

直读光谱分析碳素钢和中低合金钢中的常规元素

PDA-011

摘要: 参考国家标准《GB/T4336-2016 碳素钢和中低合金钢 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法（常规法）》以及中国材料与试验团体标准《T/CSTM 00010.1-2017 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1部分：碳素钢和中低合金钢》，利用岛津 PDA-8000 直读光谱仪建立了碳素钢和中低合金钢常规元素的分析方法，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 碳素钢 中低合金钢

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。

碳素钢和中低合金钢作为近代工业中使用最早、用量最大的基本材料之一，在钢的总产量中比重超过 80%，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。

日本的中低合金钢 ST01-ST10 标样，包含元素多，线性梯度好，本文选用此套标样建立了碳素钢和中低合金钢工作曲线，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，60 目



1.2 分析条件

氩气纯度：>99.999 %
分析流量：5 L/min
内标元素：Fe 287.2nm

光源条件：SEQ10.1J, 333Hz、SEQ2 0.2J, 333Hz
预燃时间：1500 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，60 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：

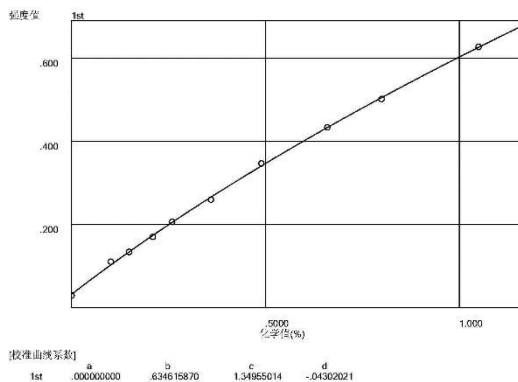


图1 C元素工作曲线 (193.0 nm)

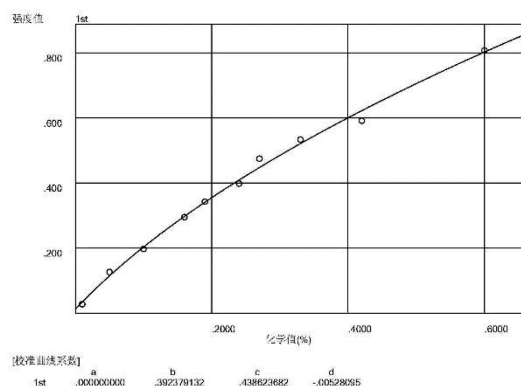


图2 Si元素工作曲线 (212.4 nm)

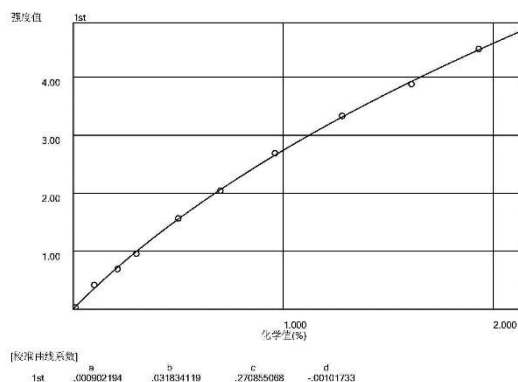


图3 Mn元素工作曲线 (293.3 nm)

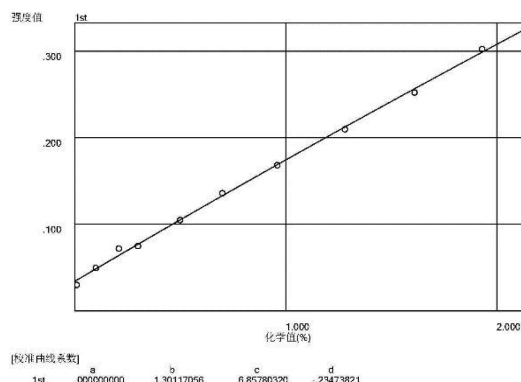


图4 Mn元素工作曲线 (290.0 nm)

