

EDX-7000 定量分析金属成分 (SOP)

■ 参考标准

GB/T 18043-2013 首饰 贵金属含量的测定 X 射线荧光光谱法
 GB/T 16597-2019 冶金产品 X 射线荧光分析方法通则
 GB/T 36164-2018 高合金钢中多元素的 X 射线荧光分析方法
 YS/T 438-2005 铜及铜合金 X 射线荧光分析方法

■ 方法概述

2.1 方法编制说明

本方法参考《GB/T 18043-2013 首饰 贵金属含量的测定 X 射线荧光光谱法》、《GB/T 16597-2019 冶金产品 X 射线荧光分析方法通则》、《GB/T 36164-2018 高合金钢中多元素的 X 射线荧光分析方法》以及《YS/T 438-2005 铜及铜合金 X 射线荧光分析方法》制定。

2.2 方法使用范围

本方法适用于 304 不锈钢材料中 Si、Cr、Ni、Mn、Mo 等主成分元素的分析；其它不锈钢材料、ADC12 等铸造铝合金以及 H62 等普通黄铜系列或铅黄铜中主成分元素的分析也可参照该方法。

2.3 方法技术指标

本方法的重复性例见表 1。（同一样品表面静态重复分析结果）

表 1 重复性考察结果 (%)

样品	Si	Al	Cr	Mn	Ni	Cu	As	Nb	Mo	Pb	Fe
平均	1.456	0.006	18.127	1.388	8.016	0.010	0.007	0.003	2.443	0.072	68.44
最大	1.507	0.016	18.148	1.409	8.040	0.014	0.010	0.003	2.449	0.078	68.49
最小	1.425	0.000	18.100	1.364	7.994	0.000	0.002	0.002	2.438	0.065	68.40
极差	0.083	0.016	0.048	0.045	0.045	0.014	0.008	0.001	0.012	0.014	0.088
标准偏差	0.024	0.005	0.015	0.014	0.014	0.005	0.002	0.000	0.003	0.004	0.026
RSD(%)	1.67	86	0.081	1.03	0.18	52	33	11	0.14	5.48	0.038

■ 方法原理

样品中所含元素经过光源 X 射线激励后，发出特征的荧光 X 射线，经过仪器检测系统对接收到信号的处理，在分析软件中形成谱图，横坐标单位为能量，纵坐标单位是强度。元素的种类与能量相关，元素的含量与荧光 X 射线的强度之间存在函数关系，可用标准物质校准计算得到函数关系式，未知样测试所得强度即可依据校准的函数关系式计算出含量。

■ 校准样品

成套不锈钢标准样品，其成分与待测试样相近，尤其关注元素含量范围应包含试样可能的浓度范围。标准样品使用前，以车床、铣床或砂带机去除表面氧化层，得到清洁平整的测试面后测试。以 SSH-077-1 标准样品为例，其标准值如表 2。

表 2 标准样品含量表 (%)

No.	Si	Mn	Cr	Ni	Cu	Mo	Ti	Al	Nb	As	Pb	Ta	Fe
ST21-4	0.18	0.40	27.02	4.03	0.003	0.001	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.001	68.2
ST22-4	0.39	0.57	25.00	19.85	0.004	0.001	0.01	0.095	0.001	0.001	0.001	0.001	54.0
ST23-4	0.82	1.60	22.17	9.99	0.048	1.01	0.002	0.048	0.001	0.104	0.005	0.001	64.1
ST24-4	0.58	0.78	20.20	13.93	0.029	1.50	0.002	0.023	0.001	0.056	0.013	0.001	62.8
ST25-4	1.44	1.38	18.16	8.00	0.011	2.42	0.003	0.007	0.001	0.010	0.071	0.001	68.4
ST26-4	1.01	1.19	16.18	17.62	0.008	0.49	0.075	0.006	0.29	0.001	0.023	0.40	62.4
ST27-4	1.19	1.00	13.39	15.74	0.007	0.008	0.24	0.018	1.53	0.001	0.009	0.24	66.5
ST28-4	0.12	0.23	10.34	29.62	0.006	0.001	0.49	0.014	0.72	0.001	0.002	0.06	58.3

