直读光谱分析非合金钢中的微量元素

PDA-010

摘要： 参考中国材料与试验团体标准《T/CSTM 00010.2-2017 钢铁多元素含量的测定火花放电原子发射光谱法（常规法）第 2 部分：非合金钢》，利用岛津 PDA-8000 直读光谱仪建立了非合金钢微量元素的分析方法，并评价了该方法的短期精度、重复性和再现性。

关键词： PDA 直读光谱 OES 非合金钢

钢是以铁为主要元素、含碳量一般在 2% 以下，并含有其他元素的材料。钢按化学成分一般分为非合金钢、低合金钢、合金钢，其中非合金钢又包括碳素钢和纯铁以及其他非合金钢。

非合金钢不仅广泛应用于建筑、桥梁、铁道、车辆、船舶和各种机械制造工业，而且在近代的石油化学工业、海洋开发等方面，也得到大量使用。而直读光谱分析由于其快速准确的特点，已经广泛应用于钢铁工业的质量控制中，并越来越起到无可替代的作用。

日本的 SWL-01 ～ SWL-10 碳素钢中微量元素标准样品和低合金钢 ST01 ～ ST10 标准样品，包含元素多，线性梯度好，本文选用此两套标样建立非合金钢中微量元素工作曲线，并验证了该方法的短期精度、重复性和再现性。

实验部分

1.1 仪器

岛津 PDA-8000 直读光谱仪
日本淀川 FS-3NS 型砂带研磨机
砂带磨料 ZrO2 砂带，80 目

1.2 分析条件

氩气纯度：>99.999 %
分析流量：8 L/min
内标元素：Fe 287.2nm，Feel178.8*2（N）
光源条件：SEQ1 0.2J, 333Hz、SEQ2 0.1J, 333Hz、SEQ3 0.2J, 333Hz
预燃时间：500 脉冲
积分时间：1200 脉冲

