

金属材料元素分析检测解决方案

第二册



目 录

序 言.....	3
金属材料元素分析方法介绍.....	4
ICP 电感耦合等离子体发射光谱在金属材料分析中的应用数据.....	7
微波消解 ICP-AES 法测定磷铁中的锰和磷.....	7
ICP-AES 法测定铸造高温合金 K3 中的常微量元素.....	10
ICP-AES 法测定变形高温合金 GH43 中的常微量元素.....	13
ICP-AES 法测定磷脱氧铜中多种金属元素.....	17
ICP-AES 法测定锌白铜中多种金属元素.....	21
ICP-AES 法测定铝合金中的多种金属元素.....	25
使用 ICPE-9820 同时测定钢铁中的微量元素和主成分元素.....	29
ICP-AES 法测定热作模具钢中多种金属元素.....	33
ICPE-9820 测定铂金材料中常量元素.....	37
X 射线荧光光谱在金属材料分析中的应用数据.....	41
EDX 对中低合金钢中 Pb、As 的测试.....	41
EDX-8000 真空条件分析转炉渣中各元素.....	43
EDX 对铅黄铜的分析.....	46
EDX 对铁镀锌板镀层厚度的荧光光谱分析.....	48
EDX 对镀锡板与电镀液分析.....	50
XRF 对耐指纹钢表面处理层的分析.....	52
XRF 对炼钢保护渣中的主要成分分析.....	54
XRF 对普通黄铜中主次量元素的定量分析.....	56
PDA 直读光谱在金属材料分析中的应用数据.....	58
PDA 对钢铁中超低碳的光电发射光谱分析.....	58
PDA 对生、铸铁中常见元素的分析.....	59

序 言

金属材料是目前用量最大、用途广泛的材料之一，通常分为黑色金属、有色金属和特种金属材料。我国金属材料行业发展十分迅速，新材料、新工艺不断涌现，分析新项目的数量急剧增长。随着我国工业不断发展和加入 WTO 组织，我国的金属材料分析进入了新的阶段。

近年来，国家对金属材料以及分析测试领域非常重视。2012 年 1 月，工信部对外发布的《新材料产业“十二五”发展规划》中，将对特种金属功能材料、高端金属结构材料、先进高分子材料、新型无机非金属材料、高性能复合材料和前沿新材料共六大领域进行重点支持。2013 年 7 月，工信部出台了《新材料产业标准化工作三年行动计划》。其中有数项正在制定或拟立项的标准涉及了对新材料的有效成分分析、材料性能测试、微观结构含量测定、材料物理性能测试等内容。

近几十年来，金属材料的检测技术有了长足的进展。金属材料分析测试中，电感耦合等离子体发射光谱技术(ICP-AES)、光电直读光谱仪(PDA)、X 射线荧光光谱仪等得到越来越广泛的应用，成为金属材料成分分析中发展最快的测试手段之一。

岛津公司秉承“为了人类和地球的健康”这一理念，在北京有色金属研究总院、北京矿冶研究总院、钢研纳克检测技术有限公司、北冶功能材料有限公司等单位专家的指导下，参照《中国国家标准》、《中国金属学会推荐技术和方法》(CSM standards)、《美国材料与测试协会》国内外等标准中金属材料的分析方法，继 2014 年完成《金属材料 ICP-AES 检测解决方案》的基础上，结合岛津元素分析产品线齐全的优势，使用 ICP、X 荧光和 PDA 仪器继续开发了《金属材料元素分析检测解决方案 第二册》。希望我们的努力能为您带来有益的帮助。谢谢！

岛津企业管理(中国)有限公司

金属材料元素分析方法介绍

随着世界经济发展全球化趋势的愈发明显，国际贸易和国际交往日益频繁，在材料检测领域采用国际标准和先进标准的呼声也越来越强烈。同时随着对材料性能要求的不断提高和分析技术的进步，材料试验方法和测试技术也不断得到改进。无论国家标准(GB)，还是国际标准化组织(ISO)，日本工业规格(JIS)，美国材料与试验协(ASTM)及各行业标准中，金属材料分析方法标准都占有相当大的比重。近年来，我国也加大了对钢铁、铁合金、有色金属等分析方法国家标准的制修订工作的力度。下面就目前金属材料分析方法国内外标准的动态作一介绍。

美国材料与测试协会(ASTM)

ASTM 的前身是国际材料试验协会(International Association for Testing Materials, IATM)。经过一个多世纪的发展，ASTM 标准已成为当今国际上最权威的标准体系之一，它的主要任务是制定材料、产品、系统和服务等领域的特性和性能标准，试验方法和程序标准，促进有关知识的发展和推广。原美国 ASTM 标准中对于钢铁材料的分析方法标准主要体现在 ASTM E350~E354 中，都是 20 世纪 90 年代的标准，在 2005~2006 年重新进行了确认。按不同材料类型分别制定了标准，分别涉及：碳素钢、低合金钢、硅电炉钢、铤铁和熟铁；铸铁；工具钢和其它类似中高合金钢；不锈钢、耐热钢、马氏体钢和其它类似的铬—镍—铁合金；高温、电工磁性和其它类似铁镍和钴合金。

日本工业标准(JIS)

JIS 十分重视冶金材料分析方法标准的制修订而且其分析方法基本上是九十年代来制定或修订的,并在 2003~2008 年间又修订或重新确认。并紧跟分析技术的发展，在制定仪器分析标准方法方面比较重视，尤其制定了较多的 ICP-AES 分析方法等分析方法标准。

中国国家标准(GB)

我国的国家标准分析方法都是按规定的格式(GB/T 20001.4-2001)进行编写；方法的成熟性得到公认；通过协作试验确定了方法的误差范围；由权威机构（国家质检总局）审批和发布。

近年来，我国加大了对钢铁、铁合金、有色金属等分析方法国家标准的制修订工作的力度。近些年来，金属材料的分析方法标准的制、修订工作也得到了高度重视，取得了重大进展。

中国金属学会推荐技术和方法(CSM)

中国金属学会(THE CHINESE SOCIETY FOR METALS)汇集了国内冶金系统各企业、研究院所的诸多研究成果以及现行有效、适用、可靠的分析技术和方法,几经反复核定、遴选,形成《中国金属学会推荐技术和方法——冶金分析丛书》(CSM standards)。其中,与金属材料分析相关的有第四卷《铁合金分析》、第六卷《难熔及中间合金分析》、第七卷《钢铁及合金分析》、第十一卷《高温合金痕量元素分析》、第十二卷《非铁金属及合金分析》等内容,集中了最新的研究成果及先进的技术,建立了分析方法的资源库。

表 1~表 2 汇集了 2000 年以来我国国家标准中对金属材料 ICP-AES 分析测试方法的最新制、修订情况。表 3 整理了 X 射线荧光分析方法国内外标准。表 4 整理了 PDA 直读光谱分析方法国内外标准。

表 1 2000 年以来我国国家标准中黑色金属材料 ICP-AES 分析测试方法的最新制、修订情况

标准号	测定元素	适用样品
GB/T 7731.6-2008	砷	钨铁
GB/T 7731.7-2008	锡	钨铁
GB/T 7731.9-2008	铋	钨铁
GB/T 7731.14-2008	铅	钨铁
GB/T 20125-2006	多元素	低合金钢
GB/T 20127.3-2006	钙、镁、钡	钢铁及合金
GB/T 20127.9-2006	钪	钢铁及合金
GB/T 24194-2009	铝、钙、锰、铬、钛、铜、磷、镍	硅铁
GB/T 24520-2009	镧、铈、镁	铸铁和低合金钢
GB/T 24585-2009	磷、锰、铬、铜、钴、硅	镍铁
GB/T 24916-2010	金属元素	表面处理液体

表 2 2000 年以来我国国家标准中有色金属材料 ICP-AES 分析测试方法的最新制、修订情况

标准号	测定元素	适用样品
GB/T 4324.8-2008	镍	钨及化合物
GB/T 4324.13-2008	钙	钨及化合物
GB/T 4324.15-2008	镁	钨及化合物
GB/T 5121.27-2008	各种元素	铜及铜合金
GB/T 11066.8-2009	银、铜、铁、铅、铋、铍、钡、镁、镍、锰、铬	金(99.95%~99.99%)
GB/T 11067.3-2006	硒、碲	银
GB/T 11067.4-2006	铋	银
GB/T 12689.12-2004	铅、镉、铁、铜、锡、铝、砷、铋、镁、镧、铈	锌及锌合金

GB/T 12690.5-2003	铝、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、铅	稀土金属及其氧化物
GB/T 13748.5-2005	钇	镁及镁合金
GB/T 13748.20-2009	多元素	镁及镁合金
GB/T 14849.4-2008	多元素	工业硅
GB/T 15072.7-2008	铬、铁	金合金
GB/T 15072.11-2008	钷、铍	金合金
GB/T 15072.13-2008	锡、铈、镧	银合金
GB/T 15072.14-2008	铝、镍	银合金
GB/T 15072.16-2008	铜、锰	金合金
GB/T 15072.18-2008	锆、镓	金合金
GB/T 15072.19-2008	钒、镁	银合金
GB/T 16484.3-2009	15 个稀土氧化物的配分量	氯化稀土、碳酸轻稀土
GB/T 20975.25-2008	多元素	铝及铝合金
GB/T 23607-2009	砷、铋、铁、镍、铅、铟、硒、碲	铜阳极泥

表 3 X 射线荧光分析方法标准

标准号	标准名称	标准归属
GB/T 14203-93	钢铁及合金光电发射光谱分析法通则	国标
GB/T 16597-1997	冶金产品 X 射线荧光分析方法通则	国标
JIS G1256-2008	日本钢铁荧光标准	日本
JIS G1351-2006	铁合金荧光分析方法	日本

表 4 PDA 直读发射光谱分析方法标准

标准号	标准名称	标准归属
GB11170-89	不锈钢的光电发射光谱分析方法	国标
GB/T7999-2000	铝及铝合金光电(测光法)发射光谱分析方法	国标
GB/T4336-2002	碳素钢和中低合金钢火花源原子发射光谱分析方法	国标
YS/T482-2005	铜及铜合金光电直读光谱分析	有色
GB/T7999-2007	铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法	国标
ASTM E1999-99	铸铁光电发射光谱分析测试方法标准	美国
ASTM E415-99a	碳钢中低合金钢光电发射光谱分析测试方法标准	美国
ASTM E1251-94	铝及铝合金光电发射光谱分析测试方法标准	美国

ICP电感耦合等离子体发射光谱在金属材料分析中的应用数据

微波消解ICP-AES法测定磷铁中的锰和磷

摘要: 本文介绍了采用微波消解样品前处理, 结合ICP-AES内标法对磷铁中锰和磷元素同时测定的方法。实验结果表明, 与传统的样品制备过程比较, 微波消解样品前处理方法制备样品更加简便快速, 一次溶样无需稀释直接测定, 测定结果准确可靠。

关键词: 材料 磷铁 ICP-AES 杂质元素 内标法

铁合金是一种重要的冶炼原料, 主要用于铸造和合金冶炼时合金元素的加入剂和脱氧(还原) 剂。冶炼高磷的钢板(集装箱钢、耐候钢), 在冶炼中需加入高磷的铁合金(如磷铁), 因此检测和控制磷等元素的含量比例非常重要。传统的方法主要将磷铁样品碱熔, 进行对样品处理, 但碱熔需要经混合助熔剂熔融, 这样带来大量盐类, 不利于 ICP 发射光谱仪的测定。而微波消解对磷铁溶样所用试剂少, 又可在密闭容器中进行, 其空白更容易控制。目前, 微波消解与 ICP 发射光谱联用的技术已受到人们重视, 应用于石化、冶金, 生化等领域。本实验采用微波消解方法进行对试样的前处理, 与 ICP 发射光谱相结合, 使分析速度大大提高, 操作简便, 分析精度与准确度已达到甚至优于传统实验方法所规定的要求。

1. 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 HNO_3 、 HCl 和 HF 试剂为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

称取 0.1000 g 试样于消解罐中, 加入适量的消解酸 (6 mL 王水+2 mL HF), 盖上盖子, 装好防爆膜, 按仪器操作步骤装入微波装置内, 然后按设定的程序 进行微波消解。冷却后将试液移到 150 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 加 5 mL HClO_4 冒烟至完全, 冷却后再移到 100 mL 容量瓶中, 加 1 mL 钇标液作为内标, 去离子水定容至刻度, 混匀待测。

2. 结果与讨论

2.1 测量参数和分析线的选择

仪器稳定后, 按表 1 的仪器工作条件, 标准曲线法计算结果。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/纵向	同心	标准	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

2.2 标准曲线配制

称取 0.1000 g 高纯铁 4 份进行基体匹配, 同法前处理制成溶液, 根据磷铁中 Mn、P 的含量分别加入不同量的标液, 配制成系列标准溶液, 各元素浓度见表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及分析波长

元素	分析波长 (nm)	观测方式	标准曲线浓度 (mg/L)			
			Blank	STD1	STD2	STD3
Mn	257.610	纵向	0	1.00	4.00	10.0
P	177.499	轴向	0	50	100	300

2.3 各元素的标准曲线

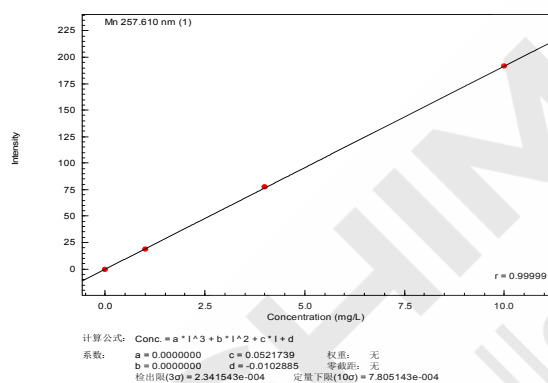


图 1 Mn 的标准曲线

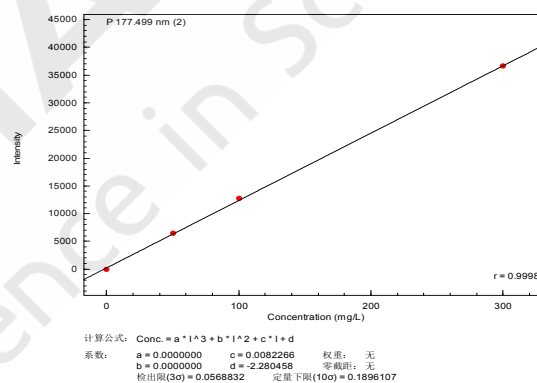


图 2 P 的标准曲线

2.3 各元素谱峰轮廓图

ICPE-Solution 独特的“自动确定最佳波长”功能, 可以从全部波长范围的测定数据中, 在数据库中自动检索提取可能存在的光谱干扰信息, 自动确定最佳波长, 如图 3~图 4。分析者只需指定元素并选定波长, 测定样品, 即可得到最佳波长的分析结果。没有传统的研究多波长数据文件并选择最佳波长的困难。

Mn 257.610 Best

条件1

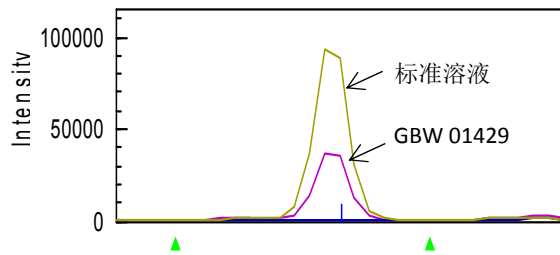


图 3 Mn 的谱峰轮廓图

P 177.499 Best

条件2

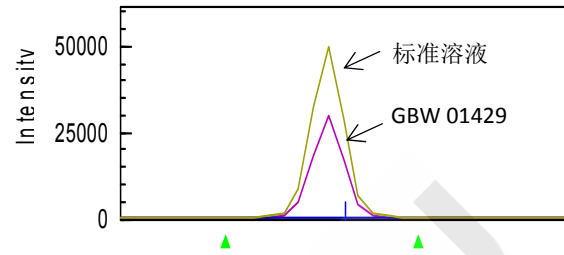


图 4 P 的谱峰轮廓图

2.4 磷铁样品分析结果及检出限

使用 ICP-AES 法测量高温合金中多金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。实验结果见表 3。

表 3 磷铁品分析结果

元素	检出限 (mg/L)	GBW01429 磷铁		
		测定值(%)	标准值(%)	RSD(%)
Mn	0.002	0.46	0.47±0.01	0.15
P	0.169	17.90	17.90±0.07	0.14

3. 结论

使用王水+氢氟酸微波消解前处理法消解磷铁样品，采用 ICP-AES 内标法测定了磷铁中磷和锰的元素含量。该方法线性范围宽，精密度高，简便快速，分析结果与标准值相吻合，适用于磷铁样品中锰和磷元素的快速定量分析。

ICP-AES法测定铸造高温合金K3中的常微量元素

摘要: 本实验采用湿法前处理镍基高温合金样品, ICP-AES法测定了铸造高温合金K3标准物质中的8种常微量元素的含量。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好, $r > 0.9993$, 可同时测定变形高温合金中的常微量元素, 该方法精密度高, $RSD < 1.0$, 分析结果与标准值相吻合。

关键词: 材料 变形高温合金 镍基 常微量元素

铸造高温合金是以铸造方法直接制备零部件的高温合金材料。根据合金基体成分, 可以分为铁基铸造高温合金、镍基铸造高温合金和钴基铸造高温合金3种类型。铸造高温合金的大部分属于多晶铸造高温合金。K3: 高温合金的一种, 属于镍基铸造类。高温合金中的难溶金属元素Mo、W、Ti的分析测定难度大、要求精度高, 已有的方法多属于化学方法; 或者采用HF酸溶解样品, ICP-AES测定, 但由于HF酸的存在必须利用灵敏度较低的HF进样系统, 这样既需要HF酸进样附件, 又难以测定含量较低的元素。

本文采用盐酸+硝酸湿法消解高温合金样品, 柠檬酸铵水溶液络合 Mo、Ti、Nb 等元素, 采用岛津公司全谱型电感耦合等离子体发射光谱仪测定了变形高温合金标准物质 K3 中的 8 种常微量元素的含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均用硝酸溶液 (1+1) 浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 HNO_3 和 HCl 试剂为电子纯试剂, 柠檬酸铵为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

精确称取 0.1000 g 样品置于聚四氟烧杯中, 加入 10 mL 混酸 ($HCl:HNO_3=5:1$), 烧杯上方放置表面皿回流, 低温 ($100^\circ C$) 加热消解至样品澄清后, 趁热加入 3 mL 50%柠檬酸铵水溶液, 混合均匀, 用纯水定容至 100 mL。同法制备标准曲线和样品空白。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	炬管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
纵向	同心	标准	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线配制

使用 GBW01641、K417、IARM62C、K5-5 和 BS617 高温合金标准品制备标准溶液，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及分析波长

元素	分析波长 (nm)	观测方式	标准曲线浓度 (%)					
			Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Al	396.153	纵向	0	6.195	5.395	1.35	7.532	1.213
Cr	206.149	纵向	0	--	0.007	0.03	--	0.002
Co	238.892	纵向	0	--	15.175	12.4	8.102	12.557
Fe	238.204	纵向	0	12.925	9.031	19.44	12.538	22.687
Mn	257.610	纵向	0	0.458	0.214	0.09	--	1.779
Mo	202.030	纵向	0	0.278	0.002	0.008	--	0.058
Ti	336.121	纵向	0	4.571	2.997	3.94	2.617	9.746
Zr	339.198	纵向	0	0.858	4.845	2.89	4.116	0.283