表 2 中 C、P、S 和 Co 因仪器分析元素范围、测试灵敏度和分辨率等原因，难以得到定量分析效果，因此，在方法中不予关注。Pb 和 As 为钢材中的微量元素，当测试方对该材料中 Pb 和 As 元素不做要求时，方法中不必设置对这些元素的分析。

■ 仪器设备

本实验使用岛津 EDX-7000，配有真空或 He 氛围，如仅能进行大气下的测试，则表 2 中 Al、Si 元素分析效果将有降低。岛津 EDX 系列其它型号仪器可参考该方法进行金属成分的分析。

■ 分析方法的建立操作步骤（EDX Pro 中完成）

6.1 分析组的建立

在“条件”——“定量”中，新建分析组，命名为“不锈钢成分分析”，如图 1 在随后的组条件设置页面中，按表 3 中参数进行分析组的设置。

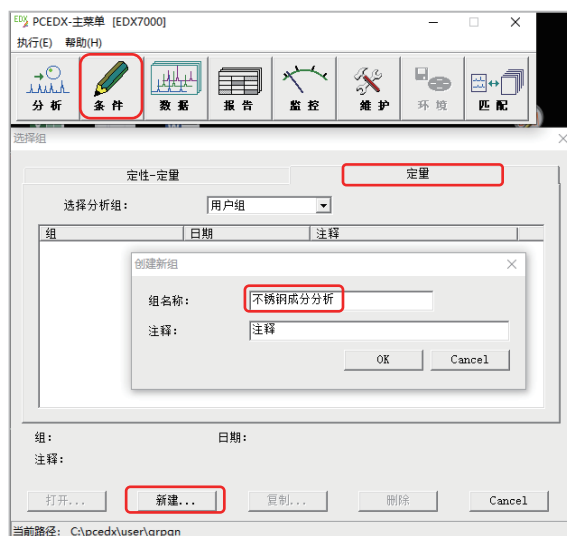


图 1 新建定量分析条件操作

表 3 分析条件设置

包含元素 (分析元素)	定量 类型	分析线	激发电压 (kV)	电流 (uA)	滤光片	积分时间 (s)	DT (%)	强度计算 方式	分析范围 (keV)	扣相邻峰 (keV)	重叠校正系数
Si	FP	K α	15	Auto	none	60	30	拟合	1.54-1.94	—	—
Mn	FP	K α	50	Auto	4#	60	30	积分	5.70-6.16	—	Cr → 1.7
Cr	FP	K α	50	Auto	4#	60	30	积分	5.22-5.62	—	—
Ni	FP	K α	50	Auto	4#	60	30	积分	7.28-7.68	—	—
Cu	FP	K β	50	Auto	4#	60	30	拟合	8.70-9.10	—	—
Mo	FP	K α	50	Auto	4#	60	30	拟合	17.2-17.7	—	—
Ti	FP	K α	50	Auto	4#	60	30	拟合	4.30-4.70	4.66	—
Al	FP	K α	15	Auto	none	60	30	拟合	1.29-1.69	—	—
Nb	FP	K α	50	Auto	4#	60	30	拟合	16.34-16.84	—	—
As	FP	K α	50	Auto	1#	60	30	拟合	10.30-10.80	—	Pb → 0.85
Pb	FP	L α	50	Auto	1#	60	30	拟合	12.38-12.88	12.82	—
Ta	FP	L β	50	Auto	4#	60	30	拟合	9.10-9.60	—	—
Fe	FP	K α	50	Auto	4#	60	30	积分	6.20-6.60	—	—

光阑：10mm（根据待测试样尺寸范围确定光阑，3mm/5mm/10mm 可选）

氛围：真空（使用大气氛围时，Al 和 Si 元素测试效果不足）

6.2 校准样品设置

在“分析信息”页面的“用于标准样品”模块设置校准样品的名称以及含量信息，如图 2. 并对该组成下各元素理论强度进行计算，如图 3. 在 FP 法定量分析中，标准样品中各种已知元素含量加和必须 >98%，低于 98% 时，不能进行理论强度计算。完成“用于标准样品”中的设置后，点击“OK” — “应用” — “文件” — “保存”，保存对条件所作的设置。在本方法后续每一步对条件的设置完成后均需要进行该保存步骤，后续不再赘述。

