

火花放电原子发射光谱法分析 钢铁屑状样品的探讨

黄太忠^{1,2}, 周西林^{*1,2}, 王娇娜^{1,2}, 王亚森^{1,2}, 叶反修³

(1. 重庆市计量质量检测研究院, 重庆 401123; 2. 国家铝镁合金及制品质量监督检验中心, 重庆 408403;
3. 无锡市金义博仪器科技有限公司, 江苏无锡 214151)

摘要:屑状样品其外观呈无规则状态,并具有一定的流动性。在一般情况下,它不能完全覆盖仪器的激发孔,无法形成一个密闭的氩气气氛,因此不能采用火花放电原子发射光谱法直接检测。为了能采用该法测定屑状样品,试验将钢铁屑状样品进行分类,根据各类金属屑状样品的强度和硬度选择合适的制样方法,将样品制备成规则的块状样品。其中塑性和韧性较好的样品采用冷压法制样,而超高强度、脆性大以及不适合冷压法制样的样品采用熔融法制样。制备好的样品选择合适的校准曲线,采用控样法,对样品进行定量分析。对样品 10 个不同部位测定的数据进行统计,测定结果的相对标准偏差(RSD, $n=10$)均小于 2%,符合标准 JJG 768—2005 中的 A 级要求。用一级或二级标准物质/样品进行验证,测定值与认定值的差值都在标准物质规定的不确定度范围内。

关键词:火花放电原子发射光谱法;钢铁;屑状样品;成分分析

中图分类号: O657.31

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2019)08-0038-07

火花放电原子发射光谱法是利用元素的特征谱线对元素进行定性定量分析的方法。火花放电原子发射光谱仪通过激发分析面直径大于 10 mm 的块状固体样品,产生发射光谱来测定其化学成分含量。目前它已广泛应用于黑色及有色金属材料分析领域,成为快速、准确的分析手段^[1-2]。但是由于火花放电原子发射光谱仪必须使用块状规则样品且在密闭的氩气气氛下进行工作,因此要求样品的外观除了有光洁的平面外,还需要足够大的面积完全覆盖激发孔。即样品与平面的接触方式为面接触^[3]。

屑状样品是金属材料机械加工的废弃物,即金属材料经过车、铣、镗、钻等过程后的产物^[3-5]。屑状样品属于无规则形状样品,它们与平面接触方式可能是线接触,也可能是点接触。无论哪一种样品都无法找到一个完整平面,并且样品还具有一定的流动性^[3]。因此,在一般情况下,屑状样品不能完全覆盖仪器的激发孔,无法形成一个密闭的氩气气氛,因此不能采用火花放电原子发射光谱法直接检测。在通常情况下,检测这类样品的化学成分含量,只能将

样品用酸溶解成溶液后,采用原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法或其他化学湿法等方法进行分析,与火花放电原子发射光谱法相比,其分析过程比较繁琐。本文通过对屑状样品分类,根据不同样品的力学性能,采用合适的制样方法将样品制备成规则的块状,然后选择仪器软件中合适的校准曲线,合适的控样,采用控样法对屑状样品进行分析。

1 实验部分

1.1 仪器及设备

TY-9000 型全谱直读光谱仪(无锡市金义博仪器科技有限公司);UHPS 超高压压样机(瑞绅葆分析技术(上海)有限公司);VGIRM-01 型全自动真空气体保护重熔机(瑞绅葆分析技术(上海)有限公司);光谱样品磨样机。

1.2 仪器工作条件

仪器真空系统:连续抽真空,真空度小于 3 Pa;钨电极:直径 6 mm,顶角 90°;分析间隙:3.4 mm;氩

收稿日期: 2019-02-15

基金项目: 国家质量监督检验检疫总局科技攻关项目(2017QK031)