备注：标准曲线浓度值已换算为固体中的含量

2.2 部分元素的标准曲线

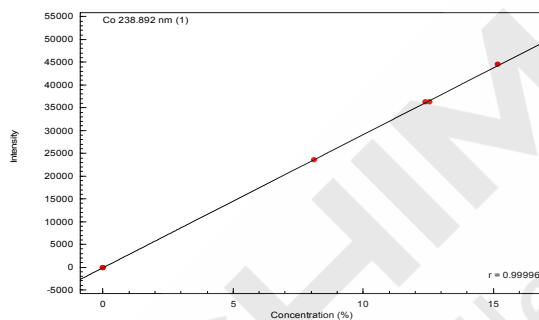


图 1 Co 的标准曲线

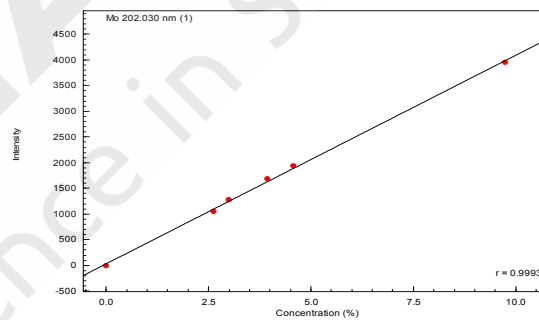


图 2 Mo 的标准曲线

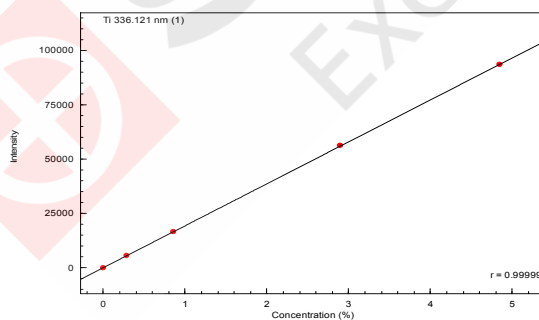


图 3 Ti 的标准曲线

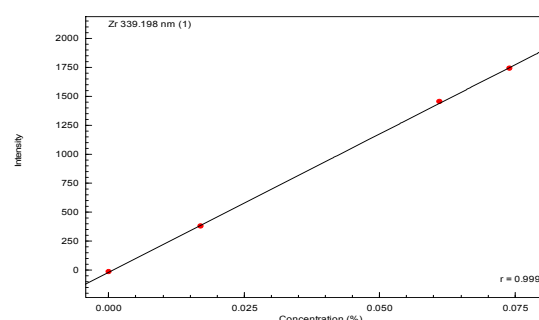


图 4 Zr 的标准曲线

2.3 部分元素谱峰轮廓图

Co 238.892 Best

条件1

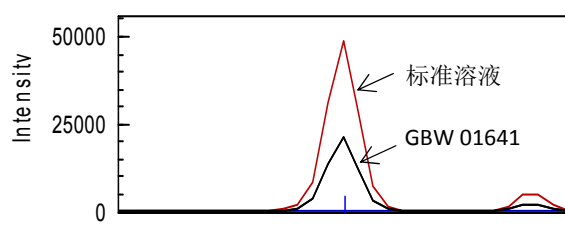


图 5 Co 的谱峰轮廓图

Mo 202.030 Best

条件1

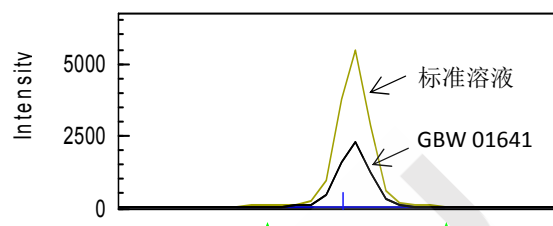


图 6 Mo 的谱峰轮廓图

Ti 336.121 Be

条件1

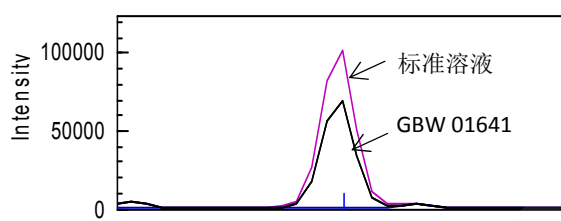


图 7 Ti 的谱峰轮廓图

条件1

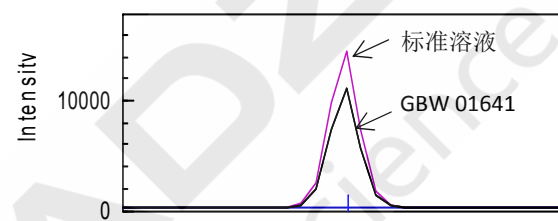


图 8 Al 的谱峰轮廓图

2.4 铸造高温合金样品分析及检出限

使用 ICP-AES 法测量高温合金中多金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。实验结果见表 3。

表 3 变形高温合金样品分析结果

元素	检出限 (mg/L)	K3 高温合金		
		测定值(%)	标准值(%)	RSD(%)
Al	0.002	5.54	5.53	0.60
Cr	0.004	11.04	10.92	0.28
Co	0.0008	5.39	5.41	0.12
Fe	0.0008	0.197	0.2	0.40
Mn	0.00003	0.003	0.003	0.66
Mo	0.005	3.96	3.98	0.20
Ti	0.0003	2.73	2.72	0.19
Zr	0.0002	0.097	0.096	0.21

3. 结论

采用硝酸+盐酸湿法消解高温合金样品，柠檬酸氨络合 Mo、Ti、Nb 等元素，采用 ICP-AES 法测定了铸造高温合金标准物质 K3 (YSBC11515-93(264)) 中 8 种常微量元素含量。该方法线性范围宽，检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合，适用于镍基变形高温合金样品中常微量元素的快速定量分析。

ICP-AES法测定变形高温合金GH43中的常微量元素

摘要：本实验采用湿法前处理镍基高温合金样品，ICP-AES法测定了变形高温合金GH43标准物质中的8种常微量元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好， $r>0.9993$ ，可同时测定变形高温合金中的常微量元素，该方法精密度高， $RSD<0.50$ ，分析结果与标准值相吻合。

关键词：材料 变形高温合金 镍基 常微量元素

变形高温合金是指可以进行热、冷变形加工，工作温度范围-253~1320℃，具有良好的力学性能和综合的强、韧性指标，具有较高的抗腐蚀性能的一类合金。该类合金不但具有较高的高温强度，良好的抗氧化性和抗腐蚀性能，而且还具有良好的综合性能（疲劳性能、塑性、长期组织稳定性等）、高的纯洁度和使用可靠性。高温合金中的难溶金属元素Mo、W、Ti的分析测定难度大、要求精度高，已有的方法多属于化学方法；或者采用HF酸溶解样品，ICP-AES测定，但由于HF酸的存在必须利用灵敏度较低的HF进样系统，这样既需要HF酸进样附件，又难以测定含量较低的元素。

本文采用盐酸+硝酸湿法消解高温合金样品，柠檬酸铵水溶液络合Mo、Ti、Nb等元素，采用岛津公司全谱型电感耦合等离子体发射光谱仪ICPE-9820（CCD检测器）灵敏度较高的无机进样系统，轴向和纵向自动切换同时测定了变形高温合金标准物质GH43中的8种常微量元素的含量。

2 实验部分

2.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

2.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿均用硝酸溶液（1+1）浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO₃ 和 HCl 试剂为电子纯试剂，柠檬酸氨为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

2.3 样品的前处理

精确称取 0.1000 g 样品置于聚四氟烧杯中，加入 10 mL 混酸（HCl:HNO₃=5:1），烧杯上方放置表面皿回流，低温（100℃）加热消解至样品澄清后，趁热加入 3 mL 50%柠檬酸铵水溶液，混合均匀，用纯水定容至 100 mL。同法制备标准曲线和样品空白。

2.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
纵向/轴向	同心	标准	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线配制

使用 GBW01641、K417、IARM62C、K5-5 和 BS617 高温合金标准品制备标准溶液，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及分析波长

元素	分析波长 (nm)	观测方式	标准曲线浓度 (%)					
			Blank	STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
Al	394.403	纵向	0	6.195	5.395	1.35	7.532	1.213
Cr	206.149	纵向	0	--	0.007	0.03	--	0.002
Mn	257.610	纵向	0	12.925	9.031	19.44	12.538	22.687
Mo	202.030	纵向	0	0.278	0.002	0.008	--	0.058
Nb	316.340	纵向	0	4.571	2.997	3.94	2.617	9.746
Ti	334.941	纵向	0	2.619	--	0.006	--	0.124
W	207.911	纵向	0	0.858	4.845	2.89	4.116	0.283
B	182.640	轴向	0	--	0.007	0.03	--	0.002

备注：标准曲线浓度值已换算为固体中的含量

2.2 部分元素的标准曲线

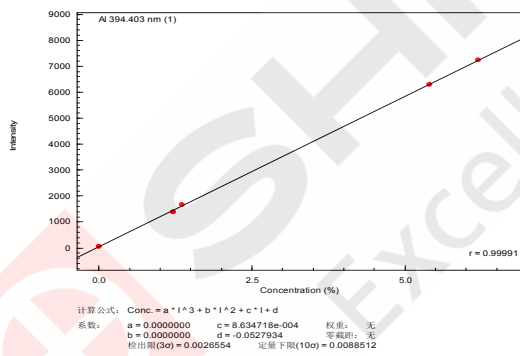


图 1 Al 的标准曲线

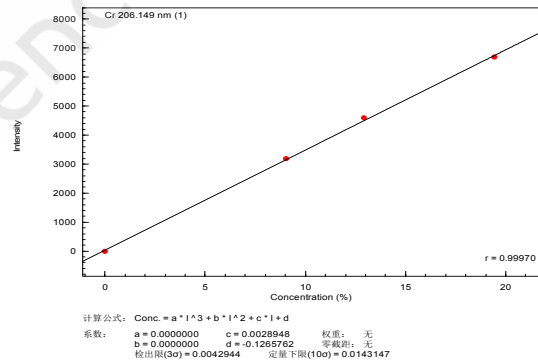


图 2 Cr 的标准曲线

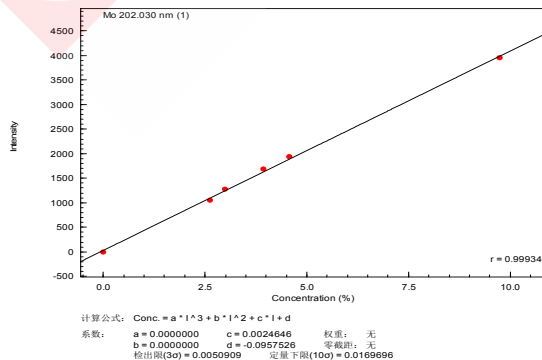


图 3 Mo 的标准曲线

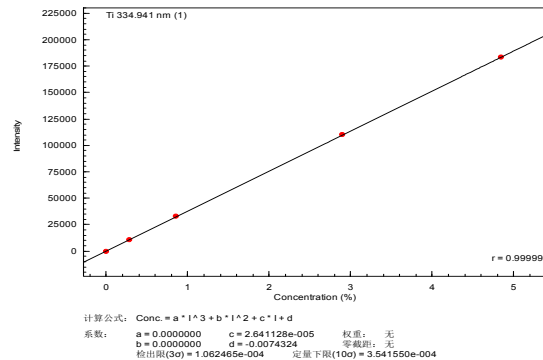


图 4 Ti 的标准曲线

2.3 部分元素谱峰轮廓图

Al 394.403 Best

条件1

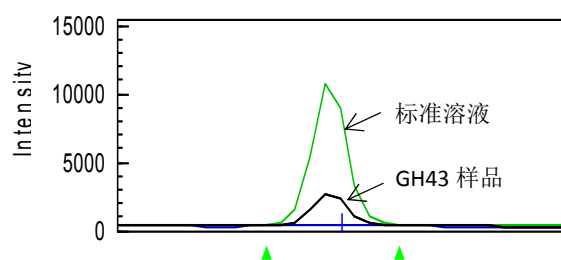


图 5 Al 的谱峰轮廓图

W 207.911 Best

条件1

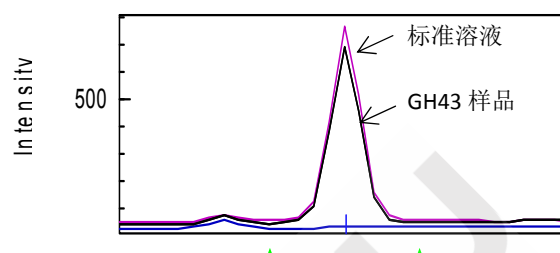


图 6 W 的谱峰轮廓图

Mo 202.030 Best

条件1

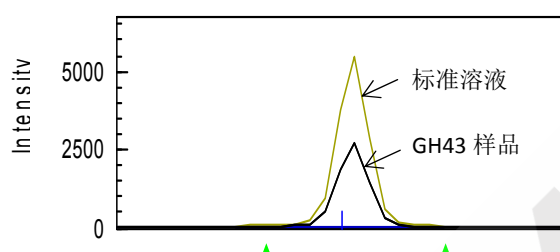


图 7 Mo 的谱峰轮廓图

Nb 316.340 Best

条件1

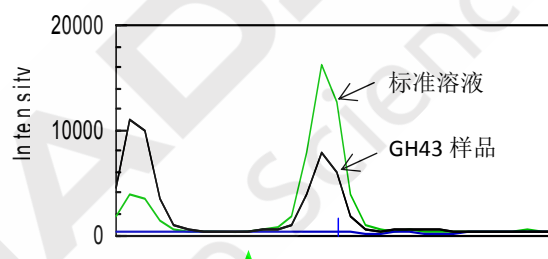


图 8 Nb 的谱峰轮廓图

2.4 变形高温合金样品分析结果及检出限

使用 ICP-AES 法测量高温合金中多金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。实验结果见表 3。

表 3 变形高温合金样品分析结果

元素	检出限 (mg/L)	GH43 高温合金		
		测定值(%)	标准值(%)	RSD(%)
Al	0.003	1.40	1.40	0.22
Cr	0.004	16.90	16.98	0.20
Mn	0.0005	0.45	0.46	0.03
Mo	0.005	4.73	4.74	0.73
Nb	0.0006	1.01	1.01	0.48
Ti	0.0001	2.53	2.54	0.22
W	0.007	2.79	2.78	0.19
B	0.003	0.033	0.032	0.41

3. 结论

采用硝酸+盐酸湿法消解高温合金样品，柠檬酸氨络合 Mo、Ti、Nb 等元素，采用 ICP-AES

法测定了高温合金标准物质 GH43 (YSBC11502-93(153-2)) 中 8 种常微量元素的含量。该方法线性范围宽, 检出限低, 精密度高, 分析结果与标准值相吻合, 适用于镍基变形高温合金样品中常微量元素的快速定量分析。



ICP- AES法测定磷脱氧铜中多种金属元素

摘要: 参考GB/T5121.27-2008《铜及铜合金化学分析方法 第27部分 电感耦合等离子体发射光谱法》，采用硝酸湿法前处理磷脱氧铜成分分析标准物质样品，ICP-AES法测定了磷脱氧铜GSB04-1430-2001标准物质中的多种金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好， $r>0.99988$ ，可同时测定磷脱氧铜中的多种金属元素，该方法检出限低，精密度高， $RSD<6.53\%$ ，分析结果与标准值相吻合。

关键词: 金属材料 磷脱氧铜 杂质元素

磷脱氧铜，英文简称 TP2，熔解高纯度的原材料，把熔化铜中产生的氧气用亲氧性的磷(P)脱氧，使其氧含量降低到 100ppm 以下。铜脱氧以后提高了延展性、耐蚀性、热传导性、焊接性、抽拉加工性，在高温中也不发生氢脆现象。脱氧铜可使用于制冷空调、热交换器、散热器、缸垫等多种用途使用寿命更长更耐用。准确、快速地测定磷脱氧铜中杂质元素的含量，对磷脱氧铜产品的质量控制非常重要，本文使用 ICP-AES 法研究测定了磷脱氧铜 GSB04-1430-2001 标准物质中的多种金属元素的含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪。

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿为玻璃材质，用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO_3 ，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

称取 0.5000 g 左右样品于烧杯中，滴加 1 mL 纯水，放置在电加热板上，缓慢滴加硝酸使样品溶解，煮沸除去氮氧化物。冷却后，定容至 100 mL 容量瓶中。

称取 3 g 左右的高纯铜于烧杯中，滴加 1 mL 纯水，放置在电加热板上，缓慢滴加硝酸使其溶解，煮沸除去氮氧化物。冷却后，定容至 50 mL 容量瓶中。移取 8.33 mL 该溶液于 100 mL 容量瓶中，用于基体匹配法配标准曲线。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/纵向	同心	标准	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

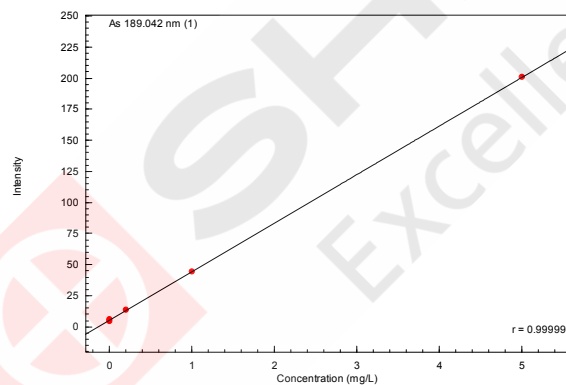
使用基体匹配法配制 As、Fe、Ni、P、Pb、Sb 和 Sn 的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长 (nm)	标准曲线浓度(mg/L)				
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
As	189.042	0	0.2	1	5	--
Fe*	238.204	0	0.5	2	10	50
Ni	231.604	0	0.2	1	5	--
P	178.287	0	0.1	0.5	2.5	10
Pb	405.783	0	0.2	1	5	20
Sb	206.833	0	0.1	0.5	2.5	--
Sn	283.999	0	0.2	1	5	--

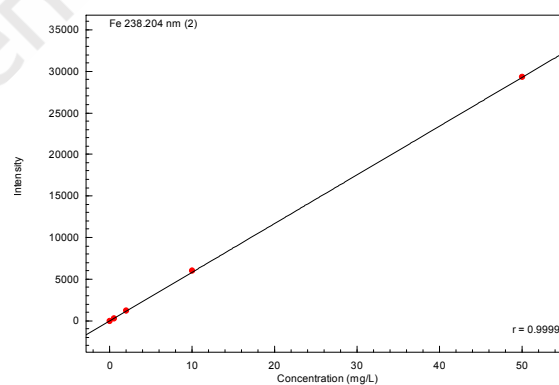
注：* 纵向观测

2.2 部分元素标准曲线如下：



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0256053$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.1452239$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0668344 定量下限(10 σ) = 0.2227814

图 1 As 元素的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 0.0017064$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -0.0479051$ 零截距: 无
 检出限(3 σ) = 0.0032812 定量下限(10 σ) = 0.0109375