1.3 样品制备

使用日本淀川 FS-3NS 型砂带研磨机，80 目的砂带研磨样品。

结果与讨论

2.1 工作曲线

用选定标样按本方法条件建立工作曲线，曲线线性良好，主要元素工作曲线见下图：

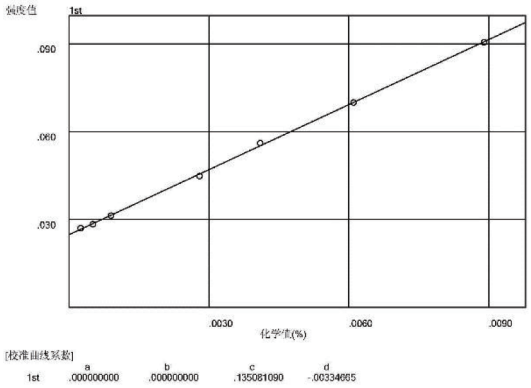

图1 C元素工作曲线（156.1*3 nm）

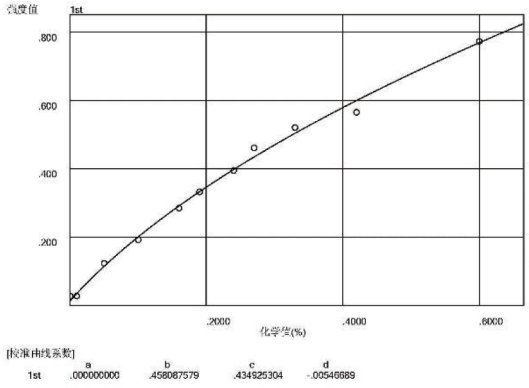

图2 Si元素工作曲线（212.4 nm）

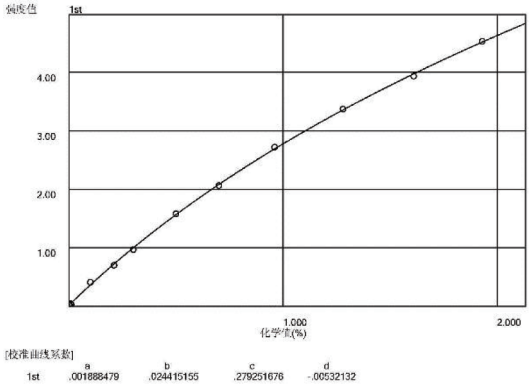

图3 Mn元素工作曲线（293.3 nm）

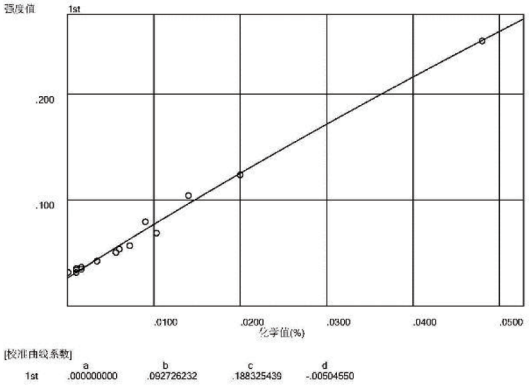

图4 P元素工作曲线（178.3*2 nm）

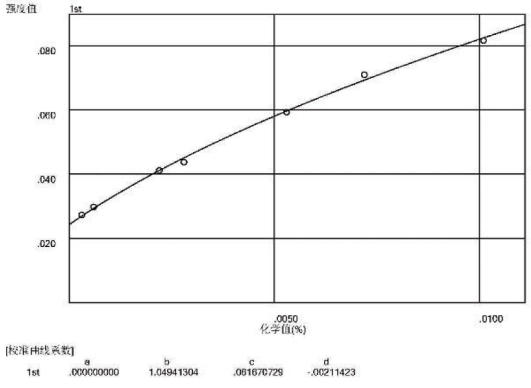

图5 S元素工作曲线（180.7*2 nm）

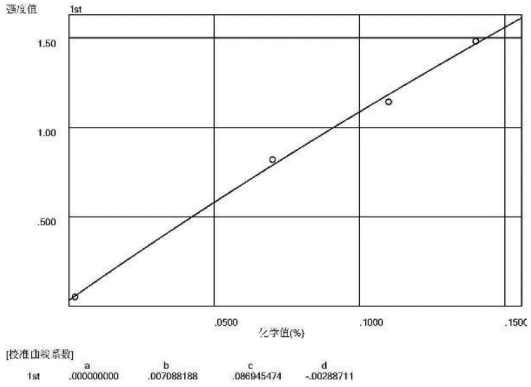

图6 Cu元素工作曲线（327.4 nm）

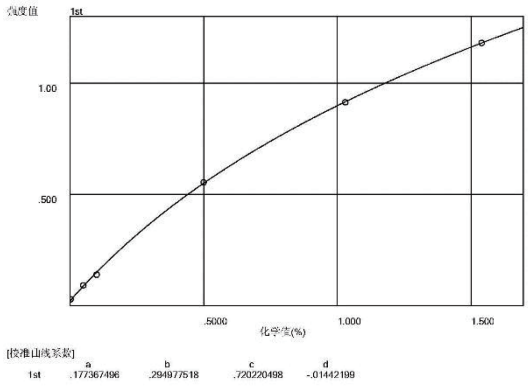

图7 Ni元素工作曲线（231.6 nm）

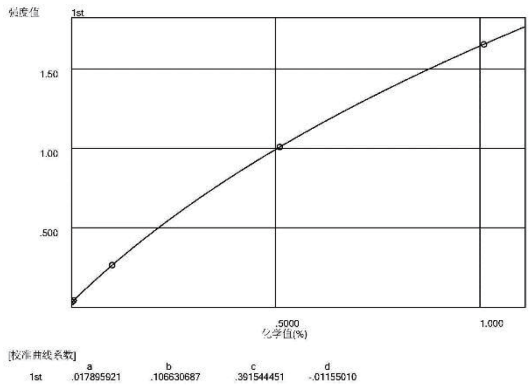

图8 Cr元素工作曲线（267.7 nm）

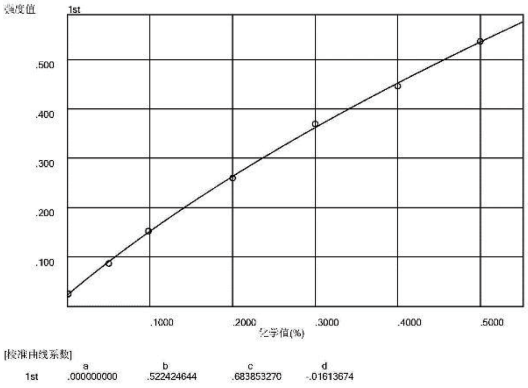

图9 Mo元素工作曲线（202.0 nm）

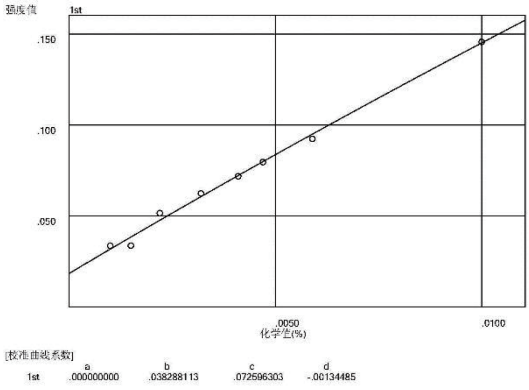

图10 Ti元素工作曲线（337.2 nm）

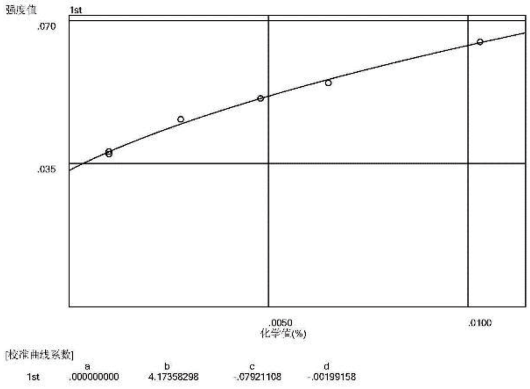

图11 V元素工作曲线（311.0 nm）

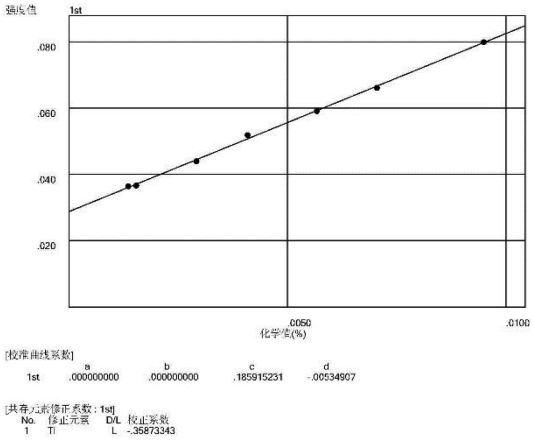

图12 Nb元素工作曲线（313.0 nm）

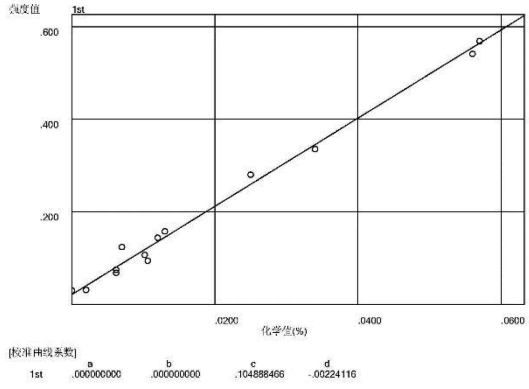

图13 Alt元素工作曲线（396.1 nm）

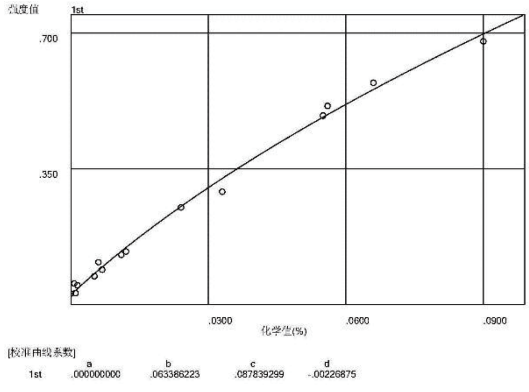