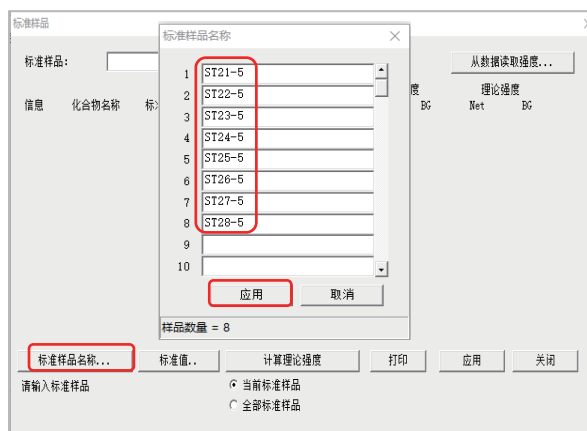




图2 标准样品信息设置步骤



图3 全部标准样品理论强度计算步骤

6.3 标准样品强度登记

在分析窗口的“样品序列表”—“样品登记”中，选择分析组为新建立的“不锈钢成分”，设置“测试目的”为“标准”，在该窗口下方即显示待测试的校准样品名称及转盘测试位置。点击“应用”确认该测试序列，在“样品序列表”窗口中即显示待测样品的队列，放置对应校准样品，点击“开始”依次测试。如仪器中未带有自动样品转盘，在“选项”中需要设置为“暂停”，如组图4。