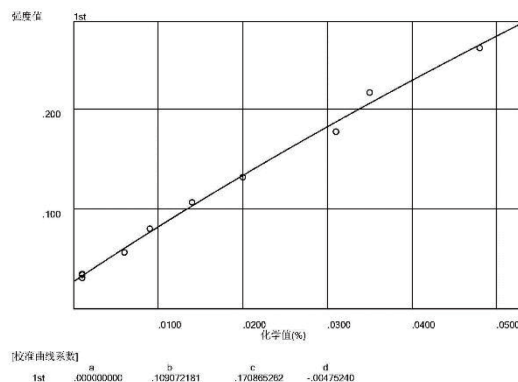


图5 P元素工作曲线 (178.3*2 nm)

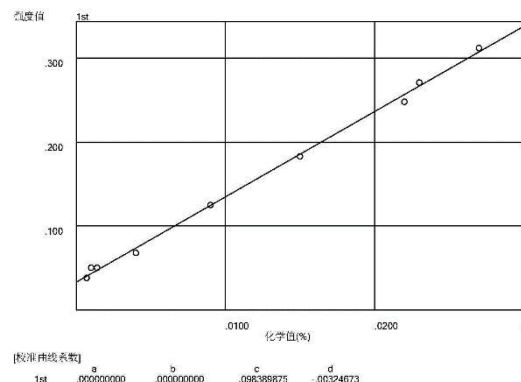
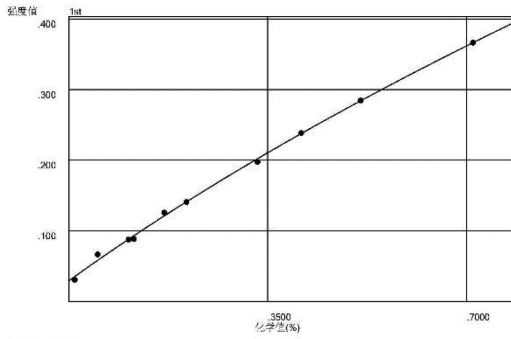


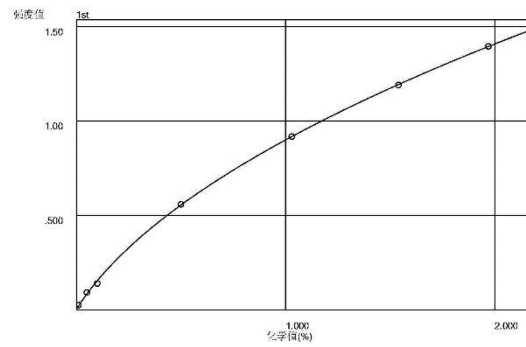
图6 S元素工作曲线 (180.7*2 nm)



[校正曲线系数]
1st a b c d
.000000000 1.14507403 1.65555098 -.04919212

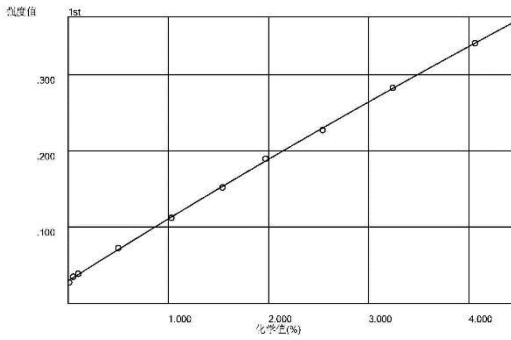
[供方元素校正系数:1st]
No. 校正公式 Dst 校正系数
1 N L -.00858762

图7 Cu元素工作曲线 (224.2 nm)



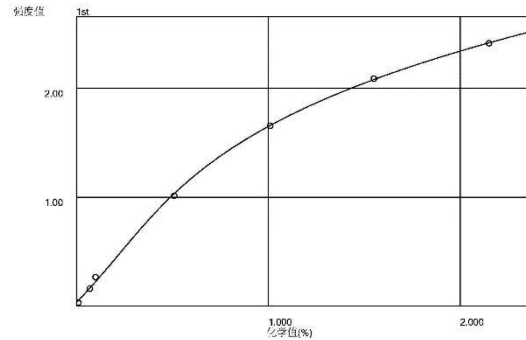
[校正曲线系数]
1st a b c d
.000000000 .606759762 .585797872 -.00149736

