

折衷选择。

据有关资料,EEV 的  $1152 \times 1242$  CCD 阵列的读数噪声为 4~6 个电子;SITE 公司的  $1024 \times 1024$  CCD 阵列的读数噪声也是 4~6 个电子,而 Kodak 公司的  $2044 \times 2033$  CCD 阵列的读数噪声为 9~10 个电子。预计将来有可能把读数噪声降到 2~3 个电子。

要强调的是,所有制造厂家都把读数噪声的计量单位以电子数的均方根值(有效值 RMS)来表示。噪声的峰~峰值变化大约为 5 倍左右,峰~峰值的变化对于测定最低信号电平是很关键的一个参数。可惜这一点常被疏忽掉。

### 13. 扫描速率

CCD 阵列可以多种速率读取,这取决于 CCD 摄像机的设计和与之有关的电子学系统。实际是按一行一行读数的,是以每秒读取几幅图像为速率单位的,速率快慢决定于大部分电荷(图像信号)能否有效地转移到水平方向移位寄存器里,以及预放器和外在电子学系统的设计如何。Princeton 公司的高速摄像机的扫描速率可达几 MHz。机内也有速率较慢的 A/D 变换器,是为大动态范围摄影而设置的。一般的 CCD 摄像机的扫描速率为  $500\text{kHz} \sim 1\text{MHz}$ 。其实际的动态范围为 14 比特。

照常规来说,小型电致冷用于快速扫描的 CCD 摄像机是比较实用的。因为它的暗电荷较少,即使在较高致冷温度下,电荷的转移效率也比较高。转移效率是指电荷(信号)转移到移位寄存器里所占的比例。高质量的 CCD 的转移效

率可达 99.9999%。

### 14. 对 CCD 的“修饰”

CCD 本身常有几种缺陷,需要“修饰”,使之更加完善。缺陷常有以下几种:

- 暗点:某个(群)像素与相邻像素相比,它的光谱响应较低,在此处使图像变暗。

- 热点:与相邻像素相比,它存在着较大的“暗电流”,因此在此点有较大的暗电荷形成的信号。

- 像素陷阱:有一些像素妨碍电荷转移,造成一部分或一整列像素“恶化”,使这一部分的图像变暗或变白。

- 像素丛集:有的像素丛集在一起,成为暗点或亮点,这与制造中操作熟练与否有关。

一级品 CCD 阵列缺陷是很少的,绝对不存在整个或局部“恶化”的行列。为了避免选用价格昂贵的 CCD 阵列,常用级别较低的 CCD 阵列,它的大部分缺陷都能通过计算机的数据处理技术将缺陷弥补掉。

### 15. 常用的 CCD 阵列举例

Kodak 公司的  $3072 \times 2048$  阵列,它有最大的影像分辨率和较高的读数速率,然而只有中等的量子效应和动态范围。

- EEV 公司的  $1152 \times 1242$  阵列,它有大尺寸的像素和低的读数噪声,但是它有较大的动态范围,中等的读数速率和量子效应。

## 硅铁中 Si、Al、P、Mn、Ca 各元素 X 荧光光谱的测定及研究

铁生年 张志刚 陆建民 齐进华

(西宁特殊钢集团公司 西宁 810005)

硅铁冶炼合金钢中不可缺少的添加剂和脱氧剂,准确测定硅铁中 Si、Al、P、Mn、Ca、Cr、Fe 是很必要的。为改善操作环境,缩短分析时间,提高生产效率,以及测定结果的准确度,研究了硅铁中 Si、Al、P、Mn、Ca、Cr、Fe 的 X

