

# 便携式 X 射线荧光光谱仪分析镀锌板 铬盐钝化膜涂镀量

王小欢

(日立分析仪器(上海)有限公司, 上海 201102)

**摘要:**镀锌板铬盐钝化膜涂镀量是生产工艺控制和膜厚度质量控制的一个重要指标,为提高现场质量控制效率、降低质量控制成本,急需一种无需复杂样品前处理、实现涂镀量实时在线分析的方法。实验采用圆片取样机制样法制取标样,建立了用便携式 X 射线荧光光谱(PXRF)对镀锌板铬盐钝化膜涂镀量进行实时、在线定量分析的方法。铬盐钝化膜涂镀量与 Cr 元素含量存在对应关系,实验通过分析 Cr 元素来表征钝化膜涂镀量。为获得镀锌板铬盐钝化膜体系中 Cr 元素的最佳激发效果,比较了 5 种不同分析条件,并确定采用电压 15 kV、电流 10  $\mu$ A 作为实验的分析条件;研究了元素谱线之间的干扰重叠校正以及基材元素对待测元素的干扰,采用  $\alpha$  经验系数法进行基体校正,避免基体元素 Zn 和 Fe 两种元素对 Cr 元素分析准确度的影响;讨论了检出限的计算方法,采用涂镀量低的样品作为测试样,根据多次测试结果的标准偏差来计算检出限,铬盐钝化膜涂镀量的检出限值为 0.92 mg/m<sup>2</sup>;对方法的精密度进行考察,相对标准偏差(RSD)控制在 1.5%之内;经与电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)进行比对,相对误差控制在 2.5%之内,方法的准确度能够满足现场质量控制要求,实现了样品的实时、在线分析,提高了测试效率。

**关键词:**便携式 X 射线荧光光谱;实时分析;在线分析;镀锌板;铬盐;涂镀量

中图分类号: TF03<sup>+</sup>1; O657.34

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2018)08-0011-05

镀锌层在潮湿的环境中容易被腐蚀,表面易形成白色疏松的所谓“白锈”产物,不仅影响产品美观,而且还影响锌层的耐腐蚀性<sup>[1-2]</sup>,为此镀锌厂家在后期都会采用铬盐钝化膜工艺来改善锌层性能,延长使用寿命<sup>[3-4]</sup>。镀锌板铬盐钝化膜涂镀量是生产工艺控制和膜厚度质量控制的一个重要指标,目前常用的钝化膜涂镀量分析方法较多,诸如滴定法、重量法、分光光度法、电解法、X 射线光电子能谱法(XPS)和电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)等<sup>[5-12]</sup>,但这些方法都需要繁琐的样品前处理手段。张有为等<sup>[13]</sup>采用波长色散 X 射线荧光光谱法(WDXRF)测定镀锌板表面钝化膜厚度,虽然避免了繁琐的样品前处理,但仍然需要采用圆片取样机制样,将样品进行实验室送检,无法实现生产线现场分析。铬盐钝化膜涂镀量与 Cr 元素含量存在对应关系,实验中通过分析 Cr 元素表征钝化膜涂镀量。本实验采用便携式 X 射线荧光光谱仪,选用具

有梯度浓度的参考标准样品建立了分析铬盐钝化膜涂镀量的分析方法,实现了现场钝化膜涂镀量的直接分析,无需制样。该参考标准样品值采取电感耦合等离子体原子发射光谱法进行分析得到,能够覆盖生产工艺中铬盐钝化膜涂镀量的含量范围。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及测量条件

X-MET8000 Optimum 便携式 X 射线荧光光谱仪(日立分析仪器公司),铑靶光管,大面积 SDD 探测器,SW3.0 软件,6 个自选滤波片,测试窗口尺寸为 9 mm;轻便底座、防辐射样品罩(日立分析仪器公司)。

在测量过程中应得到尽可能高的计数率和好的峰背比,以保证较高的测量精密度和较低的检出限,为此优化了待分析元素和基体元素的测量条件,见表 1。

收稿日期: 2018-02-07

作者简介: 王小欢(1983—),男,工程师,从事 X 射线分析仪器的应用研究及无机非金属材料破解工作;; E-mail: chemistry1223@163.com

