

光电直读光谱法测定 7075 铝合金中多元素

刘众宣

赵岩松

[哈尔滨东安发动机(集团)有限公司, 哈尔滨 150066] (神华神东电力有限责任公司, 榆林 719315)

摘要 采用光电直读光谱仪同时测定 7075 铝合金材料中 Si、Fe、Cu、Mg、Cr、Mn、Zn、Ti、Zr 等多元素的含量。经试验选择了各元素的最佳光谱线和工作条件。测定结果的相对标准偏差为 0.04% ~ 4.20%, 样品回收率为 97.2% ~ 100.7%。方法的准确度和精密度符合 GB/T 6987 - 2001 的技术要求。

关键词 光电直读光谱法 7075 铝合金 多元素

7075 铝合金是一种变形铝合金, 在航空领域经常被用于制造直升机尾传动轴, 化学成分为 Si: ≤ 0.40%; Fe: ≤ 0.50%; Cu: 1.2% ~ 2.0%; Mn: ≤ 0.30%; Mg: 2.1% ~ 2.9%; Cr: 0.18% ~ 0.28%; Zn: 5.1% ~ 6.1%; Ti: ≤ 0.20%; Ti + Zr: ≤ 0.25%。

7075 铝合金中主量和杂质的元素测定国家标准 GB/T 6987 - 2001^[1]采用化学法、原子吸收光谱法, 这两种方法在测定各元素时需要分别测定; 航空行业标准 HB 6731.10 - 2005^[2]中采用 ICP - AES 法可以同时测定 Fe、Cu、Mg、Cr、Mn、Zn、Ti 等元素, 但测定前需要将样品加工制成粉末试样, 再制备成液体试样进行分析。笔者采用光电直读光谱仪同时测定 7075 铝合金材料中 Si、Fe、Cu、Mg、Cr、Mn、Zn、Ti、Zr 等多元素, 使用固体试样直接进行分析, 减少了实验步骤, 大大提高了工作效率, 试验周期缩短为化学法的一半。该方法快速、准确、可靠, 完全适用于 7075 铝合金中 Si、Fe、Cu、Mg、Cr、Mn、Zn、Ti、Zr 等元素含量的测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与材料

光电直读光谱仪: PDA7000 型, 日本岛津公司;

7075 铝合金标准物质: 6 块/套, 各元素含量见表 1, 西南铝业制品有限公司。

表 1 7075 铝合金标准物质中各元素质量分数 %

标样编号	Cr	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Zn	Ni	Ti	Zr
E321b	0.098	0.312	0.141	0.201	0.739	0.152	6.03	0.153	0.073	0.266
E322a	0.186	0.455	0.261	0.684	2.95	0.501	4.53	0.076	0.104	0.059
E323a	0.144	0.287	0.378	1.25	2.11	0.324	5.26	0.038	0.036	0.103
E324a	0.262	0.168	0.584	2.09	1.40	0.664	2.83	0.128	0.156	0.154
E325a	0.356	0.072	0.137	0.054	0.296	0.874	8.34	0.208	0.014	0.0086
E326a	0.129	0.756	0.770	2.88	4.07	0.066	1.27	0.015	0.260	0.203

1.2 仪器工作条件

工作温度: 18 ~ 26℃, 工作湿度: 30% ~ 70%;

电压: (220 ± 22)V, 频率: (50 ± 1)Hz;

输入氩气的压力: 不小于 0.5 MPa;

氩气流量: 激发时 10 L/min;

激发参数: 样品激发前冲洗时间为 3 s, 激发后冲洗时间为 60 s;

激发方式: 采用岛津仪器公司专利技术——分段脉冲放电;

组合光源: 火花 + 电弧放电, 预燃时间为 5 s, 放电时间为 6 s;

普通光源: 火花放电, 预燃时间为 2 s, 放电时间为 6 s。

1.3 实验方法

(1) 试样制备

将样品由加工车间切割成高度不超过 80 mm, 长度不超过 100 mm, 厚度 12 ~ 50 mm 的样块, 再利用铣床在不使用切屑液等润滑剂的情况下, 将一个表面铣成光滑平面。光滑平面为工作面, 表面积大于 12 mm × 12 mm, 须避免油、水等杂质的污染。

(2) 样品分析

待仪器稳定后, 选择预先设置的 7075 铝合金分析程序, 用氩气冲洗整个回路 3 ~ 5 min, 以冲洗掉其中的空气, 再激发空白试样。待至少 3 次激发值 (根据被测试仪器的示值) 近似相等后, 选择标样对工作曲线进行两点校正。合格后, 选择与待测试样化学成分 (尤其是 Si、Fe、Cu、Mg、Cr、Mn、Zn、Ti、Zr 元素含量) 相近的标样 (或称为控样) 对主曲线进行一点校正, 完成后测定试样。

把预制好的待测试样放在火花台板上, 盖住激发孔, 此时启动氩气冲洗, 如果在仪器后面接收冲洗氩气余气的盛水瓶中发出持续较响的“咕咕”气泡声, 说明火花台板与试样被激发表面之间接触良好,