射线荧光光谱法测定,通过与山川铸造铁合金厂质检中心硅铁测定结果的比较,得出 X 射线荧光光谱法具有准、快、全的优点。可以应用于生产实践。

1. 实验部分

1.1. 设备及测定条件

X 射线荧光光谱仪：日本岛津 VXQ - 150A，端窗式 X 射线管，Si、Al、P、Mn、Ca、Cr、Fe 的测定使用固定道，光路全部真空。

数据处理系统：HP - 486 型计算机，DP - 210 软件，E - 24 - J84 型打印机。

仪器的测定条件见表 1。

表 1 仪器测定条件

元素	分析线	晶体	管液 (mA)	管压 (kV)	分析时间 (s)
Si	K $\alpha$	LiF	40	60	40
Al	K $\alpha$	LiF	40	60	40
P	K $\alpha$	LiF	40	60	40
Mn	K $\alpha$	LiF	40	60	40
Cr	K $\alpha$	LiF	40	60	40
Ca	K $\alpha$	LiF	40	60	40
Fe	K $\alpha$	LiF	40	60	40

1.2. 标准曲线建立

根据待测硅铁中 Si、Al、P、Mn、Cr、Ca、Fe 的含量，必须选用相近的硅铁标准物质按先设定的条件绘制工作曲线，由于测定元素含量不同，它们之间相互影响，各有差异。其中 Si、Al、P、Fe 可用  $Q = CI + D$  线性方程；Mn、Cr、Ca 可用  $Q = BI^2 + CI + D$  非线性方程；其中 Q 为含量，I 为强度，B、C、D 为方程系数。曲线的

校正采用单点  $\alpha$  校正即可。 $\alpha = I_0' / I_0$ ， $I_0'$  校正强度， $I_0$  校正前强度。对于曲线方程中含量控制采用高低判定，设定此曲线适应的范围，一旦含量超出就会自动报警。

1.3. 试样处理

待测硅铁试样经粉碎机（岛津公司 T - 100 型）粉碎 3 - 4min 后过筛（200 目），混匀后试样装入铝盒中，用压力机（岛津公司 MP - 35 型）压制试样，压力选用 30t，55s，压制成型后试样装入标准试样盒中待分析。

2. 分析结果对照

本法与青海山川铸造铁合金厂化学分析结果对照结果见表 2。从表 2 中可见，各元素的误差均小，可满足日常分析的要求。

3. 方法的精密度

对标样进行 10 次重复测定，统计分析精密度，结果见表 3。由表 3 中可见，本法具有良好的精度。

4. 结果与讨论

通过对硅铁标准物质测量结果看出，该法精密度高，相对误差、变动系数均小。与山川铸造铁合金厂质检中心硅铁中 Si、Mn、Cr、Ca、Fe 测定结果比较得出 X 射线荧光光谱测定硅铁与化学元素测定硅铁七元素具有同等的准确度。而分析时间只需 2min，在实验条件下没有发现试样粒度对测定结果准确度的影响。

表 2 硅铁的对照实验结果

序号	山 川 铁合金厂	Si			Al			P			Mn			Cr			Ca			Fe		
		化学	XRF	误差	化学	XRF	误差	化学	XRF	误差	化学	XRF	误差	化学	XRF	误差	化学	XRF	误差	化学	XRF	误差
1	W9702 - 35	73.62	72.52	+1.10	1.31	1.49	-0.18	0.021	0.020	+0.001	0.15			0.20			0.83			24.12		
2	W9702 - 39	77.80	77.28	+0.52	0.81	0.93	-0.12	0.014	0.014	0	0.15			0.13			0.53			21.66		
3	W9702 - 79	77.01	77.77	-0.76	1.68	1.62	+0.06	0.016	0.020	-0.004	0.14			0.65		0.49	0.50	-0.01		28.79		
4	W9703 - 44	78.25	77.49	+0.76	1.24	1.44	-0.20	0.022	0.021	+0.001	0.13			0.11			0.72			20.30		
5	W9703 - 45	77.01	76.87	+0.14	1.59	1.65	-0.06	0.020	0.019	+0.001	0.12			0.12			0.78			20.80		
6	W9703 - 132	78.13	77.69	+0.44	1.66	1.66	0	0.018	0.019	-0.001	0.13			0.077		0.55	0.59	-0.04		20.42		

