

岛津能量色散 X 射线荧光测试铅黄铜

EDX-004

摘要：铅黄铜中相关元素的分析一般采用化学滴定、直读光谱或波长色散型荧光 (WDXRF)。化学滴定人为误差难以控制，直读光谱对样品表面形貌要求严格，而 WDXRF 造价昂贵。采用能量色散 X 射线荧光建立了更为简便的铅黄铜中相关元素分析方法。

关键词：铅黄铜 能量色散型 X 射线荧光分析仪 (EDX)

铅黄铜是极为重要的、应用最为广泛的一种复杂黄铜。通过在以 Cu 和 Zn 为主的黄铜中加入 1~3% 的 Pb 元素，可显著改善加工性能。因此，铅黄铜具有优良的切削性能、耐磨性能和高强度，主要用于机械工程中加工各种连接件、阀门和阀杆轴承，其中热锻阀门坯料、制锁业和钟表业是三大重要应用领域。铅黄铜成本低廉，得以广泛应用，其合金成分中可以包容多种合金元素，且含量要求比较宽松，也为铜合金原料的综合利用奠定了基础。

在铅黄铜的分析中，Cu、Pb、Fe、Ni、和 Sn 是主要关注元素，部分牌号中对 Al、Sb 和 Si 含量也有要求。目前铅黄铜的分析方法以湿化学方法、直读光谱和波长色散 X 射线荧光光谱为主。化学方法对 Cu、Pb 等含量

较高的元素可以准确测试，但需要使用大量化学试剂且人为误差难以控制。在直读光谱分析中，过高的 Cu 含量 (56.5~60%) 使得直读光谱无法直接测试，只能通过测定所有其它元素后用归一法得到 Cu 的含量。而另一主量元素 Zn 30~40% 的含量在直读光谱中测试效果差强人意，导致 Cu 的测试精确度不足，不能满足分析要求。波长色散型 X 射线荧光光谱 (WDXRF) 擅长常量和微量元素的分析，可以完全满足铅黄铜的成分分析，但该仪器造价昂贵，在企业中应用较少。

能量色散型 X 射线荧光 (EDXRF，简称 EDX) 测试性能与 WDXRF 相似，仪器成本仅为其 30% 左右。本文使用 EDX 建立了铅黄铜中各种元素的分析方法，并使用多个样品与湿化学法进行对照，以确认测试效果。

实验部分

1.1 仪器

EDX-8000 能量色散型 X 射线荧光分析仪



1.2 测试条件

靶材：Rh

电压 - 电流：50 kV- 自动 - Cu、Pb、Ni、Fe、Mn、

Sn、Sb、Zn、As、Bi

15 kV- 自动 - Al、Si、P

滤光片：1#/4#/none

氛围：真空

准直器：10 mm

积分时间：60 s/100 s

1.3 样品

1.3.1 标准样品

中铝洛阳铜业有限公司研制的铅黄铜标准样品 (GBSH-04-1921~8-2005), 标准值如下表:

(%)	Cu	Pb	Fe	Mn	Al	Si	P	As	Bi	Sb	Sn
Pb1-2	60.06	2.13	0.32	0.12	0.28	0.1	0.01	0.042	—	0.006	0.29
Pb2	62.85	2.3	0.16	0.12	0.18	0.2	0.011	—	0.0023	0.01	0.31
Pb3-1	58.73	3.02	0.4	—	0.2	—	0.01	—	0.0023	0.01	0.23
Pb4	59.94	0.96	0.16	—	0.19	—	0.009	—	0.0023	0.005	0.27
Pb5	64.65	0.5	0.1	—	0.2	—	0.01	—	0.0022	—	0.18
Pb6	58.14	1.22	0.43	—	0.2	—	0.014	—	0.0037	0.01	0.2
Pb7	60.12	1.82	0.66	0.18	0.6	—	0.009	—	—	—	0.78

