

直读光谱分析不锈钢中的常规元素

PDA-012

摘要：参考国家标准《GB/T11170-2008 不锈钢 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法(常规法)》，利用岛津 PDA-8000 直读光谱仪建立了不锈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 不锈钢

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。

不锈钢作为一种重要的合金钢，由于其在空气、蒸汽、水等介质中良好的耐腐蚀性能，自其诞生的以来，已广泛应用于建材装饰、食品加工、餐饮、酿造和化工

等领域。而直读光谱分析由于其快速准确的特点，已经广泛应用于不锈钢冶炼、加工及制造等工业领域的质量控制中，并越来越起到无可替代的作用。

日本的奥氏体不锈钢 ST21-ST28 标样，包含元素多，线性梯度好，本文选用此套标样建立了不锈钢工作曲线，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：

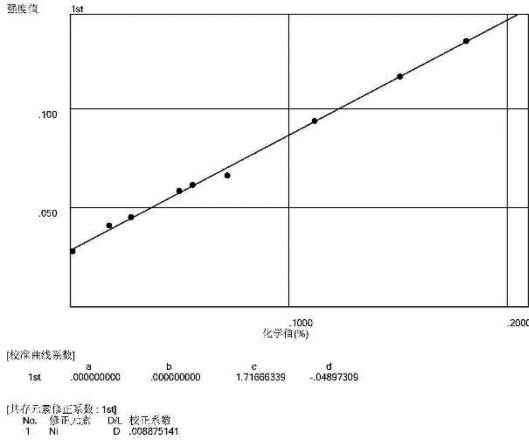


图1 C元素工作曲线 (193.0 nm)

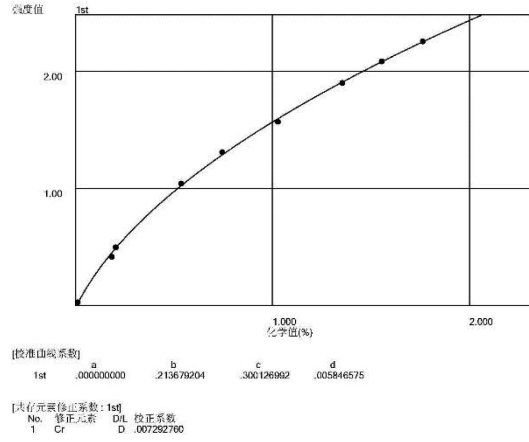


图2 Si元素工作曲线 (212.4 nm)

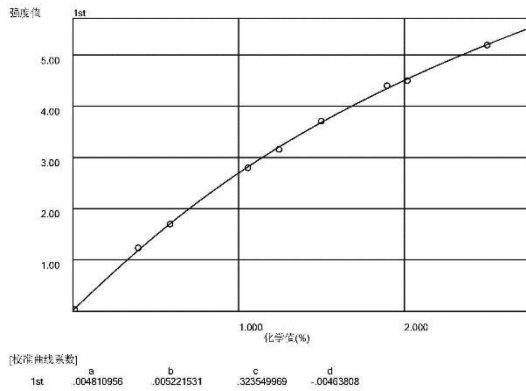


图3 Mn元素工作曲线 (293.3 nm)

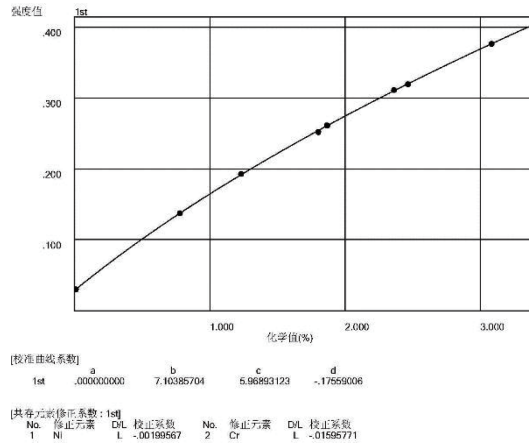


图4 Mn元素工作曲线 (290.0 nm)

