

火花放电原子发射光谱测定镍基合金中 铁元素的校准曲线探讨

文孟喜^{1,2}, 孙晓飞^{*1,2}, 贾云海^{1,2}

(1. 钢铁研究总院, 北京 100081; 2. 钢研纳克检测技术有限公司, 北京 100081)

摘要:火花放电原子发射光谱仪一般在仪器出厂时已配置目标测量元素的原始校准曲线, 仪器用户经标准化、曲线确认后即可开展相关检测工作, 光谱仪的原始校准曲线正确度的高低将直接影响测试结果的正确度。本实验室光谱仪在测定镍基合金中低含量 Fe 元素时常出现负值且精密度较差的现象, 采取控制样品法也无法获取准确结果。为满足产品标准要求, 下延镍基合金中 Fe 元素的测定下限, 提高 Fe 元素的分析正确度, 试验通过调整 Fe 元素低含量段校准曲线 Mo 元素的干扰校正方式及校正系数, 解决了低含量 Fe 元素测试结果出现负值的问题; 通过对校准曲线添加新的控制样品、重新拟合校准曲线将原三次曲线变更为二次曲线, 大幅提高了测试结果的精密度及正确度, 从而建立了一条新的镍基合金中低含量 Fe 元素的校准曲线, Fe 元素测定下限由 0.50% (质量分数) 延伸至 0.010% (质量分数)。

关键词:镍基合金; 铁元素; 火花放电原子发射光谱; 校准曲线优化; 干扰校正; 精密度; 控制样品法

文献标志码: A 文章编号: 1000-7571(2018)02-0009-09

火花放电原子发射光谱仪, 具有分析范围广、分析速度快、多元素同时测定、样品制备简单、检出限低且精度高等特点, 广泛应用于冶金、有色、汽车制造、航空航天、化工等领域, 在生产过程控制及成品检测等环节均有重要的作用^[1]。该类仪器一般在仪器出厂时应仪器用户要求已配置原始校准曲线^[2], 经漂移校正、曲线确认后即可开展检测工作^[3]。因此, 各元素检测结果的正确度与仪器的原始校准曲线的正确与否密切相关。同时, 借鉴采用有关标准^[4]中“控制样品法”也无法获取准确的测量结果。为此, 本文针对光谱仪原始校准曲线进行了多种尝试改进、优化工作, 旨在提高光谱仪原始校准曲线测试镍基合金中低含量 Fe 元素的正确度, 延伸组分 Fe 的测量下限至 0.010% (质量分数), 以提高镍基合金低含量组分 Fe 测定的精密度及正确度, 实现低成本、低污染的光谱方法对镍基合金中低含量 Fe 元素的快速、准确测试。

1 实验部分

1.1 仪器及测量条件

ARL-4460 型火花放电原子发射光谱仪 (Thermo); GM-2 型光谱磨样机 (山东济阳轻工机械厂)。主要测量条件如表 1 所示。

表 1 仪器参数

Table 1 Instrument parameters

项目 Item	参数 Parameters
Ar 流量/(L/min)	静止, 5; 冲洗, 10; 积分, 5
Ar 纯度/%	≥99.999, 同时配置气体净化器
预燃时间/s	5
积分时间/s	5
光源电压/V	350, 200
光源平均电流/A	150.625
光源频率/Hz	250, 300, 400, 450, 500
分析谱线/nm	Fe 371.994 (Fe7 通道); Ni 243.79 (内标线)

1.2 实验步骤

本文旨在通过调整光谱仪镍基合金中 Fe 元素

收稿日期: 2017-08-06

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项 (2017YFF0106208); 中国钢研科技集团科技基金 (事 15140610A)

作者简介: 文孟喜 (1988—), 男, 工程师, 主要从事光谱技术研究; E-mail: wenmengxi@ncschina.com

* 通讯联系人: 孙晓飞 (1986—), 男, 工程师, 博士生, 主要从事测试方法研究; E-mail: sunxiaofei@ncschina.com

的原始校准曲线以提高镍基合金中 Fe 元素测定的精密度及正确度。有关标准要求,要获得准确的测量结果,应预先或同时进行精密度试验,以保证精密度首先符合要求^[5]。通过以下步骤进行相关试验:对仪器进行描述操作,校准入射狭缝位置;对仪器进行漂移校正,使仪器还原至建立原始校准曲线时的原厂状态;对仪器设置进行相应调整,如重新核实共存元素校正模式、对原始校准曲线添加实验室自控样品、改变校准曲线拟合类型等;测试镍基合金验证样品中 Fe 含量,观察验证样品的精密度及正确度结果,判断仪器校准曲线调整的成效。