没有漏气,这样冲洗至少 10 s,然后分别对样品进行激发测定,每次均须在放好样品且检查没有漏气的条件下,冲洗至少 10 s 后再进行激发。仪器会自动将试样激发后产生的光信号转化为电信号,并与仪器内预先做好的工作曲线进行比较,然后自动打印出分析结果。

2 结果与讨论

2.1 标准物质的选择

采用光电直读光谱法分析合金的化学成分时,选择标准物质的基本原则是所用标准物质的制造工艺、组织结构、化学成分配比及含量应与待测试样尽量接近,最好是选择与待测试样相同牌号的标准物质。本实验选用的标准物质是与 7075 铝合金相同牌号的标准物质,其中各元素含量见表 1。

2.2 分析波长

选择一块与待测材料技术条件中各元素含量范围最接近的标准物质,按仪器提供的分析波长,在其它分析条件不变的前提下,只改变分析波长,对所选标准物质进行激发,比较样品激发后仪器自动显示的负高压数值,选择负高压数值最高的分析波长作为样品测试时的分析波长。经试验确定的各元素分析波长和负高压数值(灵敏度值)见表 2。

表 2 分析波长和负高压值

元素	Cr	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Zn	Ti	Al	Zr
分析波长/nm	267.7	390.5	371.9	327.4	383.8	293.3	481.0	337.2	343.8	237.2
负高压值(ATT)	47	71	65	39	35	39	45	42	44	31

2.3 氩气流量

氩气流量不同会对实验结果造成影响。氩气流量太小,则不能排除火花室(激发室)的空气和样品激发带来的多余产物,使结果偏离标准值;氩气流量太大,则会造成激发产生的光谱不稳定,无法得到准确的分析结果。选择 Al 分析波长,只改变氩气流量,其它条件不变,测量强度值。试验结果表明,氩气的流量在 8~12 L/min 时,强度值比较稳定,此条件下仪器得到的激发光谱也比较稳定,故实验选择氩气流量为 10 L/min。

2.4 冲洗时间

在不漏气条件下,样品激发前氩气的冲洗时间较为关键。对于 PDA7000 型光谱仪,经过多次试验,除仪器开始工作前预冲洗 10 s 外,样品激发前再冲洗 3 s 较为合适,因小于 3 s 时,进入火花台内的空气冲洗不彻底,若大于 3 s,会浪费氩气。实验

选择冲洗时间为 3 s。

2.5 预燃时间

预燃是为了得到能够真实代表试样本身特性的稳定光谱。试样激发,要从样品的表层开始,随激发时间的延长,越过表层激发到样品的内部,并且激发时间的长短不同,激发样品的深度也不同。通常样品的表层会有大小不同的氧化或污染,因此表层的激发信号不应计入实际分析信号中,否则会造成分析结果的偏离。另外初激发时,空气可能还会有残存,因此也会影响样品激发产生的光谱的真实性,从而使分析结果产生不同程度的偏离。经试验确定预燃时间选择 5 s。

2.6 工作曲线与检出限

按试验方法,选择 7075 铝合金标准物质(见表 1),绘制作工作曲线,结果列于表 3。

表 3 标准工作曲线方程、相关系数、检出限

元素	标准工作曲线方程	相关系数	检出限/%
Cr	$y = 0.04978x - 0.01576$	0.9998	0.0005
Si	$y = 0.2197x - 0.4354$	0.9989	0.0008
Fe	$y = 0.1345x - 0.1093$	0.9987	0.0006
Cu	$y = 0.04096x^2 + 0.1055x + 0.02013$	0.9999	0.0001
Mg	$y = 0.5611x - 0.1640$	0.9998	0.0005
Mn	$y = 0.1199x - 0.04409$	0.9996	0.0005
Zn	$y = 0.08540x^2 + 0.7940x - 0.1927$	0.9998	0.0003
Ti	$y = 0.002583x^2 + 0.02625x + 0.00158$	0.9999	0.0002
Zr	$y = 0.02830x - 0.01232$	0.9986	0.0004

注:表中 y 为光谱强度, x 为各元素的质量分数(%)。

2.7 共存元素干扰试验

按仪器推荐的分析波长,经试验和分析表明,共存元素之间没有干扰。

2.8 精密度试验

取实际生产中的 7075 铝合金样品 1 件,按实验方法测定 6 次,测定结果见表 4。由表 4 可知,该方法的精密度较好。

表 4 精密度试验数据

元素	测得含量/%						RSD/%
	0.2180	0.2182	0.2181	0.2180	0.2181	0.2181	
Cr	0.2180	0.2182	0.2181	0.2180	0.2181	0.2181	0.04
Si	0.060	0.067	0.061	0.062	0.064	0.062	3.99
Fe	0.238	0.227	0.232	0.236	0.228	0.233	1.86
Cu	1.68	1.60	1.64	1.65	1.62	1.65	1.68
Mg	2.56	2.51	2.53	2.53	2.56	2.52	0.82
Mn	0.820	0.807	0.814	0.813	0.810	0.819	0.62
Zn	5.72	5.63	5.73	5.78	5.70	5.70	0.86
Ti	0.28	0.27	0.28	0.29	0.26	0.29	4.20
Zr	0.259	0.237	0.248	0.252	0.246	0.246	2.94

