

基于无标样分析软件的 X 射线荧光光谱法测定金刚石刀头成分

马成新^{1,2}, 史小华³, 丁友明^{1,2}

(1. 湖北省产品质量监督检验研究院鄂州分院, 湖北鄂州 436000; 2. 国家金刚石工具质量监督检验中心, 湖北鄂州 436000; 3. 湖北特种设备检验检测研究院鄂州分院, 湖北鄂州 436000)

摘要: 金刚石刀头的成分分析, 对于改进生产配方, 提高金刚石刀头的切割效率和切割寿命具有重要意义。对于不同的切割对象, 需要不同性能的金钢石刀头, 从而导致金刚石刀头成分复杂多变, 再加上缺乏标样等因素, 研究报道相对较少。实验利用 X 射线荧光光谱法(XRF)的无标样半定量软件对金刚石刀头中的骨架元素 Fe、Cu、Zn、Sn 进行检测, 解决了常规化学方法检测耗时长、步骤多、污染环境等问题, 提高了检测效率。重点讨论了硼酸压片的作用、误差来源分析、谱线重叠与基体效应校正等内容。精密度实验表明, Fe、Cu、Zn、Sn 测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$)分别为 0.29%、0.71%、1.8%、6.5%。正确度考察发现本法的半定量结果与常规标准方法基本一致, 满足使用要求。实验方法可以同时金刚石刀头中的多组分进行快速准确测定, 半定量结果达到了近似定量的程度。

关键词: X 射线荧光光谱法(XRF); 无标样分析; 金刚石刀头; 铁; 铜; 锌; 锡

中图分类号: O657.34

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2021)02-0030-04

金刚石圆锯片广泛应用于石材领域, 而评价金刚石圆锯片的使用性能一般从加工板材的质量、锯切效率、锯片使用寿命 3 方面去考虑。金刚石刀头原材料选用及胎体与金刚石的匹配性(即刀头配方)对金刚石圆锯片的使用性能有很大影响。

对于金刚石刀头, 在不知其含量的情况下对其元素进行准确快速的分析方法鲜见报道。而采用传统化学湿法, 均需酸溶分解样品, 流程相对较长、劳动强度大, 并不能很好处理各元素间干扰。

X 射线荧光光谱法(XRF)以分析时间短、准确度高、精密度好、无损检测等特点, 成为生产质量控制和科学研究不可或缺的分析方法。但是, 常规 X 射线荧光光谱分析需要一套相应的校准样品, 以建立工作曲线, 这在一定程度上限制了 X 射线荧光光谱分析的广泛应用。基于无标样分析软件的 X 射线荧光光谱法在此背景下便应运而生^[1]。无标样分析是由仪器制造商测量校准样品, 储存强度和在工作曲线, 然后将这些数据转移到用户的 X 射线荧光分析系统中, 并用随软件提供的参考样品校正仪器漂移^[2]。其优点是采用了制造商的标样、经验与知识,

包括测量条件、自动谱线识辨、背景扣除、谱线重叠校正、基体校正等。本实验使用的无标样分析软件 SQX(Scan Quant X), 可以自动校正所有基体效应, 包括谱线重叠。SQX 还可以校准光电子(轻元素和超轻元素)带来的二次激发效应, 各种气氛、杂质和不同样品尺寸, 通过使用匹配数据库和完全扫描分析程序以提高精度。本文以金刚石刀头的骨架元素 Fe、Cu、Zn、Sn 为代表元素, 探讨了 X 射线荧光光谱法无标分析金刚石刀头达到半定量水平的可行性, 为企业生产和科学研究提供参考。

1 实验部分

1.1 主要仪器及其工作条件

ZSX Primus II X 射线荧光光谱仪(日本理学公司)。在确定元素测定条件的过程中, 需充分考虑仪器基本情况, 在合理使用仪器、充分发挥仪器性能的情况下, 实验确定的最佳分析条件见表 1。

1.2 实验方法

1.2.1 样品处理

试样先用磨光机磨光, 然后用粒度 P80 耐水砂纸

收稿日期: 2020-05-18

作者简介: 马成新(1982—), 男, 工程师, 硕士, 主要从事金刚石工具检验检测工作; E-mail: 1092976592@qq.com

抛光。抛光后的试样待测面应光洁、纹路均匀一致, 没有明显的夹杂物^[3]。对于较小形态的金刚石刀头, 无

法覆盖样品盒的有效面积时, 只需将试样下垫硼酸压片固定在检测面积的中心位置, 保证正常进样即可。

表 1 仪器的参数设置

Table 1 Instrument parameters setting

元素谱线 Element spectra	靶材 Target	电压 Voltage/kV	电流 Current/mA	滤光片 Filter	衰减器 Attenuator	准直器 Collimator	晶体 X-crystal	探测器 Detector	脉冲波高 分析(PHA)	谱峰角度 2θ/(°)	时间 Time/s
Fe-K _α	Rh	50	60	OUT	1/10	S ₂	LiF(200)	闪烁计数器	100~300	57.500	20
Cu-K _α	Rh	50	60	OUT	1/1	S ₂	LiF(200)	闪烁计数器	80~350	45.010	40
Zn-K _α	Rh	50	60	OUT	1/1	S ₂	LiF(200)	闪烁计数器	100~300	41.780	20
Sn-K _α	Rh	50	60	OUT	1/1	S ₂	LiF(200)	闪烁计数器	100~300	14.030	40