1.3.2 试样

宁波某合金材料有限公司, 生产车间取样。

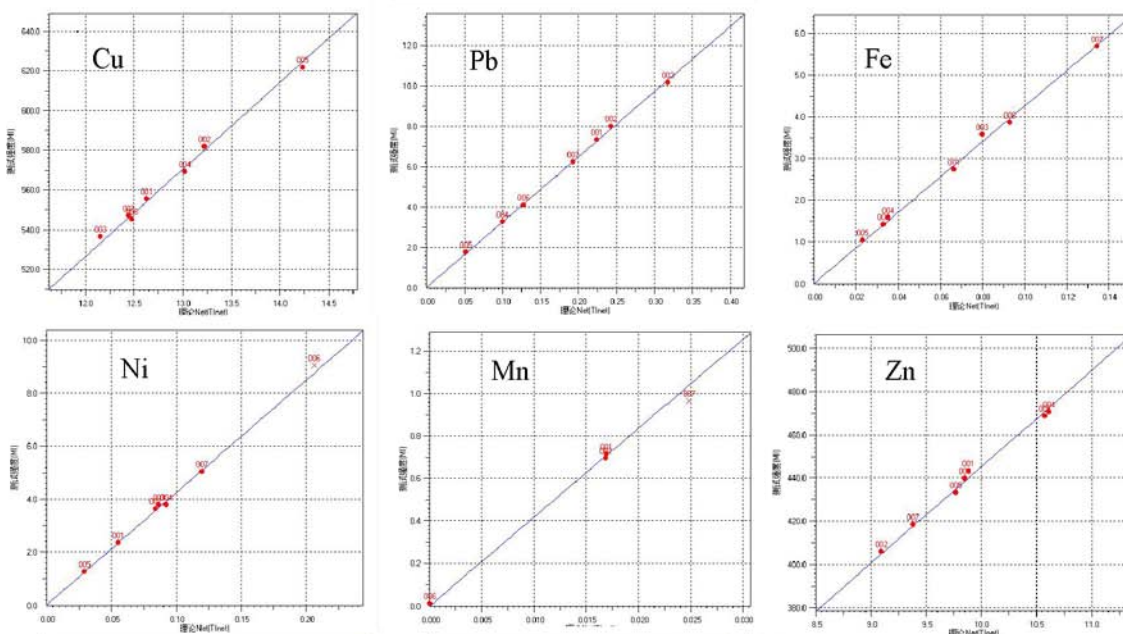
1.4 样品前处理

块状铜合金, 使用车床处理表面, 收集该表面的加工铜屑用于湿化学分析, 加工后对样块表面分别进行 EDX 分析和直读光谱分析。

■ 测试部分

2.1 校准曲线

考虑到前处理中不同操作者的操作方式对样品表面加工形貌可能引入的差异, 在方法建立时我们没有使用工作曲线法, 而采用了基本参数法 (FP 法)。FP 法可以修正样品表面形貌的差异, 并且能够处理元素间的吸收增强效应, 由于归一化的作用, 建立的曲线长期稳定性更好, 使用更为灵活。使用 FP 法建立各元素的校正曲线如下:



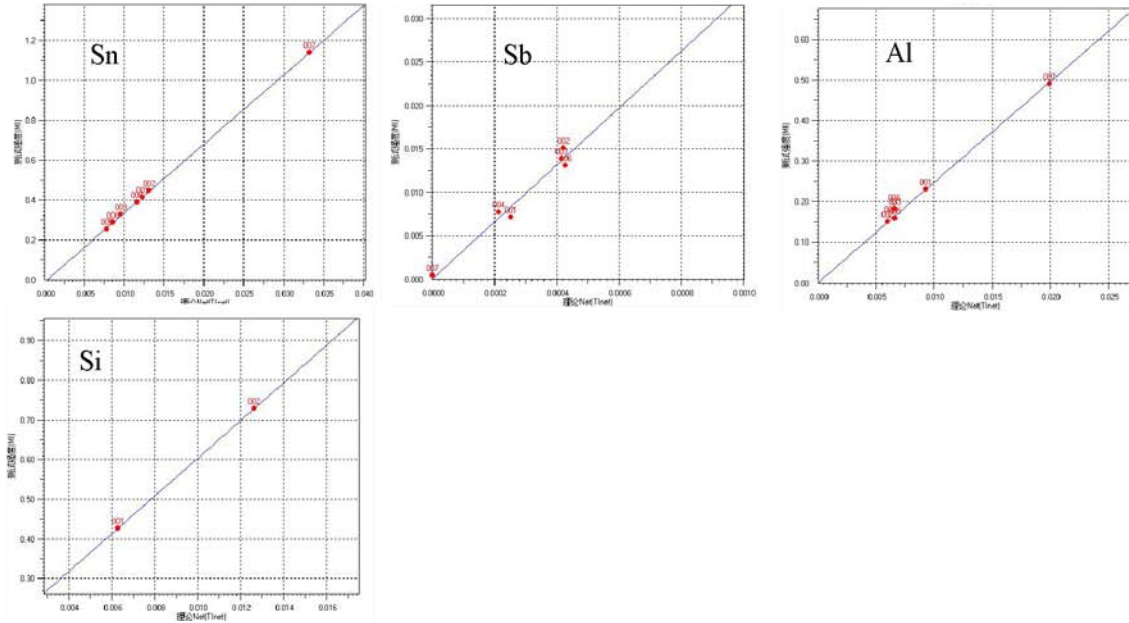


图1 各元素校正曲线

本试验关注对象为铅黄铜中主量元素 Cu 与 Pb，因此标准样品同时也含有的部分元素未列出校正曲线。其中 P 和 Bi 含量较低，测试效果不理想；仅一个标样中含 As，不能保证校正效果，也未列出曲线。Sb 校正曲线上各点线性趋很好，但各点离散度较大，因为标样中 Sb 含量均低于 0.01%，测试稳定性不理想导致。其它各元素均得到了很好的校正效果。Ni 元素谱峰受到高强度 CuK α 的影响，出峰背景被抬高，通过重新设置背景线改善了校正曲线的截距。Fe 元素也受到 MnK α 和 CuK α ESC 的重叠影响，初始条件下得到的校正曲线较大的截距，设置重叠校正系数后，得到了理想的校正曲线。

2.2 准确度验证

方法完成后，我们测试了从宁波某合金材料有限公司取到的炉前样品，将 EDX 的测试结果与企业内部实验室湿法得到的结果进行对照，比较了 Cu 元素的测试效果。对样品一共选取 50 个，Cu 含量范围 57.4~64.5%。对照数据的差异情况如下图：