2.9 准确度试验

(1) 比对试验

取7075铝合金样品4批,分别使用本方法和GB/T 6987-2001中相应元素的分析方法进行比对试验,分析结果见表5。GB/T 6987-2001中规定的实验室之间允许差见表6。

表5 对比试验数据 %

试样	方法	Cr	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Zn	Ti	Zr
1#	化学法	0.214	0.047	0.33	1.68	2.64	0.065	6.10	0.016	0.026
	本法	0.221	0.064	0.33	1.64	2.66	0.061	5.99	0.012	0.026
2#	化学法	0.227	0.063	0.31	1.71	2.71	0.067	6.00	0.023	0.014
	本法	0.233	0.069	0.28	1.66	2.65	0.075	5.91	0.028	0.015
3#	化学法	0.215	0.059	0.28	1.71	2.74	0.097	5.92	0.031	0.028
	本法	0.222	0.063	0.28	1.67	2.68	0.089	5.87	0.024	0.021
4#	化学法	0.227	0.060	0.24	1.72	2.70	0.063	6.03	0.021	0.016
	本法	0.224	0.065	0.26	1.67	2.64	0.054	5.95	0.018	0.011

表6 GB/T 6987-2001中规定的实验室之间的允许差

元素	Cr	Si	Fe	Cu	Mg	Mn	Zn	Ti	Zr
允许差/%	0.008	0.005	0.03	0.05	0.06	0.01	0.12	*	0.007

* GB/T 6987-2001中Ti的分析范围为0.5%~7.0%。

由表5、表6可知,通过对照光电光谱法分析结果和GB/T 6987-2001法分析结果(Ti除外)表明,光电光谱法的准确度较高,满足国标要求。

(2) 回收试验

选与试样中各元素含量接近的标准物质,按实

验方法进行分析,计算回收率,结果见表7。

表7 回收试验结果 %

元素	平均值	标准值	回收率
Cr	0.145	0.144	100.7
Si	0.286	0.287	99.7
Fe	0.378	0.378	100.0
Cu	1.252	1.25	100.2
Mg	2.10	2.11	99.5
Mn	0.324	0.324	100.0
Zn	5.28	5.26	100.4
Ti	0.035	0.036	97.2
Zr	0.101	0.103	98.1

由表7中数据可知,试验样品的加标回收率为97.2%~100.7%,说明本方法测试结果的准确度较高。

3 结论

采用光电直读光谱法测定7075铝合金中Si、Fe、Cu、Mg、Cr、Mn、Zn、Ti、Zr等元素^[3]。本法与经典化学分析方法和ICP-AES方法相比快速且操作简便。但在研究过程中也发现Si和Ti两元素的测试稳定性相对其它元素较差,在今后的工作中需做进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] GB/T 6987-2001 铝及铝合金化学分析方法[S].
- [2] HB 6731.10-2005 铝合金光谱分析方法[S].
- [3] 苑广武.实用化学分析[M].北京:石油工业出版社,1992:216-217.

DETERMINATION OF MULTIELEMENT IN ALUMINIUM-ALLOY OF 7075 BY PHOTOELECTRIC DIRECT-READING SPECTROMETRY

Liu Zhongxuan

[Harbin Dong'an Engine (Group) Co., Ltd., Harbin 150066, China]

Zhao Yansong

(Shenhua Shendong Power Company Ltd., Yulin 719315, China)

ABSTRACT With the optical emission spectrometer, a method for simultaneous determination of Si, Fe, Cu, Mg, Cr, Mn, Zn, Ti, Zr in aluminium-alloy of 7075 was proposed. Analytical lines for each element were selected and working conditions of spectrometer were optimized. The RSD of detection results was 0.04%~4.20% ($n=6$), and the recovery was in the ranges of 97.2%~100.7%. The accuracy and precision of the proposed method meet the requirement of the GB/T 6987-2001.

KEYWORDS photoelectric direct-reading spectrometry, aluminium-alloy of 7075, multielement

重庆将制订350项农业地方标准

为切实保证农产品质量安全,保障群众的餐桌健康,重庆市以农业标准、检验检测、认证建设为重点,强化农产品安全监督和管理,加快推进农产品质量安全保障体系建设。

近年来重庆先后建立了农业部农产品质量安全监督检验测试中心(重庆)等5个部级农产品质检中心和7个市级农产品质检机构,检测业务涵盖了主要农产品及其加工品、

畜产品、水产品、农业投入品、农业生态环境质量和农业机械等。根据农产品质量安全保障体系建设的相关规划,到2012年,重庆还将制订农业地方标准350项,使种植业标准化率提高到45.5%、畜禽标准化规模养殖率提高到60%、水产品养殖标准化率提高到50%、农业专业合作组织及农产品生产企业标准覆盖率达到100%,同时使通过认证的无公害农产品、绿色食品和有机食品达到3000个。(志)