

# 辉光放电光谱法在镀锌板检测分析的应用

刘钢耀, 常欢, 王宴秋, 杨翰泉

(内蒙古包钢钢联股份有限公司技术中心, 内蒙古 包头 014010)

**摘要:** 辉光放电光谱法可同时完成镀锌板基体化学成分分析和镀层厚度、镀层重量的检测。通过对不同电极尺寸、吹扫条件、测定压力及测定功率下的结果进行比对分析, 选择出了最佳测定条件, 确定了各分析元素的测定下限; 通过分析方法间比对, 精密性、准确度试验, 建立了测定镀锌板基体成分、镀层厚度、镀层重量的分析方法。

**关键词:** 辉光放电光谱法; 镀锌板; 基体元素; 镀层厚度; 镀层重量

中图分类号: O657.31; TG115.3

文献标识码: B

文章编号: 1009-5438(2023)06-0089-04

## Application of Glow Discharge Optical Emission Spectrometry in Detection Analysis of Galvanized Plate

Liu Gang-yao, Chang Huan, Wang Yan-qiu, Yang Han-xiao

(Technical Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou 014010, Inner Mongolia Autonomous Region, China)

**Abstract:** The analysis of chemical components for galvanized plate matrix as well as detection of plating thickness and weight could be completed simultaneously with the glow discharge optical emission spectrometry. The optimal determination conditions are selected and lower limits of determination for each analytical element are determined by comparing and analyzing the results with different electrode sizes, discharge conditions, measured pressure and power; the analytical method for determining matrix composition, plating thickness and weight of galvanized plate is established through comparison of analytical methods as well as precision and accuracy tests.

**Key words:** glow discharge optical emission spectrometry; galvanized plate; matrix element; plating thickness; plating weight

近年来,随着表面分析技术应用与发展,表层分析和逐层分析的重要性日益被分析领域所关注。目前表面逐层成分的定量分析主要采用原子发射光谱(AES)、电子能谱(XPS)、二次离子质谱(SIMS)和辉光放电发射光谱(GD-OES)等技术,其中GD-OES更有优势<sup>[1]</sup>。辉光放电发射光谱法(Glow Discharge Optical Emission Spectrometry, GD-OES)是一种依

据惰性气体在低气压下放电的原理而发展起来的光谱分析技术<sup>[2]</sup>,逐渐被应用到钢铁领域。镀锌板是为了防止钢板表面遭受腐蚀以延长其使用寿命,而在钢板表面涂以一层锌的薄钢板,广泛应用于家电、汽车、通风和供热等行业<sup>[3]</sup>。本文采用辉光放电光谱法对镀锌板镀层厚度、镀层重量及元素分布进行分析,可以为钢板镀层产品的开发研究、产品生产工

艺参数的优化提供准确的数据支持,从而对生产工艺及产品质量起到指导和保障作用。采用该方法可以同时完成镀锌板镀层厚度、镀层重量及基体化学成分分析,具有操作简便、无损、快速、准确度高、精密度好等优点,可以满足科研及生产分析检测需求,在解决镀锌板材质量异议方面具有很高的应用价值。

表 1 辉光光谱仪工作参数

| 冲洗时间/s | 背景/s | 压力/Pa | 功率/W | 预积分时间/s | 模块电压/V | 测量时间/s | 步电压/V |
|--------|------|-------|------|---------|--------|--------|-------|
| 30     | 5    | 650   | 40   | 100     | 6.7    | 10     | 3.5   |

## 1.2 样品的制备

使用冲床将镀锌板试样压制成直径约 2.5 cm 的样片,要求试样表面平整无气孔、沙眼、裂纹等缺陷。使用无水乙醇对试样表面进行擦洗,去除表面的油污、粉尘、水迹等,充分烘干。

## 1.3 校准曲线的绘制

激发系列标准样品,测量谱线强度,每个样品测定三次,对已有曲线进行校准。标准样品的含量范围涵盖待测元素的含量范围,基体成分应尽可能与待测样品相近。

各元素校正后, $\alpha$ 、 $\beta$ 见表 2, $\alpha$ 、 $\beta$ 设定范围内为曲线可用, $\alpha$ 控制在 0.3~3.0, $\beta$ 趋近于 0。

表 2 再校准  $\alpha$ 、 $\beta$

| 分析元素 | 分析谱线/nm | $\alpha$ | $\beta$ |
|------|---------|----------|---------|
| C    | 156     | 0.965    | 0.002   |
| Si   | 288     | 2.05     | -0.012  |
| Mn   | 258     | 1.58     | 0.004   |
| P    | 178     | 0.85     | 0.009   |
| S    | 181     | 1.35     | 0.005   |