图14 Als元素工作曲线（396.1 nm）

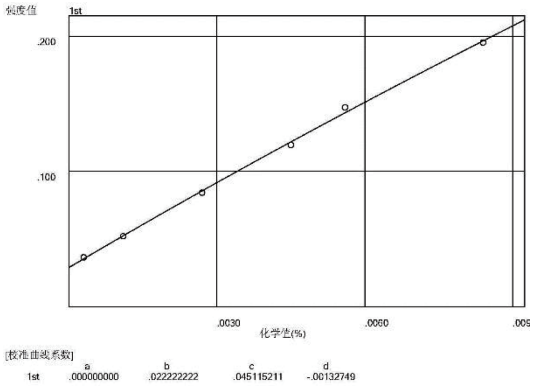

图15 B元素工作曲线（182.6*2 nm）

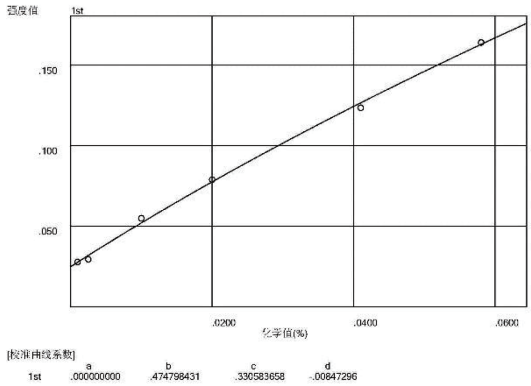

图16 Sn 元素工作曲线（189.9 nm）

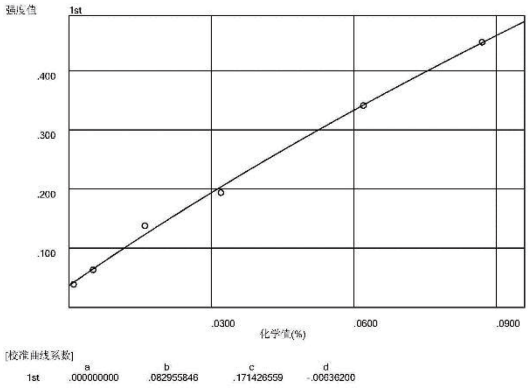

图17 As元素工作曲线（189.0*2 nm）

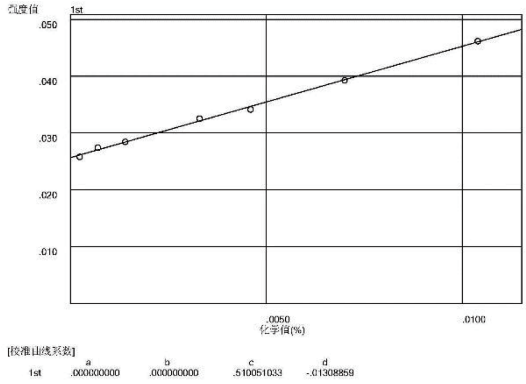

图18 N元素工作曲线（149.2*3 nm）

2.3 测试数据

2.3.1 短期精度

选用 097-1 纯铁标样作为验证样，连续测试 10 次，统计标准偏差和相对标准偏差，见下表：

表1 标样097-1短期精度统计（%）

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
N=1	0.00029	0.0093	0.0083	0.0021	0.0023	0.0016	0.0059	0.0020	0.0012
N=2	0.00032	0.0092	0.0080	0.0021	0.0024	0.0016	0.0060	0.0020	0.0013
N=3	0.00035	0.0094	0.0081	0.0021	0.0023	0.0016	0.0061	0.0020	0.0013
N=4	0.00037	0.0093	0.0081	0.0021	0.0023	0.0016	0.0060	0.0020	0.0012
N=5	0.00045	0.0095	0.0082	0.0022	0.0024	0.0016	0.0062	0.0020	0.0013
N=6	0.00038	0.0095	0.0083	0.0022	0.0024	0.0016	0.0062	0.0021	0.0013
N=7	0.00054	0.0095	0.0083	0.0021	0.0024	0.0016	0.0062	0.0021	0.0014
N=8	0.00032	0.0095	0.0085	0.0017	0.0022	0.0017	0.0052	0.0023	0.0013