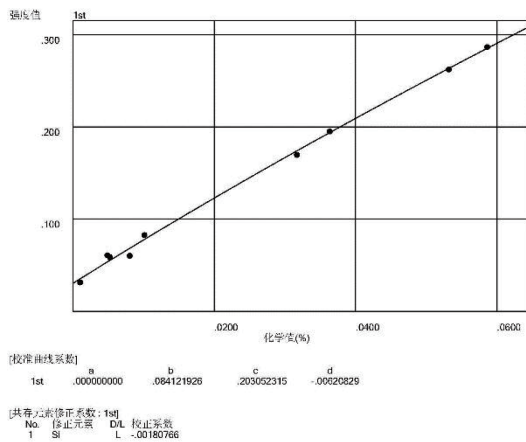


图5 P元素工作曲线 (178.3*2 nm)

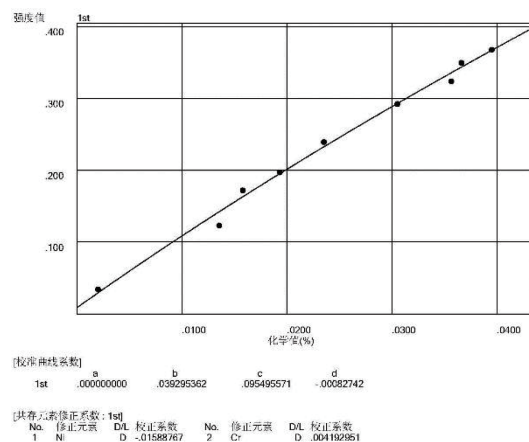
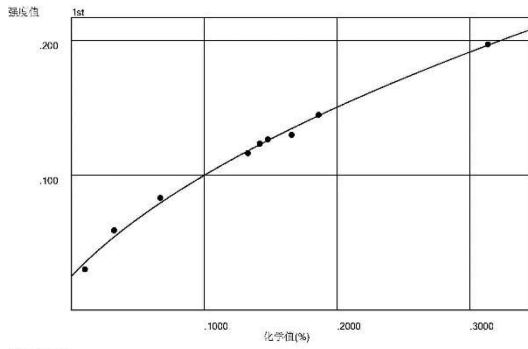


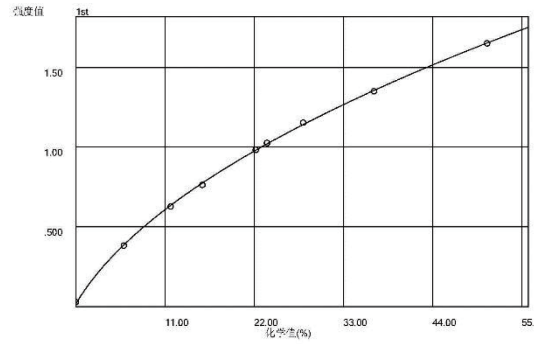
图6 S元素工作曲线 (180.7*2 nm)



[校准曲线系数]
1st a .000000000 b 5.11372410 c .098258777 d -.02073454

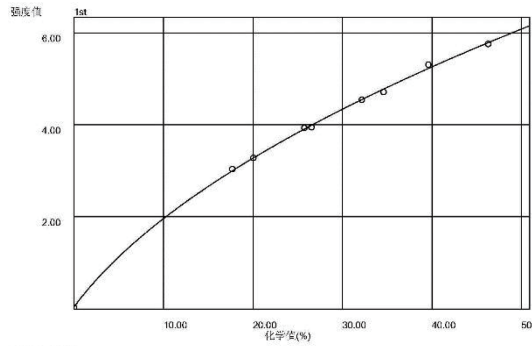
[共存元素修正系数:1st]
No. 修正元素 Dil. 修正系数 No. 修正元素 Dil. 修正系数 No. 修正元素 Dil. 修正系数
1 Ni L -.00695918 2 Cr D .008888812 3 Mo D .052953379

