

PDA 分析黄铜中常规元素之方法

PDA-013

摘要：参考国家标准《YS/T482-2005 铜及铜合金分析方法光电发射光谱法》，以及《SN/T 2083-2008 黄铜分析方法 火花原子发射光谱法》，利用岛津 PDA-7000 直读光谱仪建立了黄铜合金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 黄铜合金

铜是人类最早使用的金属。早在史前时代，人们就开始采掘露天铜矿，并用获取的铜制造武器、工具和其他器皿，铜的使用对早期人类文明的进步影响深远。

Cu 具有良好的导电导热性，高的导电、导热性，仅次于银而居第二位；在大气中有良好的耐腐蚀性，干燥的空气中几乎不氧化，在非氧化性的酸、碱等中有良好的耐腐蚀性；可塑性强，方便深加工；加入其他合金元素后可以改变其性能，达到专材专用的特殊用途。已广泛应用于建材装饰、食品餐饮、机械制造、军工等各个领域。黄铜合金是其中生产工艺简单、用途最广的一类

铜合金材料，其检测多数采用化学湿法或者 OES 火花光电直读光谱仪器分析法，而 PDA 分析方法因其快速准确的特点，已被广泛采用；在有色铜冶炼、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。

利用 MBH 标样：31X B21~B27；31X WSB1~B6；31PNWO1~O4；WN1~WN5 以及国产 62011-01~12；Pb1~Pb7；HPb1~HPb6 等标样，建立 Brass 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（车床或铣床处理）



1.2 分析条件

氩气纯度：>99.999 %

分析流量：10 L/min

内标元素：Cu 296.1nm

光源条件：SEQ1Combined Spark200 Hz、
SEQ2 Normal Spark200Hz

预燃时间：1500 脉冲

积分时间：1200 脉冲

1.3 样品制备

使用车床加工铜合金样品，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：

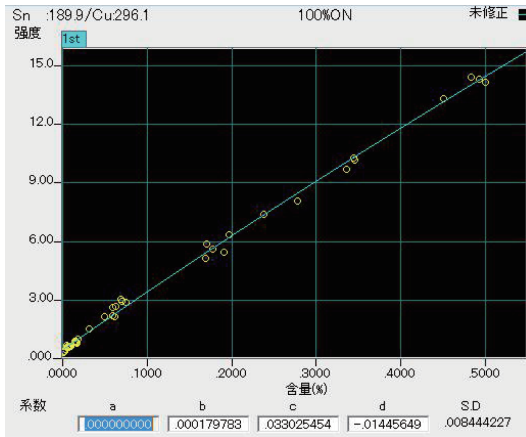


图1 Sn元素工作曲线 (189.9 nm)

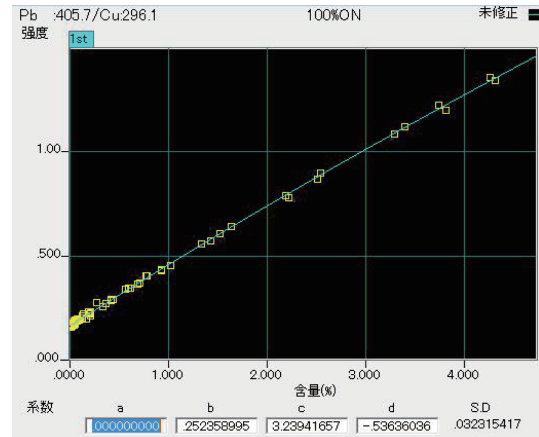


图2 Pb元素工作曲线 (405.7 nm)

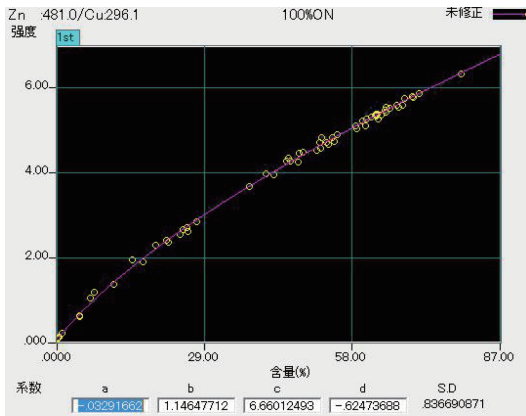


图3 Zn元素工作曲线 (481.0 nm)

