

PDA 分析锌及锌合金中的常规元素

PDA-014

摘要：参考国家标准《GB/T26042-2010 锌及锌合金分析方法光电发射光谱法》，利用岛津 PDA-7000 直读光谱仪建立锌合金常规元素的分析方法，并评价该方法的短期精度、重复性和再现性。

关键词：PDA 直读光谱 OES 锌合金

随着铜资源的大量使用而紧缺，为了解决铜资源紧缺和高成本的问题，研究发现利用锌铝合金生产出减摩合金来替代锡青铜、铅黄铜及巴氏合金，并装备到军事坦克和汽车行业中并取得良好的效果；ZA27 减摩合金在轧钢机、压力机、齿轮箱、磨煤机、空调、精密机床等广泛的领域得到大量使用。2010 年后发展到采用锌基微晶合金制造的轴瓦、轴套、蜗轮、滑板、丝母等系列减摩产品，已经成功地在锻压设备制造行业、数控机床制造行业、减变速机制造行业、重型矿山设备制造行

业、工程机械制造行业中得到了应用；发展前景广阔。传统的化学检测手段费时费力，而利用 OES 火花光电直读光谱仪器分析法快速准确，已被广泛采用；在有色锌合金冶炼、深加工等工业领域生产工艺中的质量控制，发挥着越来越重要的作用。

本文使用岛津 PDA-7000 直读光谱仪，利用进口标样及国产标样，建立 Global_Zn 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-7000 直读光谱仪
车床及刀具（C603 车床及合金刀具）



1.2 分析条件

氩气纯度：>99.999 %
分析流量：10 L/min
内标元素：Zn 481.0nm
光源条件：SEQ1Combined Spark150Hz
预燃时间：1500 脉冲
积分时间：1200 脉冲

元素	分析线nm	内标线nm	元素	分析线nm	内标线nm
Al	394.4	481.0	Ni	341.4	481.0
Mg	383.8	481.0	Mn	293.3	481.0
Cu	327.4	481.0	Cr	267.7	481.0
Cu	296.1	481.0	Si	251.1	481.0
Pb	405.7	481.0	Ti	337.2	481.0
Fe	371.9	481.0	Bi	396.7	481.0

1.3 样品制备

使用车床加工锌合金样品，加工成表面光洁平整无气孔，符合光谱分析要求。

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：

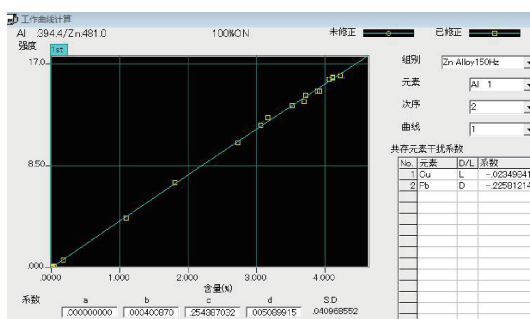


图1 Al元素工作曲线 (394.4 nm)

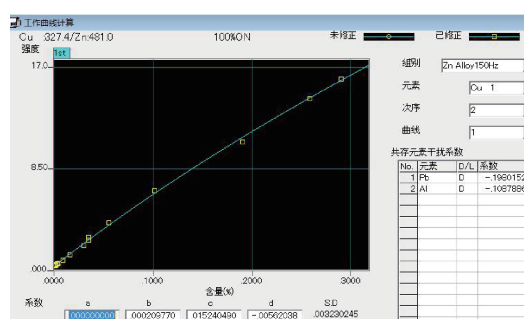


图2 Cu元素工作曲线 (327.4 nm)

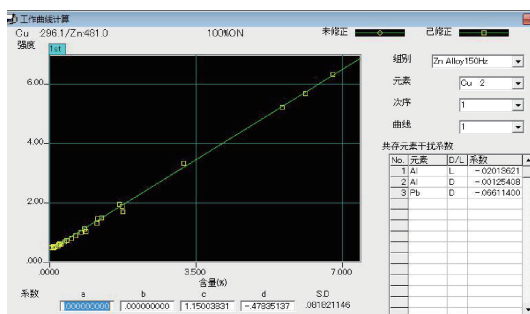


图3 Cu元素工作曲线 (296.1 nm)

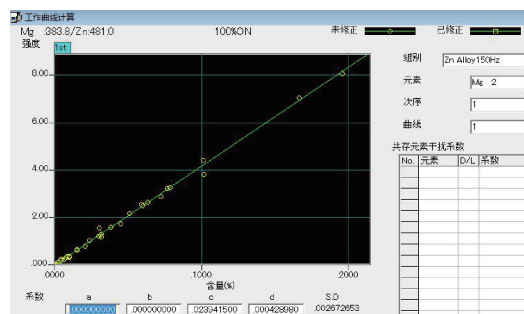


图4 Mg元素工作曲线 (383.8 nm)