参与试验的镍基合金控制样品列于表 2,其参考值系实验室内由 1~2 种湿法分析手段获得。01#~21# 为参与制作校准曲线而添加的不同牌号的镍基合金,Fe 元素的质量分数为 0.019%~1.70%,Mo 元素的质量分数为 0.002%~5.07%;22#~28# 为测试结果的验证样品,Fe 元素的质量分数为 0.030%~0.56%,Mo 元素的质量分数为 3.48%~8.06%,22#~26# 用于正确度验证,27# 用于精密度验证,28# 为同一牌号不同 Fe 含量的镍基合金样品,用作“控制样品法”正确度验证。

表 2 试验样品

Table 2 Test samples $w/\%$

合金编号 Alloy No.	Fe 含量 Fe content	Mo 含量 Mo content	合金编号 Alloy No.	Fe 含量 Fe content	Mo 含量 Mo content
01#	0.019	2.01	16#	0.23	3.76
02#	0.022	3.06	17#	0.33	4.04
03#	0.027	2.53	18#	0.37	1.98
04#	0.030	4.26	19#	0.51	2.88
05#	0.032	0.002	20#	0.99	4.14
06#	0.034	2.26	21#	1.70	0.63
07#	0.038	1.88	22#	0.034	3.98
08#	0.060	3.28	23#	0.11	7.79
09#	0.081	4.03	24#	0.14	8.06
10#	0.098	1.83	25#	0.21	3.48
11#	0.099	4.24	26#	0.14	4.03
12#	0.10	1.89	27#	0.33	4.04
13#	0.11	3.86	28-1#	0.56	4.19
14#	0.11	5.07	28-2#	0.030	4.26
15#	0.12	3.49	28-3#	0.45	4.53

2 结果与讨论

2.1 原始校准曲线

本实验室光谱仪应用原始校准曲线测试镍基合金中低含量 Fe 的结果列于表 3,可以发现,质量分数在 0.14% 以下的 Fe 元素测试结果为负值,质量

分数在 0.50% 以下的结果正确度也较低。对 27# 合金($w(\text{Fe})=0.33\%$)连续激发 10 次,结果列于表 4,测量结果相对标准偏差为 24.9%,精密度较差。

表 3 镍基合金中 Fe 元素的原始校准曲线测试结果

Table 3 The test results of element Fe in Ni based alloy with original calibration curve $w/\%$

合金编号 Alloy No.	参考值 Reference value	测定值 Found
22#	0.034	-0.3358
23#	0.11	-0.5873
24#	0.14	-0.5468
25#	0.21	0.0609
26#	0.14	-0.0855
28#-1	0.56	0.6089
28#-2	0.030	-0.4463
28#-3	0.454	0.4202

表 4 原始校准曲线模式下 27# 镍基合金中 Fe 元素的精密度测试结果

Table 4 The precision results of element Fe in alloy 27# with original calibration curve

27# 合金 Alloy 27#	内标比强度 Intensity ratio	测试结果 Test results $w/\%$
1	2.9017	0.0143
2	2.8970	0.0193
3	2.8915	0.0240
4	2.8947	0.0125
5	2.8892	0.0233
6	2.8806	0.0118
7	2.9093	0.0195
8	2.8998	0.0213
9	2.8893	0.0246
10	2.9056	0.0259
Average	2.8959	0.0197
RSD/%	0.30	24.9

目前,火花放电原子发射光谱仪可采用原始校准曲线法、校准曲线法、控制样品法,其中,控制样品法,也称类型标准化,是对原始校准曲线的有限区域范围进行修正的方法。由于分析样品与绘制校准曲线的标准样品存在冶金工艺过程和组织结构的差异,常使校准曲线发生变化。为避免这种差异造成的影响,通常使用与分析样品的冶金工艺过程和组织结构相近的控制样品,用于控制分析样品的分析结果。对于镍基合金,一般采用控制样品法。首先利用标准样品制作原始校准曲线,日常分析时,再在同样的工作条件下,将控制样品与分析样品同时分

析,利用控制样品的分析结果与其标准值间的偏差对分析结果进行修正。

以 $w(\text{Fe})=0.56\%$ 的 28#-1 镍基合金样品作为控样,类型标准化(平移校正或旋转校正)后测试 Fe 质量分数分别为 0.030% 、 0.454% 的 28-2#、28-3# 合金,测试结果列于表 5。以相对偏差 E 判断测