## 1.4 试验方法

试样放于辉光光谱仪激发台后压紧,在表 1 条件下激发试样。根据试样的溅射强度变化计算镀锌层的厚度,选择积分范围计算各元素的准确含量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 仪器工作条件的选择

GD-OES 工作参数的选择对被测元素的测定有明显的影响,通过对电极尺寸、吹扫条件、电压、功率等进行试验,从而得出最佳工作条件。

#### 2.1.1 电极尺寸对被测元素影响

仪器可选择的电极有 4 mm、7 mm 两种,使用两

## 1 试验部分

### 1.1 主要仪器及工作参数

GD Profiler2 辉光光谱仪: HORIBA JOBIN YVON 生产,采用 HDD 高动态检测器、RF 光源,WINXP 计算机操作系统下使用 Quantum 软件。主要工作参数见表 1。

种规格电极对同一含锌镀层试样进行强度与时间测试。试验结果显示,由于 7 mm 电极远大于 4 mm 电极,在激发样品进行逐层剥离时需要更高的能量和更长的激发时间;4 mm 电极在满足测定的同时可以大大节约测定时间,减少测定所需能量,因而测定选择使用 4 mm 电极。测试结果见表 3。

表 3 不同电极测定谱线强度与时间关系

| 样品编号       | 电极尺寸/mm | Zn 谱线强度 | 测镀层时间/s |
|------------|---------|---------|---------|
| 2015HG6-31 | 4       | 18.13   | 7.93    |
| 2015HG6-31 | 7       | 56.79   | 98.5    |

#### 2.1.2 氮气吹扫条件选择

测定紫外区元素 C、P、S 等时,由于空气对紫外线有吸收作用,需要对光室充高纯氮气以保证获得稳定的测定强度。因此,对充氮气条件进行试验,结果见表 4、表 5。由表 4、表 5 测定结果可见,在氮气流量为 5 L/min、通氮气时间为 24 h 时,紫外区元素 C、P、S、N、O、H 可以得到较大并且稳定的强度值,继续增大流量和通氮气时间,各元素强度保持稳定。因此,为节约氮气并获得稳定的充氮气效果,选定充氮气时间为 24 h、氮气流量为 5 L/min。

表 4 不同充氮时间测定情况

| 充氮气<br>时间/h | 谱线强度  |       |       |       |       |       |
|-------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|             | C     | P     | S     | N     | O     | H     |
| 0           | 0.007 | 2.93  | 0.069 | 0.007 | 0.077 | 0.003 |
| 6           | 2.45  | 6.84  | 0.134 | 0.067 | 0.372 | 0.074 |
| 12          | 5.35  | 10.34 | 0.286 | 0.129 | 0.843 | 0.178 |
| 24          | 6.45  | 12.87 | 0.352 | 0.154 | 0.983 | 0.193 |
| 36          | 6.54  | 12.93 | 0.360 | 0.148 | 0.979 | 0.199 |
| 48          | 6.49  | 12.79 | 0.358 | 0.157 | 0.991 | 0.202 |

表5 不同氮气流量测定情况

| 氮气流量<br>(L·min <sup>-1</sup> ) | 谱线强度  |       |       |       |       |       |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                                | C     | P     | S     | N     | O     | H     |
| 0                              | 0.007 | 2.93  | 0.069 | 0.007 | 0.077 | 0.003 |
| 1                              | 4.43  | 9.45  | 0.187 | 0.086 | 0.641 | 0.132 |
| 3                              | 5.54  | 10.76 | 0.307 | 0.126 | 0.773 | 0.116 |
| 5                              | 6.45  | 12.87 | 0.352 | 0.154 | 0.983 | 0.193 |
| 7                              | 6.58  | 12.91 | 0.361 | 0.162 | 0.989 | 0.183 |
| 10                             | 6.49  | 12.80 | 0.355 | 0.151 | 0.978 | 0.204 |

### 2.1.3 压力对被测元素影响

测试不同氮气压力下镀锌板试样激发情况。对测量结果进行计算,观察电压变化对测定强度和测定标准偏差的影响,结果见表6。

表6 不同压力对测定强度和RSD的影响

| 压力/Pa | 强度平均值 | RSD/% |
|-------|-------|-------|
| 500   | 6.04  | 15.32 |
| 550   | 11.73 | 8.42  |
| 600   | 15.76 | 5.24  |
| 650   | 21.38 | 3.25  |
| 700   | 24.74 | 2.64  |
| 750   | 28.77 | 2.72  |