1.2.2 样品分析

将试样置于样品盒中并固定, 放入仪器待测位, 使用简单扫描程序(EZ)进行全程扫描, 此过程约 10 min, 而后用 SQX 半定量软件进行数据处理。

2 结果与讨论

2.1 硼酸压片的作用

当试样的检测面积小于设备的视野光栏时, 一般试样尺寸小于 10 mm 时, 试样应下垫硼酸压片, 其作用是阻挡 X 射线照射到样品盒上并激发样品盒中的金属元素, 致使试样中真实的元素含量偏高或偏低^[1]。分别称取 2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 g 硼酸, 在压力为 40 t 的条件下进行压片。试验发现: 称取 2.00 g 硼酸时, 压片很薄, 垫到金刚石刀头下面时, 很容易破裂; 称取 6.00 g 硼酸时, 容易造成硼酸浪费, 综合考虑压片的稳定性和节约硼酸, 实验称取 4.00 g 硼酸进行压片。

2.2 误差来源分析

对所得分析结果的评价在分析工作中是很重要的。误差大致分为由仪器引起的误差和由样品引起的误差。由仪器引起的误差主要表现在仪器的安定性, 仪器的安定性中因室温变化引起分光晶体热膨胀是产生误差的重要原因之一。因此, 放置仪器的实验室应保持 20~30 °C 的恒温、一天温度变动在 ±2 °C 以内。由样品引起的误差主要表现在金刚石刀头形状各式各样, 一般有带波纹的、开槽的、弧形、

串珠锯用圆形的等多种情况, 这种情况下, 会给检测结果带来较大误差, 一般通过减小检测面积的方式, 使检测面尽量平整、光洁, 以此来降低误差。另一种情况是对于使用过的金刚石刀头, 由于在切割石材时金刚石刀头表面会引入 Ca、Mg、Si 等元素, 所以在样品处理时应适当延长抛光时间。

2.3 谱线重叠与基体效应校正

经过分光晶体衍射的 X 射线荧光, 一些波长相近的光会出现光谱重叠的现象, 在进行成分检测时, 存在比较严重的共存元素光谱重叠干扰, 比如 FeK_α 和 MnK_β, CuK_α 和 SrK_β, ZnK_α 和 CdK_β, SnK_α 和 SbK_β 等^[3]。

本文研究对象金刚石刀头为金刚石与金属粉末高温烧结体, 此过程基本消除了样品的粒度效应, 但元素间的吸收和增强效应仍然存在, 如 FeK_α 线的能量大于 Cr 的 K 层电子结合能, FeK_α 线将激发出 CrK_α, 因此需要进行基体效应校正。仪器软件 SQX 按照公式(1)进行基体效应校正^[4]。

$$W_i = X_i(1 + \sum d_j \omega_j) + \sum l_j \omega_j \quad (1)$$

式中: W_i 为元素校正含量; X_i 为标准检量线上的定量值; d_j 为吸收、激发校正系数; ω_j 为 j 元素的含量; l_j 为重叠校正系数。

2.4 精密度试验

对同一金刚石刀头在设定条件下进行 10 次测定, 观察方法的重现性, 结果见表 2。数据显示金刚石刀头中元素 Fe、Cu、Zn、Sn 测定结果的精密度良好。

表 2 金刚石刀头的精密度试验结果

Table 2 Precision test results of diamond knife head

项目 Item	Fe	Cu	Zn	Sn
测定值 $\omega/\%$	66.7, 66.2, 66.4, 66.5, 66.3	23.3, 23.5, 23.6, 23.4, 23.3	6.53, 6.63, 6.62, 6.66, 6.54	1.91, 1.94, 1.74, 1.75, 1.99
	66.3, 66.5, 66.6, 66.6, 66.8	23.3, 23.0, 23.5, 23.3, 23.3	6.47, 6.46, 6.30, 6.70, 6.46	2.01, 2.15, 1.95, 1.90, 1.82
平均值 $\omega/\%$	66.5	23.4	6.54	1.92
RSD/ $\%$	0.29	0.71	1.8	6.5

2.5 正确度试验

使用 SQX 半定量软件按实验方法对 10 个不同

的金刚石刀头试样进行半定量分析,并与常规标准方法^[5-6]进行对比,结果见表 3。

表 3 金刚石刀头的 XRF 半定量分析与常规方法结果对照

Table 3 Comparison results of XRF semi-quantitative analysis and conventional methods of diamond knife head