试结果的正确度,相对偏差通过式(1)求得,其绝对值越小,表明校正结果越准确。

$$E = \frac{C_i - C_0}{C_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: C_i 为光谱仪测定结果; C_0 为参考值。

从表 5 可以看出,无论是通过平移校正还是旋

表 5 原始校准曲线模式下 28# 合金 Fe 元素的控制样品法测试结果

Table 5 The test results of Fe element in alloy 28# by type standardization with original calibration curve

合金编号 Alloy No.	参考值 Reference value $w\%$	平移校正 Translation standardization $w\%$	$E/\%$	旋转校正 Rotation standardization $w\%$	$E/\%$
28#-1	0.56	0.5562	-0.7	0.5565	-0.6
28#-2	0.030	-0.4990	-1763	-0.4080	-1460
28#-3	0.454	0.3675	-19	0.3841	-15

转校正,对于含量接近的 28#-3 样品(质量分数为 0.454%),其校正结果较为正确,但对于含量差别较大的 28#-2 样品(质量分数为 0.030%),相对偏差较大。不管是光谱分析通则^[2]规定的有限范围内的类型标准化,还是 X 射线荧光光谱法测试高合金钢国际标准^[6]采用的接近技术,均要求所选控制样品参考值应尽可能接近待测样品,且控制样品的测定值也应与其参考值尽可能接近,这就要求在应用光谱仪进行镍基合金 Fe 元素测试时应首先保证仪器原始校准曲线的准确性,以减小控制样品的测试值偏差。然而,一般情况下,商业光谱仪配置的原始校准曲线一般是基于制造商的标准样品的实际情况,未能充分考虑仪器使用方实际的材料测试需求,故在曲线的正确度方面尚有提高之处,而用户对于火花光谱仪等仪器的验收也仅涉及仪器的精度指标,对正确度要求不多^[7]。因此,需对光谱仪原始校准曲线进行改进、优化以提高其曲线正确度。

2.2 干扰校正类型探索

2.2.1 干扰元素选择

本实验室光谱仪测试某元素时的计算过程如下:光电倍增管采集目标元素系列特征谱线的原始强度(RII);计算各原始强度与基体元素内标线的比强度(RNI);对比强度进行漂移校正(SCI);漂移校正后的比强度进行响应曲线校正(RCI);各系列特征谱线比强度进行通道选择(LS);对选择后的特征谱线比强度经基本曲线计算得到原始表观浓度(BCC);对原始表观浓度进行校正(CRC);各元素浓度归一化(N1);按归一化后基体元素结果重新计算待测元素浓度,直至结果符合归一化要求(MRE)。26# 合金 Fe 元素测量、计算过程如表 6 所示。

表 6 原始校准曲线模式下 26# 镍基合金中

Fe 元素的逐步计算过程

Table 6 The gradual computational process of element Fe in Ni based alloy 26# with original calibration curve

计算过程 Process	计算结果 Output
RII/keps	68.3710
RNI	2.1123
SCI	1.6202
RCI	1.6202
LS	1.6202
BCC $w\%$	0.5578
CRC $w\%$	-0.1545
N1 $w\%$	-0.0855
MRE $w\%$	-0.0855

可以看出,从 CRC 步骤开始出现负值,对原始表观浓度采取干扰元素加法或乘法校正时开始变为负值,可以认为,出现负值的原因是对测量元素原始表观浓度采取加法或乘法校正时干扰元素的校正类型或校正系数不合理^[8],分析原因可能是原始校准曲线的拟合范围较宽,干扰系数在低含量段拟合误差较大。

本实验室光谱仪的基本曲线拟合模型及干扰校正模型为:

基本曲线:

$$C_u = A_0 + A_1 \times I + A_2 \times I^2 + A_3 \times I^3 \quad (2)$$

加法校正:

$$C_c = C_u + \sum(K_{1\text{add}} \times C_n) + \sum(K_{2\text{add}} \times C_n^2) \quad (3)$$

乘法校正:

$$C_c = C_u + C_i [\sum(K_{1\text{mul}} \times C_n) + \sum(K_{2\text{mul}} \times C_n^2)] \quad (4)$$

式中: I 为元素(分析线)比强度; A_0 、 A_1 、 A_2 、 A_3 代

表基本回归曲线多项式系数^[9];Cu 为元素(分析线)基本曲线计算浓度(未校正); C_c 为元素(分析线)的校正浓度; C_n 为第 i 个干扰元素的浓度; C_i 为元素(分析线)的真实浓度; K_{1add} 、 K_{2add} 分别为第 i 个干扰元素分析线的一级、二级加法校正系数; K_{1mul} 、 K_{2mul} 分别为第 i 个干扰元素分析线的一级、二级乘法校正系数。