作者简介: 黄太忠(1986—),男,工程师,硕士,研究方向为材料分析及原子光谱仪器应用;E-mail:zhouxilun999@163.com

* 通讯联系人: 周西林(1967—),男,高级工程师,大学本科,研究方向为原子光谱仪器应用;E-mail:zhouxilun999@163.com

气:纯度不低于99.999%。

分析条件:氩气流量10L/min;冲洗时间10s;
预燃时间8s;曝光时间6s。

熔样机技术条件:石墨坩埚,氩气气氛,自动搅
拌,温度设置为1550℃,时间为10min。

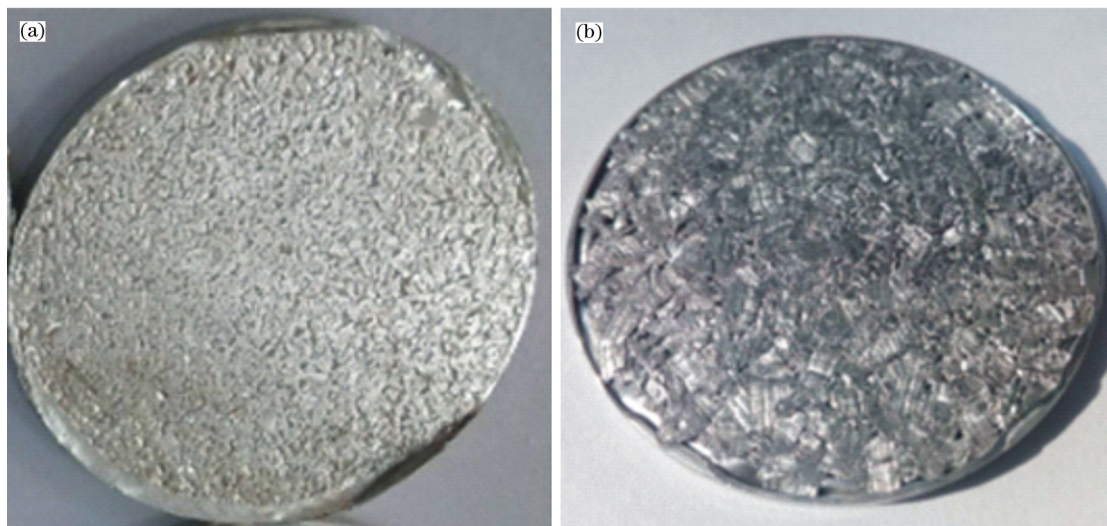
1.3 样品制备

屑状样品经无水乙醇或丙酮浸泡除油后,放在

定性滤纸上晾干待用。

1.3.1 带状和节状切屑样品

称取20g左右样品放入压样机中的铝杯内,并
上好盖子,根据材料的抗拉强度设置合适的压力值
和压力保持时间值,压力模式选择缓慢加压。按
“启动”电钮,压样机运行完毕后取出样品块,即可进
行测定。切屑样品的压片实物见图1。



(a) 低碳钢样品;(b) 合金钢样品。

图1 切屑样品压片实物

Fig. 1 Tablet pressing of chips sample

1.3.2 粒状和崩碎切屑样品

称取20g左右样品放入高频熔样机中的石墨坩
埚里,氩气压力设置为0.3MPa,打开氩气开关;然
后将温度设置为1550℃,时间为10min,自动搅拌
模式;打开熔样机的开关,开始运行,运行停止后,关
闭氩气开关;将熔融状的样品倒入铜模中,用水急速
冷却至室温(完成白口化)。将样品块在磨样机上抛
出金属光泽,即可进行测定。

2 结果与讨论

2.1 屑状样品分类

常见的屑状样品,从外观形状可分为带状切屑、
节状切屑、粒状切屑、崩碎切屑^[4-5]。它们的外观、形
成过程及条件见表1。


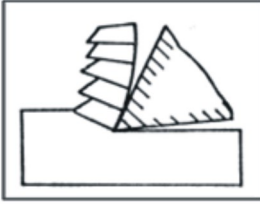

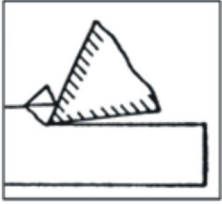
2.2 样品制备原理

屑状样品其外观是无规则形状,并具有一定的
流动性。加工形成过程与其材料的强度、硬度、韧
性、延展性等指标有关,并且大部分情况都是回火或
退火状态下的产物。目前,屑状样品制备有两种。
一种是超高压压样机,其对应的方法是冷压法;另外
一种是全自动真空气体保护重熔机,该设备可抽真