表 1 测量条件设置

Table 1 Measuring conditions for analyzed element

| 元素谱线<br>Spectral line | 积分区间 ROI/keV |         | 峰位<br>Peak position/keV | 激发电压<br>Voltage/kV | 激发电流<br>Current/ $\mu$ A | 测量时间<br>Measuring time/s |
|-----------------------|--------------|---------|-------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------------|
|                       | 下限 (LL)      | 上限 (UL) |                         |                    |                          |                          |
| FeK $\alpha$          | 6.32         | 6.47    | 6.40                    | 15                 | 10                       | 60                       |
| ZnK $\alpha$          | 8.54         | 8.71    | 8.62                    | 15                 | 10                       | 60                       |
| CrK $\alpha$          | 5.34         | 5.48    | 5.41                    | 15                 | 10                       | 60                       |

### 1.2 样品前处理

选择生产过程中工艺稳定、钝化层均匀的具有梯度浓度的系列样品,采用圆片取样机制样,制作成 $\phi$ 50 mm的圆片,每份样品取两片,用乙醇清洗表面后留存;标准样品采用相同的方法制备,生产现场待测样品无需制样。

### 1.3 实验方法

方法建立:便携式 XRF 主机放置在轻便底座上,将制作好的圆片样品放置在测试端口,盖上防辐射样品罩,扣动仪器扳机进行样品测试,测量完毕即可获得标准样品强度,在 SW3.0 软件里对系列参考标准样品及其测试强度进行线性回归获得校准曲线;

现场测量:方法建立完毕,将 XRF 的测试窗口直接对准待测生产样品,扣动扳扣进行测量,即可获得涂镀量数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标样的选择

目前市场上无铬盐钝化膜的商业标样出售,为避免不同的钝化原液厂家所提供的钝化膜参考标准样品因为彼此之间的工艺不同而造成的系统误差,尽可能符合实际生产工艺,本实验选取生产过程中工艺稳定、钝化层均匀的具有浓度梯度的系列样品作为参考标准样品,通过电感耦合等离子体原子发射光谱法<sup>[12]</sup>对参考标准样品进行定值,待测样品参

考值亦采取该方法进行定值。

### 2.2 分析条件选择及优化

本实验采用钝化膜中 CrK $\alpha$  作为分析线来表征钝化膜的涂镀量,即将 CrK $\alpha$  的强度与钝化膜涂镀量进行线性回归,从而绘制校准曲线。常见的铬盐涂镀量基本为 3~80 mg/m<sup>2</sup>,涂镀量非常低,而且基材是镀锌板,ZnK $\alpha$  和 FeK $\alpha$  元素对 CrK $\alpha$  具有较强的增强吸收作用,因此 CrK $\alpha$  分析条件的选择非常重要。

实验用便携式 XRF 可供用户选择的分析条件见表 2。对于 X 射线荧光光谱分析而言,一般情况下元素的激发条件遵从“轻元素选择低电压高电流;重元素选择高电压低电流”的原则,对于 Cr 元素而言,表 2 中的分析条件 1 和分析条件 5 是不合适的。选取一个具有中等涂镀量的钝化膜样品,在 SW3.0 软件中用表 2 中的条件 2、3、4 这 3 个分析条件对该样品进行谱图扫描,扫描时间 60 s,扫描谱图见图 1。

表 2 不同测量条件设置

Table 2 Different measure conditions for analyzed element

| 序号<br>No. | 分析条件 Condition |                     |
|-----------|----------------|---------------------|
|           | 电压 Voltage/kV  | 电流 Current/ $\mu$ A |
| 1         | 8              | 50                  |
| 2         | 13             | 10                  |
| 3         | 15             | 10                  |
| 4         | 40             | 8                   |
| 5         | 50             | 30                  |