图 2 Fe 元素的标准曲线

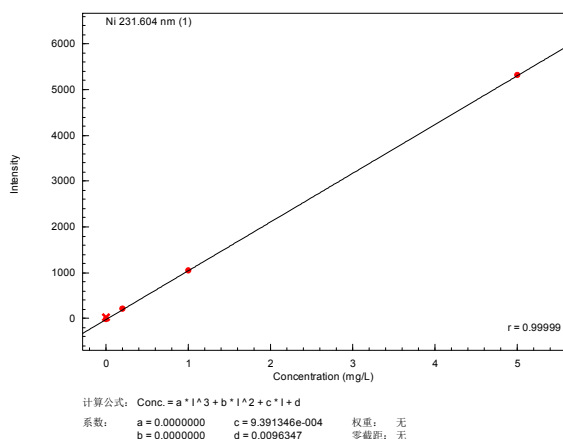


图 3 Ni 元素的标准曲线

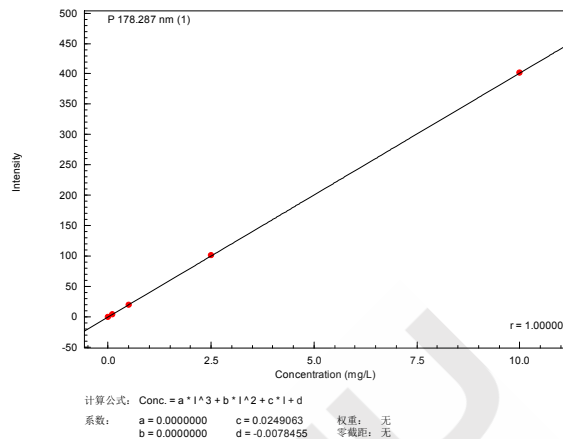


图 4 P 元素的标准曲线

2.3 部分元素谱线轮廓图

Fe 238.204 Best
条件2

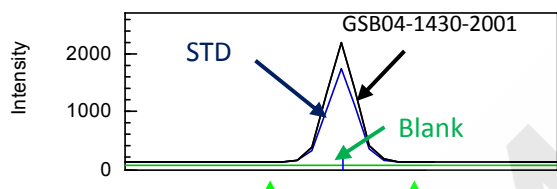


图 5 Fe 元素的谱线轮廓图

Ni 231.604 Best
条件1

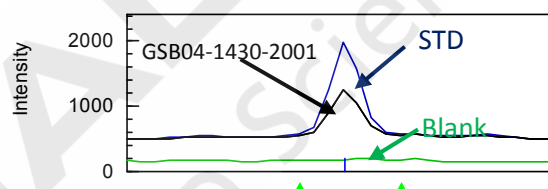


图 6 Ni 元素的谱线轮廓图

P 178.287 Best
条件1

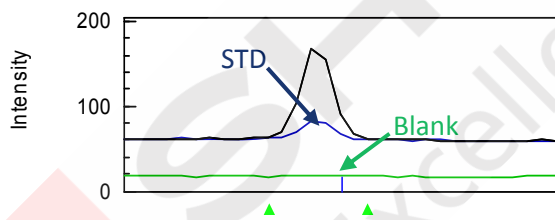


图 7 P 元素的谱线轮廓图

Sn 283.999 Best
条件1

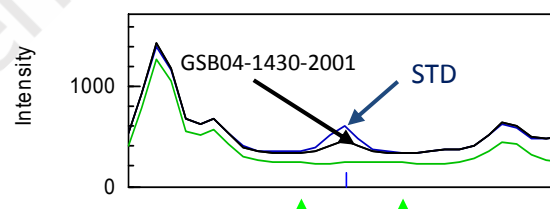


图 8 Sn 元素的谱线轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量磷脱氧铜 GSB04-1430-2001 中多金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。实验结果见表 3。

表 3 磷脱氧铜 GSB04-1430-2001 样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/L)	GSB04-1430-2001 标准值 (%)	测定结果 (%)	RSD (%)	加标量 (mg/L)	回收率 (%)
As	0.067	0.0051	0.0051	2.27	0.4	97
Fe*	0.003	0.052	0.051	0.20	3.0	100
Ni	0.003	0.010	0.0098	0.26	0.4	100

P	0.066	0.051	0.050	2.09	2.2	98
Pb	0.04	0.0042	0.0041	3.92	0.4	105
Sb	0.04	0.002	0.0021	6.53	0.2	93
Sn	0.01	0.0096	0.0088	2.21	0.4	94

3. 结论

采用硝酸湿法前处理磷脱氧铜成分分析标准物质样品，ICP-AES 法测定了磷脱氧铜 GSB04-1430-2001 标准物质中的多种金属元素的含量。该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合，回收率良好，适用于磷脱氧铜中多种金属元素的定量分析。



SHIMADZU
Excellence in Science

ICP- AES法测定锌白铜中多种金属元素

摘要: 参考GB/T5121.27-2008《铜及铜合金化学分析方法 第27部分 电感耦合等离子体发射光谱法》，采用硝酸湿法前处理锌白铜成分分析标准物质样品，ICP-AES法测定了锌白铜GBW(E)020032标准物质中的多种金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好， $r>0.99995$ ，可同时测定锌白铜中的多种金属元素，该方法检出限低，精密度高， $RSD<3.38\%$ ，分析结果与标准值相吻合。

关键词: 金属材料 锌白铜 杂质元素

白铜是以镍为主要添加元素的铜基合金，呈银白色，有金属光泽，故名白铜。纯铜加镍能显著提高强度、耐蚀性、硬度、电阻和热电性，并降低电阻率温度系数。因此白铜较其他铜合金的机械性能、物理性能都异常良好，延展性好、硬度高、色泽美观、耐腐蚀、富有深冲性能，被广泛使用于造船、石油化工、电器、仪表、医疗器械、日用品、工艺品等领域，并还是重要的电阻及热电偶合金。白铜的缺点是主要添加元素——镍属于稀缺的战略物资，价格比较昂贵。准确、快速地测定锌白铜中杂质元素的含量，对白铜产品的质量控制非常重要，本文使用 ICP-AES 法研究测定了锌白铜 GBW(E)020032 标准物质中的多种金属元素的含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪。

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿为玻璃材质，用硝酸溶液（1+1）浸泡24小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HNO_3 ，实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

称取 0.5000 g 左右样品于烧杯中，滴加 1mL 纯水，放置在电加热板上，缓慢滴加硝酸使样品溶解，煮沸除去氮氧化物。冷却后，定容至 100 mL 容量瓶中。

称取 3 g 左右的高纯铜于烧杯中，滴加 1mL 纯水，放置在电加热板上，缓慢滴加硝酸使其溶解，煮沸除去氮氧化物。冷却后，定容至 50 mL 容量瓶中。移取 8.33 mL 该溶液于 100 mL 容量瓶中，用于基体匹配法配置标准曲线。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/纵向	同心	标准	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

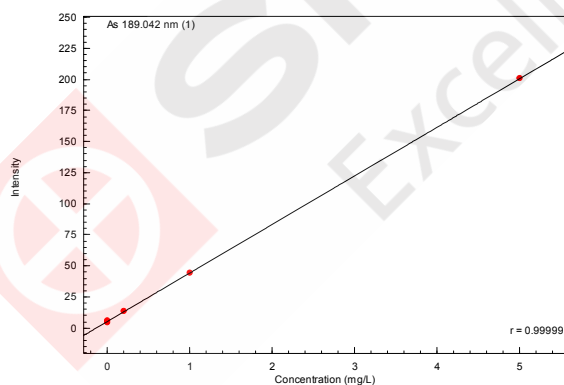
使用基体匹配法配制 As、Fe、Mg、Mn、P、Pb、S、Si 和 Sn 的不同浓度标准溶液于 100 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长(nm)	标准曲线浓度(mg/L)				
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5
As	189.042	0	0.2	1	5	--
Fe*	238.204	0	0.5	2	10	50
Mg*	279.553	0	0.2	1	5	--
Mn*	257.610	0	--	1	5	20
P	178.287	0	0.1	0.5	2.5	10
Pb	405.783	0	0.2	1	5	20
S	182.037	0	0.2	1	5	--
Si	288.158	0	0.1	0.5	2.5	--
Sn	189.989	0	0.2	1	5	--

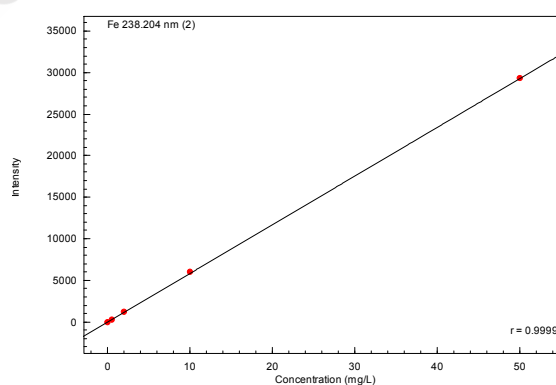
注：* 纵向观测

2.2 部分元素标准曲线如下：



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a=0.0000000 c=0.0256053 权重: 无
 b=0.0000000 d=-0.1452239 零截距: 无
 检出限(3σ)=0.0668344 定量下限(10σ)=0.2227814

图 1 As 元素的标准曲线



计算公式: $Conc. = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: a=0.0000000 c=0.0017064 权重: 无
 b=0.0000000 d=-0.0479051 零截距: 无
 检出限(3σ)=0.0032812 定量下限(10σ)=0.0109375

图 2 Fe 元素的标准曲线

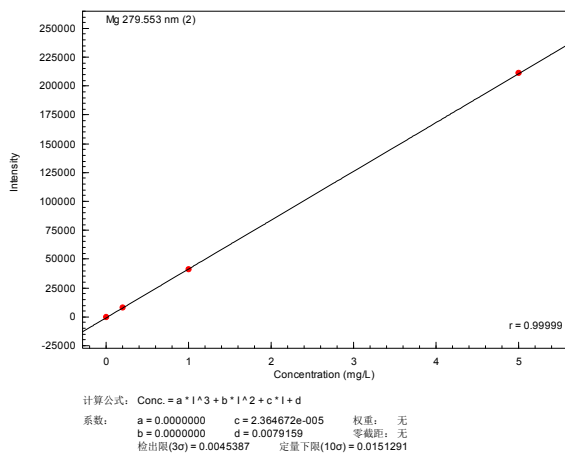


图 3 Mg 元素的标准曲线

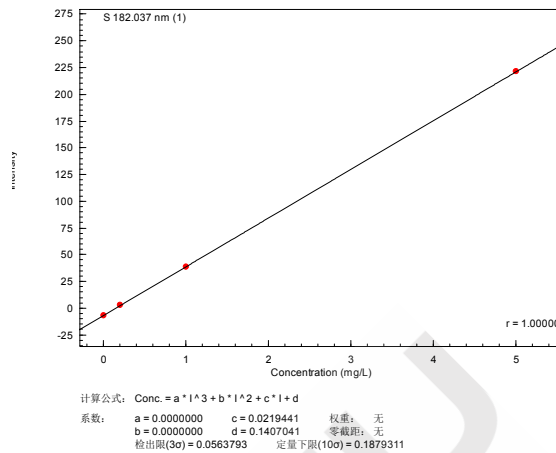


图 4 S 元素的标准曲线

2.3 部分元素谱线轮廓图

Fe 238.204 Best
条件2

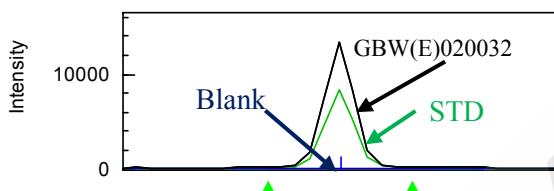


图 5 Fe 元素的谱线轮廓图

Mn 257.610 Best
条件2

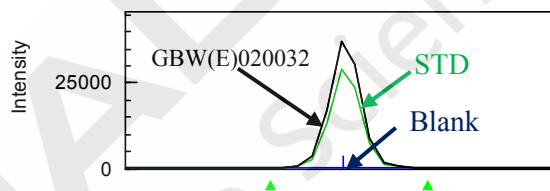


图 6 Mn 元素的谱线轮廓图

Pb 405.783 Best
条件1

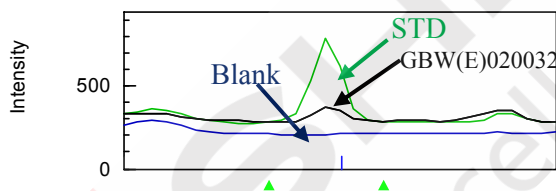


图 7 Pb 元素的谱线轮廓图

Sn 189.989 Best
条件1

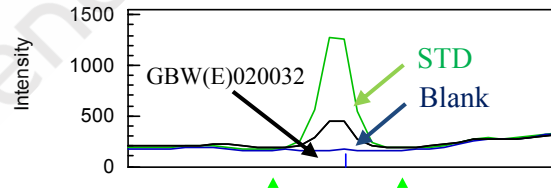


图 8 Sn 元素的谱线轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量锌白铜中多金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 10 次测定，软件中设置[显示定量下限]，标准曲线自动计算各元素的检出限(3σ)。实验结果见表 3。

表 3 锌白铜 GBW(E)020032 样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/L)	GBW(E)020032 标准值 (%)	测定结果 (%)	RSD (%)	加标量 (mg/L)	回收率 (%)
As	0.067	0.011 ± 0.001	0.010	3.78	0.5	97
Fe*	0.003	0.331 ± 0.006	0.325	1.03	15.0	100
Mg*	0.004	0.038 ± 0.002	0.037	0.82	2.0	98
Mn*	0.0007	0.13	0.13	0.80	6.0	101
P	0.066	0.0019 ± 0.0002	0.0021	2.55	0.1	97

Pb	0.04	0.017±0.001	0.018	3.38	1.0	102
S	0.03	0.0058±0.0006	0.0055	3.28	0.3	94
Si	0.005	0.0052±0.0006	0.005	1.08	0.3	96
Sn	0.01	0.024±0.001	0.024	0.61	1.0	95

3. 结论

采用硝酸湿法前处理锌白铜成分分析标准物质样品，ICP-AES 法测定了锌白铜 GBW(E)020032 标准物质中的多种金属元素的含量。该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合，回收率良好，适用于锌白铜中多种金属元素的定量分析。



SHIMADZU
Excellence in Science

ICP-AES法测定铝合金中的多种金属元素

摘要: 本文参考了国家标准《GB/T 20975.25-2008 铝及铝合金化学分析方法》，ICP-AES法测定了GBW02222铝合金(Aluminum Alloy)中的多种金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好 $r>0.99992$ ，方法检出限低，精密度高，RSD小于0.5%，测定结果与标准值吻合，可同时测定铝合金中的多种金属元素。

关键词: 铝合金 金属元素 ICP-AES

铝合金是目前工业应用最广泛的有色金属材料，由于较高的强度和较低的重量之比，广泛的应用在航空器领域。人们又根据用途的不同，制造了一系列不同元素组成的铝合金，并根据组成成分的差别进行命名。准确的定量铝合金中铝元素以外的其他金属元素的含量，对铝合金的质控和分类都有重要的意义。本文参考了《GB/T 20975.25-2008 铝及铝合金化学分析方法》国家标准，使用基体匹配法消除了高含量铝的基体干扰，建立了 ICP-AES 法测定铝合金中的多种金属元素含量的分析方法。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 小时后，用去离子水冲洗，干燥备用；实验所用 HCl、HF 和 H₂O₂ 均为优级纯试剂，实验用水为超纯去离子水。

1.3 仪器参数

对于主含量元素的检测，适合采用轴向和纵向观测方式，可获得较大线性范围，实现高低元素含量同时分析。本试验的仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/纵向	同心	标准	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

1.4 样品的前处理

精确称取约 0.5 g 铝合金试样于三角锥瓶中，少量水润湿，缓慢滴加 10 mL HCl (1+1)，待剧烈反应停止后，加入数滴硝酸，低温加热分解，直至完全消解为澄清透明溶液，转移至

200 mL 容量瓶，纯水定容，摇匀，得待测溶液 A，测 Fe、Ti 和 Zr 元素含量。经再稀释 50 倍为溶液 B，测定 Cu、Mg 和 Zn。

1.5 工作曲线的配制

采用高纯铝 (>99.999%) 基体匹配法，可消除基体干扰。平行称取 (0.5 g 高纯铝) 4 份，按样品消解方法同步处理，并加入标准系列定容。

表 2 工作曲线(μg/mL)

元素	STD1	STD2	STD3	STD4
Fe	0	2.0	6.0	10.0
Ti	0	0.4	1.2	2.0
Zr	0	2.0	6.0	10.0
Cu	0	1.0	2.0	4.0
Mg	0	1.0	2.0	4.0
Zn	0	2.0	4.0	8.0

2. 结果与讨论

2.1 部分元素的标准曲线

岛津ICPESolution软件具有独特的“最佳波长优化”功能，可根据各元素波长灵敏度和信噪比以及谱线间相互干扰情况，自动选择最佳波长。

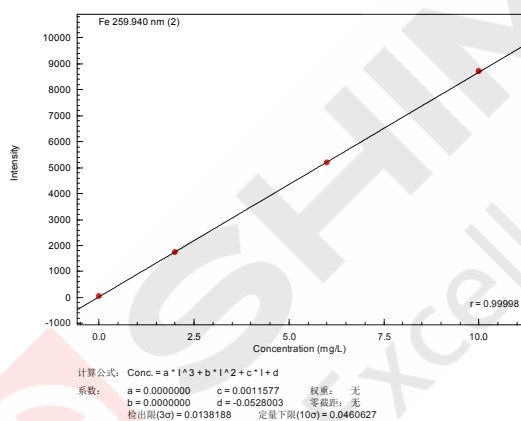


图 1 Fe 元素标准曲线

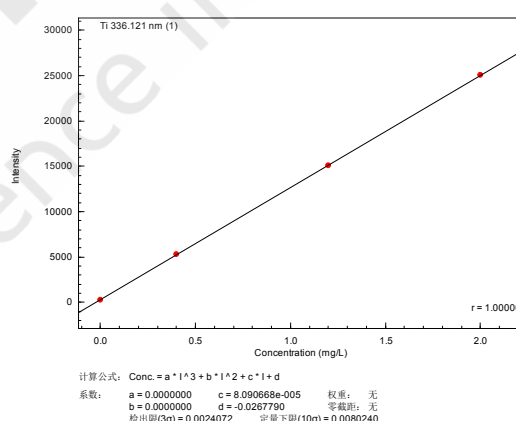


图 2 Ti 元素标准曲线

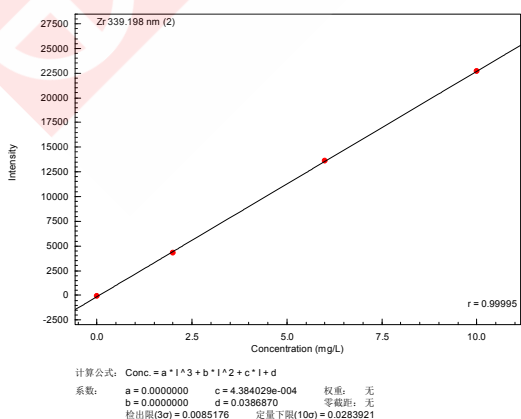


图 3 Zr 元素标准曲线

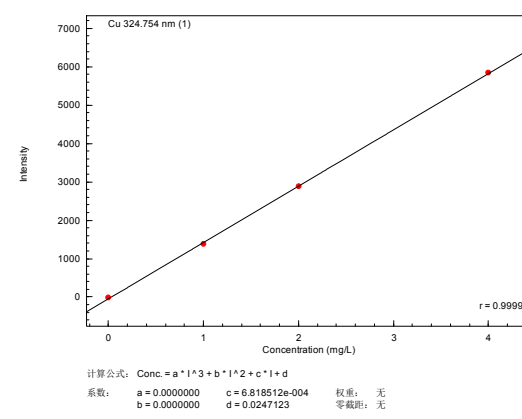


图 4 Cu 元素标准曲线

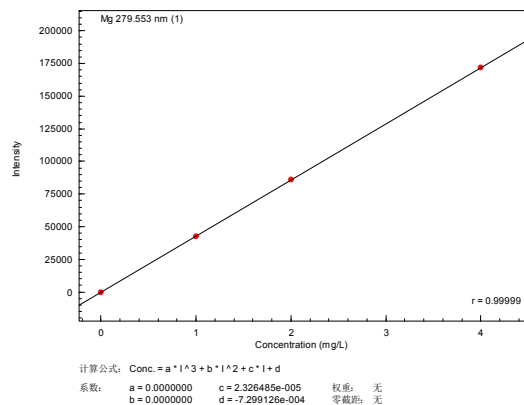


图 5 Mg 元素标准曲线

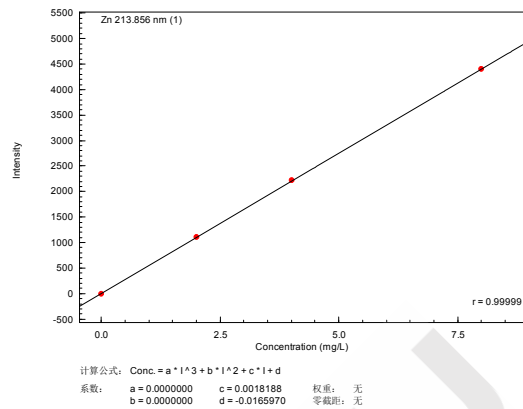


图 6 Zn 元素标准曲线

2.3 元素的谱峰轮廓

Fe 259.940 Best
 条件2

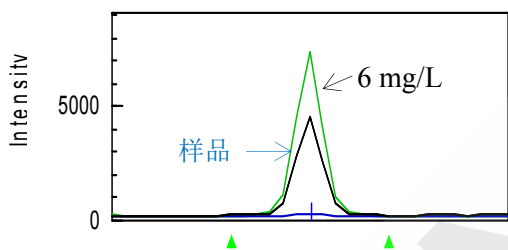


图 9 Zr 元素谱峰轮廓

Ti 336.121 Best
 条件1

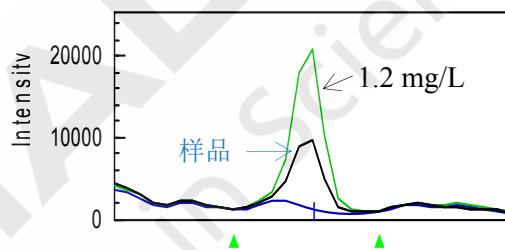
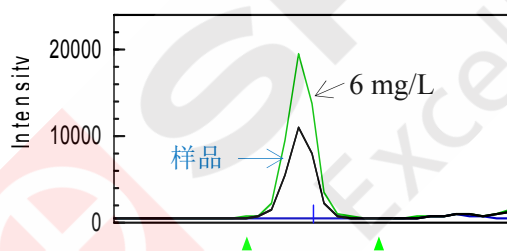
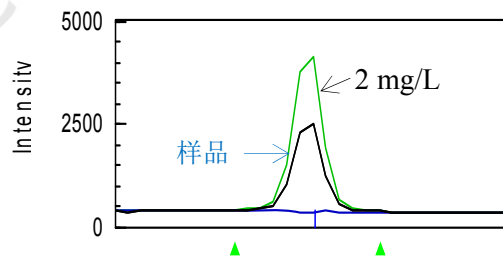