光谱仪镍基合金原始校准曲线测试 Fe 元素的干扰校正系数如表 7 所示。由表 7 可以看出,各干扰校正元素的加法或乘法校正系数有正有负,数值相差较大。

表 7 原始校准曲线模式下 Fe7 通道的干扰校正系数

Table 7 The interference correction factors for Fe7 channel with original calibration curve

校正元素 Correction element	K_{1add}	K_{1mul}
Al		0.038 83
Co	0.012 29	-0.017 09
Cr		-0.006 67
Mo	-0.117 23	-0.003 05
Nb		-0.022 44

查找资料^[10]可知,分析线 Fe 371.994 nm 附近除表 7 所列干扰元素外,W 372.051 nm 和 Ti 372.038 nm 等常见镍基合金元素(谱线)均可对 Fe7 通道形成干扰,W、Ti 也是镍基合金中常见合金元素。尝试分别增加元素 W、Ti 的加法及乘法干扰进行校正后的结果表明,增加组分 W 和 Ti 干扰项后的多个样品中 Fe 测试结果仍为负值,认为元素 W、Ti 并非导致测试结果为负的直接干扰项。

由于本实验所探究的是低含量的 Fe 元素,故式(4)中 C_i 值(元素真实浓度)较小,比较加法和乘法校正模型可以看出,测试结果受加法校正的影响权重更大,表 7 所列 Mo 加法校正系数负值较大,因此 Mo 的加法校正系数极可能导致 Fe 测试结果变为负值。尝试改变 Mo 元素的干扰校正类型,对 26 合金采用无 Mo 加法校正项时的校准曲线进行结果重计算,各步骤测试结果列于表 8。

从表 8 中可以看出,Fe 测试值在 LS(经谱线选择后的比强度)之前不论有、无 Mo 加法校正项,测量数值完全一致,而计算得到的表观原始浓度(BCC)数据有微小区别,这是因为去掉 Mo 的加法干扰校正后,原始校准曲线也发生了轻微变动。对表观浓度校正后(CRC),Fe 的数值发生明显变化,从有 Mo 加法校正时的负值(-0.1545)变为无 Mo 加

表 8 无 Mo 加法校正项时 26# 镍基合金中 Fe 元素的逐步计算过程

Table 8 The gradual computational process of element Fe in Ni based alloy 26# without interference of Mo additive correction

计算过程 Process	计算结果 Output
RII/kcps	68.371 0
RNI	2.112 3
SCI	1.620 2
RCI	1.620 2
LS	1.620 2
BCC $w/\%$	0.609 9
CRC $w/\%$	0.555 6
N1 $w/\%$	0.306 1
MRE $w/\%$	0.306 1

法校正时的正值(0.5556)。由此可认为,Mo 加法干扰校正系数负值过大极可能导致了镍基合金测试低含量 Fe 时结果出现负值。

然而,去除 Mo 的加法校正项,意为干扰元素 Mo 对 Fe 371.994 nm 通道未产生重叠干扰,但现实情况是,Fe 371.994 nm 谱线附近存在 Mo 371.974 nm 及 372.025 nm 谱线。为此,需进一步判断 Mo 371.974 nm、Mo 372.025 nm 对 Fe7 通道是否产生“强度贡献”或“贡献占比”是否可以忽略,此时需考察仪器的色散能力。查阅仪器硬件参数:入射狭缝 20 μm 、入射角 26.7°、光栅刻线数 1667 条/mm、焦距 1 m、Fe7 通道的出射狭缝 50 μm ,光路示意图如图 1 所示。

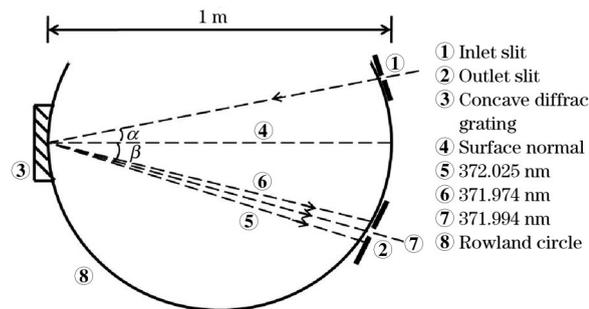


图 1 光谱仪光路示意图

Fig. 1 The schematic of spectrometer optical path

根据光栅衍射方程 $n\lambda = d(\sin\alpha \pm \sin\beta)$ 以及成像公式计算,结果列于表 9。其中, λ 为波长, α 为入射角, β 为衍射角, n 为光谱级次, d 为光栅常数。