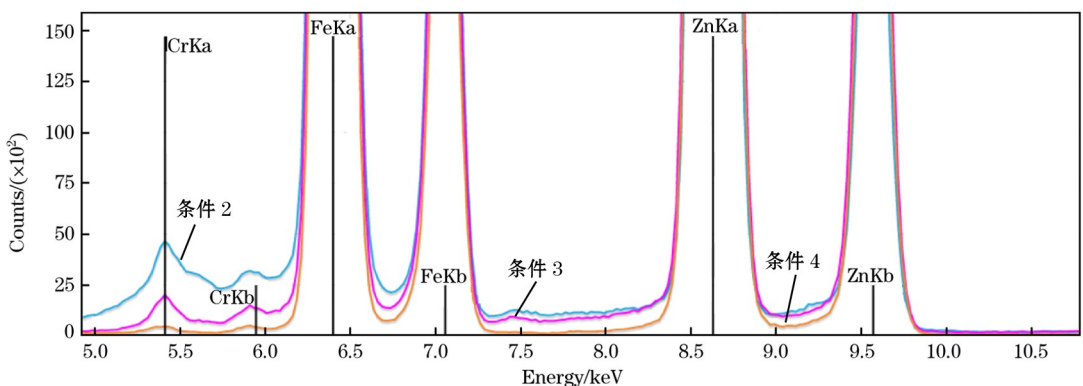


图 1 不同分析条件谱线比较

Fig. 1 Spectral comparison with different excited condition

通过对图 1 谱图进行比较发现,对于 CrK $\alpha$  分析线,条件 4(电压 40kV、电流 8 $\mu$ A)的背景虽然最低,但强度太低;条件 2(电压 13kV、电流 10 $\mu$ A)的强度虽然较高,但背景太高,这两个条件皆不适合本实验。综合考虑,本实验选取条件 3(电压 15kV、电流 10 $\mu$ A)作为 CrK $\alpha$  激发条件。

### 2.3 校准曲线的建立、基体效应的校正及谱线重叠校正

#### 2.3.1 校准曲线的建立

校准曲线一般使用多个参考标准样品通过线性回归求得。在 SW3.0 分析软件中对铬盐钝化

膜参考标准样品进行测量,根据被测元素的计数率和准确含量进行线性回归,参考标样涂镀量见表 3。

#### 2.3.2 基体效应校正

考虑到基体效应的影响,Cr、Fe、Zn 3 元素采用  $\alpha$  经验系数法进行基体校正,避免因基体的变化对微量元素分析准确度的影响,校正模式见式(1)。

$$C_i = R_i (1 + \sum_j \alpha_{ij} C_j) \quad (1)$$

式中: $C_i$  为待测元素浓度; $C_j$  为干扰影响元素浓度; $\alpha_{ij}$  为吸收影响系数; $R_i$  为修正吸收系数。

表 3 镀锌板铬盐钝化膜校准样品中铬的含量

Table 3 Content of chromate conversion film on the surface of galvanized steel sheets

| 序号 No.                             | 1   | 2    | 3    | 4    | 5    | 6    | 7    | 8    | 9    | 10   | 11   | 12   | 13   | 14   |
|------------------------------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 参考值 Reference/(mg/m <sup>2</sup> ) | 4.9 | 14.7 | 21.8 | 25.9 | 33.9 | 35.3 | 37.9 | 45.2 | 48.6 | 57.2 | 69.8 | 80.4 | 87.1 | 97.6 |

#### 2.3.3 谱线重叠干扰校正

通过对样品进行谱图扫描,Fe、Zn 对 Cr 都有干扰,将干扰项加入到软件里,软件自动计算干扰系数进行扣除,各谱线重叠校正系数见表 4,校准曲线见图 2。

表 4 重叠校正系数

Table 4 Overlap correction coefficient

| 测定/重叠元素<br>Determined/overlap element | 校正系数<br>Correction coefficient |
|---------------------------------------|--------------------------------|
| Cr/Fe                                 | 0.000550                       |
| Cr/Zn                                 | 0.001026                       |

用任意样品多次测试然后取其标准偏差的 3 倍计算出各待测元素的检出限,这种方法计算出来的检出限会比实际检出限要大。如果选用空白样来确定检出限,实际样品可能很难获得,因此一般用较低含量样品多次测试结果的标准偏差来计算检出限。本实验选取生产工艺中铬盐涂镀量较低的样品,按所设计的实验条件,用建立的分析方法重复测定样品 10 次,计算其标准偏差值,取 3 倍标准偏差值为方法的检出限,结果见表 5。

表 5 方法检出限

Table 5 Detection limit of method

| 测定值<br>Found/<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | 平均值<br>Average/<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | 标准偏差<br>SD/<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | 检出限<br>DL/<br>(mg/m <sup>2</sup> ) |
|---------------------------------------|---|-------------------------------------|------------------------------------|
| 13.48, 13.57, 13.71                   |   |                                     |                                    |
| 14.28, 13.52, 14.02                   | 13.85                                   | 0.3074                              | 0.92                               |
| 14.11, 14.14, 13.48                   |   |                                     |                                    |

#### 2.5 方法精密度

随机选取实际生产铬盐钝化膜样品,将该样品作为待测样品,利用建立的分析程序进行测量,连续平行测量 10 次,结果见表 6。

#### 2.6 方法正确度

按照实验方法对 5 个铬盐钝化膜样品作为待测样品进行测试,并与待测样品的实验室内 ICP-AES 测试值进行比较,结果见表 7。由表 7 可知,铬盐涂镀量分析结果相对误差控制在  $\pm 2.50\%$  以内,能够满