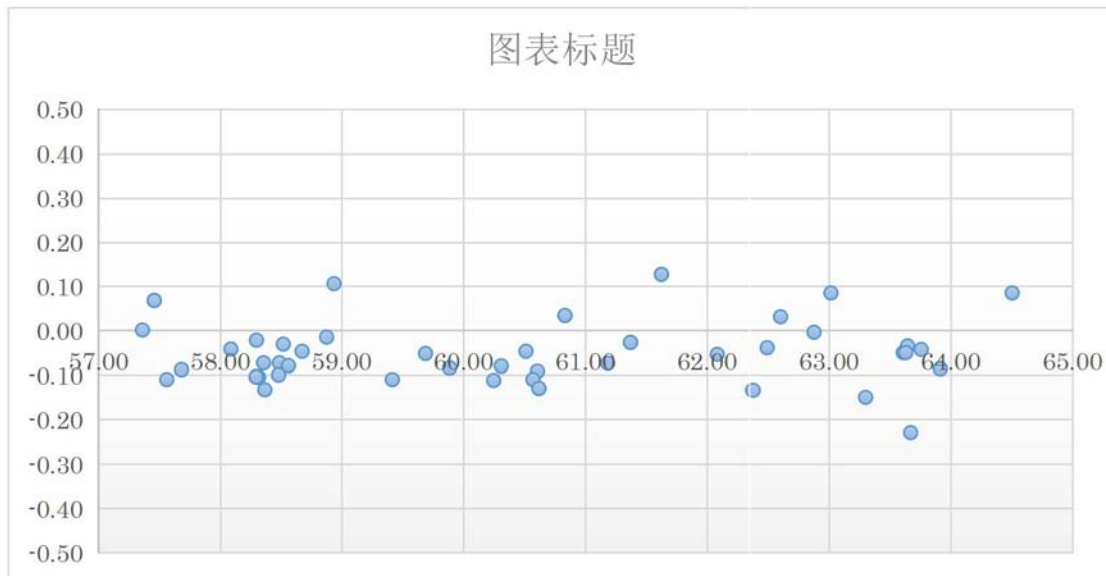


图2 对照样品的EDX测试值与湿化学测试值差异分布图

上图中数据的差异主要集中在 $-0.1\sim 0.1\%$ ，50 个样品中有 7 个样品的绝对误差超出 0.1% ，4 个数据绝对误差在 $0.12\sim 0.15\%$ ，仅一个数据的绝对误差超出 0.15% 下图是对标准样品 Pb1-2 十次重复测试的数据分布图，数据极差 0.082% ，标准偏差 0.025% 。综合稳定性和 50 个对照样品的数据情况，使用 EDX 测试 Cu 含量， 86% 的数据差异在 $\pm 0.1\%$ 以内， 90% 的数据差异在 $\pm 0.12\%$ 以内， 98% 的数据差异在 $\pm 0.15\%$ 以内，可以满足国标 $\pm 0.12\%$ 的要求。

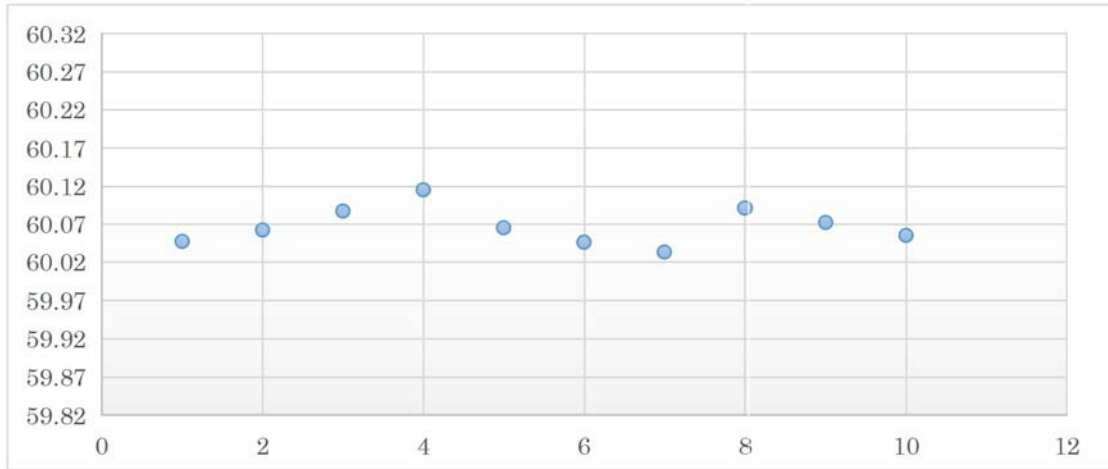


图3 Pb1-2中Cu十次重复测试数据分布图

本实验也对照了 EDX 与直读光谱测试 Pb 的效果。因直读光谱测试后会在样品表面留下直径约 3 mm 大小的激发斑，同一块样品先使用 EDX 测试后，再进行直读光谱分析。所得到的对照情况如图 4。我们发现两者有较大的差异，而且随着 Pb 浓度的增加，差异值也在增大。我们补充了 EDX 测试 Pb 的稳定性，同样用 Pb1-2 标样测试。十次测试， 2.12% 的 Pb 极差 0.039% ，标准偏差 0.012% 。综合 Pb 的稳定性数据与对照结果，EDX 测试值较直读光谱相对高出 6% 。但校准曲线中 Pb 的校正准确度非常高，我们分析两者的差异可能与仪器的测试方式有关。直读光谱是取点破坏性激发测试，而 EDX 的信号来源于直径 10 mm 的测试区域，且以 X 光照射激发，系表面分析。而在铅黄铜中，铅并非像其它元素一样形成均匀的固溶合金，而是几乎不固溶于铜锌二元合金，以游离状态孤立地分布固溶体中，微观上，铅黄铜并非均匀固溶体。如果要比较 EDX 和直读光谱的测试准确度，可能还需要第三种测试方法的对照。

