

XRF方法在白合金成分分析中的应用

黄慎文 虞先国

(成都地质学院应用核技术研究所)

本文报道了利用便携式同位素源X射线荧光(XRF)仪进行炉前快速分析白合金的成分。侧重介绍了克服偏析现象的方法,并运用校正基体效应的方法对白合金中各主要成分的分析进行了研究,建立了数学模型。经实践验证,用便携式X射线荧光仪代替或部分代替白合金化学分析不仅快速,而且可靠。

关键词: X射线荧光仪 偏析 基体效应 白合金

由铅、锑、锡和铜组成的铅基轴承白合金已广泛应用于铁道部门。目前我国铁道部规定其中铅、锑和锡三种成分的含量不小于98.55%,铜含量不大于0.5%,杂质铁、锌和砷含量分别不超过0.1%^[1]。合格的白合金各成分分布及分析允许误差如表1。目前生产部门均采用化学分析方法。白合金正式挂在轴瓦之前要从熔炼炉中取样作分析,合格方能生产,不合格要求则须添加成分。化学方法分析白合金,由于周期长,不能直接指导生产。如采用X射线荧光(XRF)分析,使用便携式XRF分析仪,在加快分析速度、降低成本、现场直接读出含量分析结果诸方面较化学分析均有一定优势。采用它不仅直接指导生产,而且会产生良好的经济效益和社会效益。

表1 白合金中成分分布及分析允许误差^[1]

Table 1 Abundances of components and permitted errors for analyzes of white alloy

元 素 Element	含量(%) Content	分析允许绝对误差(%) Permitted absolute errors
Pb	78—82	±0.50
Sb	14—15	±0.25
Sn	4—6	±0.20
*Cu	<0.5	±0.025

- 一般不要求作定量分析
- Usually a quantitative analysis is not required

一、XRF 分析的基本原理

一定能量的激发射线与所轰击的目标元素发生相互作用时会产生该元素的特征X射线。假定满足一定的条件,那么待测元素M的特征X射线的强度(I_m)与含量(C_m)之间的关系满足下式^[2]

$$I_m = KI_0 C_m / (\mu_0 + \mu_m) \quad (1)$$

式中, K 是与几何因子、探测效率等有关的常数; I_0 为激发源的入射射线强度; μ_0 和 μ_m 分别为样品对入射射线和特征X射线的质量吸收系数。可见特征X射线的强度(I_m)与元素的含量成正比。测量出待测元素的特征X射线强度,便可以计算出待测元素的含量。

二、测量仪器

本工作使用的是成都地质学院应用核技术研究所研制的 XRF-88 型微机化同位素源 X 射线荧光分析仪^[3]。该仪器由探头和操作台组成, 探头包括激发源、闪烁探测器、滤光片对和光电倍增管等; 操作台由两道独立的脉冲幅度分析器、定标器、袖珍 PC-1500A 计算机、控制电路和电池等组成。

该仪器除能自动进行数据采集、显示及处理外, 阈值调节、采样时间和谱形漂移校正也全部实现了由袖珍计算机控制。为满足工作需要专门设计的六滤光片探头可以一次性地测量至少三个元素。一般测量一个样中的三个元素最长约 5min, 测量时间长短根据测量要求而定。仪器操作采取人工对话方式。计算结果由计算机自行存贮并可方便地进行查找, 使用者只需将基体校正模型以子程序方式输入, 仪器便能直接显示出分析结果。

三、基体效应和偏析影响的克服

XRF 分析白合金存在着两个主要问题, 即偏析现象的影响和基体效应。测量精度能否满足要求取决于是否有效地解决了这些问题。

1. 偏析现象的影响

不论是化学还是 XRF 分析方法都需从熔炼炉中取样。由于铅、锡和锑比重差异较大($\rho_{\text{Pb}}=11.34$; $\rho_{\text{Sn}}=7.29$; $\rho_{\text{Sb}}=6.62$), 熔融状态下的白合金在冷却凝固过程中, 在不同部位会出现成分不均的偏析现象。偏析的程度与样块的几何尺寸、冷却速度等有关。

对于 XRF 分析来说, 使用的同位素源由于射线能量低, 其穿透能力是有限的。因此对比重较大的白合金, XRF 分析只能看作是对其表面作分析。可见如何克服偏析现象对 XRF 分析结果的影响是非常关键的。将厚约