假设 Fe7 通道 371.994 nm 位于出射狭缝中间 0 μm 处,出射狭缝宽度为中心位置左右各 25 μm 的范围,从表 9 的计算结果来看,Mo 371.974 nm 与

表 9 出射光位置理论计算结果

Table 9 The theoretical results of the emergent light position

元素 Element	λ/nm	刻线 Groove $N/(\text{条}/\text{mm})$	$\alpha/(\text{°})$	焦距 Focal distance f/m	$\beta/(\text{°})$	弧面位置 Surface position $/\mu\text{m}$	出射光位置 Emergent light position $/\mu\text{m}$
Mo	371.974	1667	26.7	1	9.832 106	171 603	-33
Fe	371.994	1667	26.7	1	9.834 045	171 636	0
Mo	372.025	1667	26.7	1	9.837 050	171 689	+53

372.025 nm 的出射光分别位于 $-33\mu\text{m}$ 与 $+53\mu\text{m}$ 处,均大于 $25\mu\text{m}$ 。在忽略由于外界电场、磁场作用或光谱的超精细、同位素结构引起的能级分裂后,由多普勒变宽及碰撞变宽等因素引起的谱线宽度一般在 10^{-4}nm 数量级^[11]。因此,可认为 Mo 的干扰谱线由于出射狭缝的设置已被遮挡,Fe7 通道未受到 Mo 的重叠干扰,即元素 Mo 对组分 Fe 的校正可忽

略其加法干扰项。

2.2.2 精密度验证

去除 Mo 加法校正项后,利用变动后曲线对镍基合金低含量 Fe 进行精密度测试,结果列于表 10。可以看出,经干扰校正项调整后,27# 合金($w(\text{Fe})=0.33\%$)测试结果的 RSD 从 24.9 降至 2.7,测试结果精密度获得大幅提升。

表 10 无 Mo 加法校正项时 27# 镍基合金中 Fe 元素的精密度测量结果

Table 10 The precision results of Fe in alloy 27# without interference of Mo additive correction

合金编号 Alloy No.	测定值 Found $w/\%$	平均值 Average $w/\%$	相对标准偏差 RSD/ $\%$
27#	0.9937, 0.9754, 0.9688, 0.9616, 0.9575 0.9572, 0.9742, 0.9766, 1.0523, 0.9802	0.9798	2.7

2.2.3 正确度验证

为进一步检验干扰校正项变动后的情况,对其他多个验证样的测试结果进行重计算,结果列于表 11。

表 11 无 Mo 加法校正项时验证样品中 Fe 元素的测量结果

Table 11 The test results of element Fe in verification samples without interference of Mo additive correction

合金编号 Alloy No.	Fe 参考值 Reference value of Fe	Mo 含量 Mo content	测试值 Found
22#	0.034	3.98	0.4234
23#	0.11	7.79	0.3730
24#	0.14	8.06	0.2882
25#	0.21	3.48	0.4082
26#	0.14	4.03	0.3050
28#-1	0.56	4.19	1.1242
28#-2	0.030	4.26	0.4220
28#-3	0.454	4.53	1.0700

表 11 对比表 3 可以看出,存在 Mo 加法干扰校正时,样品测试结果大多为负值,样品 Mo 含量较高(质量分数为 $3.48\% \sim 8.06\%$),Mo 的干扰量扣除太大($K_{1\text{add}} = -0.11723$),致使较低含量的元素 Fe

(质量分数为 $0.034\% \sim 0.14\%$)测试结果变为负值。去除 Mo 的加法干扰校正项,改为只有乘法干扰校正后,所有样品同等条件下的激发、计算所得结果均变为正值,进一步说明 Mo 的加法干扰校正是导致 Fe 测试结果出现负值的主要原因。

2.2.4 控制样品测试验证

经过对 Mo 元素干扰校正项的调整后,解决了低含量 Fe 测试结果出现负值的问题,通过控制样品法对同牌号合金样品进行测试,结果见表 12。由表 12 可以看出,经过对原始校准曲线调整后,控制样品法测试结果的相对偏差变小,但仍未达到材料检测要求,需对校准曲线进一步优化。