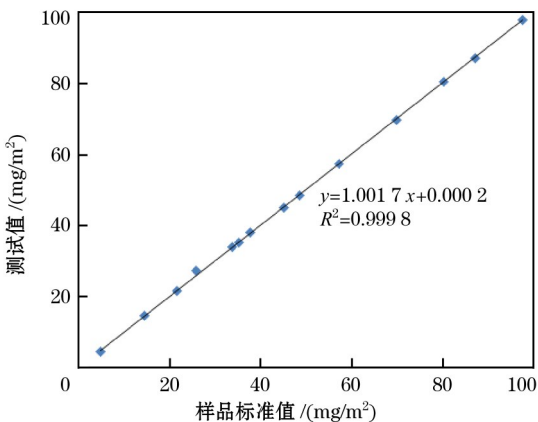


图 2 铬盐钝化涂镀量校准曲线

Fig. 2 Calibration curve of chromate conversion film on the surface of galvanized steel sheets

#### 2.4 方法灵敏度

XRF 分析方法有其独特性,如果采用文献[14]

表 6 铬盐钝化膜涂镀量分析方法精密度测试结果 ( $n=10$ )

Table 6 Precision results of chromate conversion film

| 测定值<br>Found/(mg/m <sup>2</sup> )                                    | 平均值<br>Average/<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | 参考值<br>Reference value/<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | 标准偏差<br>SD/<br>(mg/m <sup>2</sup> ) | 相对标准<br>偏差<br>RSD/% |
|--|---|---|-------------------------------------|---------------------|
| 34.68, 33.97, 33.51, 34.30, 33.87, 34.55, 34.40, 34.61, 34.77, 34.21 | 34.29                                   | 33.90   | 0.382                               | 1.1                 |

表 7 铬盐钝化膜待测样品分析结果对比

Table 7 Comparison of analytical results for chromate conversion film

| 样品<br>Sample | 测定值 Found/(mg/m <sup>2</sup> ) |         | 相对误差<br>Relative error/% |
|--------------|--------------------------------|---------|--------------------------|
|              | 本法<br>This method              | ICP-AES |                          |
| YP1          | 18.53                          | 18.69   | -0.86                    |
| YP2          | 10.58                          | 10.81   | -2.13                    |
| YP3          | 25.59                          | 25.72   | -0.51                    |
| YP4          | 30.48                          | 30.68   | -0.65                    |
| YP5          | 45.01                          | 45.12   | -0.24                    |

足生产分析要求。

### 3 结语

采用便携式 X 射线荧光光谱分析方法,实现了现场镀锌板铬盐钝化膜涂镀量的实时、在线分析,无需制样,避免了复杂的样品前处理;经与 ICP-AES 测定值进行比对,分析方法的正确度和精密度良好,能够满足镀锌板铬盐钝化膜涂镀量实际生产质量监控要求。

### 参考文献:

[1] 王云坤,宋东明.热镀锌钢板镀层种类、结构及性能[J].腐蚀与防护,2008(4):202-206.  
WANG Yun-kun, SONG Dong-ming. Type, structure and performance of hot-dip galvanized coatings[J]. Corrosion & Protection, 2008(4): 202-206.

[2] 冯利军,董鹏飞,程正冲,等.镀锌板在不同加速腐蚀环境下的腐蚀行为研究[J].表面技术,2017,46(8):246-253.  
FENG Li-jun, DONG Peng-fei, CHENG Zheng-chong, et al. Corrosion behaviour of galvanized sheet in different accelerated corrosion environment[J]. Surface Technology, 2017, 46(8): 246-253.

[3] 顾宝珊,张启富,于勇,等.涂镀钢铁选用与设计[M].北京:化学工业出版社,2015:379-403.

[4] 李立波,国绍文.表面预处理实用手册[M].北京:机械工业出版社,2014.

[5] 国家技术监督局.GB/T 4702.1—1997 金属铬化学分析

方法 硫酸亚铁铵容量法测定铬量[S].北京:中国标准出版社,1997.

[6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 1839—2008 钢产品镀锌层质量试验方法[S].北京:中国标准出版社,2008.

[7] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 31931—2015 钢板及钢带 锌及锌合金镀层中六价铬含量的测定 二苯碳酰二肼分光光度法[S].北京:中国标准出版社,2015.