图 10 Cu 元素谱峰轮廓

Zr 339.198 Best
 条件2



Cu 324.754 Best
 条件1



Mg 279.553 Best
 条件1

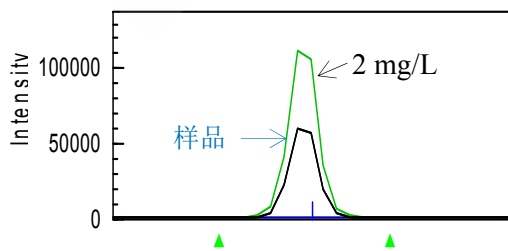


图 11 Mg 元素谱峰轮廓

Zn 213.856 Best
 条件1

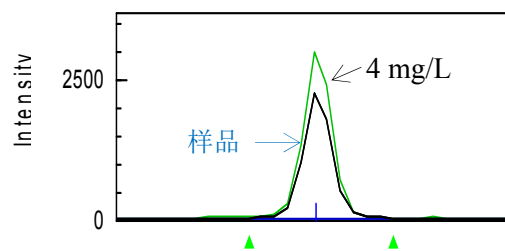


图 12 Zn 元素谱峰轮廓

2.4 铝合金样品分析结果

使用 ICP-AES 基体匹配法测定 GBW02222 铝合金中的 4 种金属元素含量，测定结果如表 4。

表 3 GBW02222 铝合金分析结果

测定元素	观测方向	分析波长 (nm)	检出限 (mg/L)	BCR-176R 标准值 (%)	BCR-176R 测定结果 (%)	RSD (%)
Fe	纵向	259.940	0.0138	0.141±0.006	0.139	0.47
Ti	轴向	336.121	0.0024	0.0196±0.0005	0.0201	0.40
Zr	纵向	339.198	0.0085	0.127±0.005	0.131	0.08
Cu	纵向	324.754	0.0104	2.30±0.03	2.33	0.37
Mg	纵向	279.553	0.0003	2.21±0.04	2.19	0.33
Zn	纵向	213.856	0.0124	6.21±0.06	6.17	0.22

3. 结论

本文参考铝合金国家标准，采用法 ICP-AES 基体匹配法测定了 GBW02222 铝合金 (Aluminum Alloy) 中的 6 种金属元素的含量。实验结果表明，该方法线性相关系数良好 r 大于 0.99992，RSD 均小于 0.5%，方法检出限低，测定结果准确，分析结果与标准值吻合，可准确测定铝合金中的多种金属元素。

使用ICPE-9820同时测定钢铁中的微量元素和主成分元素

摘要: 本文使用岛津全谱型ICP发射光谱仪ICPE-9820, 对钢铁标准物质进行了分析, ICPE-9820可通过轴向观测 (AX) 和纵向观测 (RD) 的双向观测, 同时测定从微量元素到主成分元素, 该方法快速准确, 适用性强。

关键词: 金属材料 钢铁 ICP-AES 双向观测

钢铁是各种工业制品及日用品等各大领域中用到的最具代表性的材料之一。种类繁多, 并且强度、耐热性和耐腐蚀性等性质会根据元素种类及含量发生变化, 因此成分的工艺管理与品质管理非常重要。钢铁中所含元素的含量范围较宽, 根据材料和元素的种类从 ppm 级到百分之几十不等, 因此要求分析仪器拥有较宽的动态范围。

本文向您介绍使用岛津全谱型 ICP 发射光谱仪 ICPE-9820, 对钢铁标准物质进行分析的示例。ICPE-9820 可通过轴向观测 (AX) 和纵向观测 (RD) 的双向观测, 同时测定从微量元素到主成分元素。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪

1.2 仪器参数

对于主含量元素的检测, 适合采用轴向和纵向观测方式, 可获得较大线性范围, 实现高低元素含量同时分析。使用岛津全谱型 ICP 发射光谱仪 ICPE-9820 进行测定。测定条件如表 1 所示。

ICPE-9820 可在高灵敏度的轴向观测 (AX) 与适合高浓度分析的纵向观测 (RD) 的双向观测中自动切换进行测定, 因此可获得宽动态范围的测定结果。另外, 通过垂直放置等离子体炬管, 可减少样品残留和防止炬管积盐。由此不仅可以测定微量元素到高浓度的主成分元素, 还可以对同一元素浓度差异大的低合金钢和不锈钢等样品进行同时分析。

表 1 仪器工作条件

仪器	: ICPE-9820 系列
高频输出	: 1.2 kW
等离子体气流量	: 14 L/min
辅助气流量	: 1.2 L/min
载气流量	: 0.7 L/min
进样	: 雾化器 10
雾化室	: 旋流雾室

等离子体炬管	: 高盐炬管
观测方向	: 轴向 (AX) / 纵向 (RD)
测定时间	: 3 分 40 秒/样品 (含清洗时间)

1.3 样品及样品前处理

样品:

日本钢铁认证标准物质 (社团法人日本钢铁联盟)

- JSS154-12 (低合金钢)
- JSS650-5 (SUS430、铁素体类不锈钢)
- JSS651-12 (SUS304、奥氏体类不锈钢)

样品前处理:

- (1) 用王水加热溶解 1 g 样品, 对溶解液进行过滤。
- (2) 碱融解残渣 (碳酸钠、四硼酸钠 = 2:1), 用盐酸溶解融解生成物。
- (3) 将溶解液与 (1) 的滤液混合, 添加酒石酸制备成 5.4 % (w/v), 并定容到 200 mL 容量瓶作为待测样品。此时添加内标元素钇 (Y), 使样品溶液的浓度为 100 mg/L。

1.5 工作曲线的配制

与样品采用相同方法溶解高纯度铁 (纯度 99.99 % 以上), 以此作为基础, 分别添加分析元素的标准溶液, 以制备标准样品。

2. 结果与讨论

2.1 分析结果

通过标准曲线法-内标法进行定量。关于认证值和参考值中未显示的元素, 为确认定量值的准确性, 用高分辨率型 ICP (岛津顺序型 ICPS-8100) 进行了交叉验证。

表 2 为刚测定高浓度样品后的空白值。由表可知, 仪器内样品残留少, 抗污染能力强。因此, 在测定含高浓度的 Ni 和 Cr 等不锈钢样品后, 立即测定含低浓度的 Ni 和 Cr 等低合金钢样品时, 也不会因样品残留产生很大误差。

图 1 为 Ni 和 Cr 的标准曲线。对于同一元素, 通过改变等离子体的观测方向和测定波长, 可绘制不同浓度范围的标准曲线。如此可在较宽的浓度范围内进行定量分析, 而无需改变样品或元素的稀释因子。由软件根据浓度自动推荐标准曲线, 因此可缩短分析结束后的数据处理时间, 并减少人为的误差。表 3 为分析结果。在多元素中得到了与认证值或 ICPS-8100 结果一致的良好结果。

表 2 刚导入高浓度样品后的空白值 (残留值) (单位: mg/L)

	Ni	Cr
高浓度样品溶液	1000 (20wt%)	2000 (40wt%)
刚导入高浓度样品后的空白样品值	0.003 (0.00006wt%)	0.016 (0.00032wt%)

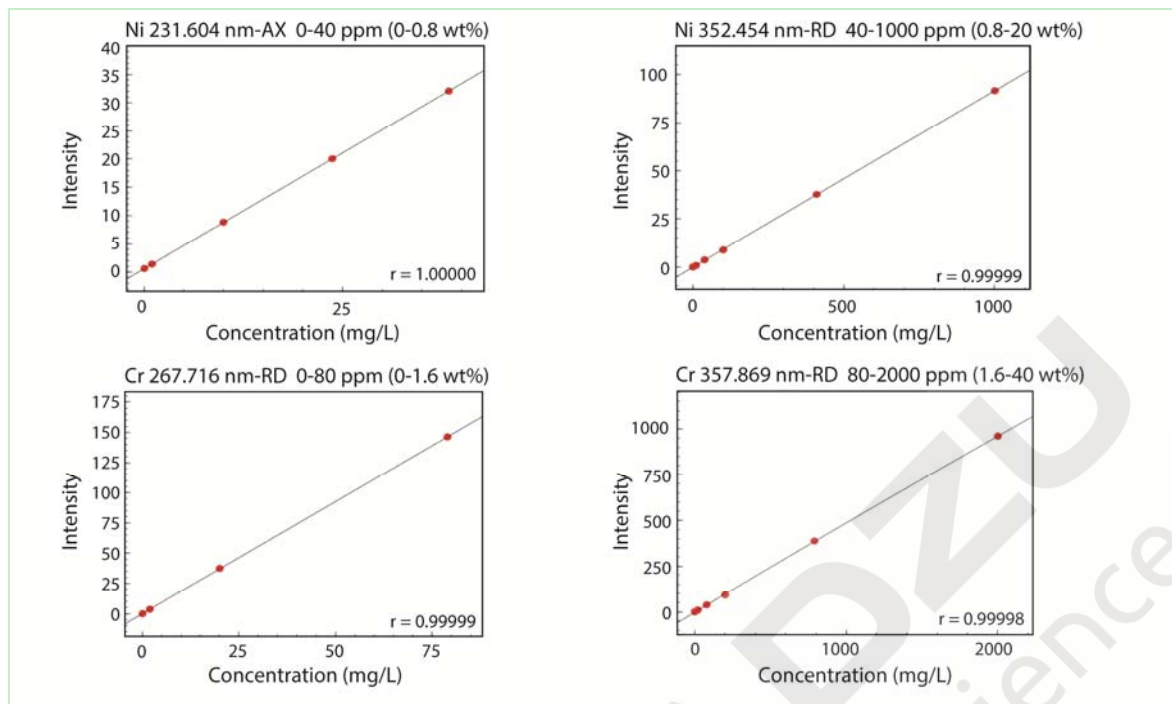


图 1 Ni、Cr 的标准曲线

表 3 钢铁认证标准物质的分析结果 (单位: wt%)

样品名称	JSS154-12				JSS650-5				JSS651-12			
元素名称	检测限	定量值	标准偏差	认证值	定量值	标准偏差	认证值	定量值	标准偏差	认证值		
Si	0.0002	0.623	0.002	0.61	0.325	0.002	0.32	0.671	0.002	0.69		
Mn	0.00002	1.156	0.003	1.16	0.443	0.001	0.44	1.322	0.003	1.33		
P	0.001	0.004	0.001	0.0039	0.022	0.0007	0.024	0.027	0.002	0.026		
S *	0.002	0.006	0.0003	0.004 (0.006)	0.004	0.0003	0.0035	0.008	0.0003	0.0052 (0.009)		
Cu	0.00004	0.203	0.002	0.20	0.0263	0.0001	0.026	0.0781	0.0002	0.076		
Ni	0.0001	0.515	0.0004	0.51	0.207	0.0003	0.21	9.05	0.008	9.03		
Cr	0.0002	1.94	0.007	1.93	16.3	0.03	16.18	18.3	0.05	18.26		
Mo	0.0001	0.384	0.0004	0.38	0.0075	0.00005	0.008	0.055	0.0003	0.054		
Ti	0.00001	0.0002	0.00002	(0.0002)	<		(<)	0.00113	0.00002	(0.00124)		
V	0.00001	0.305	0.0003	0.30	0.0297	0.00004	(0.0302)	0.0679	0.0001	(0.0690)		
Nb	0.00004	0.0005	0.00003	(0.0004)	0.0013	0.00005	(0.0016)	0.0031	0.0002	(0.0033)		
Al	0.0001	0.0013	0.0001	0.001	0.0045	0.0001	0.005	0.0027	0.0002	0.003		
Co	0.00003	0.0037	0.00004	(0.0034)	0.0332	0.0002	(0.032)	0.216	0.0003	0.22		

Sn	0.0002	0.001	0.0001	(0.001)	0.002	0.0003	(0.032)	0.004	0.0003	(0.003)
Zn	0.00007	<		(0.0001)	0.0008	0.0002	(0.001)	0.001	0.0002	(0.001)
Zr	0.00004	0.0001	0.00002	(0.0001)	0.0002	0.00003	(0.0001)	<		(<)

检测限：反复测定 10 次标准曲线空白得到的标准偏差的 3 倍浓度×稀释因子（200）

<：小于检测限

标准偏差：反复分析 2 次同一样品溶液时的标准偏差

（ ）：使用 ICPS-8100 的分析结果

S*：并非模拟硫分析的预处理，仅作为参考值。



SHIMADZU
Excellence in Science

ICP- AES法测定热作模具钢中多种金属元素

摘要: 本文介绍了采用王水湿法前处理热作模具钢成分分析标准物质样品, ICP-AES法测定了热作模具钢GBW01392标准物质中的多种金属元素的含量。实验结果表明, 该方法线性相关系数良好, $r>0.99995$, 可同时测定热作模具钢中的多种金属元素, 该方法检出限低, 分析结果与标准值相吻合。

关键词: 金属材料 热作模具钢 合金元素

热作模具钢是用来制造热作模具的模具钢, 具有较高的硬度、强度、红硬性、耐磨性和韧性, 具有良好的高温强度、热疲劳稳定性、导热性和耐腐蚀性。主要用于制造对高温状态下的工件进行压力加工的模具, 如热锻模具、热挤压模具、压铸模具等。根据其成分中主要元素成分以及合金元素的含量不同, 可以分为不同系列不同品质的热作模具钢, 常见的热作模具钢添加元素有 Cr、Si、V、Co 等。准确快速地分析这些元素含量, 对热作模具钢的品种分类以及用途区分有非常重要的监控作用。本文使用 ICP-AES 法研究测定了热作模具钢 GBW01392 标准物质中多种金属元素含量。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱发射光谱仪。

1.2 实验器皿及试剂

实验所用器皿为玻璃材质, 用硝酸溶液 (1+1) 浸泡24小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用的HCl、HNO₃为优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

准确称取 0.2000 g 左右样品于烧杯中, 加入 6 mL HCl 和 2 mL HNO₃, 将烧杯放置在电加热板上, 低温加热使样品溶解, 试样全部溶解后煮至约剩 4 mL。取下冷却后, 纯水定容至 50 mL 容量瓶中。

称取 2 g 左右的高纯铁成分分析标准物质于烧杯中, 加入 30 mL HCl 和 10 mL HNO₃, 放置在电加热板上, 低温加热至铁粉全部溶解, 取下冷却后, 纯水定容至 50 mL 容量瓶中。移取 5.0 mL 该溶液至 50 mL 容量瓶中, 用于基体匹配法配置标准曲线。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速 (L/min)	等离子气流速 (L/min)	载气流速 (L/min)	高频频率 (MHz)	高频输出功率 (kW)
轴向/纵向	同心	标准	旋流	1.2	14	0.7	27.12	1.2

2. 结果与讨论

2.1 标准曲线溶液配制

使用高纯铁基体匹配法配制 Co、Cr、Cu、P、Si 和 V 的不同浓度标准溶液于 50 mL 容量瓶中，如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度及波长

元素	波长(nm)	标准曲线浓度(mg/L)					
		STD1	STD2	STD3	STD4	STD5	STD6
Co	228.616	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
Cr	267.716	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
Cu	324.754	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0
P*	177.499	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
Si	288.158	0.00	1.00	2.00	5.00	10.0	20.0
V	311.071	0.00	0.50	1.00	2.50	5.00	10.0