N=9	0.00034	0.0094	0.0084	0.0017	0.0021	0.0017	0.0052	0.0022	0.0013
N=10	0.00038	0.0094	0.0087	0.0017	0.0022	0.0017	0.0051	0.0023	0.0013
Ave.	0.00037	0.0094	0.0083	0.0020	0.0023	0.0016	0.0058	0.0021	0.0013
R	0.00025	0.0003	0.0007	0.0005	0.0003	0.00015	0.0012	0.0003	0.0001
SD	0.00007	0.0001	0.0002	0.0002	0.00011	0.00006	0.00046	0.00012	0.00004
CV	19.531	1.0400	2.6128	10.064	4.8710	3.6709	7.9884	5.8264	3.2295

续表1 标样097-1短期精度统计（%）

	Ti	V	Nb	Alt	Als	B	Sn	As	N
N=1	0.0012	0.0009	0.0011	0.0017	0.00033	0.00047	0.0021	0.0063	0.00046
N=2	0.0011	0.0008	0.0011	0.0018	0.00034	0.00050	0.0021	0.0064	0.00060
N=3	0.0012	0.0008	0.0011	0.0018	0.00035	0.00049	0.0021	0.0066	0.00062
N=4	0.0011	0.0008	0.0011	0.0018	0.00032	0.00047	0.0021	0.0065	0.00034
N=5	0.0012	0.0008	0.0011	0.0018	0.00032	0.00049	0.0022	0.0066	0.00060
N=6	0.0012	0.0008	0.0011	0.0018	0.00037	0.00047	0.0023	0.0066	0.00068
N=7	0.0012	0.0009	0.0011	0.0018	0.00038	0.00050	0.0023	0.0066	0.00089