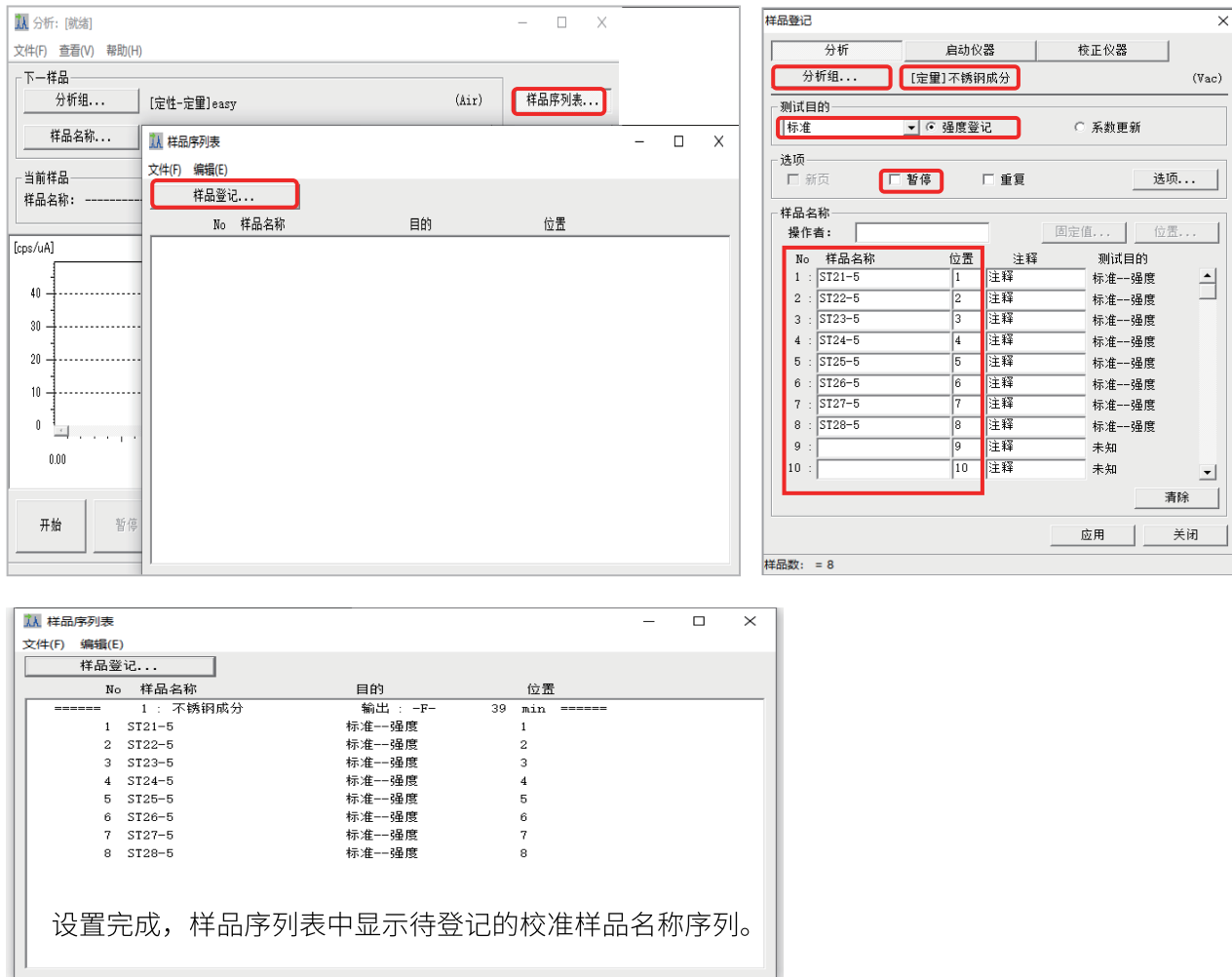


图 4 校准样品强度登记操作步骤

6.4 元素灵敏度系数曲线计算

完成校准样品强度登记后，各样品的测试强度已自动录入到对应的分析组条件中。在主程序的“条件”—“定量”中打开对应分析组。进入“分析信息”，依次选择每一个元素的“灵敏度系数”，观察各校准点的线性情况，进行灵敏度校正曲线的“计算”，并保存。对明显偏离的点，需要分析其偏离的原因，确认系含量值问题导致的偏离，可舍去该点。

