

PDA 测定特殊小样品试验报告

PDA-003

摘要：建立了测定低合金钢特殊小样品中多元素的 PDA 直读光谱分析方法。通过对比试验，确定了氩气冲洗时间及氩气流量、激发光源选择、激发能量电压等各项分析条件，试验结果表明：该方法的准确度、精密度都能够达到预期效果，完全能够满足生产分析要求。

关键词：津公司 PDA-7000 低合金钢小样品 精密度

岛津公司 PDA 光谱仪标准配置的激发孔径是 $\Phi 12$ mm，样品直径小于 12 mm 时无法直接测定。为了解决不同直径大小的块状小样品的分析难题，岛津公司提供

$\Phi 8 \sim \Phi 2$ mm 不同规格选购件(图一)，采用特定分析条件制作标准工作曲线，可以快速、准确地分析不同直径的低合金钢小样品。

■ 试验装置及分析条件：

1.1 仪器和试剂

PDA-7000 直读光谱仪、光谱砂纸抛光机、试样板 绝缘片 ($\Phi 8 \sim \Phi 2$ mm) 定距规 迈拉膜片

1. 试样板
2. 绝缘片 ($\Phi 2 \sim \Phi 8$)
3. 定距规
4. 迈拉膜

图一

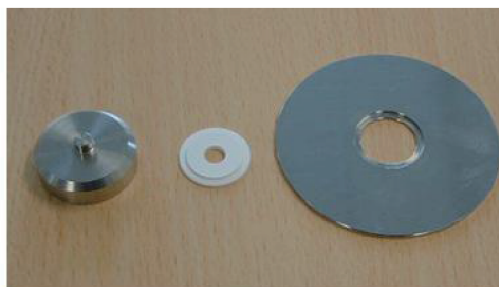


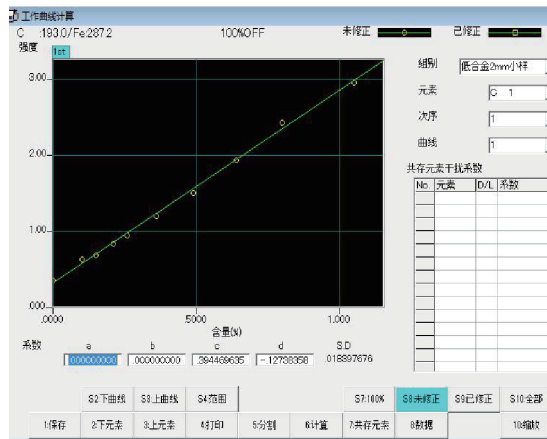
图1 小样品分析选购件

■ 实验部分

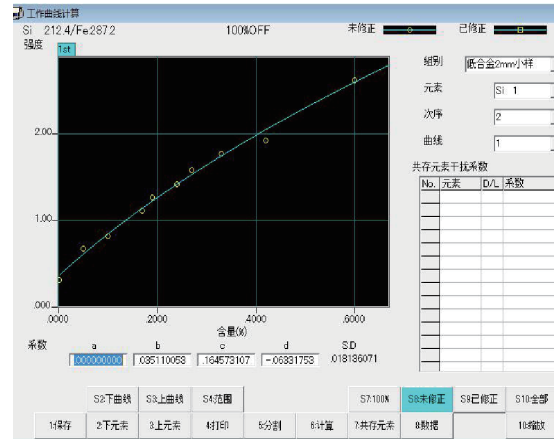
采用多套中低合金钢标准套标，根据不同直径规格选择合适的激发光源及预燃、积分脉冲时间等分析条件，按照标准制作工作曲线的步骤，制作不同孔径 $\Phi 2$ mm、 $\Phi 4$ mm、 $\Phi 6$ mm 分析组的标准工作曲线。

