

直读光谱法测定合金工具钢中铬、锰和钼

李颖 冯秀梅* 鲁魏 陈君 陈连芳

(江阴市产品质量监督检验所, 江苏 江阴 214431)

摘要 建立了 ARL-4460 直读光谱仪对 Cr12、Cr12MoV 中铬、锰、钼元素的快速检测方法。使用基体铁作为内标元素,测定标准样品中铬、锰、钼元素的相对强度,减少了外界电压不稳对绝对强度稳定性的影响;由于标准样品中基体铁含量不同,为减少内标元素含量的变化对工作曲线相关系数和估计标准差的影响,使用相对含量校正工作曲线。在优化的实验条件下,试样中三种元素的相对标准偏差分别为 0.68%、0.79% 和 1.7% ($n=11$)。测定结果与化学分析方法测定结果一致,可实现合金工具钢中铬、锰和钼的快速检测。

关键词 合金工具钢;直读光谱;内标法;铬;锰;钼

中图分类号: O657.31; TH744.11 **文献标志码**: A **文章编号**: 2095-1035(2016)01-0048-05

Determination of Cr, Mn and Mo in Alloy Tool Steels by Direct-read Atomic Emission Spectrometry

LI Ying, FENG Xiumei*, LU Wei, CHEN Jun, CHEN Lianfang

(Jiangyin Product Quality Supervision and Testing Institute, Jiangyin, Jiangsu 214431, China)

Abstract A rapid method for the determination of chromium, manganese and molybdenum in alloy tool steels (Cr12, Cr12MoV) by a direct reading atomic emission spectrometer (model ARL-4460) was established. In order to reduce the effect of the external voltage instability on the stability of absolute strength, the relative strength of chromium, manganese and molybdenum in standard samples was determined using matrix iron as internal standard element. It is well known that different standard samples have different iron content. Therefore in order to reduce the influence of the content change of internal standard element on the correlation coefficient and the standard deviation of the working curve, the relative content was used to correct the working curve. Under the optimum conditions, the relative standard deviations ($n=11$) of chromium, manganese and molybdenum were 0.68%, 0.79% and 1.7%, respectively. The analytical results obtained by this method were consistent with those obtained by traditional chemical analytical methods. This method can be suit for rapid detection of chrome, manganese and molybdenum in alloy tool steel samples.

Keywords alloy tool steels; direct reading atomic emission spectrometry; internal standard method; Cr; Mn; Mo

收稿日期: 2015-10-20 修回日期: 2015-12-08

基金项目: 江苏省质监局科技项目 (KJ14ZB03) 资助

作者简介: 李颖, 女, 高级工程师, 主要从事金属材料化学分析研究。

* 通信作者: 冯秀梅。E-mail: fengxiumei@jqt-cn.com

0 前言

锰、铬和钼是合金工具钢中三种非常重要的合金元素,在炼钢过程中加入锰,可显著提高钢的淬透性,改善钢的热加工性能;加入铬能显著提高钢强度、硬度、耐磨性、抗氧化性和耐腐蚀性;加入钼可使钢的晶粒细化,提高淬透性。鉴于合金工具钢中锰、铬和钼元素对其性能影响很大,因此对它们分析的精度要求较高。现行的国家标准中分别用可视滴定法(或电位滴定法)和高碘酸钠分光光度法测定合金工具钢中的锰量^[1]、可视滴定法(或电位滴定法)和碳酸钠分离-二苯碳酰二肼分光光度法测铬量^[2]、硫氰酸盐分光光度法和安息香肟重量法测钼量^[3-4]。然而,这些化学分析方法均要进行繁琐操作,检测周期长^[5-6],而且需要用到大量的化学试剂(包括剧毒化学试剂),对检测人员的要求也较高,难以满足现代企业简便、快速、准确、环保的要求。

