



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102207475 B

(45) 授权公告日 2012. 10. 03

(21) 申请号 201110079267. 0

(22) 申请日 2011. 03. 31

(73) 专利权人 厦门出入境检验检疫局检验检疫
技术中心

地址 361026 福建省厦门市海沧区建港路
2165 号

(72) 发明人 普旭力 王鸿辉 董清木 邹建龙

(74) 专利代理机构 厦门原创专利事务所 35101
代理人 陈建华

(51) Int. Cl.

G01N 23/223(2006. 01)

G01N 1/28(2006. 01)

G01N 1/44(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101509909 A, 2009. 08. 19, 说明书发明内

容部分 .

CN 101555036 A, 2009. 10. 14, 说明书第 2-3

页发明内容部分 .

CN 101832891 A, 2010. 09. 15, 说明书第

【0007】-【0015】段 .

审查员 张然兮

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

采用新的制样技术的金属合金 X 射线荧光光谱检测方法

(57) 摘要

本发明提供一种采用新的制样技术的金属合金 X 射线荧光光谱检测方法, 其步骤如下: 1) 酸溶, 将金属合金样品用无机酸溶解; 2) 沉淀, 将上述溶解后的样品溶液用碱性溶液调节至样品溶液呈碱性, 使待测元素以沉淀形式析出, 并用无灰滤纸将沉淀过滤; 3) 灼烧, 将上述过滤后的滤渣连同滤纸一起放入一已灼烧至恒重的瓷坩埚中, 经烘干、碳化、灰化、灼烧等步骤将滤渣转化成金属氧化物, 并计算灼烧后滤渣的重量; 4) 熔片, 将上述灼烧后的滤渣采用玻璃熔融制样法制成试料片, 供 X 射线荧光光谱仪检测, 所得数据通过换算得到金属合金中各待测元素的含量。本发明使得 X 射线荧光光谱法也可以适用于一些熔点高、硬度大、易氧化的特殊金属合金的检测。

1. 采用新的制样技术的金属合金 X 射线荧光光谱检测方法,其步骤如下:

1) 酸溶:首先称取一定量待测定的金属合金样品置于玻璃烧杯中,加入一定体积的无机酸,包括但不限于盐酸、硝酸、硫酸、磷酸中的一种或其中几种酸的混合溶液,或这几种酸的水溶液进行溶样,如有必要,可以进行加热,使样品完全溶解;

2) 沉淀:采用碱性溶液,包括但不限于氨水、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液中的一种,将上述样品溶液调节至碱性,使待测物完全沉淀,静置一段时间后,用无灰滤纸过滤,用去离子水清洗滤渣;

3) 灼烧:将上述滤渣连同滤纸一起放入一已灼烧至恒重的瓷坩埚中,烘干、炭化、灰化、并在 1000℃~1050℃下灼烧至恒重,可根据样品性质适当改变灼烧温度,称量灼烧后残渣的重量;

4) 熔片:称取一定量的熔剂,四硼酸锂或四硼酸钠,和上述灼烧后的残渣,混合均匀后,在高温,900℃~1300℃,采用玻璃熔融法制成玻璃熔片;

5) 将通过上述步骤制备而成的玻璃熔片,采用 X 射线荧光光谱仪进行检测,得到灼烧后残渣中待测元素氧化物含量,并按下述公式计算所述金属合金中待测元素的含量;

$$X_i = K_i \times C_i \times m_1 \div m_0$$

公式中:

X_i ——合金中待测元素 i 的百分含量, %;

K_i ——待测元素 i 从氧化物含量换算成金属含量的转换系数;

C_i ——灼烧残渣中待测元素 i 氧化物的百分含量, %;

m_1 ——灼烧残渣的总重, g;

m_0 ——金属合金的称样量, g。

采用新的制样技术的金属合金 X 射线荧光光谱检测方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种采用新的制样技术的金属合金 X 射线荧光光谱检测方法。

背景技术

[0002] X 射线荧光光谱法 (XRF) 是检测金属合金的一种理想而常用方法, 但 XRF 法对待测样品有特殊的制样要求, 要求制样表面光滑、平整、无污染。在 XRF 的检测中, 金属合金的制样技术包括切割、抛光、打磨、熔铸等方法, 但上述这些方法对于熔点高、硬度大、易氧化的稀土合金却无能为力, 所以并未见到有采用 XRF 法测定稀土合金的报道。因此必须有一种新的金属合金制样技术, 来解决上述难题。

发明内容

[0003] 本发明的目的, 是要提供一种采用新的制样技术的金属合金 X 射线荧光光谱检测方法, 使得 X 射线荧光光谱法也可以适用于一些熔点高、硬度大、易氧化的特殊金属合金的检测。

[0004] 本发明的技术解决方案是一种新的金属合金的制样技术, 该技术通过“酸溶 - 沉淀 - 灼烧 - 熔片”等几个步骤将金属合金转变成玻璃熔片, 供 X 射线荧光光谱仪检测。所述的步骤具体如下:

[0005] 1、酸溶: 首先称取一定量待测定的金属合金样品置于玻璃烧杯中, 加入一定体积的无机酸 (包括但不限于盐酸、硝酸、硫酸、磷酸中的一种或其中几种酸的混合溶液, 或这几种酸的水溶液) 进行溶样 (如有必要, 可以进行加热), 使样品完全溶解。

[0006] 2、沉淀: 采用碱性溶液 (包括但不限于氨水、氢氧化钠溶液、氢氧化钾溶液中的一种) 将上述样品溶液调节至碱性, 使待测物完全沉淀, 静置一段时间后, 用无灰滤纸 (定量滤纸) 过滤, 用去离子水清洗滤渣。