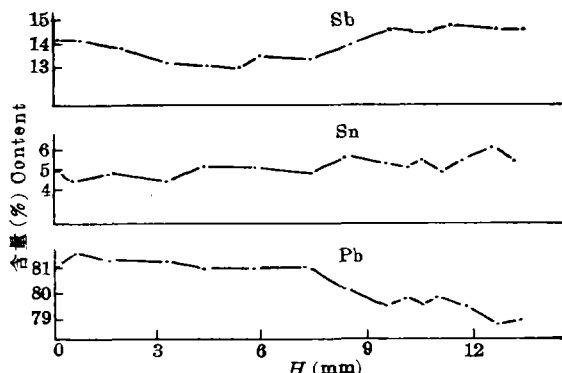


图1 白合金样品成分偏析图

Fig. 1 Segregation of elements in the white alloy sample

15mm 的大量样锭分层取样作化学分析, 得到白合金成分随高度 H 的变化曲线如图 1 所示。从图 1 可见, 铅、锑元素的偏析上下两层虽然明显, 但含量随高度变化的趋势较缓, 而锡的偏析却可忽略, 这主要是锡与铅、锑较易结合而造成的一种补偿性平衡^[4]。实验结果表明: 一般从离上表面 6—8mm 处取样分析的锑的含量值与从整个样品取样得到的值相当吻合, 而离下表面 5—7mm 处取样分析得到的铅的含量值与从整个样品取样得到的值相等。

因此, 利用化学分析白合金取块样的方法, 以选择代表该样品铅、锑平均值的表面作为分析面, 可以有效地解决铅锑成分偏析对 XRF 分析结果的影响。而锡可选任一表面进行分析。

2. 基体效应的影响

白合金中 Pb、Sb、Sn 和 Cu 含量之和达到 99.5% 左右, 其余成分可以忽略。这对 XRF 分析是有利的。为了保证各元素有最佳激发效果和减少基体的影响, 测量中采用了两种同位素源。测量铅时利用 ^{238}Pu 源。由于 ^{238}Pu 源的射线能量小于锡和锑的 K 吸收限, 因此它激发不了锡和锑, 减少了影响因素。在建立测量铅含量的标准方程中, 仅用到特征射线强度和特

散比值作为参数,其模型为:
$$W_{Pb} = a + b \cdot I_{Pb} + C(I_{Pb}/I_S) \quad (2)$$

测量锡和铈时,用 ^{241}Am 源作为激发源。测量中有两个问题需要考虑。一是在白合金中含量占到 78% 以上的铅对铈、锡特征 X 射线具有强烈的吸收作用,再加上滤光片本身透过率不高,使测铈、锡记录到的强度值偏低;另一方面由于便携式 XRF 分析仪采用 NaI(Tl) 晶体作为探测器,其能量分辨本领有限,已不能区分锡和铈的特征能谱峰,相互间造成干扰。对于重叠谱峰问题,除了平衡滤光片起一定的改善作用外(平衡滤光片用来提高探测器的能量分辨本领),在数学模型中引入“重量百分比”作为一校正项,可基本上消除峰重叠造成的干扰。

如铈的“重量百分比”约为,
$$\eta_{Sb} = W_{Sb} / (W_{Sb} + W_{Pb} + W_{Sn}) \quad (3)$$

但 W_{Sb} 、 W_{Sn} 和 W_{Pb} 对于待测样品来讲是未知量,故以其特征 X 射线强度 I 近似表示

$$\eta_{Sb}^* = I_{Sb} \cdot \frac{1}{\omega_{Sb}} / \left(I_{Sb} \cdot \frac{1}{\omega_{Sb}} + I_{Pb} \cdot \frac{1}{\omega_{Pb}} + I_{Sn} \cdot \frac{1}{\omega_{Sn}} \right) \quad (4)$$

式中, ω_i 为该元素特征 X 射线的荧光产额。

处理吸收效应时,一般常采用补偿滤光片的方法,但因铈和锡谱峰重叠,效果不好。根据卢卡斯-图思假设^[5]:当待测元素特征 X 射线强度 I_K 被 j 元素吸收减弱,其影响程度正比于 j 元素的含量 W_j ,即减弱的修正项为 $r \cdot \omega_j \cdot I_K$ 。若用 j 元素的特征 X 射线强度 I_j 来代替 W_j ,即有:

$$W_K = a + I_K \left(b + \sum_{j=1}^N r \cdot K_j \cdot I_j \right) \quad (5)$$

以铈为例,因铈的特征射线被铅吸收
$$W_{Sb} = a + I_{Sb}(b + r \cdot I_{Pb}) \quad (6)$$

式中, I_{Sb} 、 I_{Pb} 是仪器记录到的铈和铅的强度。

由于标样中各种成分变化范围较大,各样品的平均原子序数也不同,为反映这种变化,并在一定程度上克服之,引入了特散比 I_{Sb}/I_S 。综合以上各式,最终建立的铈的数学模型为

$$W_{Sb} = a' + I_{Sb}(b' + c' \cdot I_{Pb}) + d' (I_{Sb}/I_S) + e' \cdot \eta_{Sb}^* \quad (7)$$