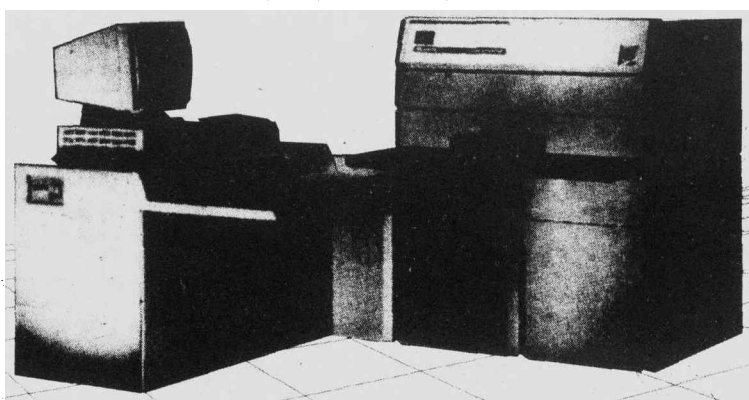
7	W9703-151	77.91	78.09	-0.18	1.76	1.68	+0.08	0.016	0.018	-0.002		0.12		0.084	0.47	0.50	-0.03		20.35	
8	W9703-153	77.23	76.52	+0.71	2.18	2.13	+0.05	0.018	0.018	0		0.12		0.087	0.91	0.83	+0.08		20.67	
9	W9701-2	77.97	77.17	+0.80	1.64	1.76	-0.12	0.018	0.019	-0.001		0.13		0.061	1.00	0.88	+0.12		20.40	
10	W9701-7	78.47	78.38	+0.09	1.51	1.53	-0.02	0.017	0.018	-0.001		0.11		0.084	0.81	0.69	+0.12		19.77	
11	W9702-10	77.69	77.55	+0.14	2.11	2.16	-0.05	0.0	0.018			0.11		0.104	1.45	1.05	+0.40		19.57	

表 3 精密度实验

硅铁化学成分	Si	Al	P	Mn	Cr	Ca	Fe														
标准值 (%)	70.75	75.21	76.42	1.55	1.13	0.78	0.011	0.014	0.025	0.131	0.129	0.14	0.057	0.068	0.097	0.98	0.29	0.19	25.14	22.43	24.85
XRF 平均值 (%) (n=10)	71.22	75.25	75.33	1.64	1.09	0.74	0.011	0.013	0.017	0.133	0.131	0.135	0.057	0.065	0.078	0.984	0.267	0.16	25.00	22.68	24.47
误差 (%)	-0.47	-0.64	+1.08	-0.09	+0.04	+0.04	0	+0.001	+0.008	-0.002	-0.002	+0.005	0	+0.003	+0.019	-0.04	+0.023	+0.03	+0.14	-0.25	+0.38
标准误差 (%)	0.0762	0.0382	0.0217	0.0009	0.021	0.0018	0	0	0	0.0003	0.0003	0.0004	0	0.0005	0.0005	0.0013	+0.0009	0.0007	0.0064	0.0050	0.0059
变动系数 (%)	0.107	0.050	0.0288	0.0579	0.192	0.094	0	0	0	0.237	0.241	0.310	0	0.735	0.617	0.129	0.355	0.473	0.0256	0.022	0.024

## 应用一台仪器同时进行元素和相的测试 ——ARL 8600S XRF - XRD 结合型光谱仪

滕 朴 仁  
(首都钢铁公司)



结合式 ARL 8600S XRF - XRD - X 射线光谱仪

### 引言

X 射线荧光 (XRF) 用来确定各种形态样品

中的元素。与其他分析技术相比,其主要优势在于她的速度、高稳定性和高精度、宽的动态范围 (ppm - 100%) 和简单的样品制备。XRF 用于钢铁工业中矿石、烧结矿、炉渣和其他氧化物的常