注：* 轴向观测

2.2 部分元素标准曲线如下：

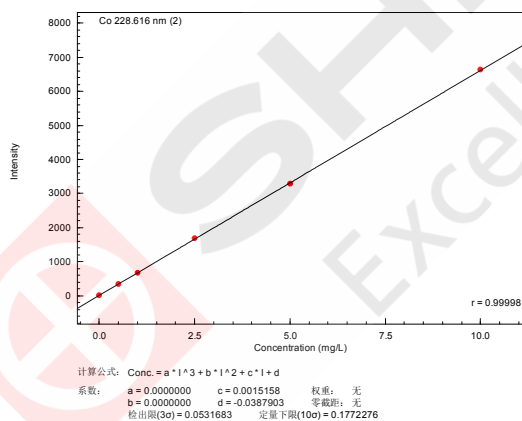


图 1 Co 元素的标准曲线

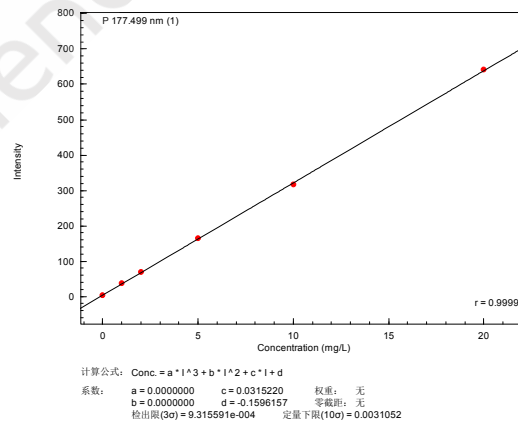


图 2 P 元素的标准曲线

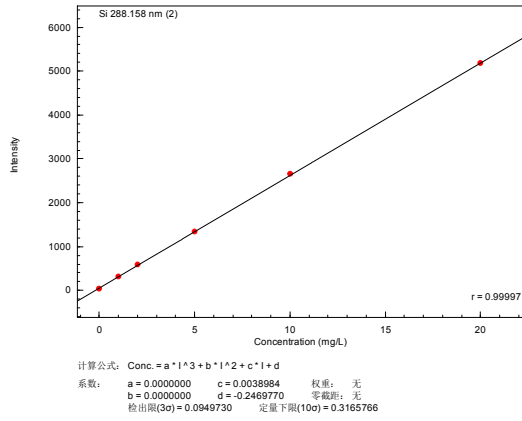


图 3 Si 元素的标准曲线

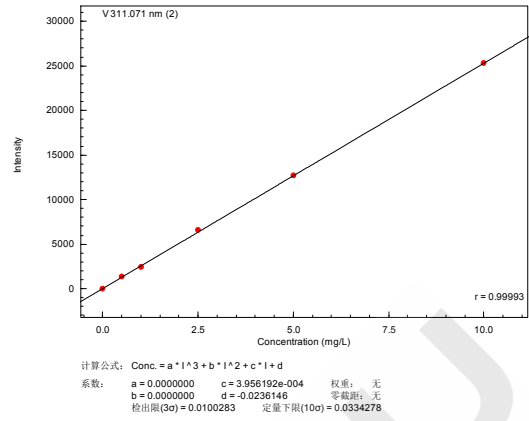


图 4 V 元素的标准曲线

2.3 部分元素谱线轮廓图

Co 228.616 Best
条件2

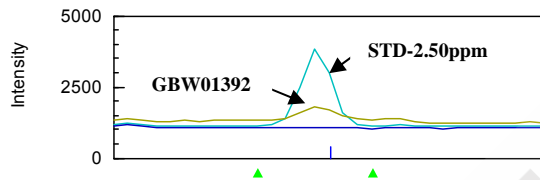


图 5 Co 元素的谱线轮廓图

P 177.499 Best
条件1

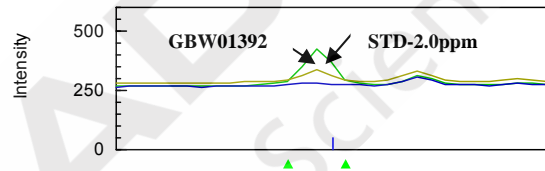


图 6 P 元素的谱线轮廓图

Si 288.158 Best
条件2

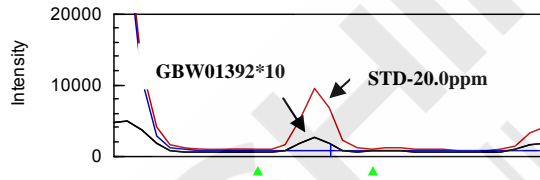


图 7 Si 元素的谱线轮廓图

V 311.071 Best
条件2

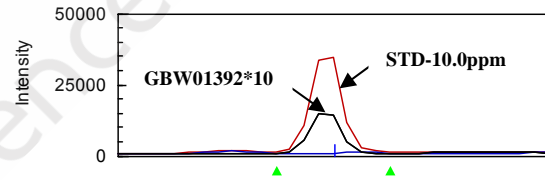


图 8 V 元素的谱线轮廓图

2.4 样品分析结果及检出限

使用 ICP-AES 法直接测量热作模具钢 (GBW01392) 中多金属元素的含量。对样品空白的分析元素进行 10 次测定, 软件中设置[显示定量下限], 标准曲线自动计算各元素的检出限 (3σ)。实验结果见表 3。

表 3 热作模具钢 (GBW01392) 样品分析结果

元素	方法检出限 (mg/L)	热作模具钢标准值 (%)	测定结果 (%)	RSD (%)
Co	0.053	0.012	0.012	2.34
Cr	0.016	5.08	5.08	0.59
Cu	0.050	0.017	0.017	1.24
P	0.0009	0.015	0.013	4.13
Si	0.095	1.06	1.06	0.36
V	0.010	0.946	1.03	0.63

3. 结论

采用王水湿法前处理热作模具钢成分分析标准物质样品，ICP-AES 法测定了热作模具钢 GBW01392 标准物质中的多种金属元素的含量。该方法检出限低，精密度高，分析结果与标准值相吻合，适用于热作模具钢中多种金属元素的定量分析。



ICPE-9820测定铂金材料中常量元素

摘要: 本文参考国家标准《GB/T 28021-2011 饰品 有害元素的测定 光谱法》, 采用ICPE-9820测定了铂饰品国家标准物质中常量元素。实验结果表明, 该方法样品检测结果RSD值<1%, 稀释系数95.5~104.7%, 可满足铂金材料中常量元素检测。

关键词: 铂饰品 ICP-AES 常量元素

随着贵金属首饰业的蓬勃发展, 首饰的花样品种款式层出不穷, 成分变化越来越复杂, 检验难度也越来越大, 传统的检验贵金属饰品的的方法远远不能满足市场的需要。当今, 国内外发展了多种先进的贵金属首饰检测技术, 如X荧光光谱分析、电子探针、扫描电镜、激光光谱等。

电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)是一种广泛应用的元素分析技术, 本文参考国家标准《GB/T 28021-2011 饰品 有害元素的测定 光谱法》, 利用全谱型 ICP-AES, 采用内标法直接进样, 测定了铂金材料中常量元素。

1 实验部分

1.1 仪器

岛津 ICPE-9820 全谱型电感耦合等离子体发射光谱仪

1.2 实验器皿及试剂

实验所用玻璃器皿均用硝酸溶液(1+1)浸泡 24 小时后, 用去离子水冲洗, 干燥备用; 实验所用 HNO₃、HCl 试剂优级纯试剂, 实验用水为超纯去离子水。

1.3 样品的前处理

精确称取 0.1 g 试样于聚四氟乙烯内罐中, 加入 10 mL 50%王水(HNO₃: HCl=1: 3)溶液, 密封置于微波消解仪, 190℃下保持 20 分钟。冷却后, 用纯水转移样液于 100 mL 容量瓶中, 加入内标 10 mg/L Sb, 以及 1 mg/L Y 作为内标, 用纯水定容。

标准曲线配制方法: 按照表 2, 配制各元素标准溶液, 加入内标 10 mg/L Sb, 以及 1 mg/L Y 作为内标, 并用 5%王水定容。

1.4 仪器参数

仪器工作条件如表 1 所示。

表 1 仪器工作条件

观测方向	雾化器类型	矩管类型	雾化室	辅助气流速(L/min)	等离子气流速(L/min)	载气流速(L/min)	高频频率(MHz)	高频输出功率(kW)
纵向	同心	Mini	旋流	0.6	10	0.7	27.12	1.2



图 1 ICPE-9820

2. 结果与讨论

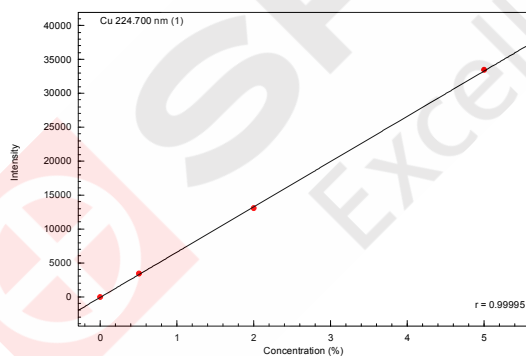
2.1 标准曲线配制

按照 1.3 所述方法，配制标准溶液，详细浓度如表 2。

表 2 各元素标准曲线浓度(已换算成%)

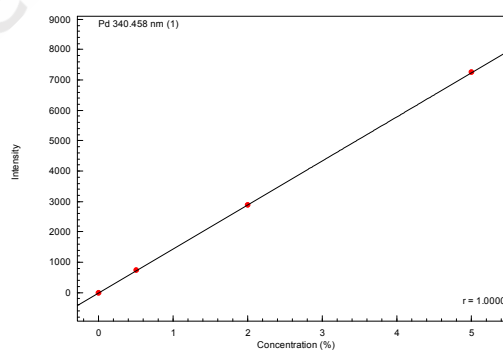
元素	内标元素	标准曲线浓度 (%)				
		Blank	STD1	STD2	STD3	STD4
Au	Sb 217.581 nm	0	0.5	1	2	-
Co	-	0	0.5	1	2	5
Cu	-	0	0.5	-	2	5
Ir	-	0	0.5	1	-	-
Pd	Y 224.306 nm	0	5	2	-	0.5
Rh	-	0	-	2	4	1
Ru	Y 224.306 nm	0	4	2	-	1

2.2 元素的标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 1.497634e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = 0.0044262$ 零截距: 无
 检出限(3σ) = 1.933915e-004 定量下限(10σ) = 6.446383e-004

图 2 Cu 标准曲线



计算公式: $\text{Conc.} = a \cdot I^3 + b \cdot I^2 + c \cdot I + d$
 系数: $a = 0.0000000$ $c = 6.896364e-004$ 权重: 无
 $b = 0.0000000$ $d = -3.975374e-004$ 零截距: 无
 检出限(3σ) = 0.0012323 定量下限(10σ) = 0.0041077

图 3 Pd 标准曲线

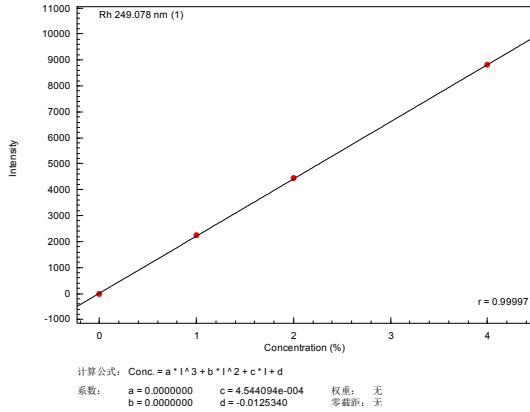


图 4 Rh 标准曲线

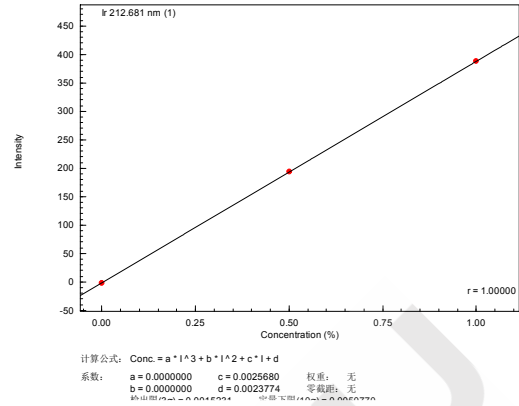


图 5 Ir 标准曲线

2.3 元素谱峰轮廓图

多元素同时分析时，因为发出的谱线数量非常多，所以谱线可能存在重叠（称为光谱干扰）。当样品中含多种组分并存在光谱干扰时，岛津 ICPEsolution 软件具有独特的“最佳波长优化”功能，可根据元素各波长灵敏度以及相互干扰情况，自动选择最佳波长。如图 6 所示。所选各元素分析波长如图 7~图 10。

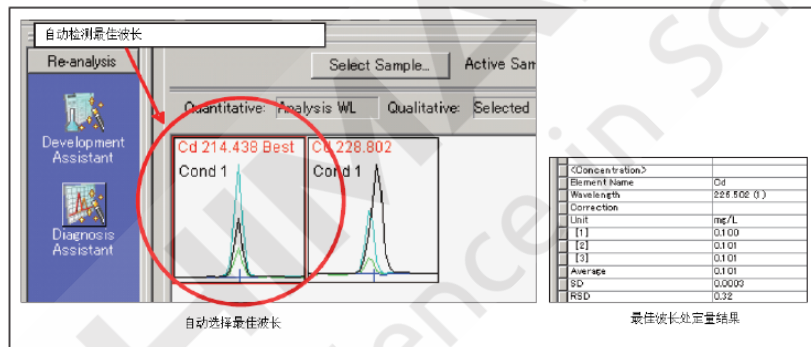


图 6 ICPEsolution 软件“自动选择最佳波长”功能示意图

Co 237.862 Best 条件1
ICPEsolution 确定最佳分析波长
 Cu 224.700 Best 条件1

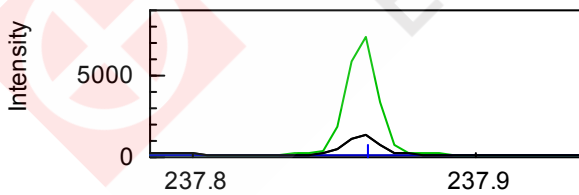


图 7 Co 谱峰轮廓图

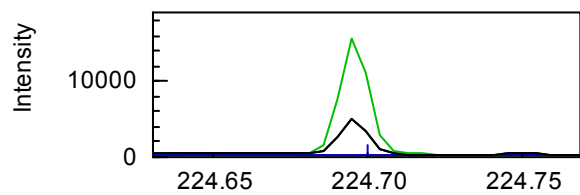


图 8 Cu 谱峰轮廓图

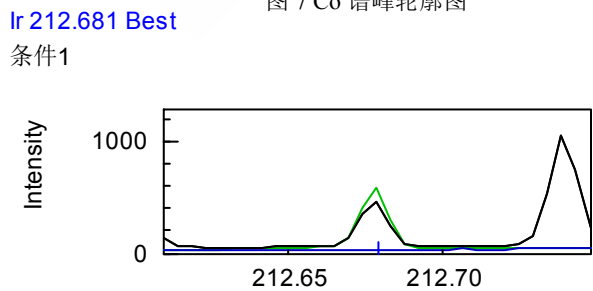


图 9 Ir 谱峰轮廓图

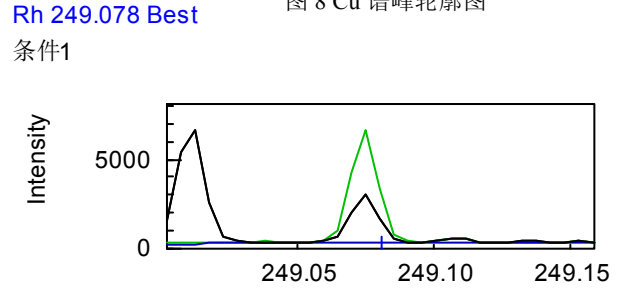


图 10 Rh 谱峰轮廓图

利用 ICPE-9820, 对三种铂金饰品国家标准物质进行测定, 同时对样品空白的分析元素进行 10 次测定, 取 3 倍的空白标准偏差所对应的浓度即为各元素的检出限, 结果见表 3。

为考察基体干扰以及方法可靠性, 根据 EPA(美国环境保护署)方法中对高含量元素干扰情况的判别方法, 把样品稀释 10 倍, 再进行测定, 并与原样品测定结果进行比较, 根据稀释试验系数, 验证样品基体对常量元素的干扰影响。

$$\text{稀释试验系数} = A \times C / B \times 100$$

原样品测定结果: A; 样品稀释后测定结果: B; 稀释因子: C (此样品为 10)

表 1 国家标准物质测定结果、稀释试验系数结果

标准 样品	元素	Au	Cu	Ir	Co	Pd	Rh	Ru
	波长(nm)	267.595	224.700	212.681	237.862	340.458	249.078	267.876
1	标准值 (%)		0.525±0.01			0.52±0.009		
	测定结果 (%)	-	0.527	-	-	0.527	-	-
	RSD, %	-	0.23	-	-	0.51	-	-
	稀释 10 倍							
	测定结果 (%)	-	0.526	-	-	0.503	-	-
	稀释试验系数	-	100.2	-	-	104.7	-	-
4	标准值 (%)				0.523±0.015	4.54±0.03		
	测定结果 (%)	-	-	-	0.536	4.51	-	-
	RSD, %	-	-	-	0.27	0.39	-	-
	稀释 10 倍							
	测定结果 (%)	-	-	-	0.56	4.63	-	-
	稀释试验系数	-	-	-	95.7	97.4	-	-
6	标准值 (%)	0.553±0.008	2.54±0.02	0.799±0.009			0.877±0.028	1.91±0.03
	测定结果 (%)	0.556	2.55	0.807	-	-	0.897	1.89
	RSD, %	0.35	0.41	0.51	-	-	0.12	0.32
	稀释 10 倍							
	测定结果 (%)	0.544	2.56	0.824	-	-	0.894	1.98
	稀释试验系数	102.2	99.6	97.9	-	-	100.3	95.5

3. 结论

本文利用 ICPE-9820, 采用内标校正法测定了市场上三种铂首饰国家标准物质样品中多元素含量。此方法中, 样品检测结果 RSD 值 < 1%, 稀释试验系数 95.5~104.7%, 此方法可同时满足铂金材料中常量元素检测。

X射线荧光光谱在金属材料分析中的应用数据

EDX对中低合金钢中Pb、As的测试

近年来,生产企业面临着越来越多的环保要求,针对有害物质的管控要求也越来越严格。As 是一种众所周知的有毒物质,比如大众熟知的砒霜就是 As_2O_3 。挪威的 PoHS 指令率先将 As 列入管控物质,规定消费品中 As 的含量不得高于 100ppm。电子电气行业内一些大企业对其供应商也提出了 As 测试的要求。

铁件样品中 As 和 Pb 使用 EDXRF 同时测试,由于 PbLa 和 PbLb 分别受到 AsKa 和 FeKaSum 峰的干扰,技术上存在很大困难。本文介绍了应用岛津 EDXRF,克服各种困难,较好的解决了同时测试铁件中 As 和 Pb。

1. 标样

中低合金钢标样一套六块;高 Pb 易切削钢一块;

2. 仪器测试参数

元素谱线	电压	电流	滤光片	测试时间	环境	形状修正
AsKa 和 PbLb	50kV	自动	4#	400s	空气	有

3. 应用校准曲线法进行定量分析

采用降低 FeKaSum 强度,使用扣除邻近峰的方式扣除 FeKaSum 峰对 PbLb 的干扰,从而得到 Pb 校准曲线。采用 dj 模型修正 Pb 对 As 的干扰,从而得到 As 的校准曲线。

校准曲线如下图:

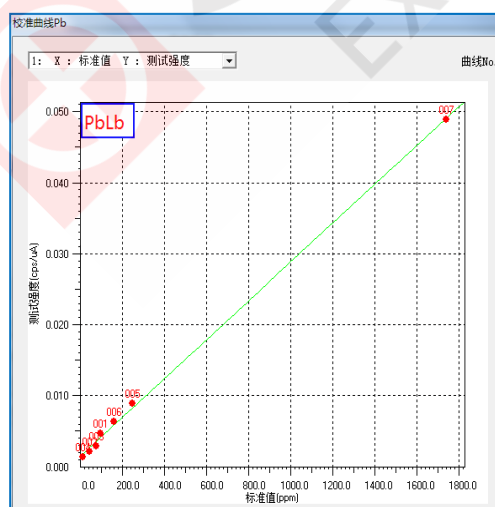


图 1 PbLb 校准曲线图

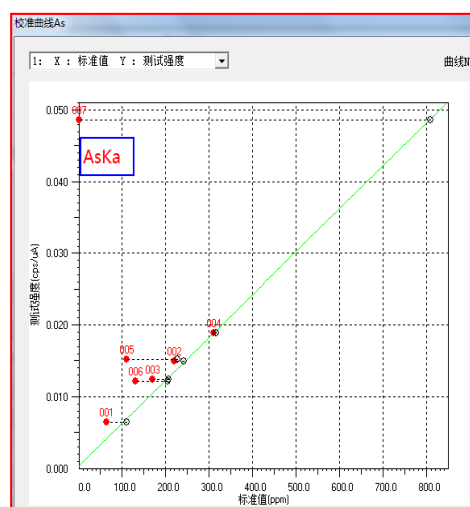


图 2 AsKa 校准曲线图

4. 重复性

测定次数	As(ppm)	Pb(ppm)
S-5(01)	90.5	319.3
S-5(02)	127.4	262.0
S-5(03)	163.6	199.2
S-5(04)	132.7	238.5
S-5(05)	105.3	268.0
S-5(06)	102.0	255.1
S-5(07)	187.0	139.7
S-5(08)	121.1	230.5
S-5(09)	135.4	249.8
S-5(10)	112.2	258.5
标准值	110	250
Average	127.7	242.1
Std.Dev.	29.3	47.1

5. 检出限

按照 IEC62321 文件的要求, 取接近空白样的低含量样品, 重复测试 10 次, 计算标准偏差的 3 倍作为检出限, 如下表:

	S-1-As (ppm)	S-4-Pb (ppm)
标准值	64	12
Average	70.5	33.46
Std.	10.9	11.7
3Std.	32.6	35.2

6. 讨论

1. EDX 可以同时给出铁件中 As 和 Pb 的结果, 满足铁件中 AsPb 的快速筛选测试要求;
2. 得益于液氮制冷 Si(Li) 的高分辨率, 使得扣除 FeKaSum 峰对 PbLb1 的干扰变得容易;
3. 经验证, 该测试条件亦可用于易切削钢和不锈钢样品中 AsPb 的同时测试。

EDX-8000真空条件分析转炉渣中各元素

X 射线荧光光谱法(XRF)分析具有制样简便,分析速度快,分析含量范围宽,重现性好,准确度高等优点,已广泛应用于钢铁、有色金属、地质、矿产、环境、生物等各个领域的元素分析。随着检测水平的不断提高,光谱仪的硬件和软件都得到很大的改进。利用压片法制样 X 射线荧光光谱法测定转炉渣中 CaO 等 8 种成分的分析方法选择了与试样基体相匹配的样品,定值后建立校准曲线,消除了基体干扰;对个别元素的测定采用经验系数法消除了共存元素的干扰。本法测定范围宽,精密度高,稳定性好,测得各成分的相对标准偏差均小于 2%。方法操作简单,易于掌握,成本低,适合生产需要。

1. 样品

采集同一生产工艺不同炉次的样品,从中挑选各元素有一定梯度的样品,用波长色散仪器熔融法定值,以此作为标准曲线用样品,建立工作曲线。(标准值如表 1 所示)

表 1 标准值 [mass%]

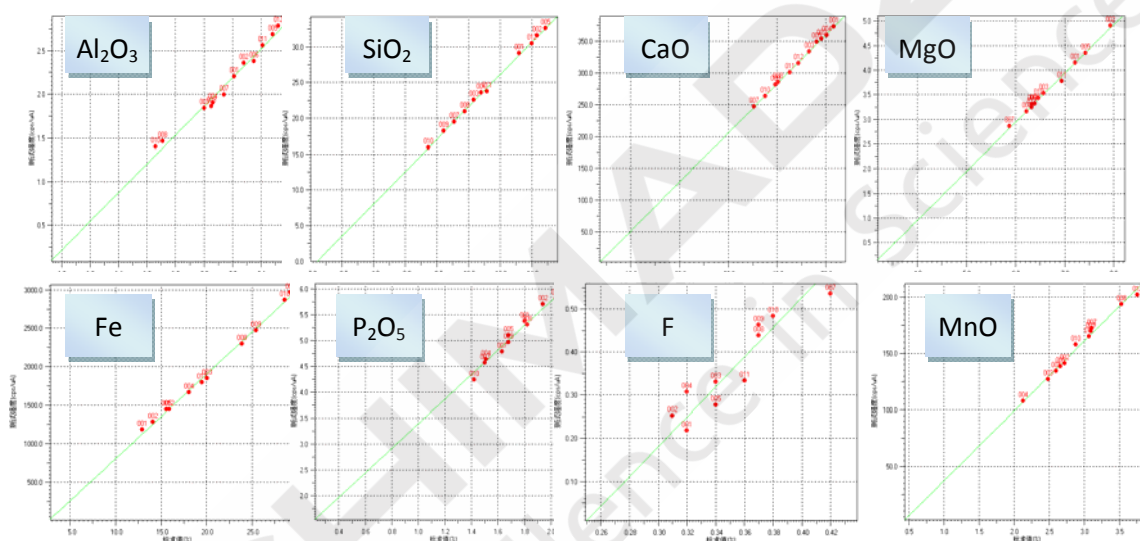
样品	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe	P ₂ O ₅	F	MnO
ZLZ-1	13.35	2.21	51.35	7.30	13.19	1.85	0.32	2.68
ZLZ-2	14.27	2.28	49.30	7.89	14.01	1.97	0.31	2.76
ZLZ-3	10.65	2.00	46.81	6.75	14.97	1.57	0.34	2.48
ZLZ-4	10.69	2.06	49.52	6.05	18.38	1.55	0.32	2.14
ZLZ-5	14.34	2.48	48.02	7.34	15.39	1.71	0.34	2.67
ZLZ-6	13.29	2.35	50.77	7.13	14.20	1.77	0.32	2.51
ZLZ-7	8.85	2.14	35.32	5.90	29.06	1.55	0.42	2.98
ZLZ-8	9.63	1.71	39.97	6.59	23.68	1.77	0.37	3.52
ZLZ-9	8.53	2.05	39.70	6.62	25.11	1.62	0.37	3.05
ZLZ-10	7.31	1.66	36.74	6.43	29.27	1.34	0.38	2.73
ZLZ-11	11.38	2.41	43.05	6.88	19.30	2.00	0.36	3.09
ZLZ-12	14.46	2.52	45.35	6.35	15.60	2.09	0.49	3.87

2. 前处理

使用氯乙烯环压片(内径 35mmφ),全压 20MPa、30 秒加压成型。请参照图 1。



图 1 样品图



注：F由于受到FeLa线的重叠影响，分析效果不好。

3 测定结果及精度

利用上述工作曲线法对 ZLZ-1 进行了 10 次简单重复分析。再现性结果如下表 3 所示。各样品中分析元素的 X 射线荧光谱图如图 3 所示。

表 2 ZLZ-1 十次精度 (F300 秒, 其他为 100 秒)

	[mass%]							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe	P ₂ O ₅	F	MnO
1	13.45	2.24	51.90	7.27	13.03	1.84	0.316	2.63
2	13.42	2.24	51.88	7.26	13.03	1.82	0.312	2.63
3	13.42	2.23	51.89	7.27	13.00	1.85	0.314	2.63
4	13.45	2.24	51.94	7.25	12.94	1.85	0.315	2.63
5	13.44	2.25	51.94	7.26	12.99	1.84	0.310	2.63
6	13.39	2.23	51.96	7.26	12.95	1.84	0.311	2.63
7	13.41	2.24	51.98	7.28	12.94	1.86	0.320	2.64
8	13.47	2.24	51.99	7.27	12.94	1.87	0.317	2.63
9	13.47	2.23	51.97	7.28	12.94	1.87	0.318	2.64

10	13.46	2.24	51.95	7.27	12.95	1.84	0.313	2.64
平均值	13.44	2.24	51.94	7.27	12.97	1.85	0.315	2.63
标准偏差	0.0261	0.0050	0.0382	0.0113	0.0366	0.0140	0.0032	0.0026
变动系数 [%]	0.194	0.221	0.074	0.156	0.282	0.760	1.018	0.100

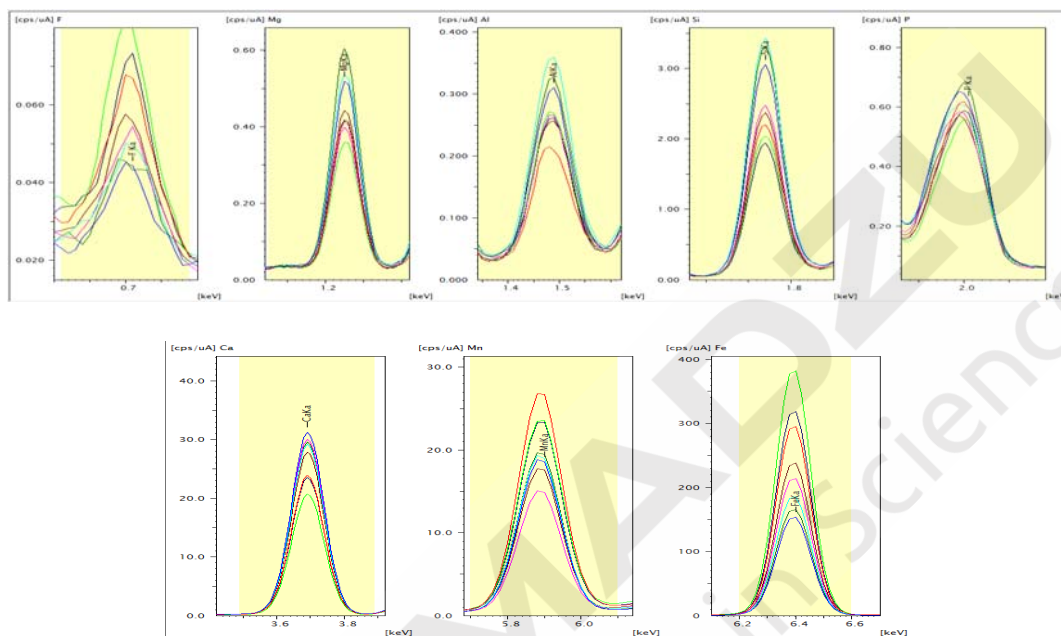


图3 分析元素的 X 射线荧光谱图

EDX对铅黄铜的分析

在我国铜阀门制造业聚集着大量的铜合金加工和铜阀门制造工厂，其非常关注铜合金中Cu、Zn、Pb、Ni、Fe、Sn等元素的分析及检测。岛津生产的EDX能量散射荧光光谱仪对铜杆、铜棒、铜阀门以及它们加工的铜屑等可以不受样品形状的影响直接进行分析；还可以考虑对环保铜进行检测。为产品打入欧洲市场提供方便条件。和直读光谱相比可以直接分析高含量的Cu、Zn等元素，分析精度满足化学分析国家标准要求。我们分别使用真空和非真空条件对样品进行检测，检测结果非常好。客户仅仅需要配备控样就可以完成准确的分析。

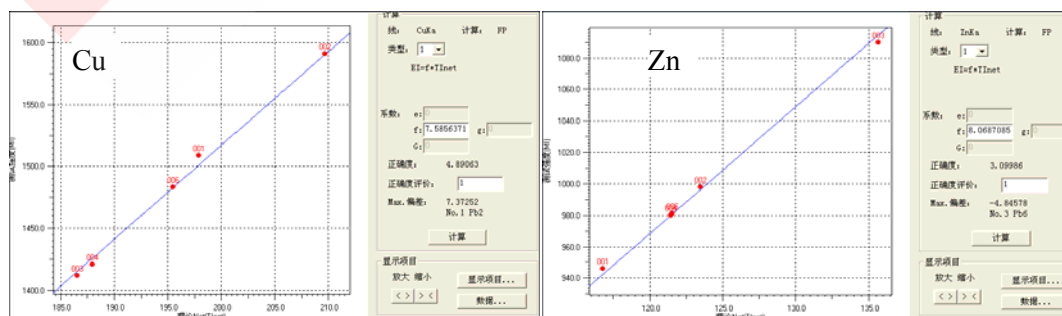
1. 大气下单标基本参数法分析的一致性 (%)

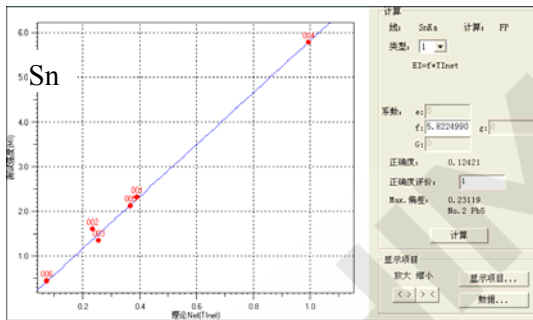
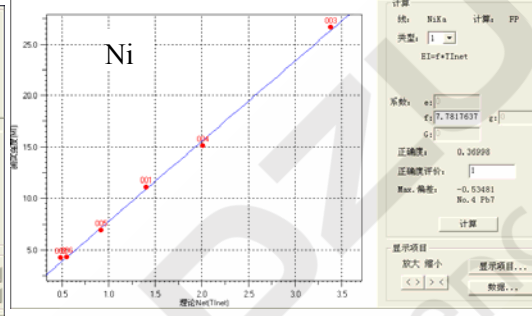
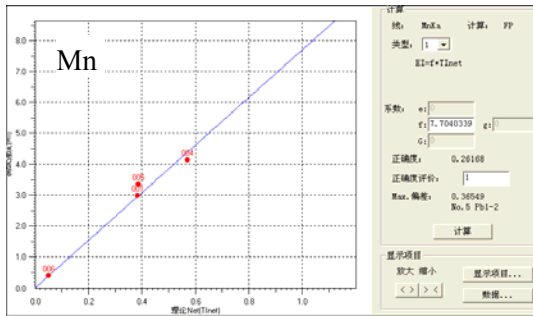
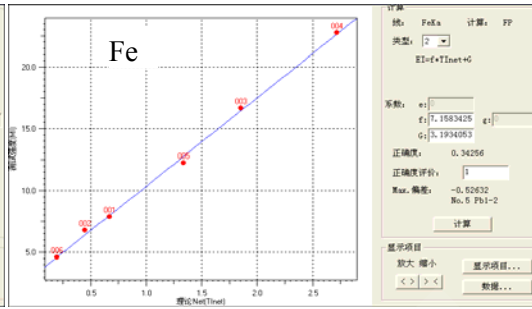
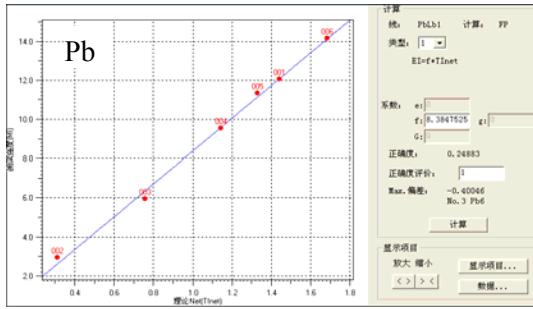
样品	Cu	Zn	Pb	Ni	Fe	Sn
1-1	64.55	34.19	0.467	0.12	0.115	0.18
1-2	64.50	34.29	0.436	0.10	0.121	0.18
1-3	64.45	34.33	0.461	0.11	0.117	0.17
1-4	64.55	34.30	0.431	0.11	0.118	0.19
1-5	64.54	34.20	0.448	0.11	0.117	0.21
1-6	64.46	34.37	0.427	0.12	0.118	0.20

2. 真空下单标基本参数法分析的一致性 (%)

样品	Cu	Zn	Pb	Al	Si	Mn	Fe	Sn	Ni
2-1	61.50	35.33	1.83	0.12	0.17	0.17	0.25	0.33	0.30
2-2	61.39	35.39	1.83	0.11	0.18	0.17	0.23	0.37	0.31
2-3	61.59	35.23	1.81	0.11	0.17	0.17	0.25	0.37	0.29
2-4	61.40	35.41	1.85	0.12	0.18	0.14	0.24	0.36	0.29
2-5	61.48	35.33	1.83	0.11	0.17	0.16	0.24	0.36	0.30
2-6	61.53	35.27	1.84	0.11	0.18	0.16	0.25	0.36	0.30

3. 灵敏度曲线示例





SHANBAO

Excellence in Science

EDX 对铁镀锌板镀层厚度的荧光光谱分析

家电、汽车、建筑和彩涂等行业大量需要镀层钢板，主要包括普通的热镀锌钢板和高档的热镀锌钢板及锌与铝的合金镀层钢板。尤其是热镀铝锌合金镀层板（GL 板），它是近年来国际市场上的新品。电镀锌板是通过在热轧板上电镀锌；热轧镀锌板是以热轧板为基板，直接经酸洗镀锌生产出的镀锌板。岛津生产的 EDX 类设备可以和波长类仪器具有类似的功能，可以直接分析镀层材料的厚度，为镀层生产提供准确的参考。

Layer Info	Analyte	Fixed Val.	Unit
1 Layer1			
1 Layer	----- um	Quant.-EF	ZnKa
1 Elem. Zn	100.0000 %	Fix	----
B Base			
B Elem. Fe	100.0000 %	Fix	----

Layer Info	Analyte	Fixed Val.	Unit
1 Layer1			
1 Layer	----- um	Quant.-EF	FeKa
1 Elem. Zn	100.0000 %	Fix	----
B Base			
B Elem. Fe	100.0000 %	Fix	----

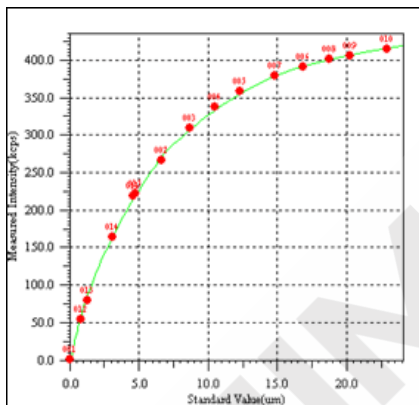


图 1 铁镀锌工作曲线---Zn-Ka 线

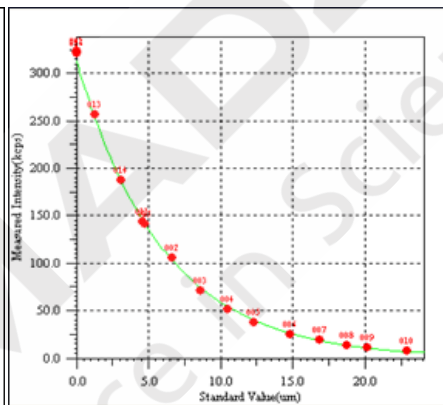


图 2 铁镀锌—Fe-Ka 吸收曲线

1 Layer1			
1 Layer	----- um	Quant.-FP	ZnKa
1 Elem. Zn	100.0000 %	Fix	----
B Base			
B Elem. Fe	100.0000 %	Fix	----

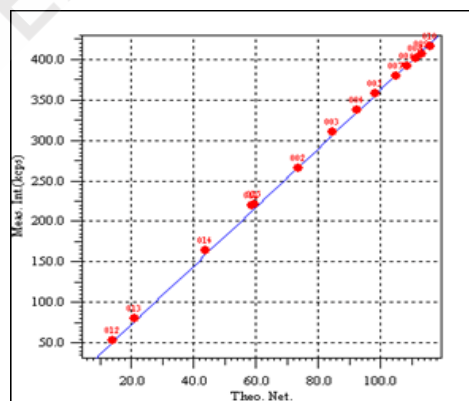


图 3 铁镀锌标样灵敏度系数曲线—ZnKa 线

镀层测试准确度对比

样号	ZnKa 分析		FeKa 分析		FP 法分析		方法间的差值			
	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	g/m ²	μm	相对差%	g/m ²	相对差%
50	7.3	50.3	7.3	50.6	7.5	51.8	0.2	2.7	1.5	3.0
85	12.1	83.4	12.0	83.3	12.1	83.7	0.1	0.8	0.4	0.5
100	13.7	94.5	13.6	94.3	13.6	94.3	0.1	0.7	0.2	0.2
130	19.6	135.3	19.0	131.3	19.4	134.2	0.6	3.2	4.0	3.0
140	20.4	141.2	19.7	136.0	20.1	139.2	0.7	3.6	5.2	3.8
150	22.0	152.1	21.1	145.7	21.6	149.2	0.9	4.3	6.5	4.5

说明：样号实际上是期望附着量指标 (g/m²)



SHIMADZU
Excellence in Science

XRF对镀锡板与电镀液的分析

铁镀锡板广泛的应用与易拉罐、罐头盒、化妆品包装等等。电镀后要经过一个钝化处理过程,该过程具有一定的专利要求,难度较大。镀锡层厚度以及钝化层厚度要求准确控制,同时要控制处理液浓度。岛津 XRF-1800 既可以分析镀层厚度(附着量)又可以将处理液定量转移到定量滤纸上进行定量分析。分析过程简单易行,准确度良好。

分析装置

岛津XRF-1800波长色散型X射线荧光分析仪

样品

镀锡板,剪成符合要求的大小(32mm直径)