N=8	0.0012	0.0011	0.0011	0.0019	0.00022	0.00041	0.0019	0.0055	0.00081
N=9	0.0012	0.0011	0.0011	0.0018	0.00035	0.00043	0.0019	0.0055	0.00080
N=10	0.0012	0.0011	0.0011	0.0018	0.00034	0.00043	0.0019	0.0054	0.00092
Ave.	0.0012	0.0009	0.0011	0.0018	0.00033	0.00046	0.0021	0.0062	0.00067
R	0.00007	0.00033	0.00008	0.00012	0.00016	0.00009	0.00046	0.00124	0.00058
SD	0.00003	0.00014	0.00003	0.00004	0.00004	0.00003	0.00015	0.00053	0.00019
CV	2.3333	15.048	2.5098	1.9738	13.039	6.7665	7.1652	8.4859	27.741

2.3.2 重复性

选取 097-1 标样两次的独立测试结果，按 T/CSTM 00010.2-2017 给出的重复性限 r，统计重复性指标。

表2 标样097-1重复性统计

元素	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
N=1	0.00029	0.0093	0.0083	0.0021	0.0023	0.0016	0.0059	0.0020	0.0012
N=2	0.00032	0.0092	0.0080	0.0021	0.0024	0.0016	0.0060	0.0020	0.0013
极差	0.00003	0.0001	0.0003	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.0001
重复性限 r	0.00008	0.0007	0.0007	0.0002	0.0005	0.0002	0.0004	0.0001	0.0003
判定(○／×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○