目前没有合金工具钢的火花放电直读光谱法分析标准,而火花放电直读光谱法分析是一项成熟的分析技术,具有准确、快速、多元素同时测定的特点,

因此被广泛地应用于冶金、机械等行业的各个领域。现代材料科学发展很快,钢铁工业中精炼技术、连铸技术及连铸连轧技术的快速发展,使钢铁在产量、质量提高的同时,对分析的要求也相应提高。准确、及时一直是冶金分析的发展方向。随着冶金工业向提高质量、增加品种、降低消耗、增加效益的方向发展,火花放电原子发射光谱分析在冶金工业中起着越来越重要的作用^[7-8]。

合金工具钢 Cr12、Cr12MoV 应用领域广泛,有很好的代表性。本项目拟用火花放电原子发射光谱技术对 Cr12 和 Cr12MoV 中的三大元素进行分析,建立有效的光谱分析方法。

1 实验部分

1.1 实验仪器

ARL 4460 直读光谱仪(美国热电公司),电子天平(梅特勒-托利多公司),磨样机(上海立润公司)。

1.2 分析条件

通过实验,选择了仪器的最佳工作条件。激发条件见表 1,谱线选择见表 2。

表 1 分析条件
Table 1 Analytical conditions

氩气纯度	冲洗时间	预燃时间	分析间隙	分析氩气流量	静止氩气流量	负高压
Argon purity	Argon flush time	Pre-integration time	Distance between sample and electrode	Argon flow during sparking	Stand by flow	High voltage setting
99.995%	2 s	8 s	3 mm	3.5 L/min	0.35 L/min	-1 000 V

表 2 分析用谱线波长
Table 2 Spectral wavelength

元素	Cr	Mn	Mo	Fe(内标/Internal standard element)
Elements				
分析线波长/nm	298.92	293.31	281.61	273.07
Wavelength				

1.3 样品制备及分析次数

直读光谱分析试样的制样方式一般有磨样或铣样两种,由于磨样操作简单,且对试样的消耗小^[9],因此本实验选磨样处理。

有文献表明样品结果差异来源于样品的不均匀性,与热处理工艺关系较小^[10]。为减小样品的不均匀性对测试结果的影响,本实验中每个样品分析三次,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 谱线的选择

同一元素有多条谱线,如铬元素的分析有 Cr1

(267.72 nm)和 Cr3(298.92 nm)两条谱线。对 Cr12MoV 样品同时用 Cr1 和 Cr3 两条谱线进行分析,比较其绝对强度和相对强度。另外,对 11 块标准样品分别用 Cr1 和 Cr3 两条谱线绘制曲线,比较其工作曲线相关系数及其标准偏差的区别,结果如表 3 所示。

表 3 Cr 元素不同谱线的分析结果
Table 3 Analysis results of Cr element using different lines

	Cr1	Cr3
绝对强度 Absolute intensity	880	256
相对强度 Relative intensity	12.0	3.5
工作曲线相关系数 Correlation coefficient of equation curve	0.996 8	0.999 8
工作曲线估计标准差 Estimated standard deviation of equation curve	0.39	0.11

从表 3 可以看出,虽然 Cr3 的绝对强度小于 Cr1,但其工作曲线的相关系数及估计标准偏差均

优于 Cr1。因此,实验中选择 Cr3 作为分析谱线。用此方法,分别选择 Mn3 (293.31 nm) 和 Mo2 (281.61 nm) 作为元素的分析谱线。

2.2 曝光时间的选择

曝光时间,主要取决于激发样品中元素分析再现性的好坏,曝光过程是光电流向积分电容中充电(也称积分)的过程。为了保证分析精度,使分析元素与内标元素比值适中,以 Mo 为例,考察了不同曝光时间对相对强度稳定性的影响。图 1 为 Mo 元素在曝光时间分别为 1、3、5、7 和 9 s 时对样品 Cr12MoV 激发 6 次的稳定性结果。从图 1 可以看出,曝光时间较短时(1 s)的相对标准偏差最大,随着曝光时间的增加,强度的相对标准偏差逐渐减小。当曝光时间继续增加时(5、7、9 s 时),其强度的相对标准偏差趋于稳定。另外研究发现,曝光时间对锰、钼元素稳定性的影响非常小。因此,在 Cr12、Cr12MoV 的光谱分析中,曝光时间选 5 s。