图7 Cu元素工作曲线 (224.2 nm)



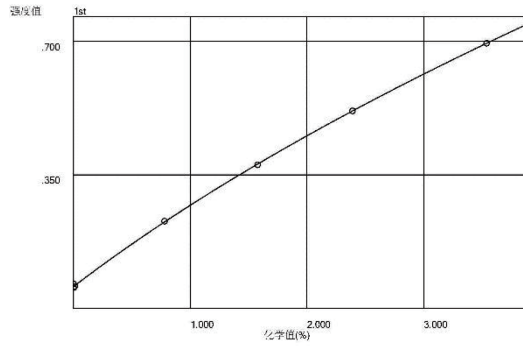
[校准曲线系数]
1st a .000000000 b 11.8381834 c 11.1990523 d -.17384779

图8 Ni元素工作曲线 (227.7 nm)



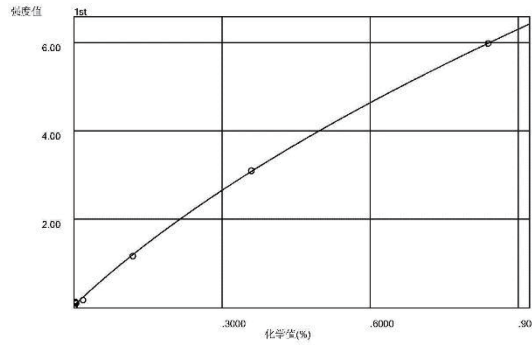
[校准曲线系数]
1st a .000000000 b .745410947 c 3.71080234 d -.14549227

图9 Cr元素工作曲线 (298.9 nm)



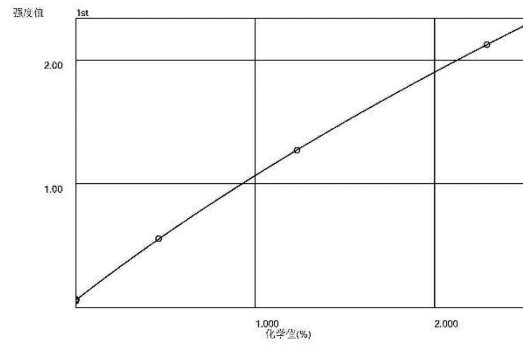
[校准曲线系数]
1st a .000000000 b 2.01381327 c 4.02834449 d -.23461268

图10 Mo元素工作曲线 (277.5 nm)



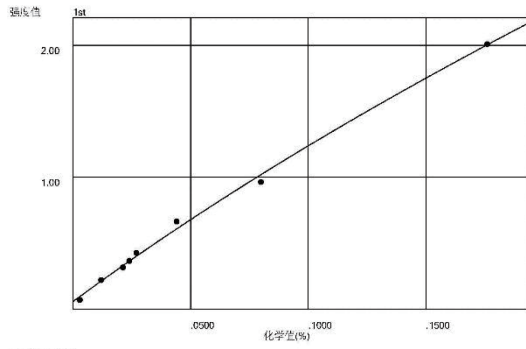
[校准曲线系数]
1st a .000000000 b .007919986 c .09323678 d -.00404369

图11 Ti元素工作曲线 (337.2 nm)



[校准曲线系数]
1st a .000000000 b .110877291 c .807784289 d -.05157120

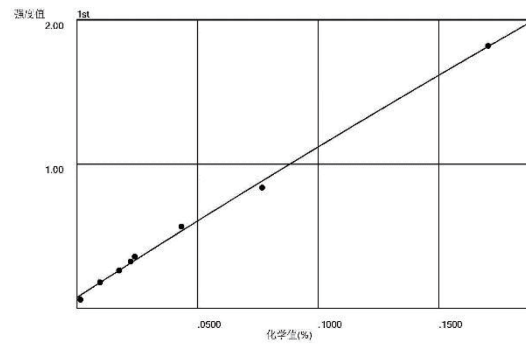
图12 Nb元素工作曲线 (319.5 nm)