空+氩气体保护,全程全自动,可摇摆,可自旋,可坩
埚底自然冷却成型或浇铸急冷成型,其对应的方法是
熔融法。冷压法是依据金属材料固有的延展性,
通过外力来改变其外观形状的,制成所需要的样块,
其变化过程是一个物理过程的变化,无化学反应过
程,因此样品中各元素化学成分含量没有发生任何
变化;但是在样品制备后,发现有的样块会有缩孔现
象,只要缩孔不大于0.5mm,不影响测定;如果缩孔
大于0.5mm,需要重新制样或者采用熔融法制样;
目前冷压法只针对碳质量分数在0.8%以内的样品
有效,碳质量分数高于0.8%样品效果不佳。后者
是在氩气气氛下,高温将屑状样品熔化后浇铸成
型的方法。该法中的制样设备高频熔样机最高温度
可以达到1700℃,可覆盖大部分钢铁屑状样品。上
述两种方法适合单一、均匀介质样品制样;对于单
一非均匀介质需要采用合适的方法将其变为均匀介
质后才能制样。

冷压法是否能够成型与金属材料的延展性有
关,而延展性的好坏又与其力学性能有关。钢铁材
料的力学性能主要有强度、硬度、韧性、延展性等
指标。强度表示材料抵抗断裂和过度变形的力学性能

表 1 屑状样品类型及形成条件
Table 1 Scratch sample types and formation conditions

名称 Name	带状切屑 Strip chips	节状切屑 Agglutinate	粒状切屑 Granular chips	崩碎切屑 Crush the chips
简图				
外观	带状, 底面光滑背面呈毛茸状。	节状, 底面光滑有裂, 背面呈锯齿状。	粒状。	不规则块状颗粒。
形成过程	剪切滑移尚未达到断裂程度。	局部剪切应力达到断裂强度。	剪切应力完全达到断裂强度。	被挤裂, 未经塑性变形。
形成条件	加工塑性材料, 切削速度较高, 进给量较大, 刀具前角较大。	加工中等硬度材料, 切削速度较低, 进给量较小, 刀具前角较小。	工件材料硬度较高, 切削速度较低。	加工硬脆材料, 刀具前角较小。

之一,常用拉伸强度来衡量其强度性能。硬度表示材料局部抵抗硬物压入其表面的能力,金属材料领域常用压入硬度来表示,方法是用一定的载荷将规定的压头压入被测材料,以材料表面局部塑性变形的大小比较被测材料的软硬。韧性表示材料在塑性变形和断裂过程中吸收能量的能力。延展性表示材料在受力而产生破裂之前,其塑性变形的能力。延展性越好,越有利于拉伸及挤压等通过压力变形方式制样。上述4种指标与材料的微观组织、结构及化学成分密切相关。对于钢铁材料而言,化学成分中碳决定其基本微观组织形态形成,例如石墨、铁素体、珠光体等,热处理及铬、锰等合金对晶体类型及形态能产生较大影响,进而决定宏观力学性能。一般而言,晶粒越细,则金属的强度、塑性和韧性越好。对该样品而言,重点关注强度和延展性两个指标,特别是延展性。根据材料表现的延展性优劣,大致可以将钢材分为塑性材料和脆性材料。大部分低碳钢及其合金钢属于塑性材料;中碳钢(常见的该类材料的零部件一般经过正火、淬火、调整等处理)在经过回火、退火后延展性增加,亦可以进行压延加工;而高碳钢等属于脆性材料,一般而言不适合压延加工,需先进行退火等处理,降低脆性、提高塑性,方可进行压延制样。压延加工作用力的大小与材料的强度关系密切,强度越大,所需作用力越大。

带状和节状切屑的外观(见表1),呈带状或线状。样品来源是加工塑性材料或中等硬度材料。该样品的特点是强度与硬度适中,塑性和韧性较好;材料易变形,其延展性较好。在外力作用下,其外观形状可发生改变,不易发生断裂,适合塑性加工。另

外,样品在加压变形时,样品接触面的氧化膜被破坏并被挤出,使纯洁金属接触达到晶间结合,使屑状样品粘接在一起,形成检测样品所需要的外观形状。加压方式可以采用缓慢挤压。常见的材料有低碳钢、中碳钢、合金结构钢、奥氏体不锈钢等。

粒状和崩碎切屑的外观(见表1),呈规则或不规则颗粒状。样品来源是加工硬度较高材料或硬脆材料。脆性相对塑性而言,一般指材料未发生塑性变形而断裂的趋势。即材料抗拉强度低于屈服强度下,材料呈现脆性。该样品的特点是强度与硬度较高,塑性和韧性较差;即在外力作用下,延展性较差,样品容易断裂成颗粒状物质,适合铸造加工,因此不适合冷压法制样,适合熔融法制样。常见的材料有生铁、铸铁等。