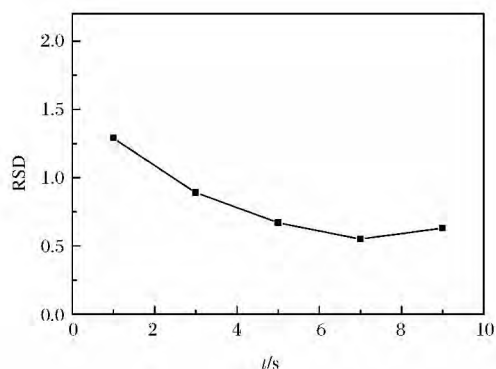


图 1 不同曝光时间下钼元素相对强度的相对标准偏差

Figure 1 Relationship between relative standard deviation of Mo relative intensity and different integration time

2.3 相对强度

在发射光谱分析方法中,变化因素很多,为了提高结果的稳定性,减少外界电压不稳定引起激发光源波动等对分析谱线强度的影响,采用内标法,即分别测铬、锰、钼和铁元素的绝对强度,再计算铬、锰、钼的绝对强度同内标基体元素铁的比值作为相对强度。根据相对强度同含量的关系进行铬、锰和钼元素的含量分析。对 Cr12MoV 样品在相同条件下重复测量 6 次,以铬为例,得到分析元素铬和内标基体元素铁的绝对强度,如图 2 所示。从图 2 可以看出,分析元素 Cr 和内标元素 Fe 变化趋势基本一致。而变化趋势相似的两个值的比值,即相对强度值,受仪

器自身的波动影响较小,数值更稳定。因此,用相对强度值计算出的含量结果更加可靠。

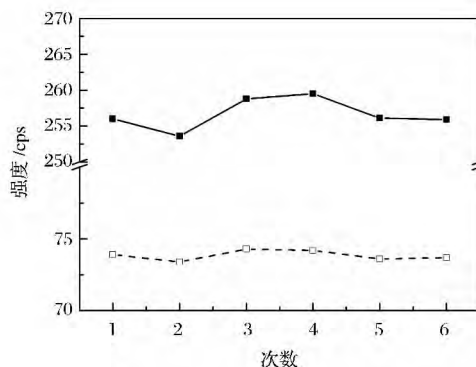


图 2 分析元素 Cr 和内标元素 Fe 的绝对强度
Figure 2 Relationship of absolute intensity between measured element Cr and internal standard element Fe

2.4 标准曲线的绘制

使用铁元素作为内标获得相对强度时,要求标准物质间铁含量基本一致,而事实上,标准物质间的铁含量不可能完全一致,其铁含量的不一致体现在工作曲线的离散性上^[11],即绘制曲线中,所有标样与工作曲线都有一定的离散性,其离散性的大小用估计标准差 SEE 表示:

$$SEE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - (a_0 + a_1 I_i))^2}{n - k}}$$

式中: C_i 是标准浓度值;

$a_0 + a_1 I_i$ 是校正浓度值;

n 是绘制曲线用标样的数量;

k 是要计算的参数量,二次曲线 k 取 3;一次曲线, k 取 2。

为了可以减小估计标准差 SEE,使用相对含量代替标准物质含量。以 Mn 元素为例,考察相对含量对工作曲线离散性的影响。

表 4 为不同标准物质中 Mn 元素的含量和相对含量值。图 3a、3b 分别为以含量和相对含量为纵坐标绘制的标准曲线。从图 3a 中可以看出,以含量为纵坐标时,工作曲线最高两点处,锰含量为 1.26% 的标准样品的相对强度高于锰量为 1.51% 的标准样品的相对强度,除以不同的基体铁量 68.01% 和 87.84%,如表 4,相对含量 1.85% 的标准样品的相对强度高于标准样品相对锰含量 1.72% 的相对强度,重新绘制工作曲线如图 3b,工作曲线线性明显变好。