2.3 校准曲线中引入新控样

调整 Mo 的干扰校正项后,测定结果虽变为正值,但相对偏差仍较大。对校准曲线进一步观察发现,Fe7 通道校准曲线在质量分数低于 0.50% 部分,参与制作原始校准曲线的标准样品只有 6 块,质量分数在 0.10% 以下只有 1 块。为此,向校准曲线中引入了 1~21# 合金内控样,在曲线低含量段绘线样品数量明显增多,质量分数在 0.50% 以下增加为 27 块样品,质量分数在 0.10% 以下为 12 块样品,按原校准方式进行曲线拟合,结果列于表 13。结果显示,曲线相关系数 r 由原来 0.9948 变为 0.9989,回归相

表 12 无 Mo 加法校正项时控制样品法 28# 镍基合金中 Fe 元素的测试结果

Table 12 The test results of the 28# samples by type standardization without interference of Mo additive correction

合金编号 Alloy No.	参考值 Reference value $w\%$	平移校正 Translation standardization $w\%$	$E/\%$	旋转校正 Rotation standardization $w\%$	$E/\%$
28#-1	0.56	0.5520	-1	0.5560	-1
28#-2	0.030	-0.1504	-601	0.2087	596
28#-3	0.454	0.4977	10	0.5292	17

表 13 校准曲线回归结果比较

Table 13 The comparison of regression results of calibration curve

项目 Item	质量分数在 0.50% 以下的样品数量 Number of samples with mass fraction below 0.50%	质量分数在 0.10% 以下的样品数量 Number of samples with mass fraction below 0.10%	相关系数 r Correlation coefficient r
校准曲线	6	1	0.9948
引入控样后校准曲线	27	12	0.9989

关系数变大,线性正相关显著性增强。

应用加入内控样后的校准曲线对验证样品进行重计算,所得测试结果正确度结果列于表 14。由表 14 可以看出,加入新的控样后,相较于未添加新控样校准曲线的测试结果,添加新控样后的测试结果更接近于参考值。因此,在调整校正项后的校准曲线中引入新的控样,校准曲线测试镍基合金中低含量 Fe 的正确度得到了较大的提升。

表 14 校准曲线引入新控样后镍基合金中 Fe 元素的测试结果

Table 14 The test results of element Fe in Ni based alloy by calibration curve with addition of new samples

合金编号 Alloy No.	Fe 参考值 Reference value of Fe	测试值 Found
22#	0.034	0.2014
23#	0.11	0.2110
24#	0.14	0.2040
25#	0.21	0.2778
26#	0.14	0.1395
28#-1	0.56	1.2440
28#-2	0.030	0.2484
28#-3	0.454	1.2438

2.4 优化曲线拟合类型

通过调整原始校准曲线校正项以及添加新的绘线样品的优化后,镍基合金测定低含量 Fe 时,所得结果已较为接近参考值。然而,对于 Fe 质量分数在 0.50% 以下的合金测试结果大多比参考值大,正如表 14 所列测试结果,测定值比参考值均高出 0.10%~0.20%,猜想这可能是由于某种原因产生的“系统”偏倚。对曲线拟合方式进一步探索发现,原校准曲线为三次曲线拟合,变更为二次曲线拟合后的参数如表 15 所示。对基本曲线的拟合质量^[12]以曲线正确度 σ_i 及相关系数 r 评判。曲线回归正确度通过式(5)求得,其数值越小,表明曲线拟合越准确。

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{\sum(\mu - C_i)^2}{n - k}} \quad (5)$$

式中: n 为参与绘制校准曲线的样品数量; k 为系数(二次线 $k=3$,三次线 $k=4$)。

从表 15 可以看到,三次曲线的常数项系数 A_0 为 0.23075,此为零强度时的含量值,三次曲线的截距过大导致样品测量结果普遍偏高,因此需减小曲线截距。而将三次曲线改为二次曲线后发现 A_0 值显著降低,调整为二次曲线后的截距 A_0 为 -0.03025,有效降低了零强度时的浓度值,同时, σ_i 值变小,

表 15 三次及二次曲线回归参数比较

Table 15 The comparison of regression parameters of cubic curve and conic curve

曲线形式 Curve form	k	A_0	A_1	A_2	A_3	σ_i	r
三次曲线	4	0.23075	-0.09953	0.0617	-0.0004	0.4083	0.9989
二次曲线	3	-0.03025	0.09434	0.0436		0.3976	0.9990

r 值变大,说明曲线正确度提高。因此,通过改变校准曲线拟合类型解决了曲线低含量段测定结果普遍偏大的问题。

2.5 精密度验证

改变曲线拟合方式后,27#合金($w(\text{Fe}) = 0.33\%$)测试结果精密度列于表16。由表16可以看

出,27#合金Fe含量测定结果的RSD变为0.40%,与内标比强度的RSD值基本一致,精密度结果显著改善。

2.6 正确度验证

对原始校准曲线进行了一系列改进后,对其他多个验证样进行测试,结果列于表17。由表17可以

表16 校准曲线优化后27#镍基合金中Fe元素精密度的测量结果

Table 16 The precision results of element Fe in Ni based alloy 27# with optimized calibration curve