电镀液,用滤纸法。取每个样品100ul滴加到滤纸上,烘干。备用。

分析条件见表

表 1 镀层分析的工作条件

元素	Sn	Cr
谱线	La	Ka
X 射线管	4kW、端窗、Rh 靶	
管电压	50kV	50kV
管电流	60mA	60mA
1 次狭缝	标准	标准
分光晶体	LiF	LiF
测定时间(秒)	40 秒	40 秒
试样自传	是	是
测定角度	126. 76	69. 36
光阑	30mmφ	30mmφ
气氛	真空	真空

表 2 电镀液定量分析测定条件

元素	Cr	S
谱线	Ka	Ka
X 射线管	4kW、端窗、Rh 靶	
管电压	40kV	25kV
管电流	40mA	60mA
1 次狭缝	标准	标准
分光晶体	LiF	Ge
测定时间(秒)	20 秒	20 秒
试样自传	是	是
测定角度	69. 36	110. 67
光阑	30mmφ	30mmφ
气氛	真空	真空

定性分析结果

表 4 镀锡板稳定性分析

样品	Cr g/m ²	Sn g/m ²
2-1	9.320	2.438
2-2	9.296	2.442
2-3	9.276	2.441
2-4	9.388	2.439
2-5	9.330	2.442
2-6	9.341	2.441
2-7	9.246	2.437
2-8	9.327	2.441
2-9	9.303	2.440
2-10	9.312	2.441
平均值	9.313	2.440
极差	0.141	0.005
标准偏差	0.040	0.001
相对标准偏差(%)	0.424	0.056

表 5 电镀液稳定性分析

样品	Cr g/L	S g/L
4-1	61.633	0.357
4-1	61.740	0.356
4-1	61.738	0.359
4-1	61.859	0.353
4-1	61.624	0.353
4-1	61.665	0.354
4-1	61.838	0.355
4-1	61.718	0.353
4-1	61.800	0.353
4-1	61.858	0.353
平均值	61.747	0.355
极差	0.235	0.007
标准偏差	0.089	0.002
相对标准偏差(%)	0.145	0.629

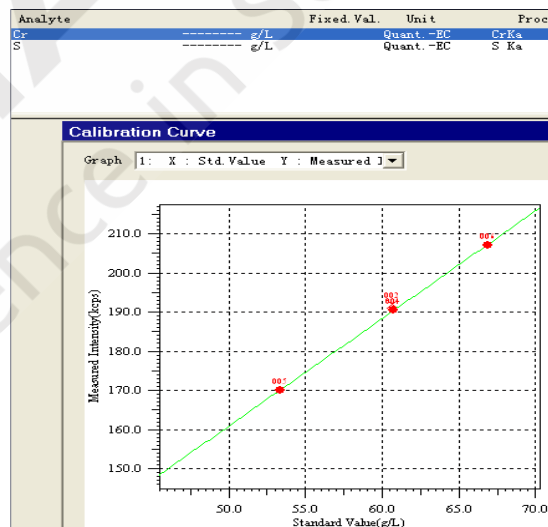
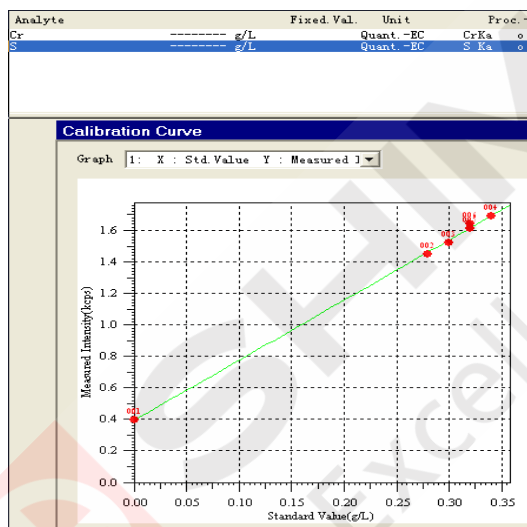


图 1 标准曲线图

XRF对耐指纹钢表面处理层的分析

高附加值的钢铁产品镀锡板(俗称马口铁),主要用于包装行业,由于其良好的密封性、保藏性、避光性、坚固性和特有的金属装饰魅力,决定了其在包装容器业内具有广泛的覆盖面,是国际上通用的包装品种,在我国的包装业内应用发展迅速。金属包装容器制品主要是为食品罐头、各种饮料、酒、医药、油脂化工、石油制品及化妆品等相关行业配套服务的。

镀锡后对镀锡板表面进行耐指纹处理,可以增加光亮、耐用性。

由于不同的厂家采用不同的处理工艺和配方,所以对耐指纹层的分析,必须有针对性的获取对应的“标准样品”,绘制工作曲线进行分析。

如下是不同配方耐指纹处理层分析方法例。

1. 仪器设备

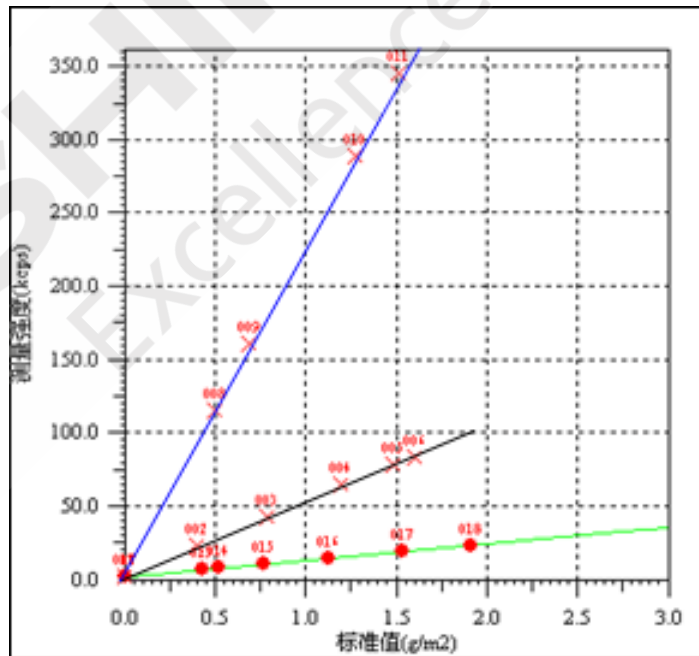
岛津 XRF-1800 波长色散 X 射线荧光光谱仪

国产冲压机

2. 分析条件

端窗 Rh 靶管, 电压 40KV, 电流 50mA

分析晶体: PET 晶体, 分析线 SiKa, 气流正比检测器



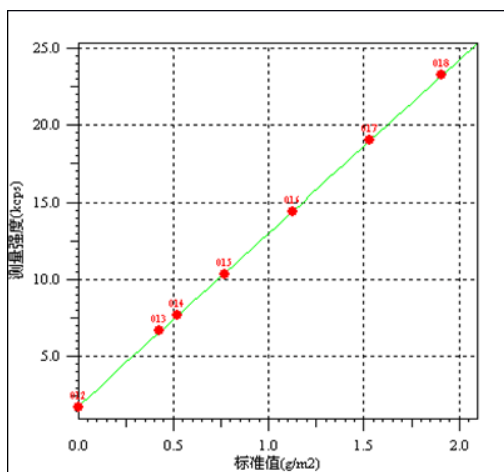


图 2 A 配方工作曲线

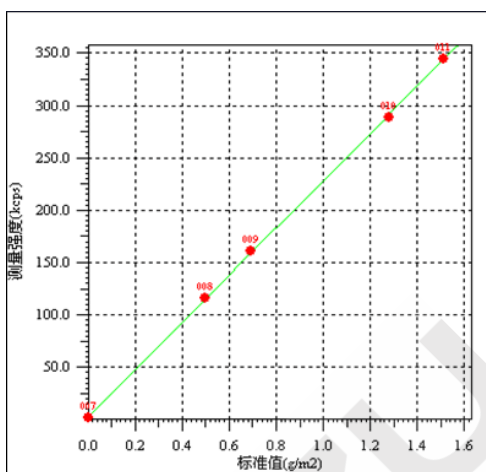
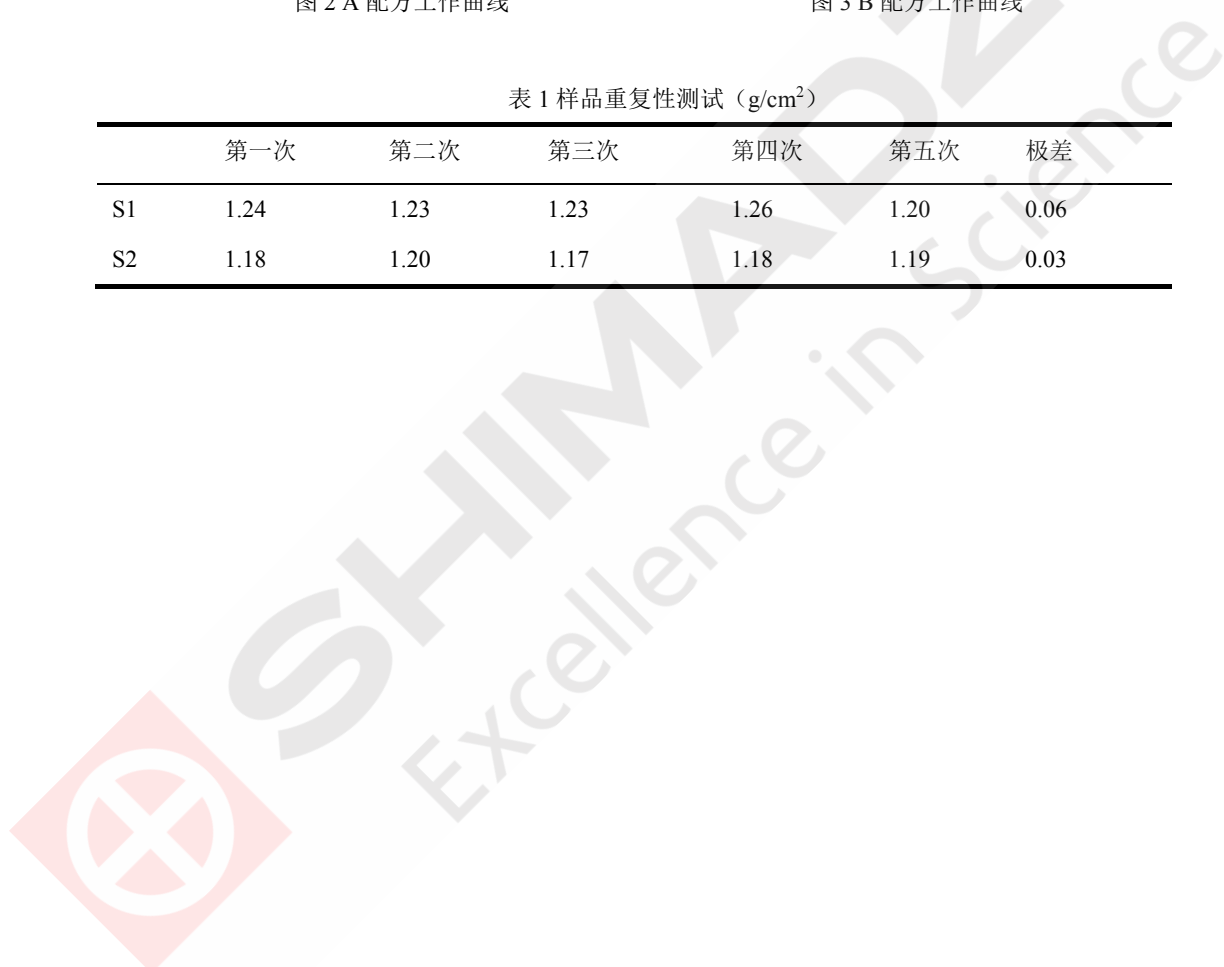


图 3 B 配方工作曲线

表 1 样品重复性测试 (g/cm²)

	第一次	第二次	第三次	第四次	第五次	极差
S1	1.24	1.23	1.23	1.26	1.20	0.06
S2	1.18	1.20	1.17	1.18	1.19	0.03



XRF 对炼钢保护渣中的主要成分分析

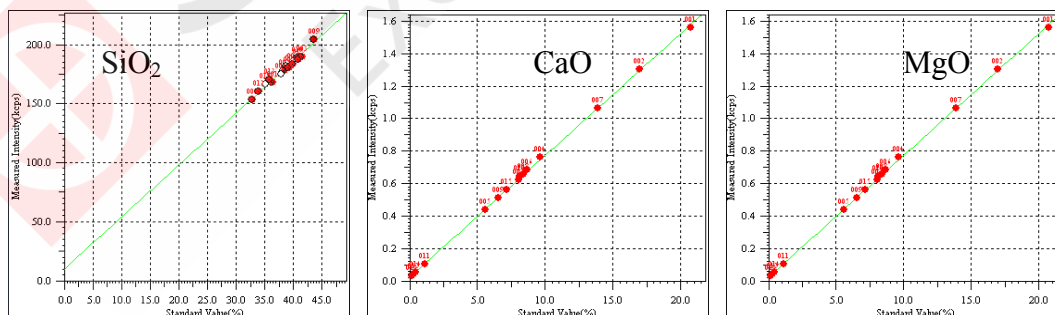
在钢铁浇注过程中,要向结晶器钢水面上不断添加粉末状或颗粒状的渣料,称为保护渣。保护渣的作用有以下几方面: (1)绝热保温防止散热; (2)隔开空气,防止空气中的氧进入钢水发生二次氧化,影响钢的质量; (3)吸收溶解从钢水中上浮到钢渣界面的夹杂物,净化钢液; (4)在结晶器壁与凝固壳之间有一层渣膜起润滑作用,减少拉坯阻力,防止凝壳与铜板的粘结; (5)充填坯壳与结晶器之间的空隙,改善结晶器传热。

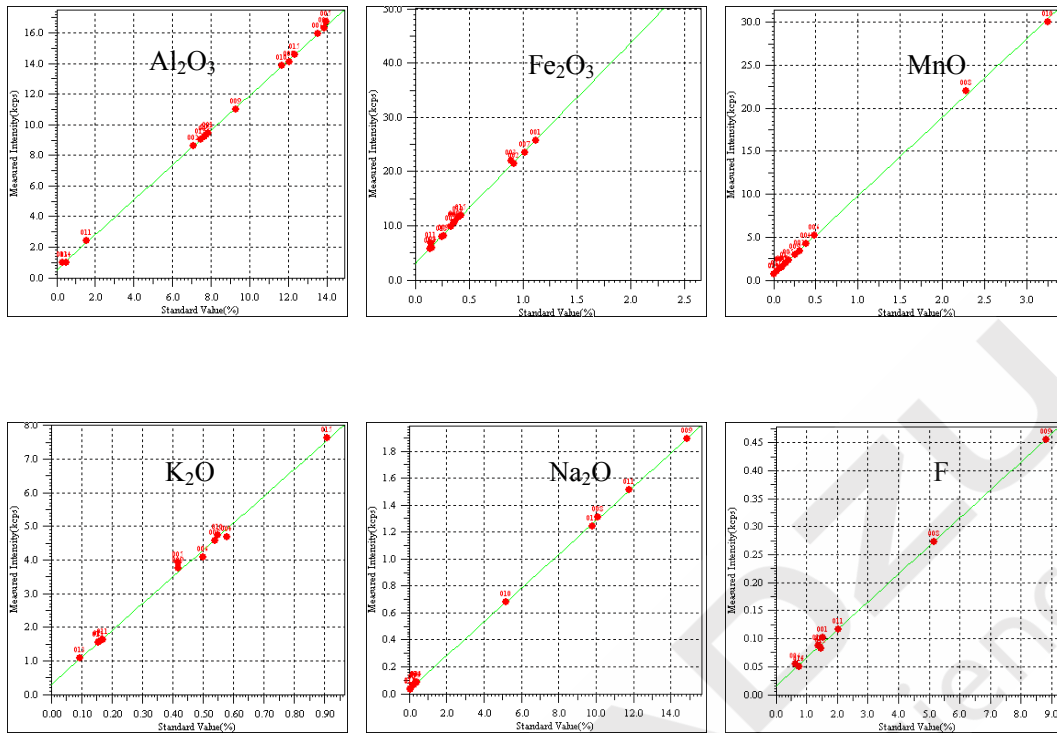
要实现保护渣的五个功能,关键是配制合适成分的保护渣。现在普遍应用于连铸的保护渣渣料是以 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元化合物组成的渣系为基础的。并含有适量的 Na_2O 、 CaF_2 、 K_2O 等化合物。连铸保护渣基本由三种物料组成: (1)基础渣料。含 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 基本渣料。按 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 三元相图,这三种化合物成分范围是: CaO 10~38%, SiO_2 40~60%, Al_2O_3 小于 10%。熔点高于 1300°C 以上。(2)助熔剂。如 Na_2O 、 CaF_2 能降低渣熔点和粘度。根据资源情况,也可选用 Li_2O 、 K_2O 、 BaO 、 NaF 、 B_2O_3 等作助熔剂,加入量的多少视其渣熔点而定。(3)调节剂。碳粒子为熔速调节剂。加入量为 5~7%。

保护渣生产企业,为了保证产品质量,控制合适的化学成分,需要对配料进行检验;为了杜绝不合格产品出产,还要对成品进行检验。在钢厂为了保证正常的生产工艺,需要对作为原料的连铸保护渣进行质量检验。常用的化学检验方法,非常繁琐,仅以 SiO_2 的分析测定为例,若采用重量法,需要将近两个工作日,远远满足不了生产的需求。采用 X 荧光光谱分析方法,包括样品处理等制样时间在内,一个小时之内就可以完成 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 、 MnO 、 K_2O 、 Na_2O 、 F 等多元素的分析,目前这一方法已非常成功。

样品处理: 灼烧除游离碳、称样熔融、荧光测定。

工作曲线:





注意事项:

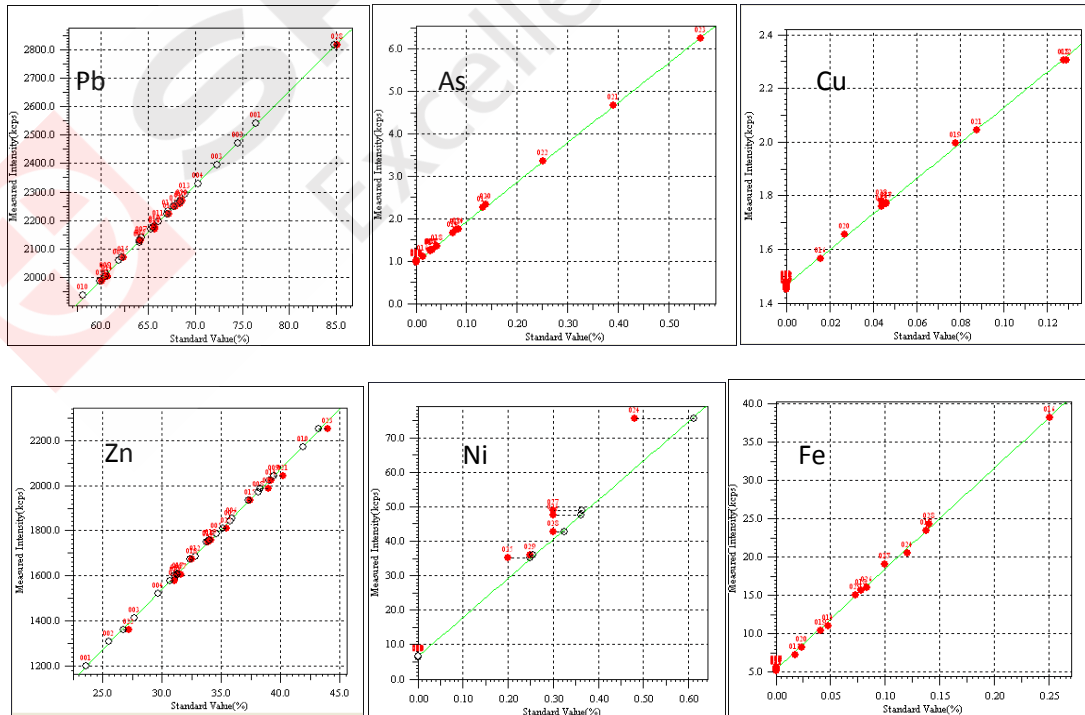
- 1、样品处理：游离碳必须预先灼烧处理，否则，熔融制样时对坩埚有损坏的可能性，并且，熔融成片效果很差。
- 2、注意熔融过程可能造成的 F 的损失，样品熔融温度尽量低。