[校准曲线系数]
1st a .00000000 b .007534357 c .074874923 d -.00422082

[共存元素修正系数: 1st]
No. 修正元素 D/L 修正系数
1 Mo L -.00311555

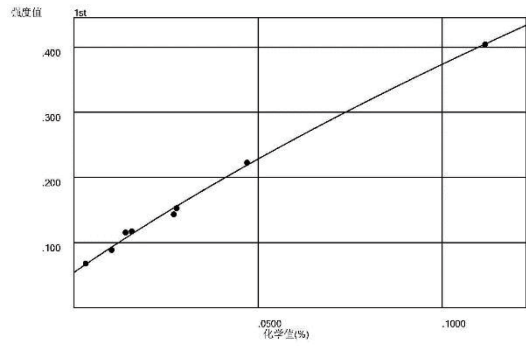
图13 Al元素工作曲线 (396.1 nm)



[校准曲线系数]
1st a .00000000 b .003059431 c .091993813 d -.00690947

[共存元素修正系数: 1st]
No. 修正元素 D/L 修正系数
1 Mo L -.00413424

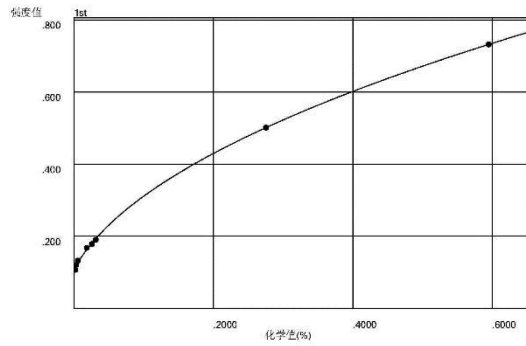
图14 Al元素工作曲线 (396.1 nm)



[校准曲线系数]
1st a .00000000 b .177131860 c .236654417 d -.01325017

[共存元素修正系数: 1st]
No. 修正元素 D/L 修正系数 No. 修正元素 D/L 修正系数
1 Si L -.00276068 2 Nb L -.00294661 3 Ni L -.00017472

图15 Pb元素工作曲线 (405.7 nm)



[校准曲线系数]
1st a .00000000 b 1.06877094 c .000213358 d -.01585315

[共存元素修正系数: 1st]
No. 修正元素 D/L 修正系数
1 Cr D -.02100942

图16 As元素工作曲线 (189.0*2 nm)

2.3 测试数据

2.3.1 短期精度

选用 ST24-4 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ST24-4短期精度统计 (%)