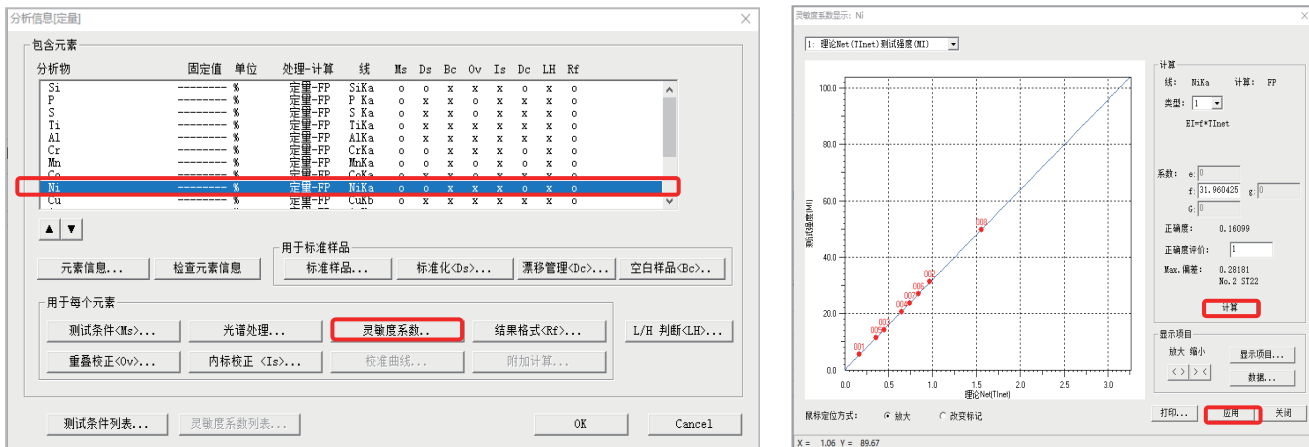


图 5 元素灵敏度系数校准曲线计算操作步骤

使用 SSH-077-1 不锈钢标准样品建立的各元素灵敏度系数校准曲线如图 6 所示。

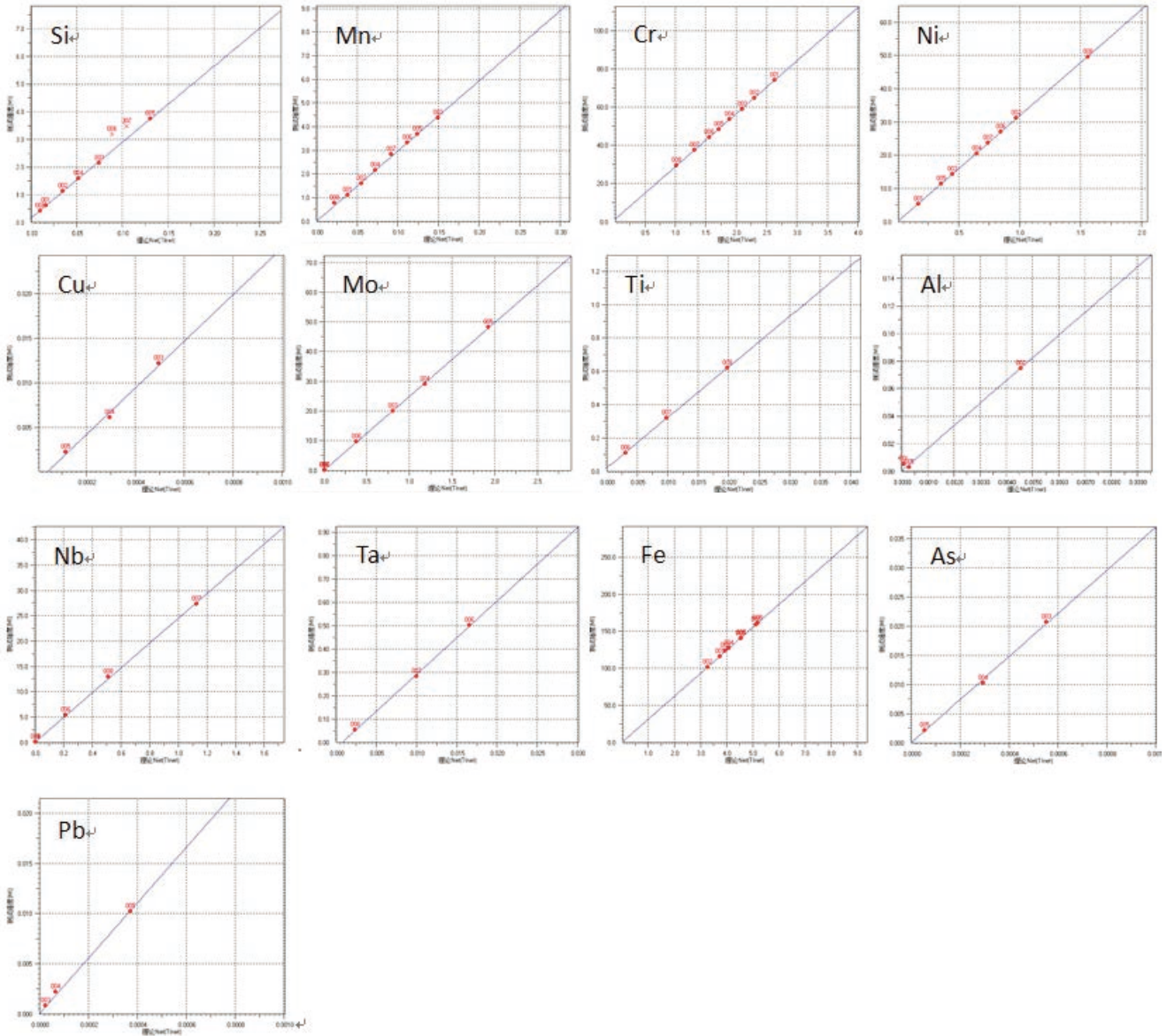


图 6 不锈钢中各元素灵敏度系数校准曲线

6.5 漂移检查与漂移校正设置

本试验中，选择含量范围与试样接近的标样 ST25-4 作为漂移检查和校正样品。打开该分析条件，在“用于标准样品”的“标准化”中设置“标准化样品”名称为“ST25-4”。在“漂移系数”中对重点关注的元素设置漂移系数。其中 α 系数的默认控制范围为 0.5~1.5，应根据实际要求进行修改，如图 7。然后在“用于标准样品”的“漂移管理”中设置漂移检查样品，此处同样为“ST25-4”，并对重点关注的元素进行基准值和管理范围的设置，如图 8。设置完成后，保存条件。

