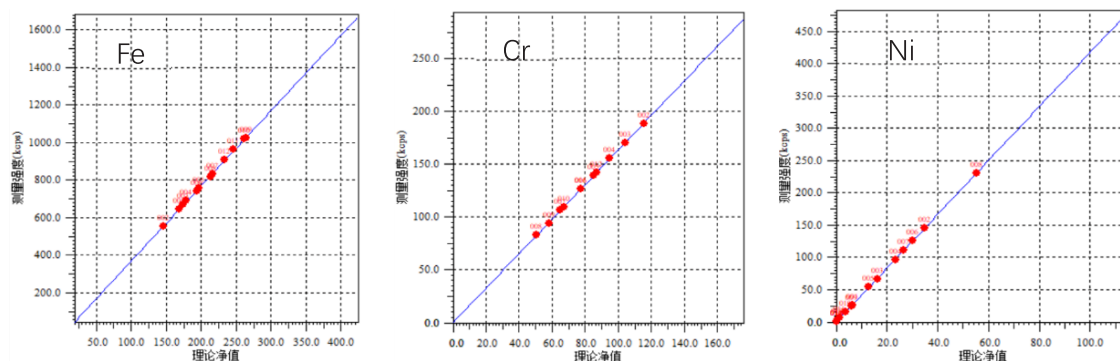
b_i ——分析元素曲线斜率。

表 3 元素重叠系数

分析元素	Cu	Co	Mn	S	P
重叠元素	Ni	Fe	Cr	Mo	Mo
重叠系数	0.01350	0.01255	0.01927	0.00176	0.000859

2.3 灵敏度系数校准曲线

采用表 2 所列两套标样建立灵敏度系数校准曲线，灵敏度系数校准曲线见图 1。



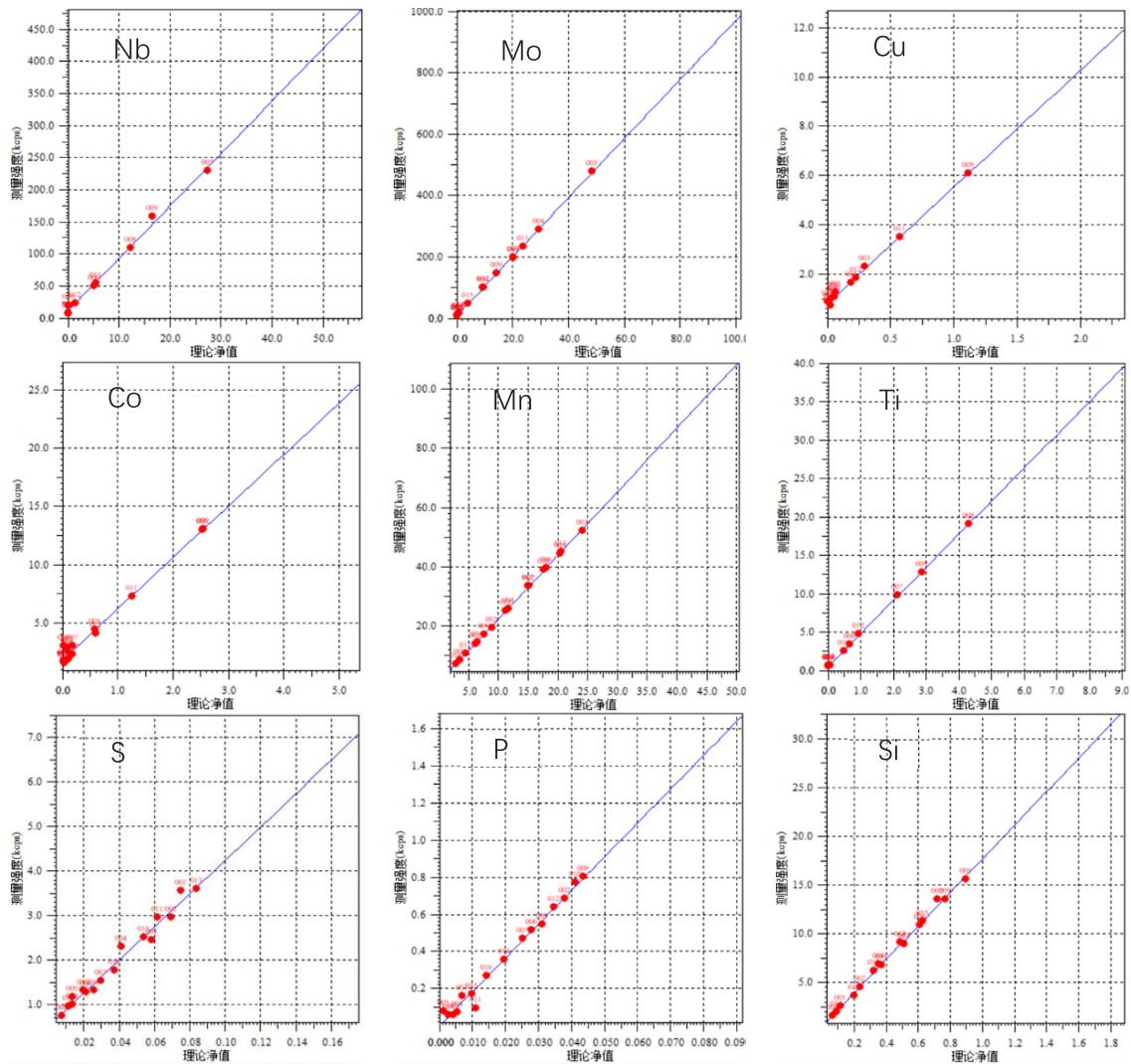


图 1 灵敏度系数校准曲线

2.4 重复性检验

任意选取 2 个样品进行试验，按 1.3 样品前处理方法制样，用建好的方法测量，每测量一次之后重新磨样，每个样品测定十次，对两组数据进行统计。依据 GB/T 6379.6-2009《测量方法与结果的准确度 第 6 部分：准确度值的实际应用》并参考 SN/T2079-2008《不锈钢及合金钢分析方法 X-射线荧光光谱法》对分析结果进行判定，10 次分析结果的极差小于标准规定的 1.61 倍（按照 GB/T 6379.6-2009 临界极差系数计算所得）重复性限，表明分析结果之间没有显著性差异。结果见表 4、表 5。

表 4 重复性试验统计数据一 (%)

编号	Cr	Ni	Nb	Mo	Cu	Co	Mn	Ti	S	P	Si	Al
ST26-4	16.16	17.8	0.28	0.50	0.014	0.21	1.16	0.075	0.0079	0.022	1.03	0.032
ST26-4	16.15	17.82	0.28	0.50	0.014	0.21	1.16	0.075	0.0080	0.022	1.03	0.031
ST26-4	16.17	17.82	0.28	0.50	0.014	0.21	1.17	0.076	0.0080	0.0222	1.03	0.031
ST26-4	16.16	17.81	0.28	0.50	0.014	0.21	1.16	0.075	0.0081	0.022	1.03	0.031

■ 结论

利用不锈钢标准样品建立指定元素的基本参数法，可用于常规分析不锈钢试样，分析结果精密度良好，正确度可以达到常规分析方法的要求。本方法基于MXF-2400软件的强度重叠校正方法，对元素重叠影响进行了校正，优于一般意义的基本参数法，分析结果准确可靠。基本参数法还能够修正样品表面光洁度、样品致密度等对分析结果的影响，改善分析结果的精密度和正确度。

岛津应用云