表 4 绘制工作曲线用标准样品锰含量与锰相对含量

Table 4 Contents and relative contents of Mn in standard samples used for equation curve			
标样牌号 Standard sample type	基体铁含量/% Content of Matrix iron	锰含量/% Content of Mn	锰相对含量/% Relative content of Mn
纯铁	99.99	0.001	0.001
F51	68.01	1.26	1.85
Cr12	85.11	0.282	0.33
Cr12	84.32	0.312	0.37
Cr12MoV	85.65	0.22	0.26
Cr12MoV	85.49	0.122	0.143
9Cr18Mo	87.84	1.51	1.72
Cr8Mo	80.45	0.313	0.389
Cr5MoV	94.38	0.465	0.493
P22	93.96	0.295	0.314
Cr5Mo1V	92.18	0.081	0.089

由图 3a 到图 3b,曲线相关系数由 0.975 变为 0.999;估计标准差 SEE 由 0.08 减小为 0.02,因此使用相对含量绘制工作曲线。

校正曲线是获得准确测定结果的基础,为了减小误差,测定时尽量使待测元素含量位于校正曲线的中间区域。本实验用 11 个标准样品建立了铬、锰、钼元素相对含量(y)与相对强度(x)的线性关系,其曲线方程与相关系数见表 5。

2.5 精密度实验

在最优的实验条件下,对 Cr12MoV 样品进行重复 11 次重复测量,实验结果如表 6 所示。各元素的相对标准偏差均小于 2%,说明实验的稳定性较好。

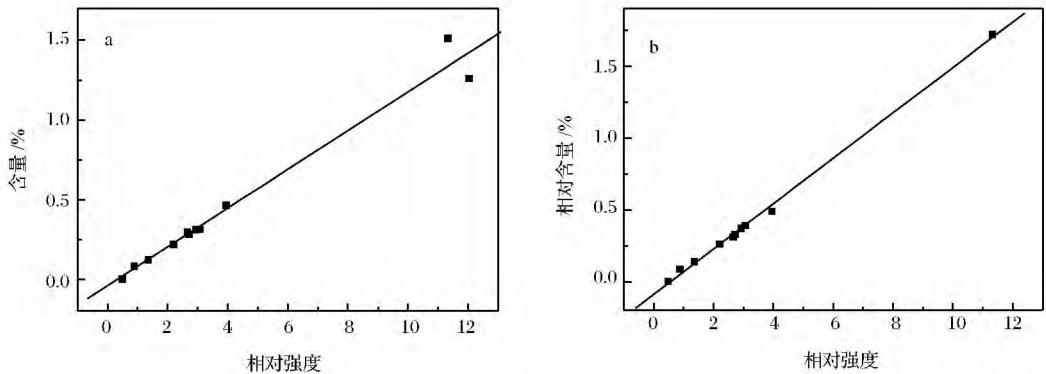


图 3 (a)锰含量、(b)锰相对含量与相对强度关系图

Figure 3 Relationship diagram between the contents of Mn (a), the relative contents of Mn (b) and the relative intensity.