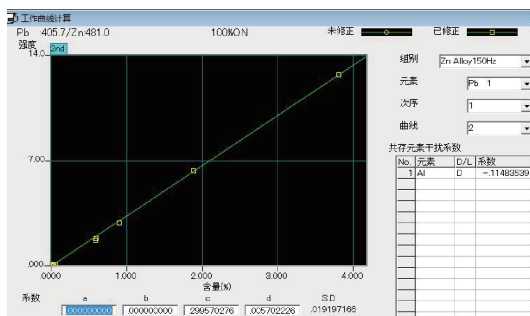


图5 Pb元素工作曲线 (405.7 nm)

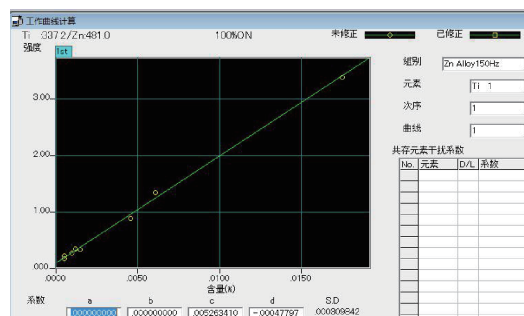


图6 Ti元素工作曲线 (337.2 nm)

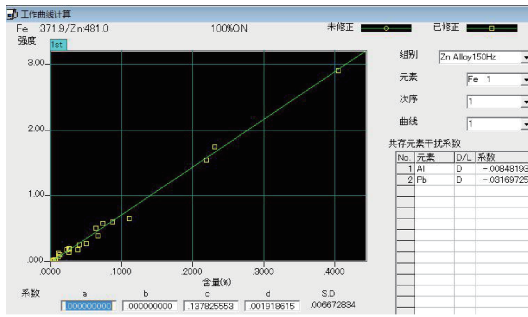


图7 Fe元素工作曲线 (371.9 nm)

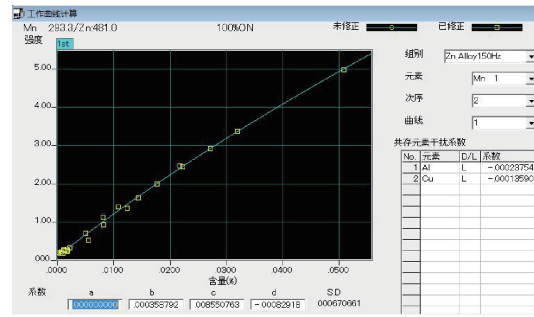


图8 Mn元素工作曲线 (293.3 nm)

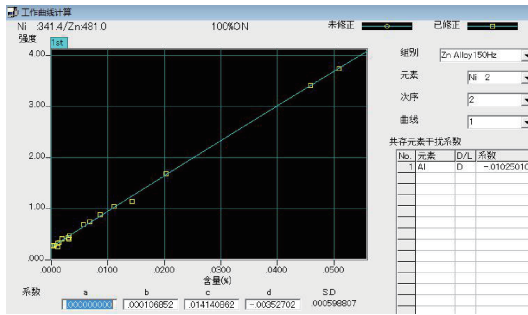


图9 Ni元素工作曲线 (341.4 nm)

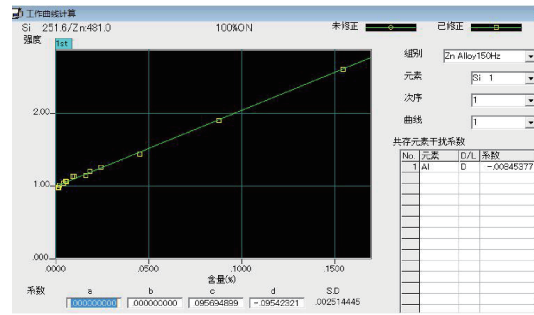


图10 Si元素工作曲线 (251.1nm)

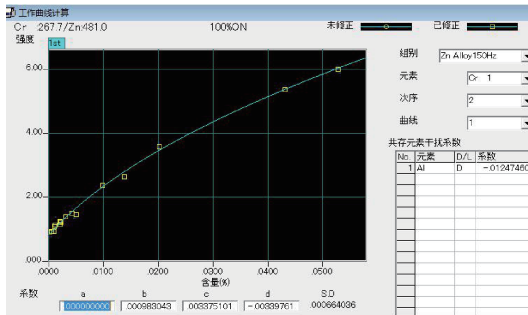


图11 Cr元素工作曲线 (267.7 nm)