合金编号 Alloy No.	测定值 Found $w/\%$	平均值 Average $w/\%$	相对标准偏差 RSD/ $\%$
27#	0.2756, 0.2754, 0.2751, 0.2748, 0.2748 0.2731, 0.2770, 0.2758, 0.2746, 0.2768	0.2753	0.40

表17 校准曲线优化后验证样品Fe元素的测量结果

Table 17 The test results of element Fe in verification samples with optimized calibration curve $w/\%$

合金编号 Alloy No.	Fe 参考值 Reference value of Fe	测试值 Found
22#	0.034	0.0321
23#	0.11	0.1122
24#	0.14	0.1491
25#	0.21	0.2237
26#	0.14	0.1215
28#-1	0.56	0.6157
28#-2	0.030	0.0262
28#-3	0.454	0.5091

看出,将曲线由三次曲线改为二次曲线拟合后所得结果与参考值符合较好,进一步说明校准曲线采用二次曲线拟合可极大地提高校准曲线测试正确度。

2.7 控制样品测试验证

经过以上步骤,校准曲线测定镍基合金中低含量Fe时正确度和精确度都得到了很大的提升,基于此,采用控制样品法测定低含量Fe时结果列于表18。从表18可以看出,经过一系列调整后,用Fe质量分数为0.56%的合金28#-1样品作为控样,无论是测定高含量的Fe(质量分数为0.99%)还是低含量的Fe(质量分数为0.030%),都得到了在材料允许

表18 校准曲线优化后控制样品法对28#合金中Fe元素的测试结果

Table 18 The test results of the 28# samples by type standardization with optimized calibration curve

合金编号 Alloy No.	参考值 Reference value $w/\%$	平移校正 Translation standardization $w/\%$	$E/\%$	旋转校正 Rotation standardization $w/\%$	$E/\%$
28#-1	0.56	0.5723	2	0.5714	2
28#-2	0.030	-0.0172	-157	0.0243	-19
28#-3	0.454	0.4657	3	0.4725	4

差范围内的数据,相较于平移校正,旋转校正的结果与标准值偏差更小,正确度更高。

3 结语

本文通过对火花放电原子发射光谱镍基合金Fe元素原始校准曲线的研究以及大量样品的验证探索,通过调整镍基合金原始校准曲线Fe元素中低含量段Mo元素的干扰校正方式,可解决原始校准曲线测定时的负值问题;通过对原始校准曲线中添加新的控制样品以及曲线拟合方式优化后,可大幅提高校准曲线的精密度及正确度,从而建立了一条新的镍基合金低含量Fe的校准曲线,Fe的测定下

限由原先的0.50%(质量分数)延伸至0.010%(质量分数),实现了镍基合金中Fe含量火花放电原子发射光谱法测定。

同时,本文为火花放电原子发射光谱法在测定类似微量组分受主量元素干扰时提供了一种解决办法,大大拓展了此类仪器在金属材料检测领域的适用范围。另外,国内光谱仪用户在购置进口设备时,在基于自身需求的基础上提出硬件特定要求的同时,对仪器软件部分也应有相应的要求,一种可取的办法是,要求在原厂绘制原始校准曲线的标准样品库中添加自带标准样品以提高曲线实际测量的正确度。

参考文献:

- [1] 赵雷, 屈华阳, 杨敬巍, 等. 火花源原子发射光谱技术进展与应用[J]. 冶金分析, 2012, 32(增: 化学分册): 525-545.
ZHAO Lei, QU Hua-yang, YANG Jing-wei, et al. Development and application of spark atomic emission spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32 (Suppl.: Chemistry): 525-545.
- [2] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 14203—2016 火花放电原子发射光谱分析法通则[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. GB/T 4336—2016 碳素钢和中低合金钢多元素含量的测定火花放电原子发射光谱法(常规法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2016.
- [4] 孙晓飞, 沈克, 文孟喜, 等. 制定碳素钢火花放电原子发射光谱标准的精密度研究[J]. 冶金分析, 2017, 37(10): 1-9.
SUN Xiao-fei, SHEN Ke, WEN Meng-xi, et al. Study on the precision of spark discharge atomic emission spectrometry standard for carbon steel[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(10): 1-9.
- [5] International Organization for Standardization. ISO 5725-1: 1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results-Part 1: General principles and definitions[S].
- [6] International Organization for Standardization. ISO 17054: 2010 Routine method for analysis of high alloy steel by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) by using a near-by technique[S].
- [7] 贾云海. 测量标准偏差 S_n 与分析标准中重复性限 r 的关系研究[J]. 冶金分析, 2016, 36(1): 1-3.
JIA Yun-hai. Research on the relationship between standard deviation S_n and repeatability limit r in analytical standard[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(1): 1-3.
- [8] 项秀智, 王明生. 光电直读光谱法测定高锰不锈钢中硫量的改进[J]. 理化检验: 化学分册, 2011, 47(6): 668-671.
XIANG Xiu-zhi, WANG Ming-sheng. Modification on the determination of sulfur of stainless steels with high-manganese contents by photoelectric direct-reading atomic emission spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2011, 47(6): 668-671.
- [9] 杨静, 李业欣, 暴云飞. 光电直读法测量镍基高温合金中的硼[J]. 光谱实验室: 2009, 26(5): 1129-1132.
YANG Jing, LI Ye-xin, BAO Yun-fei. Analysis of boron in Ni-base high temperature alloy by photoelectric spectrometry[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory: 2009, 26(5): 1129-1132.
- [10] M. I. T. Wavelength Tables [M]. Massachusetts: THE M. I. T. PRESS, 1991: 224.
- [11] 郑国经, 计子华, 余兴. 原子发射光谱分析技术及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 25-52.
- [12] 孙晓飞, 杨丹丹, 文孟喜, 等. 经验系数-X射线荧光光谱法测定镁质耐火材料中 10 种组分[J]. 冶金分析, 2017, 37(5): 12-18.
SUN Xiao-fei, YANG Dan-dan, WEN Meng-xi, et al. Determination of ten components in magnesia refractory material by X-ray fluorescence spectrometry with empirical coefficient method [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(5): 12-18.

Discussion on calibration curve for determination of iron in nickel based alloy by spark discharge atomic emission spectrometry

WEN Meng-xi^{1,2}, SUN Xiao-fei^{* 1,2}, JIA Yun-hai^{1,2}

(1. Central Iron & Steel Research Institute, Beijing 100081, China;

2. Beijing NCS Analytical Instruments Co., Ltd., Beijing 100081, China)

Abstract: The original calibration curve for determination of target element is usually configured in spark discharge atomic emission spectrometer when delivery. After standardization and curve confirmation, the testing can be performed by the user of instrument. The accuracy of original calibration curve in spectrometer will directly influence on the accuracy of determination results. The determination values of low content Fe in nickel based alloy were negative sometimes and the precision was bad when the spectrometer in our laboratory was used. The accurate results could not be obtained even the control sample was adopted. In order to meet the requirements of product standard, the downward continuation of lower determination limit for Fe in nickel based alloy was conducted to improve the analytical accuracy of Fe. The interference

correction mode and correction coefficient of Mo for calibration curve of low content Fe were adjusted in experiments, thus solving the problem that the determination values of low content Fe might be negative. The new control sample was added into calibration curve. Moreover, the original cubic curve for calibration curve was refitted and changed to quadratic curve, which greatly enhanced the precision and correctness of determination results. Consequently, a new calibration curve for the determination of low content Fe in nickel based alloy was established. The lower determination limit of Fe was extended from 0.50% (mass fraction) to 0.010% (mass fraction).

Key words: nickel based alloy; Fe element; spark discharge atomic emission spectrometry; calibration curve optimization; interference correction; precision; type standardization

《冶金分析》入选“第4届中国精品科技期刊”通知

为了进一步推动我国科技期刊的发展,更好地宣传和利用我国的优秀学术成果,中国科学技术信息研究所在中国精品科技期刊中遴选优秀学术论文,建设了“领跑者5000—中国精品科技期刊顶尖学术论文平台(F5000)”,集中对外展示和交流我国的优秀科技论文。根据中国精品科技期刊遴选指标体系综合评价结果,《冶金分析》入选“第4届中国精品科技期刊”,即“中国精品科技期刊顶尖学术论文(F5000)”项目来源期刊。后期我刊会陆续推荐优秀论文参与F5000的评选,入选的F5000论文将与SCI被引用的数据实时链接,供国外同行检索和利用,使更多的科研成果走向世界。

欢迎积极投稿!