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	Alt	Als	Pb	As
N=1	0.0837	0.597	0.765	0.0028	0.0140	0.0281	13.90	20.13	1.504	0.0047	0.0019	0.0261	0.0239	0.0121	0.0592
N=2	0.0836	0.596	0.763	0.0028	0.0148	0.0270	13.99	20.13	1.498	0.0047	0.0018	0.0258	0.0233	0.0108	0.0588
N=3	0.0822	0.599	0.770	0.0029	0.0148	0.0278	13.90	20.14	1.492	0.0047	0.0020	0.0259	0.0220	0.0121	0.0600
N=4	0.0829	0.597	0.776	0.0029	0.0152	0.0286	13.88	20.08	1.480	0.0047	0.0021	0.0266	0.0236	0.0118	0.0582
N=5	0.0827	0.592	0.781	0.0029	0.0146	0.0288	13.90	20.01	1.472	0.0048	0.0022	0.0262	0.0240	0.0115	0.0591
N=6	0.0820	0.588	0.786	0.0030	0.0155	0.0292	13.80	19.97	1.463	0.0048	0.0024	0.0267	0.0245	0.0114	0.0612
N=7	0.0821	0.584	0.781	0.0029	0.0146	0.0279	13.90	19.95	1.464	0.0048	0.0022	0.0264	0.0237	0.0113	0.0598
N=8	0.0811	0.590	0.785	0.0029	0.0145	0.0279	13.80	19.96	1.466	0.0048	0.0023	0.0263	0.0234	0.0111	0.0583
N=9	0.0823	0.590	0.779	0.0029	0.0142	0.0287	13.85	19.99	1.467	0.0048	0.0024	0.0265	0.0237	0.0113	0.0576
N=10	0.0818	0.587	0.779	0.0030	0.0146	0.0281	13.81	19.97	1.467	0.0048	0.0024	0.0266	0.0239	0.0116	0.0604
Ave.	0.0824	0.592	0.777	0.0029	0.0147	0.0282	13.87	20.03	1.477	0.0048	0.0022	0.0263	0.0236	0.0115	0.0593
R	0.0026	0.015	0.023	0.0001	0.0015	0.0022	0.194	0.193	0.041	0.0001	0.0006	0.0009	0.0025	0.0013	0.0035
SD	0.0008	0.0052	0.0079	0.00005	0.00044	0.00062	0.06043	0.07922	0.01553	0.00004	0.00021	0.0003	0.00065	0.00041	0.00109
CV	0.9621	0.8763	1.0183	1.7477	3.0021	2.1842	0.4357	0.3954	1.0511	0.7839	9.6935	1.1382	2.7544	3.5285	1.8432

2.3.2 重复性

选取 ST24-4 标样两次的独立测试结果，按 GB/T11170-2008 给出的重复性限 r ，统计重复性指标。

表2 标样ST24-4重复性统计

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	Alt	Als	Pb	As
N=1	0.0837	0.597	0.765	0.0028	0.0140	0.0281	13.90	20.13	1.504	0.0047	0.0019	0.0261	0.0239	0.0121	0.0592
N=2	0.0836	0.596	0.763	0.0028	0.0148	0.0270	13.99	20.13	1.498	0.0047	0.0018	0.0258	0.0233	0.0108	0.0588
极差	0.0001	0.001	0.002	0.0000	0.0008	0.0011	0.09	0.004	0.006	0.0000	0.0001	0.0003	0.0006	0.0013	0.0004
重复性限 r	0.009	0.02	0.018	0.002	0.003	0.003	0.17	0.27	0.034	0.0004	0.0003	0.003	0.003	0.003	0.006
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 ST24-4 标样，得到一次独立的测试结果，和原测试结果比较，按 GB/T11170-2008 给出的再现性限 R ，统计再现性指标。

表3 标样ST24-4再现性统计

	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Ti	Nb	Alt	Als	Pb	As
仪器 A	0.0837	0.597	0.765	0.0028	0.0140	0.0281	13.90	20.13	1.504	0.0047	0.0019	0.0261	0.0239	0.0121	0.0592
仪器 B	0.0828	0.582	0.775	0.0030	0.0145	0.0278	13.85	19.97	1.480	0.0047	0.0020	0.0265	0.0235	0.0115	0.0576
极差	0.0009	0.015	0.010	0.0002	0.0005	0.0003	0.05	0.16	0.024	0.0000	0.0001	0.0004	0.0004	0.0006	0.0016
再现性限 R	0.021	0.04	0.038	0.003	0.004	0.022	0.31	0.38	0.050	0.0008	0.0007	0.011	0.010	0.005	0.008
判定(○/×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

从表 2 和表 3 的统计结果可以看出, ST24-4 标样分析结果的重复性和再现性远小于 GB/T11170-2008 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 直读光谱仪分析不锈钢样品, 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/T11170-2008 中的规定, 可以为不锈钢样品的常规分析提供有效的检测手段。