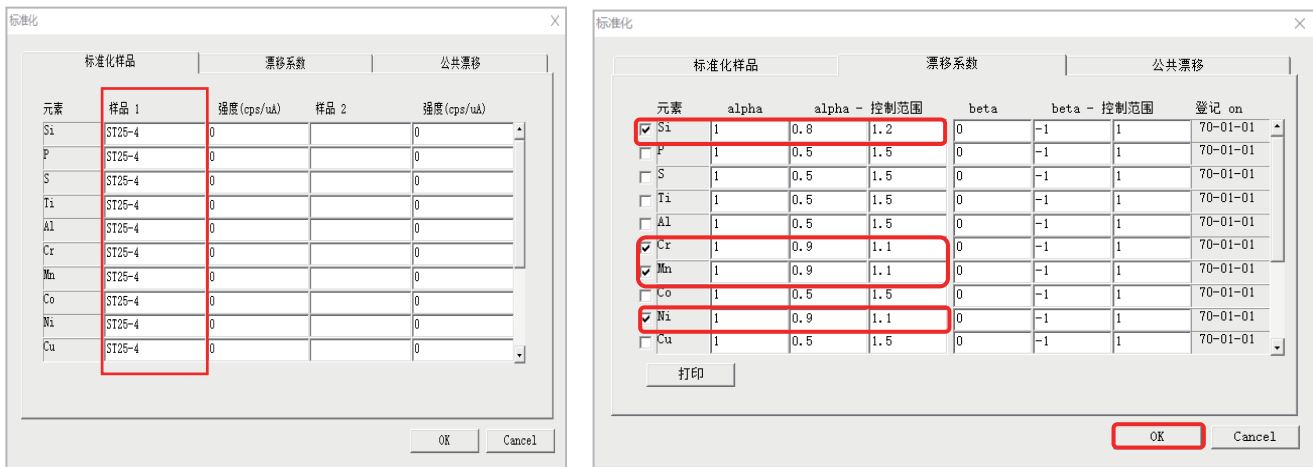


图 7 漂移标准化设置操作步骤

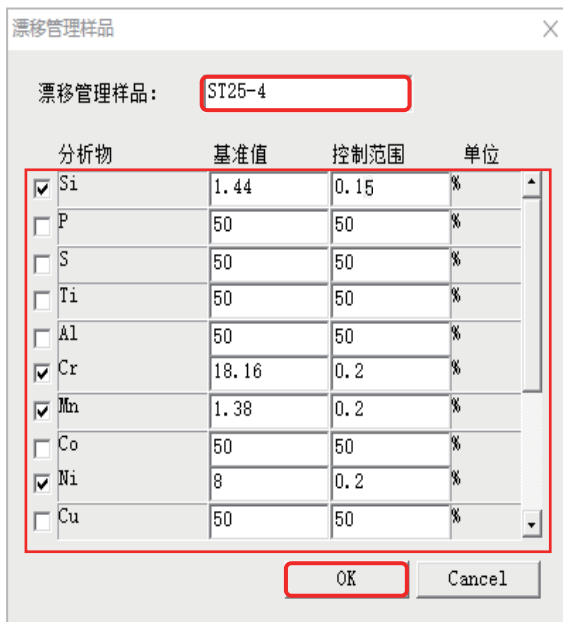


图 8 漂移检查设置操作步骤

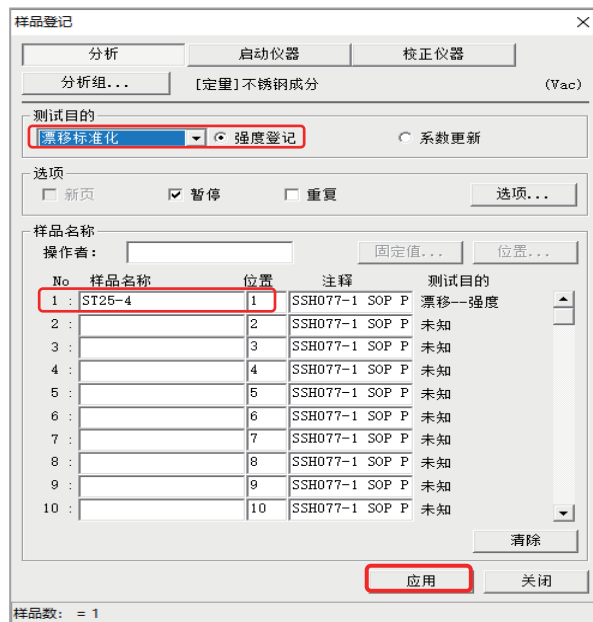


图 9 标准化样品强度登记操作步骤

6.6 标准化样品强度登记

在分析窗口的“样品序列表”—“样品登记”中，选择分析组为新建的“不锈钢成分”，设置“测试目的”为“漂移标准化”—“强度登记”，点击“应用”确认该测试序列，如图 9。放置对应校准样品，此处为 ST25-4，点击“开始”进行强度登记。