图8 Ni元素工作曲线 (231.6 nm)



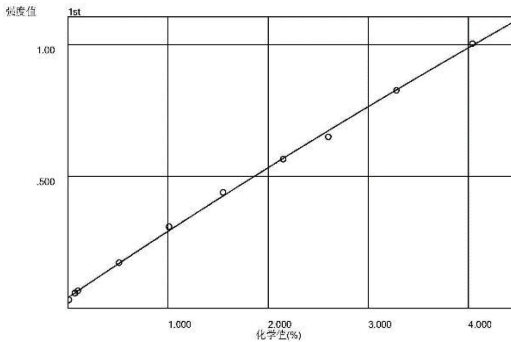
[校正曲线系数]
1st a b c d
.000000000 3.13823032 11.8293529 -3.8834866

图9 Ni元素工作曲线 (227.7 nm)



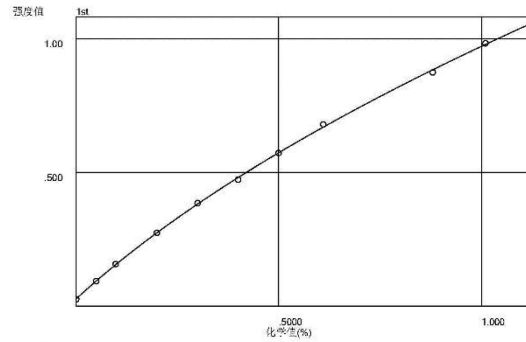
[校正曲线系数]
1st a b c d
.138595828 -.20612663 .571152613 -.01875818

图10 Cr元素工作曲线 (267.7 nm)



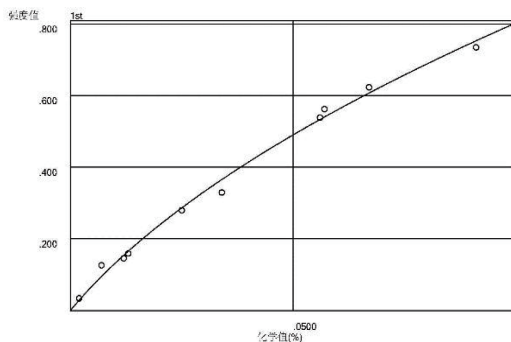
[校正曲线系数]
1st a b c d
.000000000 .357880630 3.85046740 -.15499449

图11 Cr元素工作曲线 (298.9 nm)



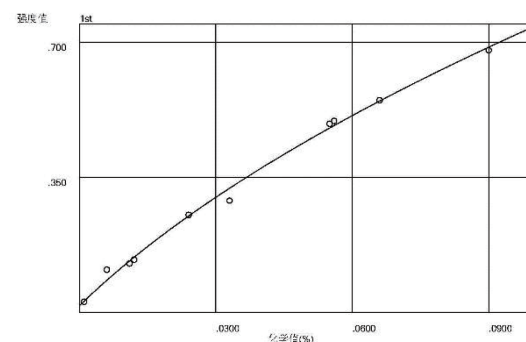
[校正曲线系数]
1st a b c d
.000000000 .362302672 .696003876 -.01782526

图12 Mo元素工作曲线 (202.0 nm)



[校正曲线系数]
1st a b c d
.000000000 .072092218 0.066517853 -.000029025

图13 Al元素工作曲线 (396.1 nm)



[校正曲线系数]
1st a b c d
.000000000 .070873713 .084512661 -.00151455

图14 Al元素工作曲线 (396.1 nm)

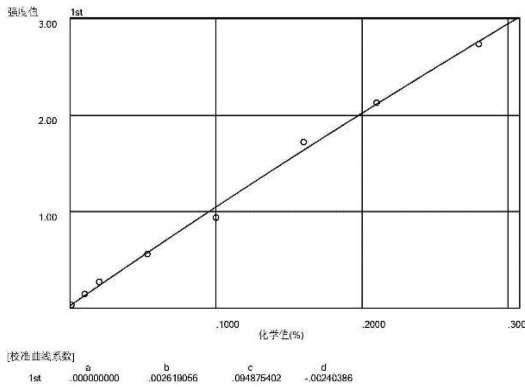


图15 Ti元素工作曲线 (337.2 nm)