XRF 对普通黄铜中主次量元素的定量分析

黄铜是由铜和锌所组成的合金。如果是由铜、锌组成的黄铜就叫作普通黄铜。如果是由二种以上的元素组成的多种合金就称为特殊黄铜。如由铅、锡、锰、镍、铅、铁、硅组成的铜合金。黄铜有较强的耐磨性能。特殊黄铜又叫特种黄铜，它强度高、硬度大、耐化学腐蚀性强。还有切削加工的机械性能也较突出。由黄铜所拉成的无缝铜管，质软、耐磨性能强。黄铜无缝管可用于热交换器和冷凝器、低温管路、海底运输管。制造板料、条材、棒材、管材，铸造零件等。含铜在 62%~68%，塑性强，制造耐压设备等。用途非常广。普通黄铜包括 H59、H62、H63、H65、H68、H68A、H70、H80、H85、H90、H96 等等。是铜合金中的大路货。岛津 MXF-2400 可以对其中的主次元素同时分析。速度快、准确度高，是工业分析的首选。

表 1 分析条件

元素	谱线	靶	电压 KV	电流 mA	晶体	检测器	PHA	时间 S
Pb	Lb	Rh	45	80	LiF	Ar-mutitron	15-155	40
As	Lb	Rh	45	80	LiF	Kr-mutitron	10-85	40
Zn	Ka	Rh	45	80	LiF	Kr-mutitron	3-175	40
Cu	Ka	Rh	45	80	LiF	Kr-mutitron	3-175	40
Ni	Ka	Rh	45	80	LiF	Kr-mutitron	20-100	40
Fe	Ka	Rh	45	80	LiF	Kr-mutitron	20-135	40
P	Ka	Rh	45	80	Ge	Ne-extron	10-90	40



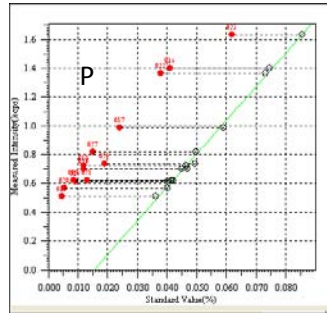


图 1 标准曲线图

表 2 样品分析的稳定性 (%)

Sample	Pb	Zn	Cu	Ni	Fe	P	Sb
h62	0.084	38.350	61.781	0.481	0.113	0.0162	0.0036
h62	0.084	38.362	61.831	0.481	0.113	0.0159	0.0043
h62	0.082	38.357	61.714	0.481	0.113	0.0161	0.0048
h62	0.084	38.381	61.811	0.481	0.113	0.0160	0.0050
h62	0.083	38.393	61.748	0.481	0.113	0.0161	0.0044
h62	0.082	38.388	61.782	0.481	0.113	0.0164	0.0044
h62	0.081	38.396	61.740	0.481	0.114	0.0164	0.0047
h62	0.082	38.398	61.737	0.481	0.113	0.0161	0.0039
h62	0.083	38.425	61.834	0.481	0.113	0.0164	0.0039
h62	0.083	38.424	61.822	0.481	0.113	0.0161	0.0025
h62	0.082	38.417	61.797	0.480	0.113	0.0162	0.0035
次数	11	11	11	11	11	11	11
平均值	0.083	38.390	61.782	0.481	0.113	0.0162	0.0041
R	0.003	0.074	0.120	0.001	0.001	0.0005	0.0025
标准偏差	0.001	0.026	0.042	0.000	0.000	0.0002	0.0007
C.V.(%)	1.134	0.067	0.067	0.044	0.211	1.0269	17.1136

PDA 直读光谱在金属材料分析中的应用数据

PDA 对钢铁中超低碳的分析

近些年, 电工钢和汽车工业用 IF 钢等超低含碳量钢的产量日益增大, 因此要求能够快速准确的分析钢中超低含量的碳元素。

本文介绍使用岛津公司 PDA-7000 型光电发射光谱分析仪利用日本住友金属公司的标准样品制作工作曲线, 分析钢中超低含量碳元素的样品, 可以得到很好的分析精度。

1. 仪器和标样

PDA-7000 型光电发射光谱仪, 带水冷激发台 (日本岛津制作所)。

使用谱线: C 156.1nm, Fe 287.2nm。

FS-3NS 型砂带研磨机 (日本淀川电机制作所)。

100 目 ZrO₂ 砂带。

氩气质量分数≥99.999%。

标样: SWL01-2001~SWL10-2001 低合金钢微量元素标准样品, 碳含量 0.0009%~0.0089% (日本住友金属)。

2. 工作曲线

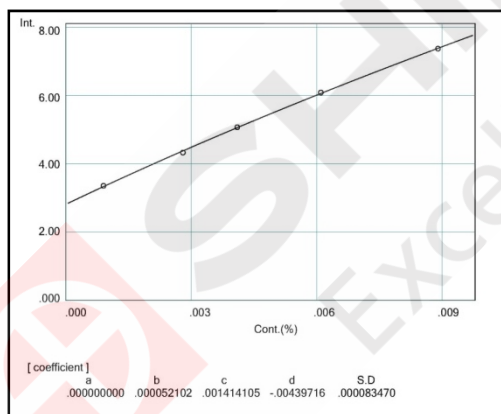


图 1 C 元素工作曲线如图

表 1 C 元素稳定性分析数据 (ppm)

次数	含量(ppm)
1	10.2
2	10.3
3	10.8
4	10.3
5	10.5
6	9.8
7	10.4
8	10.2
9	10.2
10	10.2
Ave.	10.3
R	1.0
STD	0.3
C.V(%)	2.5

3. 精度试验结果

平行分析 SWL01-2001 号标准样品十次的结果参见表 1。

PDA 对生、铸铁中常见元素的分析

随着钢铁企业的产业升级，产品档次的不断提升，对产品元素成分的控制提出了更高的要求。生铁作为钢铁产品重要的中间产品，其品质的好坏决定着最终成品的质量。生铁主要分两类，炼钢用生铁和铸造用生铁。其产品标准中对化学成分的控制也由原来的五大元素 C、Si、Mn、P、S，拓展到了 Cu、Ti、Pb、Sb 等微量元素，经典的化学法因分析速度慢、操作复杂、对分析人员水平要求高等弊端，已经不能满足现代化大生产的要求。近年来在炼钢环节中大量普及的直读光谱法因分析速度快、操作简便，逐渐也被应用到炼铁过程的生产控制中，但由于生铁中碳含量比较高，样品均匀性差，使分析结果波动大，影响到了该方法的普及。本实验通过优化分析条件，大大提高了铸铁样品直读光谱分析的精度。

1. 仪器和标样

PDA-7000 型光电发射光谱仪（日本岛津制作所）

FS-3NS 型砂带研磨机（日本淀川电机制作所）

40 目 ZrO₂ 砂带

氩气净化机：氩气输出纯度 ≥ 99.999%，O₂ < 2ppm，露点 < -70℃

标样：低合金铸铁

2. 仪器工作条件

表 1 仪器分析条件

Ar 置换时间	3 秒		
激发时序	1	2	3
光源条件	Combined spark	Normal spark	Combined spark
预燃时间	800	300	300
积分时间	1200	1200	1200
内标元素	Fe 287.2 nm		

3. 样品白口化模具

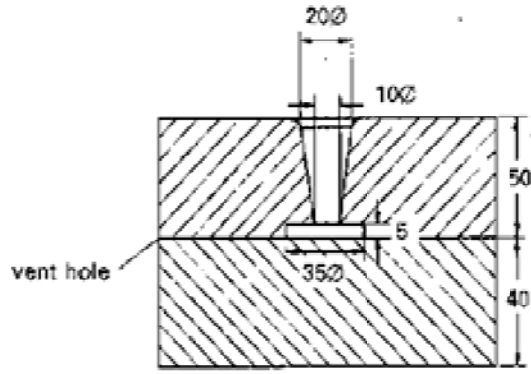


图1 生铸铁

4. 主元素的工作曲线

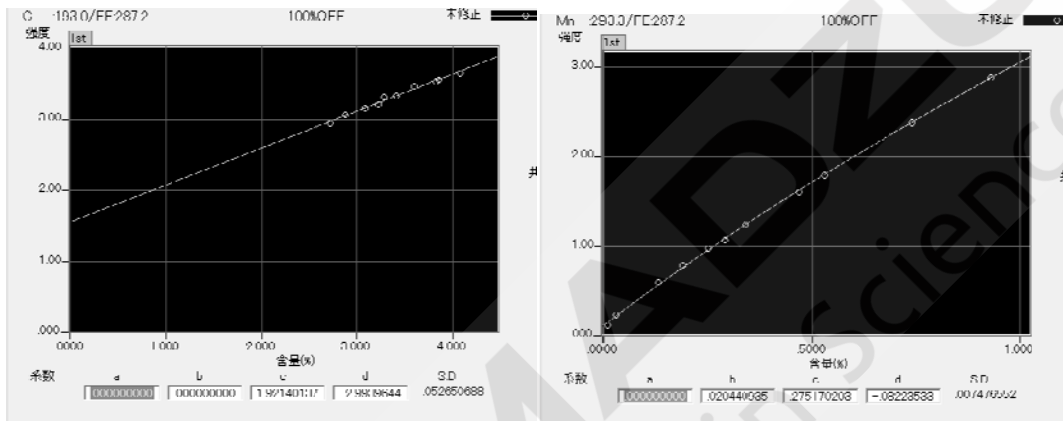


图2 碳元素工作曲线

图3 锰元素工作曲线

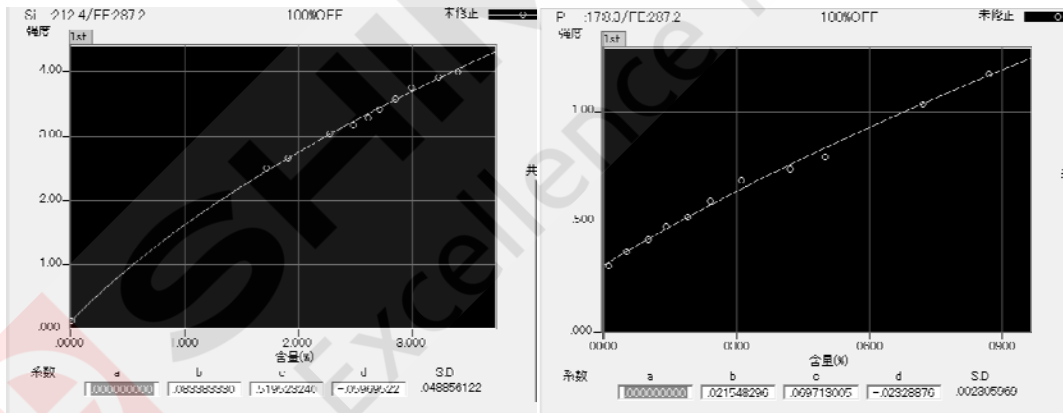


图4 硅元素工作曲线

图5 磷元素工作曲线

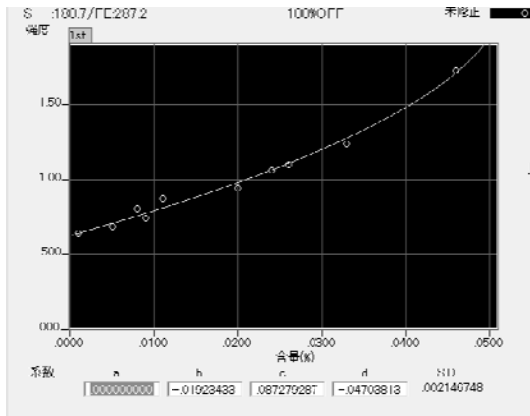


图6 硫元素工作曲线

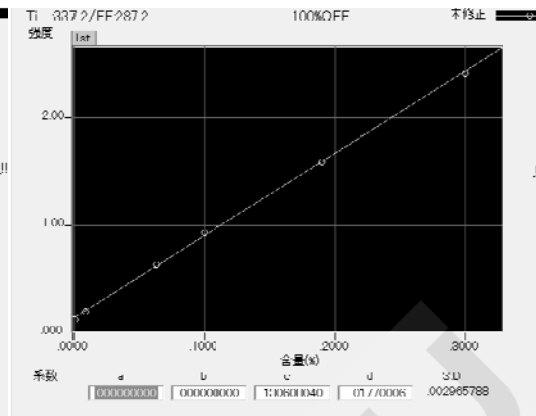


图7 钛元素工作曲线

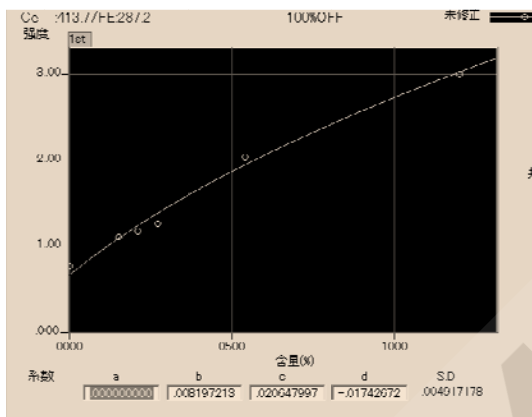


图8 铈元素工作曲线

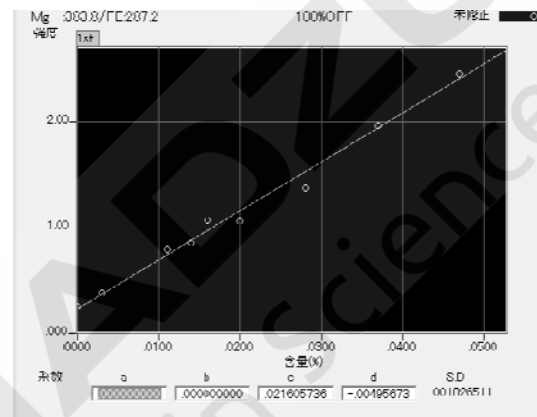


图9 镁元素工作曲线

表2 精密度试验结果 (n=10) %

序号	C	Si	Mn	P	S	Ti	Ce	Mg
1	2.85	3.07	0.202	0.047	0.033	0.003	0.055	0.017
2	2.82	3.07	0.203	0.047	0.033	0.004	0.057	0.018
3	2.84	3.09	0.202	0.047	0.032	0.004	0.056	0.018
4	2.82	3.09	0.202	0.047	0.035	0.003	0.058	0.019
5	2.83	3.10	0.202	0.047	0.033	0.003	0.057	0.018
6	2.82	3.10	0.203	0.047	0.033	0.004	0.056	0.018
7	2.82	3.08	0.202	0.046	0.034	0.003	0.058	0.018
8	2.83	3.09	0.200	0.046	0.033	0.003	0.057	0.018
9	2.84	3.09	0.202	0.046	0.032	0.003	0.057	0.018
10	2.83	3.07	0.202	0.046	0.032	0.003	0.055	0.017
平均值	2.83	3.09	0.202	0.047	0.033	0.003	0.057	0.018

标准偏差	0.0097	0.0118	0.0007	0.0003	0.0009	0.0002	0.0010	0.0004
------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

以 8 11-7a 标样平行测定 10 次，验证该方法的精密度，测定结果见下表。

表 3 精密度试验结果 (n=10) %

序号	Ni	Cr	Cu	V	Al	Sn	Pb	Sb
1	0.011	0.048	0.55	0.0019	0.094	0.266	0.041	0.195
2	0.011	0.048	0.55	0.0018	0.097	0.267	0.041	0.190
3	0.011	0.047	0.56	0.0019	0.095	0.267	0.042	0.190
4	0.011	0.047	0.56	0.0016	0.095	0.265	0.043	0.193
5	0.011	0.047	0.57	0.0018	0.096	0.266	0.042	0.191
6	0.011	0.048	0.58	0.0019	0.096	0.267	0.042	0.191
7	0.011	0.047	0.56	0.0019	0.096	0.264	0.043	0.192
8	0.011	0.047	0.56	0.0017	0.094	0.265	0.042	0.192
9	0.011	0.047	0.56	0.0018	0.096	0.265	0.041	0.190
10	0.011	0.047	0.55	0.0017	0.094	0.265	0.041	0.190
平均值	0.011	0.047	0.56	0.0018	0.095	0.266	0.042	0.191
标准偏差	0.0002	0.0004	0.0078	0.0002	0.0010	0.0010	0.0007	0.0016

5. 结论

通过采用专用白口化模具、提高氩气纯度等措施，样品的分析精度良好，并且具有操作简单、快速等特点，完全满足炼铁、铸造等行业对产品成分的快速分析。



本公司三条工厂获得 ISO 认证

JQA-0376

⊕ 岛津企业管理 (中国) 有限公司 / 岛津 (香港) 有限公司

<http://www.shimadzu.com.cn>

北京

北京市朝阳区朝外大街 16 号中国人寿大厦 14F
 邮政编码: 100020
 电话: (010) 8525-2310/2312
 传真: (010) 8525-2326/2329

上海

上海市淮海西路 570 号红坊 E 楼
 邮政编码: 200052
 电话: (021) 2201-3888
 传真: (021) 2201-3555

沈阳

辽宁省沈阳市青年大街167号北方国际传媒中心11层
 邮政编码: 110001
 电话: (024) 2383-6735
 传真: (024) 2383-6378

四川

成都市锦江区创意产业商务区三色路38号博瑞创意成都B座12层
 邮政编码: 610015
 电话: (028) 8619-8421/8422
 传真: (028) 8619-8420

武汉

武汉市汉口建设大道568号新世界国贸大厦1座41层4116室
 邮政编码: 430022
 电话: (027) 8555-7910
 传真: (027) 8555-7920

广州

广州市流花路109号之9达宝广场7楼
 邮政编码: 510010
 电话: (020) 8710-8603
 传真: (020) 8710-8698

西安

西安市南二环西段88号老三届世纪星大厦24层G座
 邮政编码: 710065
 电话: (029) 8838-6016
 传真: (029) 8838-6497

乌鲁木齐

乌鲁木齐市中山路339号中泉广场14层H座
 邮政编码: 830000
 电话: (0991) 230-6271/6272
 传真: (0991) 230-6273

昆明

昆明市青年路 432 号天恒大酒店 908 室
 邮政编码: 650021
 电话: (0871) 315-2987
 传真: (0871) 315-2991

南京

南京市中山南路 49 号商茂世纪广场 23 层 A1 座
 邮政编码: 210005
 电话: (025) 8689-0278
 传真: (025) 8689-0237

重庆

重庆市渝中区青年路 38 号重庆国贸中心 1702 室
 邮政编码: 400010
 电话: (023) 6380-6057/6058
 传真: (023) 6380-6551

深圳

深圳市福田区福华一路98号卓越大厦15楼1号
 邮政编码: 518040
 电话: (0755) 8340-2852
 传真: (0755) 8389-3100

河南

郑州市郑东新区金水东路21号永和国际广场A区14层1405、1406室
 邮政编码: 450046
 电话: (0371) 8663-2981/2983
 传真: (0371) 8663-2982

香港

Suite 1028, Ocean Centre, Harbour City.
 Tsim Sha tsui, Kowloon, Hong-Kong
 电话: (00852) 2375-4979
 传真: (00852) 2199-7438

用户服务热线电话: 800-8100439
 400-6500439

本产品样本所宣传的内容, 以本版本为准
 样本中的试验数据除注明外为本公司的试验数据

日本总公司工厂已通过ISO质量·环境管理体系的认证

注: 此样本所有信息仅供参考, 如有变动恕不另行通知