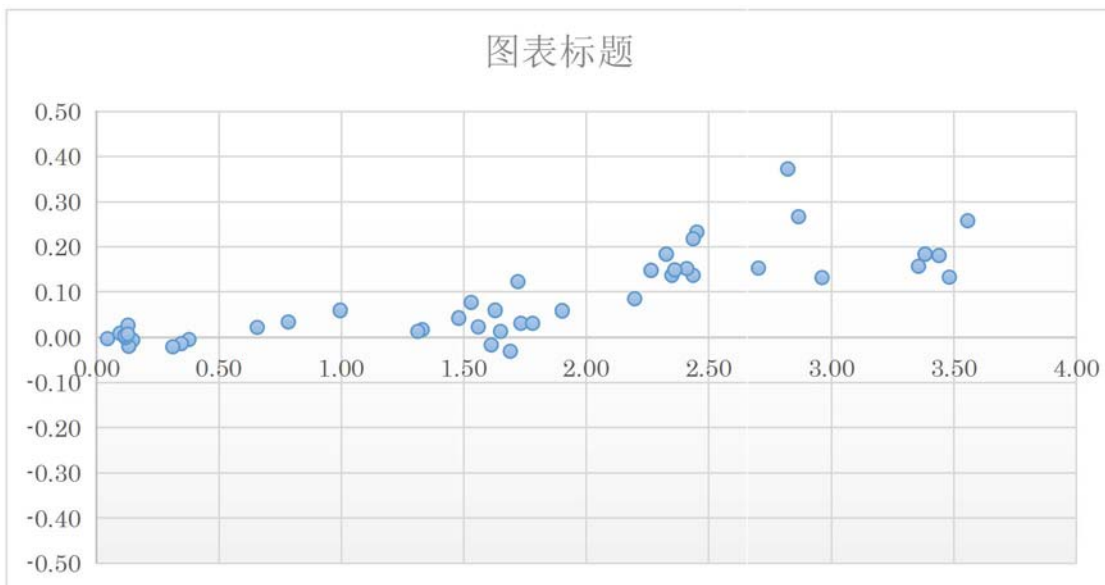


图4 对照样品中Pb的EDX测试值与直读光谱测试值差异分布图

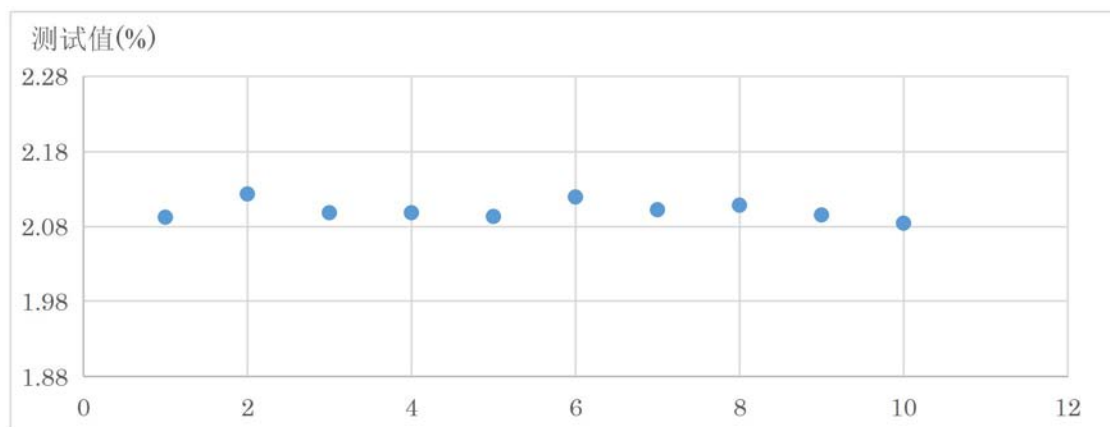


图5 Pb1-2中Pb十次重复测试数据分布图

■ 结论

本文使用岛津能量色散型 X 射线荧光光谱 (EDX) 建立了铅黄铜中各元素的分析方法，并分别与湿化学法和直读光谱法进行了对照。岛津能量色散 X 射线荧光光谱仪可以完全满足铅黄铜中相关主次量元素的分析，值得在铜加工行业中推广。