由表6可以发现,在增大测定压力的时候,测定强度也在不断增大,最后增大速度趋于平缓。对相同样品测定11次得到的相对标准偏差也随着压力的增大变小,在650 Pa以后,变化速度趋于平缓,在小范围波动。考虑能耗及测定的稳定性,选定650 Pa为测定压力。

### 2.1.4 功率对被测元素影响

测试不同功率对以镀锌板试样的激发情况。对测量结果行计算,观察功率变化对测定强度和测定标准偏差的影响,见表7。由7试验数据可见,测量强度随功率的增大而增大,最后增大速度趋于平缓,对相同样品测定11次得到的相对标准偏差也随着功率的增大变小,变化速度趋于平缓,因此选定40 W为测定功率。

表7 不同激发功率对测定强度和RSD的影响

| 功率/W | 强度平均值 | RSD/% |
|------|-------|-------|
| 30   | 12.2  | 9.88  |
| 35   | 17.25 | 6.42  |
| 40   | 21.38 | 3.25  |
| 45   | 23.38 | 3.15  |
| 50   | 23.74 | 2.75  |
| 55   | 24.49 | 2.68  |

## 2.2 检出限确定

选择块状纯铁试样作为空白样品,辉光放电条件与分析样品测定条件相同,重复测定11次。每次测量时,空白样品应该预溅射足够长的时间,以取得稳定的信号,每次溅射时要选在空白表面未溅射的区域,测定结果标准偏差的3倍作为基体分析成分的检出限,检出限的5倍作为该方法的测定下限,测定结果见表8。

表8 各元素检出限

| 元素 |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         |         | %        |          |         |
|----|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------|----------|---------|
|    | 1       | 2       | 3       | 4       | 5       | 6       | 7       | 8       | 9       | 10      | 11      | SD       | 检出限      | 测定下限    |
| C  | 0.011 1 | 0.011 0 | 0.011 0 | 0.010 9 | 0.010 1 | 0.010 9 | 0.011 0 | 0.011 0 | 0.011 0 | 0.011 1 | 0.011 0 | 0.000 27 | 0.000 81 | 0.004 1 |
| Si | 0.004 2 | 0.005 0 | 0.004 4 | 0.004 6 | 0.004 0 | 0.004 5 | 0.004 6 | 0.004 4 | 0.004 2 | 0.004 3 | 0.004 7 | 0.000 26 | 0.000 78 | 0.003 9 |
| Mn | 0.012 2 | 0.012 7 | 0.012 4 | 0.012 4 | 0.012 5 | 0.012 2 | 0.011 7 | 0.012 1 | 0.012 5 | 0.012 0 | 0.012 5 | 0.000 27 | 0.000 81 | 0.004 1 |
| P  | 0.003 0 | 0.002 8 | 0.002 9 | 0.002 8 | 0.002 8 | 0.002 9 | 0.002 9 | 0.002 8 | 0.002 9 | 0.002 7 | 0.002 8 | 0.000 08 | 0.000 24 | 0.001 2 |
| S  | 0.001 4 | 0.001 6 | 0.001 4 | 0.001 6 | 0.001 4 | 0.001 6 | 0.001 8 | 0.001 5 | 0.001 6 | 0.001 5 | 0.001 7 | 0.000 12 | 0.000 36 | 0.001 8 |