1.1 部分元素工作曲线如下 ($\Phi 2$ mm 分析组)：

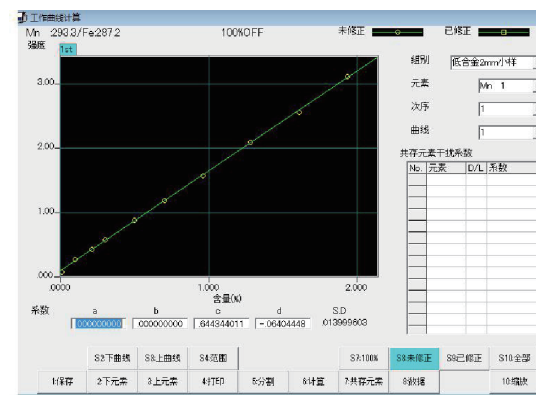
C 元素标准工作曲线



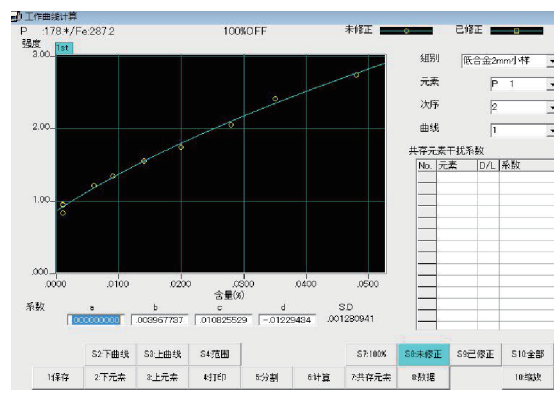
Si 元素标准工作曲线



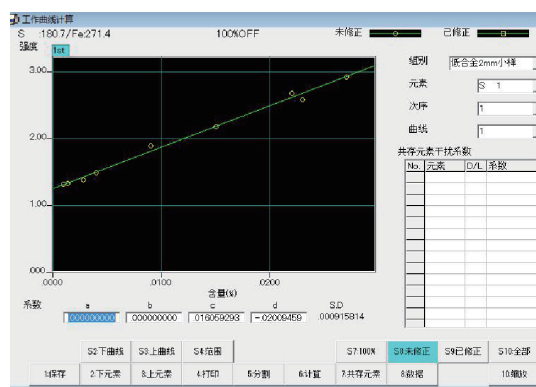
Mn 元素标准工作曲线



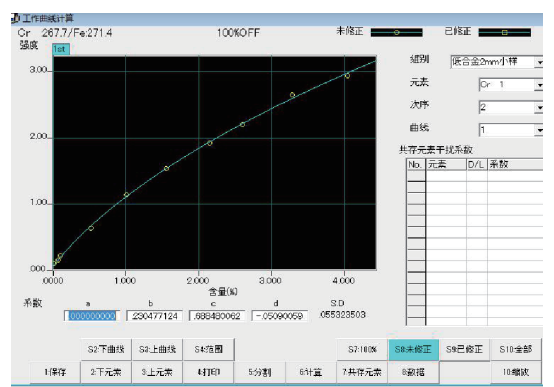
P 元素标准工作曲线



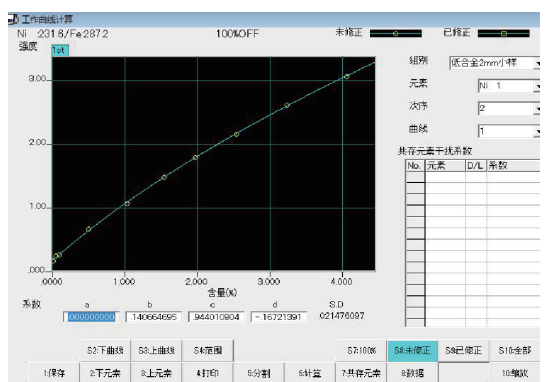
S 元素标准工作曲线



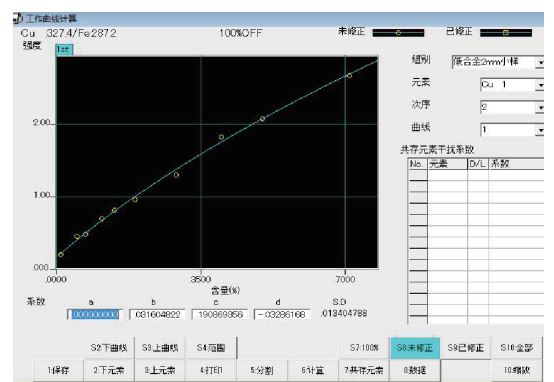
Cr 元素标准工作曲线



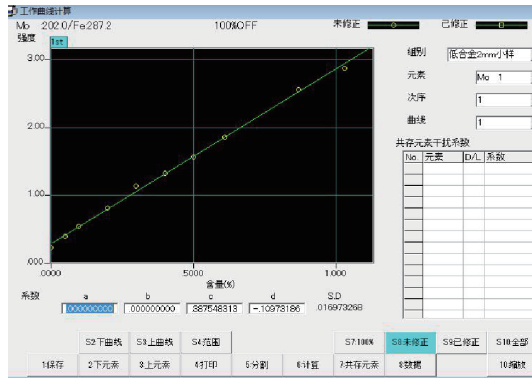
Ni 元素标准工作曲线



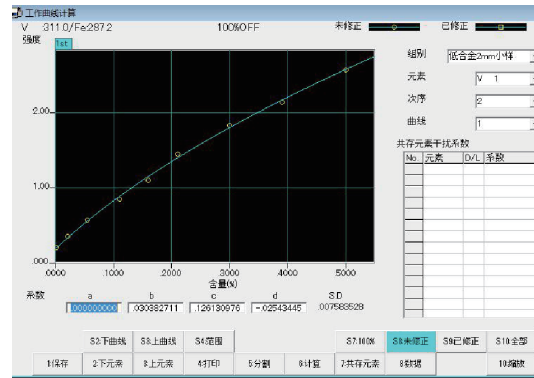
Cu 元素标准工作曲线



Mo 元素标准工作曲线



V 元素标准工作曲线



1.2 分析方法的精度讨论：

1.2.1 短期精密度试验结果

利用均匀性较好的块状低合金钢标准样品，在试样板 $\Phi 4$ mm、 $\Phi 2$ mm 不同孔径的情况下，利用特定的分析条件下连续激发 10 次，分析结果如下表。从分析数据可以看出，该试验方法对块状标准低合金钢样品的短期精密度 STD 大部分都能够达到 PDA-7000 精度要求的 3 倍 (3δ) 精度以内。对于激发孔径越小 ($\Phi 2$ mm)，标准样品的分析精度会变差，尤其是个别短波长非金属元素精度稍差，也能够达到 PDA-7000 验收标准要求的 80% 以上 (详见下表)。

A、低合金Φ4 mm分析组 块状标准低合金钢标准样品ST09-16短期精度如下表(孔径4 mm)

Group: 低合金4 mm组 单位: % Sample NO. 【ST09-16短期精度结果4 mm组】

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti
N=1	0.822	0.227	0.313	0.0215	0.0047	0.165	3.088	0.125	0.829	0.0056
N=2	0.825	0.229	0.314	0.0208	0.0042	0.165	3.048	0.127	0.820	0.0055
N=3	0.821	0.231	0.315	0.0211	0.0040	0.166	3.042	0.128	0.832	0.0057
N=4	0.819	0.228	0.314	0.0212	0.0041	0.167	3.025	0.128	0.832	0.0056
N=5	0.820	0.230	0.317	0.0209	0.0039	0.172	3.004	0.129	0.826	0.0058
N=6	0.826	0.231	0.317	0.0216	0.0037	0.173	2.981	0.130	0.830	0.0058
N=7	0.822	0.229	0.315	0.0218	0.0040	0.169	3.065	0.127	0.830	0.0059
N=8	0.826	0.231	0.315	0.0215	0.0037	0.169	3.038	0.127	0.823	0.0057
N=9	0.822	0.230	0.316	0.0212	0.0036	0.167	3.022	0.128	0.822	0.0054
N=10	0.820	0.230	0.316	0.0209	0.0041	0.167	2.994	0.128	0.825	0.0057
Ave.	0.822	0.230	0.315	0.0212	0.0040	0.168	3.031	0.128	0.827	0.0057
R	0.007	0.004	0.004	0.0010	0.0011	0.008	0.107	0.005	0.012	0.0005
STD	0.003	0.001	0.001	0.0003	0.0003	0.003	0.033	0.001	0.004	0.0002
CV	0.32	0.61	0.45	1.60	7.95	1.61	1.08	1.09	0.52	2.67
3σ标准	0.011	0.005	0.004	0.0069	0.0005	0.0035	0.035	0.003	0.013	0.0003