续表2 标样097-1重复性统计

元素	Ti	V	Nb	Alt	Als	B	Sn	As	N
N=1	0.0012	0.0009	0.0011	0.0017	0.00033	0.00047	0.0021	0.0063	0.00046
N=2	0.0011	0.0008	0.0011	0.0018	0.00034	0.00050	0.0021	0.0064	0.00060
极差	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001	0.00001	0.00003	0.0000	0.0001	0.00014
重复性限 r	0.0001	0.0001	0.0004	0.0003	0.0003	0.00006	0.0004	0.0003	0.00055
判定(○／×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○

2.3.3 室内再现性和室间再现性

重新制作工作曲线并分析 097-1 标样，得到一次独立的测试结果，和原测试结果比较，按 T/CSTM 00010.2-2017 给出的室内再现性限 Rw，统计室内再现性指标。

表3 标样097-1室内再现性统计

元素	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
仪器 A-1	0.00029	0.0093	0.0083	0.0021	0.0023	0.0016	0.0059	0.0020	0.0012
仪器 A-2	0.00029	0.0092	0.0081	0.0020	0.0022	0.0015	0.0058	0.0019	0.0013
极差	0.00000	0.0001	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
再现性限 R_w	0.00011	0.0008	0.0007	0.0005	0.0005	0.0010	0.0009	0.0002	0.0005
判定(○／×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○

续表3 标样097-1室内再现性统计

元素	Ti	V	Nb	Alt	Als	B	Sn	As	N
仪器 A-1	0.0012	0.0009	0.0011	0.0017	0.00033	0.00047	0.0021	0.0063	0.00046
仪器 A-2	0.0011	0.0009	0.0010	0.0017	0.00027	0.00046	0.0020	0.0061	0.00052
极差	0.0001	0.0000	0.0001	0.0000	0.00006	0.00001	0.0004	0.0002	0.00006
再现性限 R_w	0.0001	0.0003	0.0005	0.0010	0.0009	0.00010	0.0008	0.0005	0.00055
判定(○／×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○

在另外一台仪器上，按本文中的方法建立工作曲线，分析 097-1 标样，得到一次独立的测试结果，和原测试结果比较，按 T/CSTM 00010.2-2017 给出的室间再现性限 R，统计室间再现性指标。

表3 标样097-1室间再现性统计

元素	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo
仪器 A	0.00029	0.0093	0.0083	0.0021	0.0023	0.0016	0.0059	0.0020	0.0012
仪器 B	0.00035	0.0095	0.0086	0.0025	0.0026	0.0018	0.0061	0.0023	0.0015
极差	0.00006	0.0002	0.0003	0.0004	0.0003	0.0002	0.0002	0.0003	0.0003
再现性限 R	0.00014	0.0012	0.0010	0.0007	0.0009	0.0012	0.0013	0.0010	0.0008
判定(○／×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○

续表3 标样097-1室间再现性统计

元素	Ti	V	Nb	Alt	Als	B	Sn	As	N
仪器 A	0.0012	0.0009	0.0011	0.0017	0.00033	0.00047	0.0021	0.0063	0.00046
仪器 B	0.0010	0.0010	0.0012	0.0019	0.00034	0.00051	0.0020	0.0060	0.00063
极差	0.0002	0.0001	0.0001	0.0002	0.00001	0.00004	0.0001	0.0003	0.00017
再现性限 R	0.0008	0.0008	0.0009	0.0013	0.0010	0.00037	0.0015	0.0020	0.0011
判定(○／×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○

从表 3 和表 4 的统计结果可以看出，097-1 标样分析结果的重复性和再现性小于 T/CSTM 00010.2-2017 中规定的上限值，说明本方法有很好的分析精度。

结论

使用岛津 PDA-8000 直读光谱仪分析非合金钢样品，有很好的分析稳定性，分析数据的重复性和再现性指标完全满足 T/CSTM 00010.2-2017 中的规定，可以为非合金钢样品的微量元素常规分析提供有效的检测手段。

岛津企业管理(中国)有限公司分析中心
Shimadzu(China)CO.,LTD. Analytical Applications Center
上海市徐汇区宜州路180号B2栋
Building B2, No.180 Yizhou Road, Shanghai
咨询电话：021-34193996
Hotline：021-34193996
http://www.shimadzu.com.cn