2.3 样品制备

根据屑状样品的特点,如果要把屑状样品制备成规则的、具有足够分析平面的样块,带状切屑和节状切屑样品适用塑性加工方式制样。塑性加工是使金属在外力(通常是压力)作用下,产生塑性变形,获得所需形状、尺寸、组织和性能制品的一种基本金属加工技术,以往常称压力加工。金属塑性加工的种类很多,根据加工时工件的受力和变形方式,可分为体积成形和板料成形。体积成形加工方法有锻造、轧制、挤压、拉拔;板料成形加工方法有拉伸、弯曲、剪切^[6]。综合上述塑性加工方式,如果要想把切屑和节状切屑样品制备成一个平整的规则块状外形,可采用挤压成形加工模式。对应的制样方法是冷压法。

冷压法是根据金属塑性加工技术中挤压成形加工模式原理来进行制样。该法是在常温条件下,通

过外力作用将金属外观形状发生永久性变形,以获得所需形状、尺寸、性能制品的一种加工方法^[4]。该法是在室温下,把样品放在冷挤压模腔内,采用冷挤压方式,产生塑性变形而制成的规则样块。

压样机所牵涉到的技术参数主要有压力和时间。压样机压力的设置与材料的强度、硬度等力学性能有关,强度对应的物理指标为屈服强度,它是金属材料发生屈服现象时的屈服极限,也就是抵抗微量塑性变形的应力。屈服强度代表金属材料对起始塑性变形抗力。但是在拉伸曲线上,有些金属材料有明显的屈服点,而另一些金属材料并没有明显的屈服点,尤其对一些微观组织结构不均匀的材料更是如此,因此该指标不适合于设置压样机的压力指标。可用表征金属在静拉伸条件下最大承载能力的指标抗拉强度来设置。因为它是金属由均匀塑性形变向局部集中塑性变形过渡的临界值,也就是说拉伸试样在承受最大拉应力之前,变形是均匀一致的,但超出之后,金属开始出现缩颈现象,即产生集中变形;对于没有(或很小)均匀塑性变形的脆性材料,它反映了材料的断裂抗力,单位为 N/mm^2 (MPa)。即抗拉强度是抵抗最大变形的能力,屈服强度是抵抗起始变形的能力。由于抗拉强度代表实际机件在静拉伸条件下的最大承载能力,并且抗拉强度易于测定,重现性好,所以是工程上金属材料的重要力学性能标志之一,广泛用作产品规格说明或质量控制指标。因此将它作为设置压样机的压力指标的依据是可行的。

压样机的压力设置是样品制备最重要的指标,如果设置过低,样品不能制备到所需的外观形状,如果过高,制样的制备时间太长影响工作效率,因此合适的压力设置在样品制备过程中是必须的。压样机的压力设置公式(1)如下:

$$F = \frac{R_m \times S}{9\ 800} \quad (1)$$

式中: F 为压样机设置压力,t; R_m 为样品材料的抗拉强度, N/mm^2 ; S 为样品片的面积, mm^2 (该设备制备后的样片直径为 40 mm,面积为 $1\ 256\ \text{mm}^2$);9800 为是指换算单位,1t=9800 N。

例如某个碳素钢材料抗拉强度为 $450\ \text{N}/\text{mm}^2$ 。经过上述公式换算后, $F \approx 58\ \text{t}$,压样机设置压力应该为 60t。

压样机的时间设置与加压方式有关,由于该样品采用的缓慢挤压方式制样,根据设备指南要求:40t 以下不低于 1 min;40~80t 不低于 2 min。因此压样时间设置为 2 min。

粒状或崩碎切屑样品主要是生铁、铸铁等金属

材料经过切削加工形成的。其外观呈规则或不规则的颗粒状。其特点是硬度较大、脆性大、塑性较差。在外力作用下,易破碎,难以改变其外观形状。样品中的碳多以游离的石墨碳形式存在,其化学成分偏析较大,由于该样品在化学成分分析时,需要对样品进行白口化处理,因此,该样品不适合冷压法制样,只能采用熔融法制样,并完成样品的白口化工作。