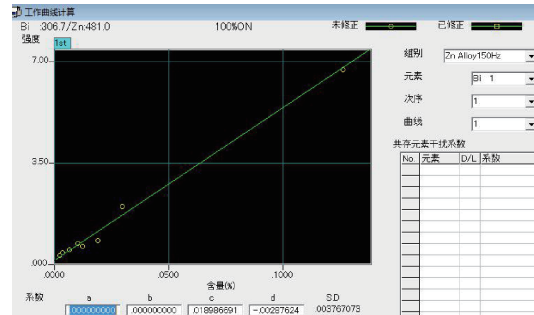


图12 Bi元素工作曲线 (306.7 nm)

2.2 测试数据

2.2.1 短期精度

选用锌合金 ZA9-2 牌号 43X GALF4 标样和 AG40A 牌号 42X Z5M 标样作为验证样，各自连续测试 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 ZA9-2牌号43X GALF4短期精度统计 (%)

元素	Pb	Mg	Al	Cd	Fe	Sn	Cu	Ni	Mn	Cr	Bi	Ti
1	0.012	0.0062	10.64	0.011	0.075	0.011	2.43	0.0013	0.0030	ND	0.0014	0.0018
2	0.012	0.0062	10.74	0.011	0.075	0.011	2.43	0.0014	0.0032	ND	0.0015	0.0020
3	0.012	0.0063	10.77	0.011	0.080	0.011	2.43	0.0014	0.0030	ND	0.0015	0.0018
4	0.012	0.0062	10.81	0.010	0.081	0.011	2.42	0.0015	0.0034	ND	0.0015	0.0019
5	0.012	0.0063	10.70	0.011	0.077	0.011	2.41	0.0014	0.0033	ND	0.0015	0.0020
6	0.012	0.0064	10.71	0.011	0.081	0.011	2.41	0.0014	0.0036	ND	0.0015	0.0021
7	0.012	0.0063	10.72	0.011	0.077	0.011	2.43	0.0013	0.0031	ND	0.0015	0.0018
8	0.012	0.0064	10.71	0.011	0.078	0.011	2.44	0.0014	0.0032	ND	0.0015	0.0019
9	0.012	0.0062	10.67	0.011	0.078	0.011	2.47	0.0014	0.0032	ND	0.0015	0.0019
10	0.012	0.0062	10.71	0.011	0.079	0.011	2.49	0.0014	0.0035	ND	0.0015	0.0020
AV	0.012	0.0063	10.72	0.011	0.078	0.011	2.44	0.0014	0.0032	ND	0.0015	0.0019
R	0.0008	0.0002	0.1646	0.0006	0.0059	0.0007	0.0790	0.0002	0.0005	0	0.0001	0.0003
SD	0.0003	0.0001	0.0463	0.0002	0.0020	0.0002	0.0248	0.0001	0.0002	0	0.0000	0.0001
CV	2.094	1.219	0.432	1.799	2.541	1.527	1.019	3.643	6.685	0	2.192	4.973

表2 AG401牌号锌合金标样42X Z5M短期精度统计 (%)

	Pb	Mg	Al	Cd	Fe	Sn	Cu	Ni	Mn	Cr	Bi	Ti
1	0.0030	0.051	4.38	0.0014	0.048	0.0012	0.11	0.042	0.0056	0.0003	0.0018	0.0012
2	0.0031	0.051	4.38	0.0014	0.051	0.0011	0.11	0.041	0.0051	0.0002	0.0019	0.0012
3	0.0030	0.050	4.34	0.0014	0.048	0.0011	0.11	0.043	0.0047	0.0002	0.0018	0.0011
4	0.0029	0.049	4.31	0.0014	0.051	0.0011	0.11	0.044	0.0053	0.0002	0.0017	0.0011
5	0.0029	0.050	4.36	0.0013	0.052	0.0012	0.11	0.044	0.0051	0.0002	0.0019	0.0012
6	0.0030	0.051	4.37	0.0014	0.052	0.0012	0.11	0.042	0.0050	0.0002	0.0019	0.0012
7	0.0029	0.051	4.35	0.0013	0.051	0.0012	0.11	0.045	0.0055	0.0003	0.0019	0.0012
8	0.0031	0.051	4.37	0.0014	0.052	0.0011	0.11	0.044	0.0056	0.0002	0.0019	0.0012
9	0.0031	0.051	4.37	0.0014	0.052	0.0011	0.11	0.043	0.0052	0.0002	0.0018	0.0012
10	0.0030	0.049	4.29	0.0014	0.053	0.0011	0.11	0.040	0.0048	0.0002	0.0018	0.0011
AV	0.0030	0.050	4.35	0.0014	0.051	0.0011	0.11	0.043	0.0052	0.0002	0.0019	0.0012
R	0.0001	0.0023	0.0913	0.0001	0.0042	0.0001	0.0044	0.0046	0.0009	0.0000	0.0002	0.0001
SD	0.0001	0.0008	0.0310	0.0000	0.0014	0.0000	0.0013	0.0014	0.0003	0.0000	0.0001	0.0000
CV	1.786	1.511	0.713	1.572	2.816	3.859	1.169	3.186	5.577	6.002	3.038	2.540