表 5 铬、锰、钼元素的曲线方程及相关系数

Table 5 Equation curves and correlation coefficients of Cr, Mn and Mo			
元素 Elements	Cr	Mn	Mo
方程式 Equation curve	$y=0.35x^2+3.0x-0.23$	$y=0.16x-0.10$	$Y=0.02x^2+0.26x-0.02$
相关系数 Correlation coefficient	0.999 8	0.998 0	0.999 4

表 6 精密度实验结果

Table 6 Precision tests of the method /%				
No	Cr	Mn	Mo	
1	11.45	0.103	0.622	
2	11.56	0.105	0.644	
3	11.52	0.104	0.625	
4	11.66	0.105	0.638	
5	11.52	0.105	0.639	
6	11.42	0.103	0.614	
7	11.42	0.104	0.618	
8	11.57	0.106	0.638	
9	11.50	0.104	0.627	
10	11.44	0.104	0.622	
11	11.41	0.104	0.614	
平均值 Average values	11.50	0.104	0.627	
标准偏差 Standard deviation	0.078	0.000 82	0.011	
相对标准偏差 Relative standard deviation	0.68	0.79	1.7	

2.6 准确度实验

在优化的实验条件下,对 Cr12MoV 和 Cr12 进行分析,并与国标化学分析法结果进行比较,分析结果见表 7。从表 7 中可以看出,直读光谱法和化学分析法的结果吻合较好。

表 7 不同方法分析结果对照

Table 7 Comparison of analytical results of Cr, Mn and Mo by different methods /%						
元素/ Elements	Cr12MoV			Cr12		
	Cr	Mn	Mo	Cr	Mn	Mo
直读光谱法 Spectrometric method	11.60	0.320	0.370	8.90	0.550	0.017
化学分析法 Chemical method	11.45	0.321	0.388	8.77	0.547	0.017

3 结论

直读光谱法比较适合于现代冶炼企业冶炼过程控制分析和产品分析,其分析精密度高,准确度好。与光谱分析结果误差有关的因素较多,如设备参数,分析条件,样品均匀性及制样方式,曲线估计标准差等。通过优化仪器工作条件、保持一致的制样方式、使用较多标准样品绘制工作曲线,并使用相对强度和相对浓度代替绝对强度和浓度来减小光谱分析误差。精密度和准确度实验结果表明,各元素的精密度较高,测定误差小,且方法方便,快速,制样简单,适用于合金工具钢的快速分析。

参考文献

- [1] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 223. 4—2008 钢铁及合金 锰含量的测定 电位滴定或可视滴定法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [2] 冶金工业部钢铁研究总院. GB/T 223. 12—1991 钢铁及合金化学分析方法 碳酸钠分离-二苯碳酰二肼光度法测定铬量[S]. 北京: 中国标准出版社, 1991.
- [3] 全国钢标准化技术委员会. GB/T 223. 26—2008 钢铁及合金 钼含量的测定 硫氰酸盐分光光度法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- [4] 冶金工业部钢铁研究总院. GB/T 223. 28—1989 钢铁及合金化学分析方法 α -安息香肟重量法测定钼量[S]. 北京: 中国标准出版社, 1989.
- [5] 周志伟. 分光光度法测定合金钢中的钼[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2013, 3(2): 53-55.
- [6] 姚喆, 冯振华, 柴成文, 等. 亚硝基 R 盐分光光度法测定合金钢中钴[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2011, 1(1): 61-64.
- [7] 陈君, 李颖, 王书强. 火花放电原子发射光谱测定球墨铸铁的方法研究[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2011, 1(3): 50-52.
- [8] 程婧娴, 罗舜. 光电直读光谱法测定锡青铜中 9 种杂质元素[J]. 中国无机分析化学(*Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry*), 2014, 4(2): 44-46.
- [9] 项秀智. 不同加工方法形成 304 钢种试样表面在直读光谱分析上的数据差异探讨[J]. 科学技术与工程(*Science Technology and Engineering*), 2010, 10(4): 965-970.
- [10] 任维萍, 曹吉祥, 张爽. 连铸钢坯块样的状态对火花源原子发射光谱分析准确度的影响[J]. 冶金分析(*Metallurgical Analysis*), 2009, 29(9): 15-21.
- [11] 赵利花, 马越, 魏森. 发射光谱法测低合金钢中硅不确定度评定[J]. 包钢科技(*Science & Technology of Baotou steel*), 2013, 39(2): 81-83.