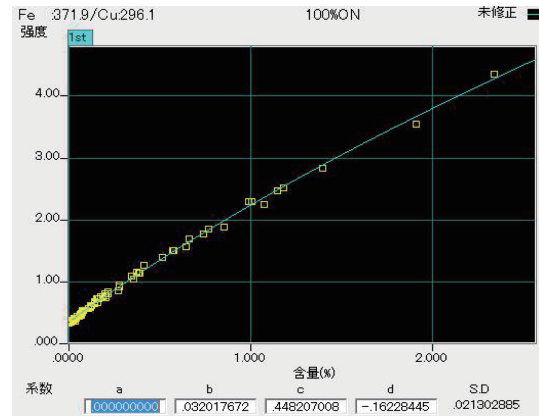


图4 Fe元素工作曲线 (371.9 nm)

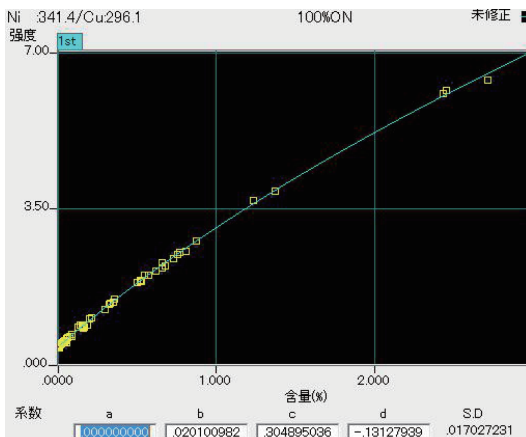


图5 Ni元素工作曲线 (341.4 nm)

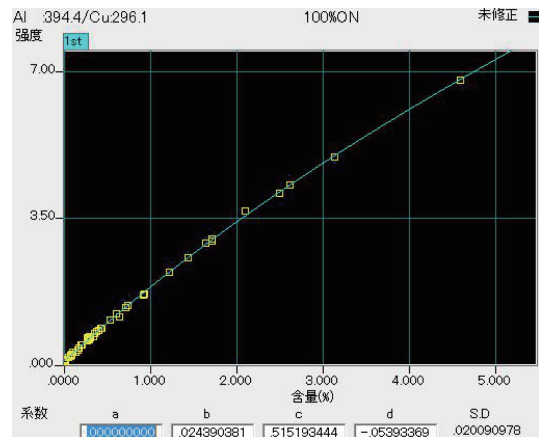


图6 Al元素工作曲线 (394.4 nm)

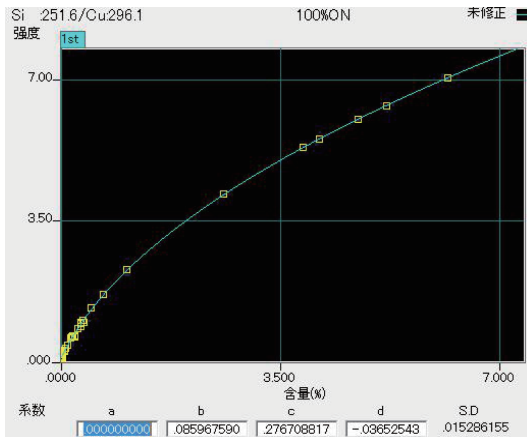


图7 Si元素工作曲线 (251.6 nm)

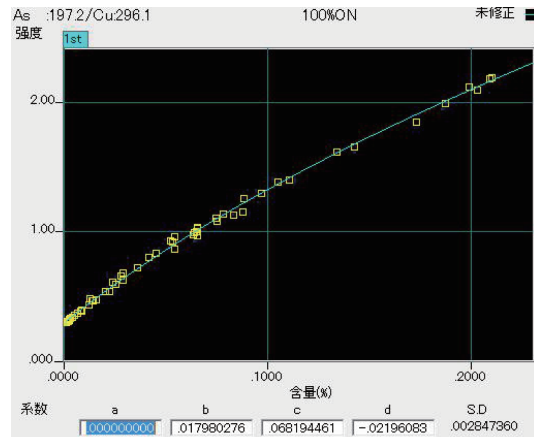


图8 As元素工作曲线 (197.2 nm)