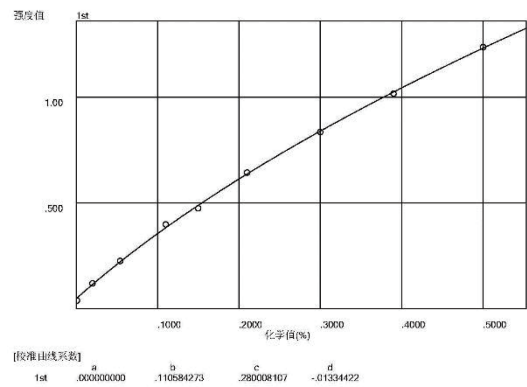


图16 V元素工作曲线 (311.0 nm)

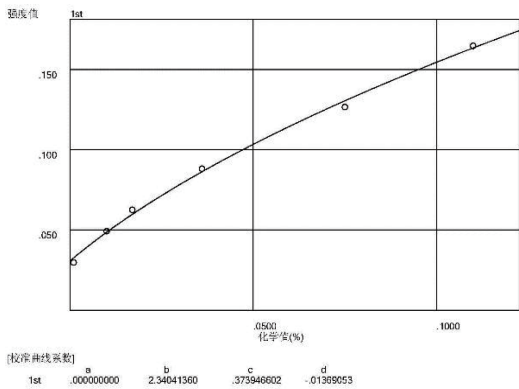


图17 Nb元素工作曲线 (319.5 nm)

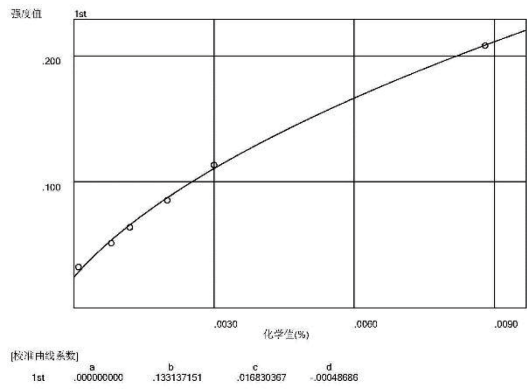


图18 B元素工作曲线 (182.6*2 nm)

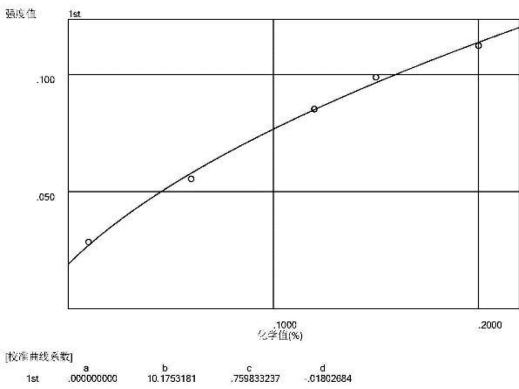


图19 W元素工作曲线 (220.4 nm)

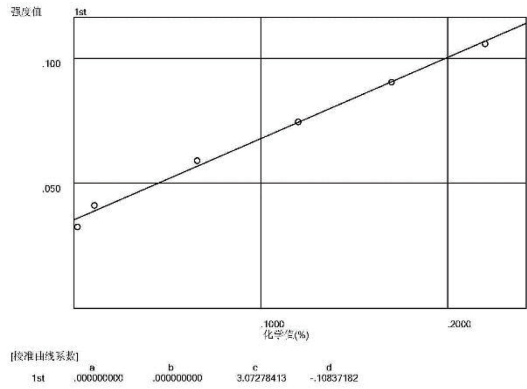


图20 Co元素工作曲线 (258.0 nm)