[8] 李江文,于录军,余卫华,等.二苯卡巴肼光度法测定镀铬板表面铬氧化物含量[J].冶金分析,2016,36(3):11-16.  
LI Jiang-wen, YU Lu-jun, YU Wei-hua, et al. Determination of chromium oxide in chrome plate surface by diphenylcarbazide spectrophotometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(3): 11-16.

[9] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 28290—2012 电镀锡钢板表面铬的试验方法[S].北京:中国标准出版社,2012.

[10] 许斐范,生海,石云光,等.电流密度对镀锡板钝化膜厚度、成分及膜中铬元素的影响[J].冶金分析,2017,37(10):17-21.  
XU Fei-fan, SHENG Hai, SHI Yun-guang, et al. The influence of electric current density on the thickness ingredient and chromium element in the thinplate passivation film[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(10): 17-21.

[11] 于媛君,高品,邓军华,等.辉光放电发射光谱法测定钢板镀锌层中铅镉铬[J].冶金分析,2015,35(9):1-7.  
YU Yuan-jun, GAO Pin, DENG Jun-hua, et al. Determination of lead, cadmium and chromium in galvanized layer of steel plate by glow discharge optical emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2015, 35(9): 1-7.

[12] 殷丽燕,潘克东,周亮.热镀锌板钝化膜的电感耦合等离子体原子发射光谱法测定[J].辽宁科技学院学报,2012,14(2):6-7.  
YIN Li-yan, PAN Ke-dong, ZHOU Liang. Determination of Cr in the passivation film on hot galvanized sheet by the atomic emission spectrometry of inductive coupled plasma[J]. Journal of Liaoning Institute of Science and Technology, 2012, 14(2): 6-7.

[13] 张有为,李晓峰,闻达,等.波长色散 X 射线荧光光谱法测定镀锌板表面钝化膜厚度[J].理化检验:化学分册,

2015,51(4):550-552.

ZHANG You-wei, LI Xiao-feng, WEN Da, et al. Determination of Cr in the passivation film on galvanized sheet by wavelength disperse X-ray fluorescence spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2015, 51(4): 550-552.

[14] 梁国立, 邓赛文, 吴晓军, 等. X 射线荧光痕量元素分析的测定限问题[J]. 岩矿测试, 2003, 22(4): 291-296.

LIANG Guo-li, DENG Sai-wen, WU Xiao-jun, et al. The question of detective limit in X-ray fluorescence spectrometry[J]. Rock and Mining Analysis, 2003, 22(4): 291-296.

## Determination of coating weight of chromate conversion film on surface of galvanized steel sheets by portable X-ray fluorescence spectrometer

WANG Xiao-huan

(Hitachi High-Tech Analytical Science (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 201102, China)

**Abstract:** The coating weight of chromate conversion film on surface of galvanized steel sheets is an important factor for the control of production technology and chromate conversion film thickness. In order to improve the efficiency of field quality control and reduce the cost of quality control, it is urgent to develop a method with simple sample preparation for the real-time and on-line analysis of coating weight of chromate conversion film. The standard sample was prepared by punching method. A method for the real-time, on-line and quantitative analysis of coating weight of chromate conversion film on the surface of galvanized steel sheets was established by portable X-ray fluorescence spectrometer (PXRF). Since the coating weight of chromate conversion film had certain relationship with the content of Cr, it was characterized by the analysis of Cr element. In order to obtain the optimal excitation effect of Cr in chromate conversion film system on the surface of galvanized steel sheets, five different analysis conditions were compared. The selected analytical conditions in experiments were listed as follows: the voltage was 15 kV, and the current was 10  $\mu$ A. The interference overlapping correction among spectral lines of elements was investigated. Meanwhile, the interference of matrix element with the determination of testing elements was discussed. The matrix effect was corrected by  $\alpha$  empirical coefficient method to avoid the influence of matrix elements (Zn and Fe) on the analysis accuracy of Cr. The calculation method of detection limit was explored. The samples with low coating weight were used as testing samples, and the detection limit was calculated based on the standard deviation of multiple determination results. It was found that the detection limit of coating weight of chromate conversion film was 0.92 mg/m<sup>2</sup>. The precision test of method was conducted. The relative standard deviation (RSD) was controlled within 1.5%. The proposed method was compared with inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES), and the relative error was less than 2.5%. The accuracy of method could meet the requirements of field quality control. The real-time and on-line analysis of samples was realized, and the test efficiency was improved.

**Key words:** portable X-ray fluorescence spectrometer; real-time analysis; on-line analysis; galvanized steel sheets chromate; coating weight