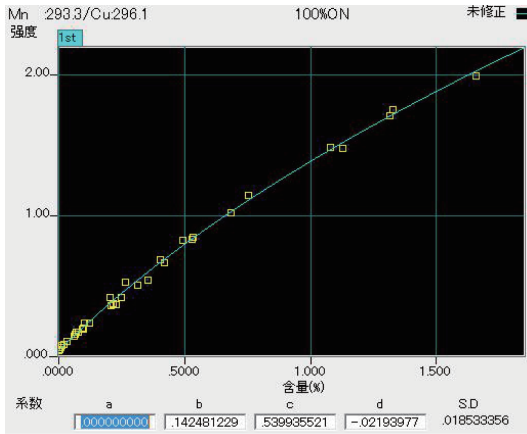


图9 Mn元素工作曲线 (293.3 nm)

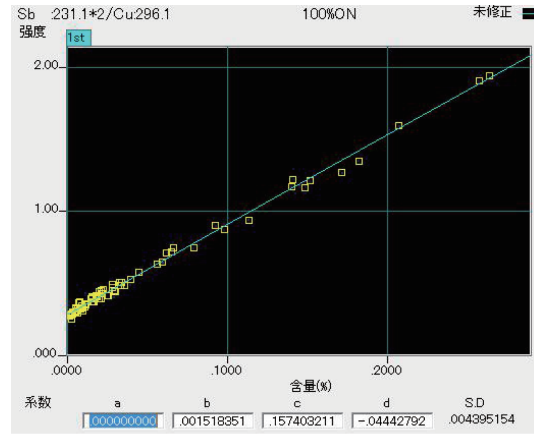


图10 Sb元素工作曲线 (231.1*2 nm)

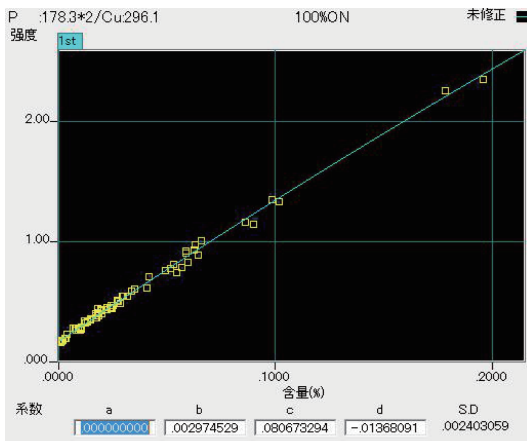


图11 P元素工作曲线 (178.3*2 nm)

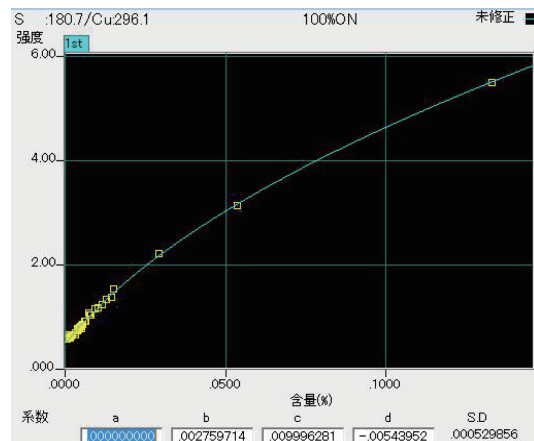


图12 S元素工作曲线 (180.7 nm)

2.2 测试数据

2.2.1 短期精度

选用普通黄铜 314-H04(62011-04) 标样和铅黄铜 315-Pb2 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：

表1 普通黄铜标样314-H04(62011-04)短期精度统计 (%)