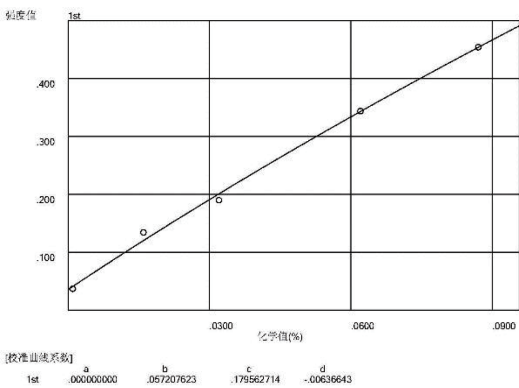


图21 As元素工作曲线 (189.0*2 nm)

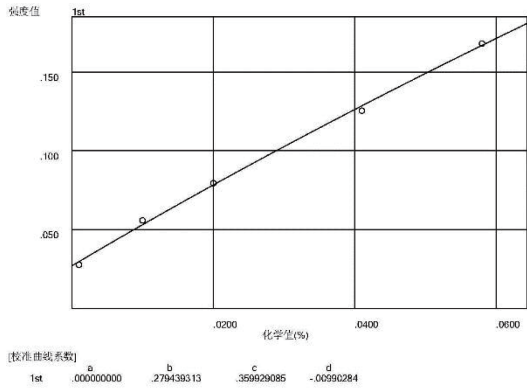


图22 Sn元素工作曲线 (189.9 nm)

2.3 测试数据

2.3.1 短期精度

选用 ST05-15 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：三种目标物的 MRM 色谱图如图 1 所示。

表1 标样ST05-15短期精度统计 (%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Alt
N=1	0.263	0.239	1.570	0.0136	0.0016	0.399	1.006	2.137	0.0996	0.0331
N=2	0.262	0.242	1.574	0.0139	0.0017	0.399	1.008	2.136	0.1001	0.0340
N=3	0.257	0.241	1.571	0.0136	0.0016	0.399	1.006	2.138	0.1002	0.0339
N=4	0.255	0.240	1.571	0.0138	0.0016	0.398	1.007	2.133	0.0994	0.0344
N=5	0.256	0.241	1.582	0.0141	0.0017	0.401	1.013	2.141	0.0999	0.0342
N=6	0.256	0.242	1.589	0.0139	0.0017	0.402	1.015	2.140	0.0994	0.0342
N=7	0.256	0.241	1.583	0.0138	0.0017	0.401	1.014	2.135	0.0988	0.0343
N=8	0.258	0.241	1.591	0.0142	0.0017	0.405	1.019	2.144	0.1000	0.0341
N=9	0.255	0.239	1.579	0.0139	0.0017	0.401	1.013	2.138	0.0995	0.0341
N=10	0.252	0.240	1.578	0.0138	0.0017	0.398	1.011	2.127	0.0971	0.0346
Ave.	0.257	0.241	1.579	0.0138	0.0017	0.400	1.011	2.137	0.0994	0.0341
R	0.011	0.003	0.021	0.0006	0.0001	0.007	0.013	0.018	0.0031	0.0016
SD	0.003	0.001	0.007	0.0002	0.00004	0.002	0.004	0.005	0.0009	0.0004
CV	1.289	0.447	0.468	1.3599	2.4148	0.540	0.430	0.227	0.9109	1.2307

续表1 标样ST05-15短期精度统计 (%)

	Als	Ti	V	Nb	B	W	Co	As	Sn
N=1	0.0292	0.0115	0.299	0.0370	0.00033	0.0223	0.120	0.0616	0.0107
N=2	0.0291	0.0117	0.300	0.0377	0.00034	0.0224	0.120	0.0622	0.0109
N=3	0.0279	0.0117	0.298	0.0371	0.00034	0.0224	0.121	0.0613	0.0108
N=4	0.0290	0.0115	0.296	0.0367	0.00034	0.0227	0.121	0.0615	0.0108
N=5	0.0295	0.0117	0.297	0.0380	0.00034	0.0227	0.122	0.0626	0.0112
N=6	0.0289	0.0116	0.297	0.0373	0.00035	0.0227	0.122	0.0628	0.0111
N=7	0.0290	0.0116	0.295	0.0370	0.00035	0.0228	0.121	0.0619	0.0110
N=8	0.0294	0.0117	0.296	0.0377	0.00035	0.0231	0.122	0.0621	0.0114
N=9	0.0291	0.0119	0.295	0.0388	0.00035	0.0228	0.121	0.0619	0.0111
N=10	0.0291	0.0115	0.296	0.0371	0.00035	0.0231	0.121	0.0618	0.0109
Ave.	0.0290	0.0116	0.297	0.0375	0.00035	0.0227	0.121	0.0620	0.0110
R	0.0016	0.0003	0.005	0.0021	0.00002	0.0009	0.002	0.0015	0.0007
SD	0.0004	0.0001	0.002	0.0006	0.00001	0.0003	0.0006	0.0005	0.0002
CV	1.4756	0.9664	0.541	1.6655	1.8461	1.2883	0.527	0.7598	1.8891