注：“3σ标准”表示按照标准规格样品分析时，岛津PDA-7000的验收标准要求。

B、低合金Φ2 mm分析组 块状标准低合金钢标准样品ST09-16短期精度如下表(孔径2 mm)

低合金 2 mm 组 (%) Sample NO. 【ST09-16短期精度结果2 mm组】

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti
N=1	0.827	0.204	0.318	0.0201	0.00014	0.167	3.352	0.125	0.813	0.0041
N=2	0.825	0.200	0.315	0.0198	0.00047	0.163	3.364	0.127	0.809	0.0043
N=3	0.816	0.201	0.316	0.0200	0.00098	0.160	3.390	0.128	0.830	0.0050
N=4	0.810	0.200	0.318	0.0194	0.00058	0.159	3.413	0.126	0.818	0.0044
N=5	0.830	0.208	0.318	0.0198	0.00089	0.164	3.330	0.127	0.806	0.0039
N=6	0.805	0.201	0.320	0.0190	0.00095	0.162	3.316	0.130	0.816	0.0041
N=7	0.801	0.198	0.317	0.0193	0.00106	0.158	3.309	0.129	0.822	0.0041
N=8	0.809	0.198	0.317	0.0182	0.00124	0.158	3.311	0.127	0.801	0.0036
N=9	0.796	0.196	0.313	0.0186	0.00149	0.154	3.307	0.129	0.805	0.0038
N=10	0.799	0.197	0.312	0.0190	0.00156	0.155	3.304	0.129	0.808	0.0035
Ave.	0.812	0.200	0.316	0.0193	0.00094	0.160	3.340	0.128	0.813	0.0041
R	0.034	0.012	0.008	0.0019	0.00142	0.013	0.109	0.005	0.030	0.0015
STD	0.012	0.004	0.002	0.0006	0.00045	0.004	0.039	0.002	0.009	0.0004
CV	1.493	1.773	0.772	3.1899	47.787	2.544	1.158	1.233	1.095	10.47
3σ 标准	0.012	0.005	0.004	0.00065	0.0002	0.004	0.041	0.003	0.013	0.0004

注：“3σ标准”表示按照标准规格样品分析时，岛津PDA-7000的验收标准要求。

■ 客户生产试样小样品分析结果

2.1 65 Mn 小圆环 5 mm*1 mm 客户生产样品测试结果见下表 (孔径 2 mm)



	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti
N=1	0.69	0.19	0.88	0.017	0.0017	0.042	0.031	0.060	0.0003	0.0028
N=2	0.67	0.19	0.88	0.016	0.0018	0.043	0.026	0.054	0.0002	0.0029
N=3	0.67	0.20	0.90	0.018	0.0018	0.048	0.028	0.060	0.0003	0.0041
N=4	0.71	0.21	0.92	0.015	0.0017	0.048	0.035	0.065	0.0002	0.0042
N=5	0.68	0.20	0.90	0.016	0.0019	0.045	0.034	0.064	0.0002	0.0041
Ave.	0.68	0.20	0.90	0.016	0.0018	0.045	0.031	0.060	0.0002	0.0036
STD	0.017	0.010	0.017	0.0012	0.0001	0.0030	0.0035	0.0042	0.0001	0.0007
CV	2.47	4.93	1.87	7.183	6.74	6.67	11.53	6.89	26.27	19.38

■ 试验结论

(1) 在进行低合金钢小样品试样中主要元素及杂质元素的光谱分析时，试样的制备非常关键，样品一定要用锉刀或砂纸打磨小样品表面氧化皮或镀层，然后再进行无水乙醇清洁分析表面，或利用锉刀、砂带磨样机抛光符合光谱分析要求后待分析。

(2) 高纯氦气的纯度和分析流量将影响低合金钢小样品中杂质元素的分析精度，分析时要采用 99.999% 的高纯氦气可改善微量元素的分析精度。

(3) 利用低合金 $\Phi 2$ mm 分析组测定牌号 65 Mn 弹簧钢 5 mm*1 mm 客户的小圆环生产样品，由于生产试样更加小、试样本身均匀性差、试样分析表面处理效果不好等原因，会导致分析精度稍差；该法分析客户生产小样品基本能够满足客户生产分析需求，且具有样品制备简单、分析操作简便，分析结果准确度好等优势，是一种较理想的低合金钢特殊形状小样品分析方法。