元素	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Al	Si	As	Mn	Sb	P	S
N=1	ND	0.139	37.42	0.020	0.0073	0.0086	0.011	0.0080	ND	0.0028	0.0053	0.0011
N=2	ND	0.138	37.72	0.019	0.0072	0.0074	0.010	0.0076	ND	0.0031	0.0051	0.0010
N=3	ND	0.139	37.41	0.019	0.0069	0.0081	0.010	0.0076	ND	0.0030	0.0052	0.0010
N=4	ND	0.140	37.54	0.021	0.0074	0.0091	0.010	0.0075	ND	0.0023	0.0053	0.0011
N=5	ND	0.138	37.57	0.020	0.0073	0.0086	0.011	0.0076	ND	0.0028	0.0052	0.0010
N=6	ND	0.142	37.73	0.018	0.0069	0.0076	0.010	0.0076	ND	0.0029	0.0051	0.0010
N=7	ND	0.141	37.91	0.019	0.0070	0.0082	0.010	0.0075	ND	0.0024	0.0052	0.0010
N=8	ND	0.143	37.66	0.018	0.0070	0.0080	0.010	0.0077	ND	0.0028	0.0052	0.0011
N=9	ND	0.143	37.62	0.019	0.0070	0.0084	0.010	0.0075	ND	0.0028	0.0052	0.0011
N=10	ND	0.143	37.55	0.018	0.0070	0.0078	0.010	0.0070	ND	0.0024	0.0050	0.0010
AVE	ND	0.141	37.61	0.019	0.0071	0.0082	0.010	0.0075	ND	0.0027	0.0052	0.0010
R	0	0.0057	0.5030	0.0032	0.0005	0.0016	0.0006	0.0010	0	0.0008	0.0003	0.0001
S.D	0	0.0022	0.1512	0.0010	0.0002	0.0005	0.0002	0.0003	0	0.0003	0.0001	0.0000
C.V	0	1.5989	0.4019	5.2716	2.5544	6.1727	2.0163	3.3252	0	10.1597	1.5316	3.4255

表4 铅黄铜标样315-Pb2重复性r统计

	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Al	Si	As	Mn	Sb	P	S
N=1	0.288	2.242	33.46	0.152	0.308	0.179	0.186	0.0060	0.117	0.0066	0.0104	0.0002
N=2	0.294	2.238	33.39	0.151	0.306	0.178	0.187	0.0060	0.118	0.0064	0.0102	0.0002
极差	0.006	0.004	0.07	0.001	0.002	0.001	0.001	0.0000	0.001	0.0002	0.0002	0.0000
重复性限 r	0.0127	0.054	0.5012	0.0092	0.0131	0.0099	0.01016	0.0013	0.0084	0.0015	0.002	0.0002
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,分析普通黄铜 314-H04(62011-04)标样和铅黄铜 315-Pb2 标样,分别得到一次独立的测试结果,和原测试结果比较,按 YS/T 482-2005 给出的再现性限 R,统计再现性指标;也能够满足 SN/T2083-2008 标准要求。

表5 普通黄铜标样314-H04(62011-04)再现性R统计

	Pb	Zn	Fe	Ni	Al	Si	As	Sb	P	S
实验室 A	0.138	37.41	0.019	0.0070	0.0086	0.011	0.0076	0.0028	0.0053	0.0011
实验室 B	0.143	37.91	0.021	0.0074	0.0091	0.010	0.0080	0.0031	0.0051	0.0010
极差	0.005	0.50	0.002	0.0004	0.0005	0.001	0.0004	0.0003	0.0002	0.0001
再现性限 R	0.0118	0.7536	0.0028	0.0015	0.0017	0.002	0.0016	0.0008	0.0011	0.0005
判定(○/×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

表6 铅黄铜标样315-Pb2再现性R统计

	Sn	Pb	Zn	Fe	Ni	Al	Si	As	Mn	Sb	P	S
实验室 A	0.288	2.242	33.46	0.153	0.303	0.179	0.186	0.0060	0.117	0.0066	0.0106	0.0003
实验室 B	0.296	2.309	33.56	0.150	0.311	0.178	0.188	0.0067	0.118	0.0081	0.0102	0.0002
极差 R	0.008	0.067	0.10	0.003	0.008	0.001	0.002	0.0007	0.001	0.0015	0.0004	0.0001
再现性限 R	0.0185	0.0853	0.6848	0.0123	0.0192	0.0135	0.0138	0.0014	0.0108	0.0015	0.0020	0.0002
判定(○/×)	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

从表 3 表 4 和表 5 表 6 的统计结果可以看出,普通黄铜 314-H04(62011-04)标样和铅黄铜 315-Pb2 标样的分析结果的重复性 r 和再现性 R 都小于国标 YS/T 482-2005 和 SN/T 2083-2008 中规定的上限值,说明 PDA-7000 在本方法的情况下能够得到很好的分析精度。

结论

使用岛津 PDA-7000 直读光谱仪分析黄铜样品,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 YS/T 482-2005 和 SN/T 2083-2008 中的规定,为有色金属黄铜样品的常规分析提供有效的检测手段。