2.3.2 重复性

选取 ST05-15 标样两次的独立测试结果，按 GB/T4336-2016 及 T/CSTM 00010.1-2017 给出的重复性限 r ，统计重复性指标。

表2 标样ST05-15重复性统计

元素	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Alt
N#1	0.263	0.239	1.570	0.0136	0.0016	0.399	1.006	2.137	0.0996	0.0331
N#2	0.262	0.242	1.574	0.0139	0.0017	0.399	1.008	2.136	0.1001	0.0340
极差	0.001	0.002	0.004	0.0003	0.0001	0.0001	0.001	0.001	0.0004	0.001
重复性限 r	0.007	0.006	0.027	0.0007	0.0003	0.008	0.021	0.026	0.0028	0.001
判定(○/×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

续表2 标样ST05-15重复性统计

元素	Als	Ti	V	Nb	B	W	Co	As	Sn
N#1	0.0292	0.0115	0.299	0.0370	0.00033	0.0223	0.120	0.0616	0.0107
N#2	0.0291	0.0117	0.300	0.0377	0.00034	0.0224	0.120	0.0622	0.0109
极差	0.0001	0.0002	0.0015	0.0007	0.00001	0.0001	0.0004	0.0006	0.0002
重复性限 r	0.001	0.0015	0.0058	0.0026	0.00004	0.0049	0.0022	0.0011	0.0005
判定(○/×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○

2.3.3 再现性

在另外一台仪器上,按本文中的方法建立工作曲线,分析 ST05-15 标样,得到一次独立的测试结果,和原测试结果比较,按 GB/T4336-2016 及 T/CSTM 00010.1-2017 给出的再现性限 R,统计再现性指标。

表3 标样ST05-15再现性统计

元素	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Alt
仪器 A	0.263	0.239	1.570	0.0136	0.0016	0.399	1.006	2.137	0.0996	0.0331
仪器 B	0.254	0.237	1.568	0.0137	0.0016	0.393	1.007	2.130	0.0968	0.0340
极差	0.009	0.002	0.002	0.0001	0.0000	0.005	0.001	0.008	0.0029	0.0011
再现性限 R	0.024	0.033	0.093	0.004	0.0003	0.044	0.078	0.132	0.012	0.008
判定(○/×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

续表3 标样ST05-15再现性统计

元素	Als	Ti	V	Nb	B	W	Co	As	Sn
仪器 A	0.0292	0.0115	0.299	0.0370	0.00033	0.0223	0.120	0.0616	0.0107
仪器 B	0.0290	0.0117	0.300	0.0380	0.00034	0.0226	0.119	0.0607	0.0107
极差	0.0002	0.0001	0.001	0.001	0.00001	0.0003	0.001	0.001	0.0001
再现性限 R	0.008	0.0031	0.031	0.008	0.0005	0.0072	0.003	0.017	0.0038
判定(○/×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○

从表 2 和表 3 的统计结果可以看出, ST05-15 标样分析结果的重复性和再现性远小于 GB/T4336-2016 及 T/CSTM 00010.1-2017 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 直读光谱仪分析碳素钢和中低合金钢样品，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 GB/T4336-2016 及 T/CSTM 00010.1-2017 中的规定，可以为碳素钢和中低合金钢样品的常规分析提供有效的检测手段。