6.7 漂移检查和漂移校正

分析试样前，需要先确认方法。以 ST25-4 进行漂移检查，当测试结果漂移控制范围内时，显示为漂移检查“数值正常”，可以进行试样的测试。当测试结果超出漂移控制范围时，漂移检查未通过，需要进行漂移校正后才能开展对试样的分析。

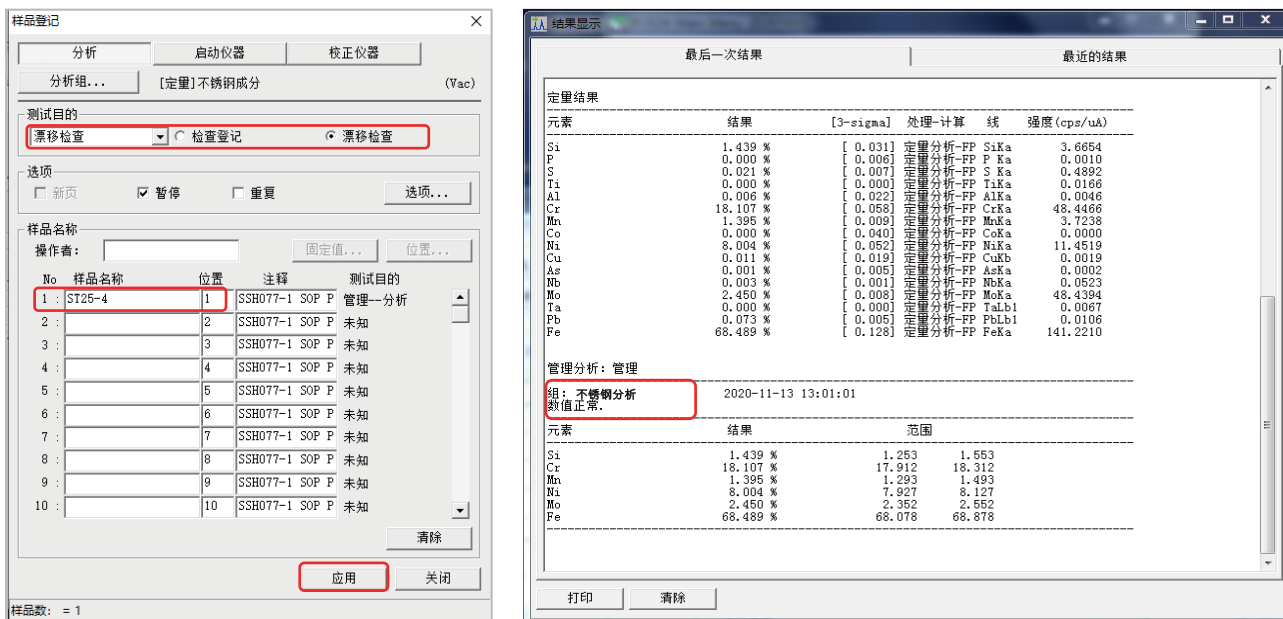


图 10 漂移检查操作步骤

6.8 试样分析

试样分析时，需要保证测试部位清洁、平整，且无表面处理层。如果样品表面带有涂层，应刮去或打磨涂层后再进行测试；如样品表面已氧化，以车床、铣床或砂带机去除表面氧化层，得到清洁平整的测试面后再进行测试；样品表面的污渍可以无水乙醇清洁。当样品的平整部位不能满足所用光阑大小时，需要将多个样品拼合或叠加。

当待测试样数量较多时，可在样品序列中选择“不锈钢分析”条件后，设置待测序列，在对应测试位置放置样品后批量测试。少数样品时，可直接在分析窗口中选择“不锈钢分析”，输入样品名称，逐一分析，如图 11。完成分析方法的建立后，对未知试样的测试也可以在 EDX Navi 软件中进行，其操作步骤不再赘述。



图 11 样品分析操作步骤 (EDX Pro)

岛津应用云