样号 No.	Fe		Cu		Zn		Sn		w/%
	XRF	标准方法	XRF	标准方法	XRF	标准方法	XRF	标准方法	
		Standard method		Standard method		Standard method		Standard method	
1	52.9	52.2	36.3	37.1	7.39	7.48	2.87	2.91	
2	42.9	41.9	49.4	50.2	1.72	1.80	5.24	5.31	
3	87.5	86.8	8.80	9.30	3.04	3.11	0.376	0.379	
4	67.6	66.8	23.0	23.7	6.78	6.84	2.34	2.41	
5	58.3	57.5	35.1	35.9	3.53	3.55	2.25	2.31	
6	74.2	73.2	18.7	19.5	4.92	5.01	2.01	2.08	
7	68.0	67.1	22.1	22.9	7.64	7.70	2.18	2.25	
8	64.4	63.5	26.3	27.1	6.60	6.67	1.58	1.64	
9	62.2	61.1	31.3	32.2	4.35	4.37	1.93	1.99	
10	65.1	64.2	25.1	25.9	7.74	7.82	1.57	1.63	

由表 3 结果可以看出:金刚石刀头中的主要成分 Fe、Cu、Zn、Sn 的 XRF 半定量分析结果与常规标准方法基本一致,可以满足使用要求。

3 结语

使用 SQX 无标样半定量软件分析金刚石刀头,以骨架元素 Fe、Cu、Zn、Sn 为代表元素,精密度试验结果表明各元素测定结果相对标准偏差($n=10$)为 0.29%~6.5%,正确度试验表明本方法分析结果与常规化学湿法没有显著性差异。此方法克服了化学方法检测耗时长、各元素间相互干扰和污染环境的不足,建立了金刚石刀头半定量快速分析的方法,对推动金刚石工具行业的发展具有积极的作用。

参考文献:

[1] 张凯歌,谢福春,苏丹. X 射线荧光光谱法无标分析测定不规则金属材料中主次量元素[J]. 吉林地质, 2016, 35(4): 112-113.
ZHANG Kaige, XIE Fuchun, SU Dan. Determination of major and minor elements in irregular metallic materials by X-ray fluorescence spectrometry[J]. JiLin Geology, 2016, 35(4): 112-113.

[2] 应晓浒,林振兴. X 射线荧光光谱无标样分析软件在金属材料分析中的应用[J]. 冶金分析, 2001, 21(6): 41-43.
YING Xiaohu, LIN Zhenxing. Introduction of the software for X-ray fluorescence standardless analysis and its application in the metallic materials analysis[J]. Metallurgical Analysis, 2001, 21(6): 41-43.

[3] 陈安源,李辉,马洪波,等. X 射线荧光光谱法测定不锈钢中 17 种元素[J]. 冶金分析, 2012, 32(2): 22-27.
CHEN Anyuan, LI Hui, MA Hongbo, et al. Determination of seventeen elements in stainless steel by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(2): 22-27.

[4] 钟坚海. 熔融制样-X 射线荧光光谱法测定铝矿中 15 种组分[J]. 冶金分析, 2018, 38(11): 24-29.
ZHONG Jianhai. Determination of fifteen components in aluminum ore by X-ray fluorescence spectrometry with fusion sample preparation [J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(11): 24-29.

[5] 中华人民共和国工业和信息化部. JB/T 7997—2012 石榴石化学分析方法[S]. 北京:机械工业出版社, 2012.

[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 23942—2009 化学试剂 电感耦合等离子体原子发射光谱法通则[S]. 北京:中国标准出版社, 2009.

Determination of diamond knife head composition by X-ray fluorescence spectrometry based on analysis software without standard sample

MA Chengxin^{1,2}, SHI Xiaohua³, DING Youming^{1,2}

- (1. Hubei Institute of Quality Supervision and Inspection Ezhou Branch, Ezhou 436000, China;
2. National Center for Quality Supervision and Inspection of Diamond Tools, Ezhou 436000, China;
3. Hubei Special Equipment Inspection Institute Ezhou Branch, Ezhou 436000, China)

Abstract: The composition analysis of diamond knife head is of great significance for improving the production formula and enhancing the cutting efficiency and cutting life of diamond knife head. For different cutting objects, the diamond knife head with different properties is required, which leads to complex and changeable composition of diamond knife head. Moreover, due to the lack of standard samples, there are only few researches and reports. The skeleton elements (Fe, Cu, Zn and Sn) in diamond knife head were detected using the semiquantitative software without standard sample of X-ray fluorescence spectrometry (XRF). It solved the problems in conventional chemical methods such as time consuming, many steps and environmental pollution, and improved the detection efficiency. The function of boric acid tablets, error source analysis, spectral overlapping and matrix effect correction were discussed. The precision experiments showed that the relative standard deviation (RSD) for Fe, Cu, Zn and Sn was 0.29%, 0.71%, 1.8% and 6.5%, respectively. The accuracy experiments showed that the semiquantitative results by proposed method were basically consistent with those obtained by traditional standard methods, which could meet the use requirements. The proposed method was applied for the rapid, accurate and simultaneous determination of multi-components in diamond knife head. The semi-quantitative results reached the degree of approximate quantification.

Key words: X-ray fluorescence spectrometry (XRF); analysis without standard; diamond knife head; iron; copper; zinc; tin