2.4 样品分析

用冷压法制备的带状或节状切屑样品,分析所用的校准曲线可以采用仪器软件系统自备的工作曲线,控样可根据被测样品的牌号选择相同牌号的一级、二级光谱标准物质(样品)。选择好的标准物质(样品)可采用合适的切削方式将其制备成屑状样品。然后采用冷压法制备出标准样片作为控样,采用控样法对样品进行测定。比如:切屑样品的牌号为 20CrMo,可选择二级光谱标准物质(GBW(E) 010327 20CrMo 合金结构钢),将该标准物质经过切削后的切屑采用冷压法制备成标准样片,此标准样片可以作为控样。仪器的激发方式可以采用连续激发方式,即在样品分析面的一个点(部位)上连续激发 6 次。选择最后 3 次为分析值。注意激发检测过程中,控样和样品的分析条件必须保持一致以消除系统误差。

粒状或崩碎切屑样品采用熔融法制备,制备出的样块已经过白口化处理,完全满足火花放电原子发射光谱法常规分析要求,因此可选择仪器自备的工作曲线,选择同类型的光谱标准物质作为控样,对样品进行分析。

冷压法是根据材料固有的延展性,通过外力来改变其外观形状的。而外力大小的设置与材料的抗拉强度有关。目前该类型压样机的最大压力为 200t,经过换算,其对应的抗拉强度(R_m)约为 $1.6\ \text{kN}/\text{mm}^2$ 。而抗拉强度在 $1.6\ \text{kN}/\text{mm}^2$ 以上的合金钢称超高强度钢。常见牌号有 SiMnMoV、SiMnCrMoV 和加有稀土元素的 SiMnCrMoV 系列钢。由于压样机本身的技术原因,目前超高强度钢的屑状样品采用冷压法不能完全成块。因此还不能采用冷压法制样。熔融法所用制样设备最高温度可以达到 $1700\ ^\circ\text{C}$,对于冷压法不能制样的样品可以采用熔融法制备样品,但对于高于此温度的钢铁切屑样品不适合。另外镁、铅、锡、砷、汞等易挥发元素容易损失,导致结果偏低,因此熔融法所制备的样品不能检测这些元素。要想准确测定该类元素,还要采用其他分析方法。另外由于火花放电原子发射光谱法是一种相对分析方法,它的分析数据是根据标准物质的认定值来获得的;要想对其化学成分准确测

定,需要相同牌号的标准物质作为控样,因此对于不知道牌号、不知道化学元素成分组成的未知样品,由于无法找到合适的标准物质作为控样,所测定的数据准确度较差,因此要想准确测定该样品的元素组成及其含量,还要采用其他分析方法。

2.5 精密度试验

选择一级标准物质(样品)GSB03-1318-00($w_C = 0.385\%$; $w_{Si} = 0.271\%$; $w_{Mn} = 0.667\%$; $w_{Cr} = 0.781\%$;

$w_{Ni} = 1.54\%$; $w_{Mo} = 0.215\%$),分别采用冷压法和熔融法制样,在样片的同一部位连续激发4次,取第4次数据;在样品10个不同部位进行同样操作,然后对这10个部位的第4次数据进行统计,计算其相对标准偏差(RSD)。从实验结果可知(见表2):其RSD均小于2%,符合标准JJG 768—2005《发射光谱仪检定规程》中的A级要求(C、Si、Mn、Cr、Ni、Mo的质量分数为0.1%~2.0%时, $RSD \leq 2.0\%$)。

表2 标准物质精密度试验结果(n=10)

Table 2 Precision test results of CRM

制样方法 Preparation method	项目 Item	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	制样方法 Preparation method	项目 Item	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo
冷压法		0.380	0.268	0.671	0.772	1.51	0.209	熔融法		0.382	0.278	0.664	0.778	1.53	0.212
		0.382	0.273	0.670	0.776	1.50	0.209			0.378	0.270	0.667	0.779	1.55	0.216
		0.383	0.271	0.663	0.789	1.49	0.218			0.376	0.272	0.664	0.784	1.52	0.218
		0.385	0.272	0.665	0.786	1.54	0.220			0.387	0.272	0.665	0.786	1.54	0.216
	测定值	0.386	0.269	0.664	0.785	1.53	0.214		测定值	0.385	0.271	0.674	0.786	1.55	0.214
	w/%	0.384	0.270	0.661	0.773	1.58	0.216		w/%	0.383	0.270	0.671	0.775	1.54	0.216
		0.387	0.274	0.669	0.781	1.49	0.210			0.388	0.274	0.662	0.783	1.52	0.214
		0.382	0.271	0.672	0.774	1.49	0.214			0.386	0.272	0.670	0.776	1.56	0.214
		0.385	0.274	0.670	0.779	1.54	0.219			0.384	0.275	0.664	0.779	1.53	0.212
		0.386	0.271	0.674	0.788	1.56	0.213			0.389	0.270	0.671	0.781	1.52	0.216
平均值	0.384	0.271	0.668	0.780	1.52	0.214	平均值	0.384	0.272	0.667	0.781	1.54	0.215		
w/%							w/%								
RSD/%	0.58	0.74	0.65	0.82	1.9	1.9	RSD/%	1.1	0.95	0.60	0.50	0.85	0.90		