## 3 样品分析

### 3.1 方法的精密度

按试验方法对镀锌试样进行化学成分和镀层厚度精密度实验(n=11),结果见表9。由表9的测试结果可以看出,辉光光谱仪对于测定镀锌板试样的

深度和各个基体元素含量具有良好的精密度。

### 3.2 方法的准确度

采用辉光光谱法对低合金钢标准样品18201a、18202a、18203a进行基体成分测定,结果与标准相吻合,见表10。

表 9 精密度实验

| 测定成分              | 测定值   | 平均值 标准偏差 RSD |          |      |
|-------------------|---|--------------|----------|------|
|                   |   |              |          |      |
| C/%               | 0.020,0.020,0.021,0.021,0.017,0.018,0.019,0.019,0.021,0.020,0.021                       | 0.020        | 0.001 3  | 6.83 |
| Si/%              | 0.017,0.017,0.015,0.014,0.016,0.016,0.014,0.015,0.015,0.016,0.016                       | 0.016        | 0.001 0  | 6.66 |
| Mn/%              | 0.117,0.119,0.121,0.119,0.116,0.116,0.118,0.118,0.117,0.117,0.119                       | 0.118        | 0.001 5  | 1.28 |
| P/%               | 0.015,0.014,0.014,0.014,0.015,0.015,0.014,0.015,0.014,0.014,0.015                       | 0.014        | 0.000 52 | 3.61 |
| S/%               | 0.002 0,0.002 1,0.001 9,0.001 9,0.002 0,0.002 0,0.001 9,0.002 2,0.002 0,0.002 0,0.002 0 | 0.002 0      | 0.000 09 | 4.47 |
| 厚度/ $\mu\text{m}$ | 6.26,6.35,6.28,6.15,6.32,6.41,6.32,6.17,6.27,6.43,6.25                                  | 6.29         | 0.087    | 1.39 |

表 10 低合金钢标样测定结果(质量分数)

%

| 标准样品   | C     |       |       | Si    |       |        | Mn    |       |        | P       |         |         | S       |         |         |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
|        | 标值    | 测定值   | 误差    | 标值    | 测定值   | 误差     | 标值    | 测定值   | 误差     | 标值      | 测定值     | 误差      | 标值      | 测定值     | 误差      |
| 18201a | 0.039 | 0.049 | 0.010 | 1.530 | 1.480 | -0.050 | 1.300 | 1.230 | -0.070 | 0.006 3 | 0.008 0 | 0.001 7 | 0.002 7 | 0.003 0 | 0.000 3 |
| 18202a | 0.247 | 0.259 | 0.012 | 1.050 | 0.997 | -0.053 | 0.915 | 0.902 | -0.013 | 0.030   | 0.027   | -0.003  | 0.040   | 0.029   | -0.011  |
| 18203a | 0.331 | 0.345 | 0.014 | 0.640 | 0.603 | -0.037 | 0.549 | 0.552 | 0.003  | 0.051   | 0.045   | -0.006  | 0.032   | 0.027   | -0.005  |

通过对同一试样采用辉光光谱法和直读光谱法(国家标准 GB/T 4336—2016)进行基体化学成分比

对测定,二者测定结果一致,满足国家标准要求,结果见表 11。

表 11 镀层样品基体成分测定比对(质量分数)

%

| 样品编号        | 方法     | C     | Si    | Mn    | P     | S     |
|-------------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 2015HG6-001 | GD-OES | 0.017 | 0.016 | 0.122 | 0.015 | 0.003 |
|             | 直读光谱   | 0.019 | 0.018 | 0.112 | 0.017 | 0.005 |

为了验证镀层厚度和镀层重量测量的准确度,分别采用表面轮廓仪测量和国家标准 GB/T 1839—2008《钢产品镀锌层质量试验方法》进行比对试验,比对结果相吻合,结果见表 12。由此可见,采用辉光光谱法可以准确测定样品基体成分、镀层厚度和镀层重量。

表 12 镀层厚度与镀层重量测试比对

| 试样编号        | 方法     | 镀层厚度<br>/ $\mu\text{m}$ | 镀层重量<br>/ $(\text{g} \cdot \text{m}^{-2})$ |
|-------------|--------|-------------------------|--|
| 2015HG6-002 | GD-OES | 6.29                    | 45.29                                      |
|             | 化学法    | 6.35                    | 45.70                                      |
| 2015HG6-003 | GD-OES | 10.07                   | 72.53                                      |
|             | 化学法    | 9.71                    | 69.90                                      |

法和传统化学法测定钢产品镀锌层相比较,具有同时完成钢铁材料镀锌板基体化学成分、镀层厚度、镀层重量的检测,具有操作简便、快速、准确度高、精密度高好等优点,可以满足科研产品质量攻关和生产分析检测要求,极大提高工作效率。

## 参 考 文 献

- [1] 赵金伟,郑建明. 辉光放电光谱分析技术在金属材料分析中的应用[J]. 光谱实验室,2002,19(6):711-717.
- [2] 张毅,张志颖,陈英颖. 辉光放电光谱仪的基本原理及在钢铁分析中的应用[J]. 现代科学仪器,2000(2):63-65.
- [3] 徐永林,张东生,倪建. 辉光放电光谱法测定合金化镀锌板镀层中铁含量[J]. 冶金分析,2012,32(1):23-28.

## 4 结束语

辉光光谱法与国家标准火花放电原子发射光谱