[0007] 3、灼烧: 将上述滤渣连同滤纸一起放入一已灼烧至恒重的瓷坩埚中, 烘干、炭化、灰化、并在 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1050^{\circ}\text{C}$ 下灼烧至恒重 (可根据样品性质适当改变灼烧温度), 计算灼烧后残渣的重量。

[0008] 4、熔片: 称取一定量的熔剂 (可以是四硼酸锂、四硼酸钠或其它熔剂) 和上述灼烧后的残渣, 混合均匀后, 在高温 ($900^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$) 采用玻璃熔融法制成玻璃熔片。

[0009] 将通过上述步骤制备而成的玻璃熔片, 按常规方法采用 X 射线荧光光谱仪进行检测, 得到灼烧后残渣中待测元素氧化物含量, 并按公式 (1) 计算所述金属合金中待测元素的含量。

$$[0010] \quad X_i = \frac{K_i \times C_i \times m_1}{m_0} \dots\dots\dots (1)$$

[0011] 式中:

[0012] X_i ——合金中待测元素 i 的百分含量, %;

[0013] K_i ——待测元素 i 从氧化物含量换算成金属含量的转换系数;

[0014] C_i ——灼烧残渣中待测元素 i 氧化物的百分含量, %;

[0015] m_1 ——灼烧残渣的总重, g;

[0016] m_0 ——金属合金的称样量, g。

[0017] 本发明的有益效果是, 将金属合金样品转变成玻璃熔片, 解决了一些熔点高、硬度大、易氧化的金属合金由于无法制样而不能采用 X 射线荧光光谱法进行检测的问题; 将金属合金样品转变成玻璃熔片, 然后采用 X 射线荧光光谱仪进行检测, 也解决了一些金属合金没有标准样品的问题, 只需用待测物的高纯氧化物粉末配置校准标样即可; 将金属合金样品转变成玻璃熔片, 然后采用 X 射线荧光光谱仪进行检测, 也降低了金属合金的基体效应, 使测定结果的准确度更高。

具体实施方式

[0018] 本发明所述采用新的制样技术的金属合金 X 射线荧光光谱检测方法, 下文通过选取钹 - 铁系稀土永磁合金 (主要成分为 La、Ce、Pr、Nd、Fe、Co 六种元素) 作为本发明的最佳实施例, 详细说明如下:

[0019] 1、准确称取约 1.0 g (精确至 0.1 mg) 样品于 50 mL 玻璃烧杯中, 加入 (1+1) HNO₃ 20 mL, 盖上表面皿, 在电炉上加热煮沸至样品完全溶解后取下, 冷却至室温, 用少量蒸馏水清洗表面皿, 清洗液与样品溶液合并。

[0020] 2、向上述样品溶液中逐滴加入 (1+1) 的氨水, 边滴加边搅拌, 至样品溶液 pH 值为 8。此时各金属元素以氢氧化物形式沉淀析出, 将此溶液静置 24 h。

[0021] 3、将上述溶液用无灰滤纸过滤, 并用少量蒸馏水反复清洗滤渣 5 次, 将滤渣连同滤纸一起转入已灼烧至恒重的瓷坩埚中, 在电炉上烘干和炭化, 将此坩埚移入马弗炉中, 盖上坩埚盖, 在 800°C 下灰化, 灰化完全后, 将马弗炉升温至 1050°C 灼烧至恒重。用坩埚加样品的总重量减去空坩埚的重量可计算出样品灼烧后样品残渣的重量。

[0022] 4、准确称取 $8 \text{ g} \pm 0.0005 \text{ g}$ 四硼酸锂和偏硼酸锂混合熔剂 (67:33)、 $0.5 \text{ g} \pm 0.0002 \text{ g}$ 上述灼烧后的样品残渣于铂 - 黄坩埚中, 混合均匀, 加入 5 滴 LiBr 溶液 (40%), 置于高温炉中, 在 1050°C 下熔融 10 min, 冷却后得到试样熔片。

[0023] 5、分别用待测元素的高纯氧化物 (La₂O₃、CeO₂、Pr₆O₁₁、Nd₂O₃、Fe₂O₃、Co₂O₃ 等) 取代样品残渣按照上述步骤 4 制作校准熔片。按照常规的 X 射线荧光光谱操作方法分别测量校准熔片、建立校准曲线、测量试料熔片, 并根据公式 (1) 计算合金中 La、Ce、Pr、Nd、Fe、Co 六种元素的百分含量。

[0024] 此最佳实施列的测试数据和计算结果见表 1, 并将此方法与采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 平行测定七次的平均值 (结果也列入表 1) 进行比较, 结果符合良好, 可见本方法测定结果准确无误。

[0025] 表 1 最佳实施列测量结果

[0026]

合金称样量 m_0 (g)	1.0013					
灼烧残渣的总重 m_1 (g)	1.3027					
待测物氧化物形式	La_2O_3	CeO_2	Pr_6O_{11}	Nd_2O_3	Fe_2O_3	Co_2O_3
灼烧残渣中待测元素氧化物的百分含量 C_i (%)	1.92	0.93	10.00	26.81	42.72	12.89
待测物金属形式	La	Ce	Pr	Nd	Fe	Co
转换系数 K_i	0.8527	0.8141	0.8277	0.8574	0.6994	0.7106
合金中待测元素的百分含量 X_i (%)	2.13	0.98	10.77	29.90	38.87	11.92
ICP-AES 法平行测定七次的平均值 (%)	2.15	0.99	10.75	29.85	38.81	11.89