2.6 样品分析

2.6.1 标准物质分析

根据屑状样品分类,按照合适的制样方法对7

个一级或二级标准物质进行对比试验。其测定值与认定值之间的差值,都在标准物质规定的不确定度范围内,结果见表3。

表3 标准物质中各元素测定结果

Table 3 Determination results of each element in CRMs

w/%

制样方法 Preparation method	标准物质 CRM	项目 Item	测定结果 Found							
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
冷压法	GBW(E)010057 (97-09)	认定值	0.190	0.600	1.36	0.048	0.030	0.062	0.047	0.116
		测定值	0.192	0.597	1.37	0.047	0.029	0.062	0.048	0.117
		不确定度	0.003	0.010	0.01	0.001	0.002	0.001	0.001	0.003
	GBW(E)010055 (97-05)	认定值	0.375	0.770	1.84	0.053	0.047	0.290	0.029 0	0.225
		测定值	0.374	0.772	1.83	0.052	0.047	0.292	0.029 2	0.225
		不确定度	0.003	0.005	0.01	0.001	0.001	0.008	0.012	0.006
	GBW(E)010239	认定值	0.62	1.75	0.74	0.012	0.007 5	0.244	0.038	0.114
		测定值	0.62	1.75	0.74	0.010	0.007 0	0.244	0.037	0.113
		不确定度	0.02	0.03	0.02	0.001	0.001	0.007	0.002	0.006
	GBW(E)010201	认定值	0.028	0.445	0.98	0.050	0.001	17.94	8.18	1.23
		测定值	0.029	0.444	0.98	0.052	0.001	17.90	8.21	1.21
		不确定度	0.002	0.007	0.01	0.002	0.003	0.06	0.04	0.03
熔融法	GBW(E)010402	认定值	3.21	0.531	0.221	0.324	0.042	0.071	0.020	
		测定值	3.18	0.534	0.224	0.320	0.040	0.072	0.020	
		不确定度	0.03	0.007	0.003	0.006	0.002	0.002	0.001	

续表 3

w/%

制样方法 Preparation method	标准物质 CRM	项目 Item	测定结果 Found							
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu
熔融法	GBW01123	认定值	2.00	1.54	1.13	0.096	0.022	0.124	0.125	0.122
		测定值	1.98	1.55	1.14	0.095	0.022	0.126	0.126	0.124
		不确定度	0.02	0.01	0.01	0.001	0.001	0.002	0.004	0.002
	GBW(E) 010177	认定值	4.13	1.02	0.348	0.078	0.023			
		测定值	4.16	1.01	0.351	0.080	0.024			
		不确定度	0.03	0.01	0.008	0.002	0.002			