2.2.2 重复性

锌合金 ZA9-2 牌号 43X GALF4 标样和 AG40A 牌号 42X Z5M 标样作自两次的独立测试结果, 按照 GB/T 26042-2010 给出的重复性限 r , 统计重复性指标, PDA-7000 完全能够满足国标要求。

表3 锌合金ZA9-2牌号43X GALF4重复性r统计

	Pb	Mg	Al	Cd	Fe	Sn	Cu	Ni	Mn	Cr	Bi	Ti
N=1	0.0119	0.0064	10.64	0.0107	0.075	0.0107	2.43	0.0013	0.0030	ND	0.0014	0.0018
N=2	0.0122	0.0062	10.74	0.0109	0.078	0.0106	2.47	0.0014	0.0032	ND	0.0015	0.0019
极差	0.0003	0.0002	0.10	0.0002	0.003	0.0001	0.04	0.0001	0.0002	0	0.0001	0.0001
重复性限 r	0.001	0.0005	0.40	0.0009	0.005	0.0015	0.10	0.0003	0.0008	0	0.0003	0.0003
判定(○/×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表4 锌合金AG40A牌号42X Z5M重复性r统计

	Pb	Mg	Al	Cd	Fe	Sn	Cu	Ni	Mn	Cr	Bi	Ti
N=1	0.0031	0.051	4.37	0.0137	0.052	0.00111	0.114	0.043	0.0052	0.0002	0.00184	0.0012
N=2	0.0030	0.049	4.29	0.0138	0.053	0.00109	0.113	0.040	0.0048	0.0002	0.00183	0.0011
极差	0.0001	0.002	0.08	0.0001	0.001	0.00002	0.001	0.003	0.0004	0	0.00001	0.0001
重复性限 r	0.0004	0.004	0.13	0.009	0.005	0.0002	0.004	0.003	0.0008	0	0.0003	0.0003
判定(○/×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

2.2.3 再现性

在不同实验室同型号 PDA-7000 仪器上,按本文中的方法建立工作曲线,锌合金 ZA9-2 牌号 43X GALF4 标样和 AG40A 牌号 42X Z5M 标样,分别得到一次独立的测试结果,和原测试结果比较,按 GB/T 26042-2010 给出的再现性限 R,统计再现性指标能够满足国标要求。

表5 锌合金ZA9-2牌号43X GALF4再现性R统计

	Pb	Mg	Al	Cd	Fe	Sn	Cu	Ni	Mn	Cr	Bi	Ti
实验室 A	0.012	0.0062	10.67	0.11	0.075	0.011	2.43	0.0013	0.0030	ND	0.0014	0.0018
实验室 B	0.012	0.0064	10.81	0.11	0.081	0.011	2.49	0.0015	0.0035	ND	0.0015	0.0021
极差 R	0.0008	0.0002	0.14	0.0006	0.006	0.0007	0.06	0.0002	0.0005	0	0.0004	0.0003
再现性限 R	0.002	0.0006	0.50	0.010	0.007	0.002	0.15	0.0005	0.0005	0	0.0005	0.0005
判定(○/×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表6 锌合金AG40A牌号42X Z5M再现性R统计

	Pb	Mg	Al	Cd	Fe	Sn	Cu	Ni	Mn	Cr	Bi	Ti
实验室 A	0.003	0.051	4.38	0.001	0.048	0.0011	0.11	0.042	0.0056	0.0002	0.0017	0.0012
实验室 B	0.003	0.049	4.29	0.001	0.052	0.0012	0.11	0.045	0.0051	0.0003	0.0019	0.0011
极差 R	0.0001	0.002	0.09	0.0001	0.004	0.0001	0.004	0.003	0.0005	0.0001	0.0002	0.0001
再现性限 R	0.0005	0.005	0.30	0.0002	0.006	0.0004	0.007	0.006	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
判定(○/×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

从表 3、表 4 和表 5、表 6 的统计结果可以看出,锌合金 ZA9-2 牌号 43X GALF4 标样和 AG40A 牌号 42X Z5M 标样的分析结果的重复性 r 和再现性 R 都小于国标 GB/T 26042-2010 中规定的上限值,说明 PDA-7000 在本方法的情况下测定锌合金样品能够得到很好的分析精度。

■ 结论

使用岛津 PDA-7000 直读光谱仪分析锌合金样品，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/T26042-2010 之规定，为有色金属锌合金样品的常规分析提供有效的检测手段。