式中, a' 、 b' 、 c' 、 d' 、 e' 均为常数,当源的强度改变或者调换仪器测量时,这些系数相应会发生变化,但其模型却是普适的。

XRF 分析是一种相对测量方法。因此,应选择一套含量变化范围大、基体较一致的经准确测量含量的样品作为标准样进行荧光测量。在一定测量条件下测量标样得到建立数学模型所需要的数据后,采用多元回归分析方法,解出数学模型中的系数,就得到了某元素的含量表达式。

本工作中选用的 27 块标样是自行配制并严格参照白合金冶炼规程制成的,其元素含量以三家不同化验室分析得出的平均数值为准。这批标样中铅的变化范围约为 70—90%,铈为 6—16%,锡为 3—17%,它们均大大超过了白合金几种元素的允许范围,具有较好的代表性。

四、实测结果

各个元素的含量表达式建立后,将其以子程序的方式编好送入 PC-1500A,这样,即可用 XRF 分析仪对未知白合金样品进行定量分析。在沈阳铁路局某车辆段进行了近一个月的现场工作,取块样时按照化学分析取样的方式进行。

表 2 是所测部分样的 XRF 分析结果和化学分析结果对照表。它表明 XRF 分析对单个样品在不同时间测量(间隔以天计)的重现性好,且两种分析方法得出的结果其绝对误差都在允许范围内。

表2 部分生产样品的分析结果(%)
Table 2 Analytical results of some samples under investigation

样 号 Sample No.	化学分析(%) Chemical analysis			XRF 分析(%) XRF analysis		
	Pb	Sb	Sn	Pb	Sb	Sn
8—5(1)	80.82	14.12	4.62	80.46	14.36	4.41
8—5(2)				80.50	14.30	4.43
8—5(3)				80.41	14.39	4.51
8—7	79.95	14.65	4.46	79.95	14.73	4.49
8—9	80.55	14.86	4.28	80.21	14.65	4.37
8—11	79.34	14.38	4.72	79.69	14.37	4.73
8—13	79.10	15.87	5.01	79.17	15.61	5.04
8—14	79.92	14.53	5.10	79.82	14.61	4.90
8—17	79.35	14.53	5.27	79.85	14.49	5.07
8—19	79.86	14.64	5.26	79.43	13.88	5.07
8—21	79.95	14.49	5.15	79.85	14.64	4.97
8—23	79.74	14.59	4.81	79.49	14.71	4.84
8—25	79.89	14.61	4.75	79.81	14.64	4.70

五、结 语

使用我们研制的微机化 XRF-88 型分析仪进行白合金成分测定,能取代全部或部分化学分析工作。仪器通过微机可自动分析结果。在对白合金成分控制中,利用该方法不仅能充分发挥 XRF 测量技术快速、低耗、现场分析的优点,分析精度也能满足生产上的要求。

参 考 文 献

- [1] 铁路车辆化验工作规则,第1版,人民铁路出版社,北京,1985年,第5页。
- [2] 章晔等, X 射线荧光探矿技术,第1版,地质出版社,北京,1984年,第14页。
- [3] 黄慎文, XRF 系列仪器的研制及应用,四川省同位素学会学术报告,成都,1989年。
- [4] 铁路货车滑动轴承检查与修理,第1版,人民铁路出版社,北京,1975年,第7页。
- [5] 张家骅等,放射性同位素 X 射线荧光分析 第1版,原子能出版社,北京,1981年,第246页。

Application of XRF technique in determination of white alloy

Huang Shenwen Tuo Xianguo

(Institute of Applied Nuclear Techniques, Chengdu College of Geology)

Abstract

Analysis of white alloy was performed by using a portable radioisotope source X-ray fluorescence(XRF) analyser in the workshop of railway factories. Some methods to overcome segregation influence on the analysis and to correct matrix effects are discussed in detail. An effective mathematical model has been established. XRF determination of white alloy could replace or partly replace chemical analysis and make the analysis faster and reliable.

Keywords: X-ray fluorescence analyser Segregation Matrix effect
White alloy

(1990年1月15日收到)