注:不确定度值为标准物质证书提供的。

2.6.2 实际样品分析

根据钢铁材料的分类,选择 5 个有代表性的钢铁块状样品用铣床将其制备成屑状,对屑状样品分

别采用冷压法和熔融法按照实验方法制样。采用火花放电原子发射光谱法分别对原样和制备样品进行分析,结果见表 4。

表 4 实际样品中各元素测定结果

Table 4 Determination results of each element in actual samples

w/%

样品 Sample	制样方法 Preparing method	测定结果 Found								
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo
低合金钢	原样	0.166	0.248	0.568	0.021	0.013	1.09	0.654	0.211	0.108
	冷压法	0.166	0.247	0.566	0.021	0.013	1.11	0.654	0.210	0.110
	熔融法	0.165	0.248	0.568	0.019	0.012	1.08	0.654	0.212	0.109
中合金钢	原样	0.485	0.358	0.923	0.028	0.019	0.869	0.112	0.039	0.021
	冷压法	0.486	0.358	0.923	0.027	0.019	0.871	0.111	0.037	0.022
	熔融法	0.482	0.358	0.925	0.027	0.019	0.871	0.110	0.036	0.022
不锈钢	原样	0.018	0.500	0.485	0.022	0.036	16.15	10.94	0.068	2.13
	冷压法	0.018	0.503	0.482	0.021	0.035	16.18	10.97	0.066	2.13
	熔融法	0.017	0.502	0.484	0.021	0.035	16.20	10.94	0.066	2.11
碳素弹簧钢	原样	0.682	1.86	0.675	0.009 0	0.019	0.101	0.046	0.108	0.034
	冷压法	0.682	1.86	0.673	0.009 3	0.018	0.103	0.045	0.107	0.036
	熔融法	0.682	1.88	0.673	0.009 2	0.018	0.103	0.045	0.108	0.034
合金铸铁*	原样	3.28	2.02	0.864	0.086	0.124	5.68	3.87	0.563	0.679
	熔融法	3.25	2.03	0.866	0.083	0.122	5.71	3.83	0.562	0.677

注:*合金铸铁所制备的屑状样品为粒状和崩碎切屑外观,因此不能采用冷压法制样;原样不是白口化样品,不能采用火花放电原子发射光谱法测定,而需要采用 GB/T 223 系列进行分析;屑状样品经过熔融法白口化后,可以采用火花放电原子发射光谱法测定。

3 结语

通过将屑状样品分类,选择不同的制样方法制备样品,采用控样法,在火花放电原子发射光谱仪上测定 10 组数据进行统计;所测定结果的相对标准偏差(RSD)均小于 2%,符合标准 JJG 768—2005 中的 A 级要求。用一级或二级标准物质进行对比试验,测定值与认定值之间的差值都在标准物质规定的 uncertainty 范围内。另外,冷压法不能对抗拉强度(R_m)高于 1.6 kN/mm² 的屑状样品进行制样,熔融法所制备的样品不能用于材料中易挥发元素成分分析,上述两种制样方法都不能对未知样品进行准确测定。

参考文献:

- [1] 韩宗才,兰恩有,丁彦风,等.小直径不锈钢棒样品的火花源原子发射光谱分析[J].冶金分析,2014,34(9):24-28.
HAN Zong-cai, LAN En-you, DING Yan-feng, et al. Analysis of stainless steel rod sample with small diameter by spark source atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(9): 24-28.
- [2] 张和根,叶反修.光电直读光谱仪技术[M].北京:冶金工业出版社,2011.
- [3] 周西林,姜远广,王永博.光电直读光谱制样技术[M].北京:化学工业出版社,2017.
- [4] 盛聚着.车削加工技术[M].北京:人民交通出版社,2011.

[5] 周西林, 叶反修, 王娇娜. 光电直读光谱分析技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2019.

[6] 胡新, 宋群玲. 金属塑性加工生产技术[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2011.

Discussion on the analysis of chip steel sample by spark discharge atomic emission spectrometry

HUANG Tai-zhong^{1,2}, ZHOU Xi-lin^{*1,2}, WANG Jiao-na^{1,2}
WANG Ya-sen^{1,2}, YE Fan-xiu³

(1. Chong Qing Academy of Metrology and Quality Inspection, Chongqing 401123, China; 2. National Quality Supervision and Inspection Center for Aluminum Magnesium Alloys and Products, Chongqing 408403, China;

3. Wuxi Jin Yi Bo Instrument Technology Co., Ltd., Wuxi 214151, China)

Abstract: The chip samples have irregular appearance and certain flowability. Under normal circumstances, the chip samples cannot fully cover the excitation hole of instrument to form a closed argon atmosphere. As a result, they cannot be directly detected by spark discharge atomic emission spectrometry. In order to determine the chip samples by this method, the chip steel samples in experiments were classified. The appropriate sample preparation method was selected based on the strength and hardness of various chip metal samples. The samples with good plasticity and toughness were cold pressure samples, while those with high strength and brittleness and unsuitable for cold pressure samples were melt samples. The prepared samples were quantitatively analyzed using sample control method by selecting the suitable calibration curve. The determined data of ten different positions of sample were used for statistic analysis. The relative standard deviations (RSD, $n=10$) were all less than 2%, which could meet the level-A requirements in standard JJG 768-2005. The primary and secondary reference materials/samples were used for verification. The differences between the experimental values and the certified values were all within the range of uncertainty specified by the certified reference materials.

Key words: spark discharge atomic emission spectrometry; steel; chip sample; composition analysis