

含氮铸铁光谱分析标准物质的研制

赵教育 李兆智

胡晓燕 柯瑞华

(中国船舶重工集团公司第十二研究所,兴平 713102) (钢铁研究总院,北京 100081)

摘要 介绍一套含氮铸铁光谱分析标准物质的研制过程。结果表明,采用独特铸造工艺研制的该套含氮铸铁光谱分析标准物质具有良好的均匀性、成线性和稳定性,由9家实验室协同定值,确定了C、Si、Mn、P、S、Cr、Ni、Cu、V、Ti、Mo、Mg、Al、La、Sn、Ce、N等17种元素的标准值及其不确定度,定值准确、可靠。

关键词 含氮铸铁 标准物质 研制 光谱分析

铸铁中的氮对金属熔液的流动性、孕育处理的效果、铸铁的硬度、石墨形态、力学性能、加工性能及铸件的缩孔、针孔、气孔、疏松等均有十分明显的影响,合理控制铸铁中氮的含量能够明显改善铸铁的性能,因此,控制铸铁中氮的含量对保证铸件的质量有着重要的意义^[1]。经检索 COMAR 信息库(1999年版),国内外尚没有一套含氮铸铁光谱分析标准物质,只有日本、美国、英国有此类化学标准物质。为满足铸铁行业光谱分析的需要,笔者依据 JJG 1006-94^[2] 和 YB/T 082-96 的要求^[3],研制了一套含氮铸铁光谱分析标准物质。

1 成分设计

针对各类铸铁的化学成分及其含量范围和铸铁中氮的分析要求,设计的本套含氮铸铁光谱分析标准物质的化学成分(不含基体成分)及其含量范围见表1。

表1 含氮铸铁光谱分析标准物质的化学成分及其含量范围 %

元素	含量	元素	含量
C	1.9~4.2	Ti	0.03~0.35
Si	1.0~3.6	Mo	0.06~0.9
Mn	0.1~1.3	Mg	0.005~0.06
P	0.03~0.6	Al	0.01~0.4
S	0.03~0.15	La	0~0.015
Cr	0.25~1.5	Sn	0.005~0.4
Ni	0.4~1.7	Ce	0~0.05
Cu	0.2~1.9	N	0.004~0.04
V	0.03~0.5		

本套标准物质各化学成分含量的设计,采用全元素系统设计方法,既考虑各元素含量合理的梯度分布和光谱分析时的相互干扰,又保证基体的一致性。通过添加一定含量的微量元素,确保冶炼的变质效果和白口化能力。

2 冶炼与铸造工艺

采用中频感应电炉冶炼优质原材料,以氮化铬铁形式加入氮,通过选择合理的冶炼工艺(加料顺

序、冶炼温度、保温时间、精炼、除气等),得到优质、纯净、成分均匀的金属熔液。采用独特的铸造工艺浇铸成型,保证浇铸的整批标准物质块内、块间成分均匀、一致。在成分设计、元素搭配、冶炼与铸造工艺方面,力求减少缩松缺陷,通过添加具有强烈白口化能力的微量元素,有效抑制石墨的析出,保证标准物质的全白口化。

2.1 模具设计

采用分层隔离式金属型模具结构,保证金属熔液激冷效果好,排气充分,充型能力强。研究了浇口设计、排气槽设计及标准物质布局,保证整批标准物质的均匀性。采用一次浇铸,单独成型,保证整批标准物质具有相同的凝固条件。

2.2 冶炼工艺

选择合适的熔炼温度,使金属熔液中的碳与酸性炉衬中的硅发生的还原反应处于平衡状态,以减少金属熔液中碳的烧损和硅的增加。经试验,选择熔炼温度为1500~1550℃,出炉温度为1450~1500℃,球化温度为1400~1450℃,浇铸温度为1300~1380℃,保证金属熔液的精炼变质效果和足够的充型能力。

2.3 铸造工艺

经理论设计和模拟试验,设计出一种独特的阶梯式浇铸、补缩系统,保证金属熔液的充型及补缩能力,从而获得无缩孔、针孔、气孔、疏松的标准物质。

2.4 激冷措施

激冷是铸铁光谱分析标准物质研制的关键工艺,是保证铸铁白口化、无游离石墨析出的重要措施。使用涂有激冷涂料的模具,在浇铸后的适当时间入水激冷(水与铁的体积比为10:1),当金属熔液处于液固两相共存的准凝固阶段时,通过激冷,细化

晶粒并使金属熔液处于非平衡凝固状态,保证标准物质的全白口化要求。

经铸造的本套标准物质成品为块状,共7种,规格为 $\varnothing 35\text{ mm} \times 22\text{ mm}$ (代号分别为T-1~T-7)。

3 成品检查

3.1 金相组织检验

随机抽取一套标准物质进行解剖,对其横、纵断面进行金相组织检验。结果表明,其金相组织均匀,晶粒细小,无游离石墨存在,说明该套标准物质的白口化程度良好,标准物质内部无缩孔、针孔、气孔、疏

松等物理缺陷。

3.2 均匀性检验

随机抽取20块标准物质,用Spectro Lab M8型直读光谱仪对定值项目进行均匀性检验,每种标准物质测试3组数据,用无交互作用的双因素方差法^[4]对测试数据进行统计处理,计算块内均匀性检验统计量 $F_{\text{内}}$ 和块间均匀性检验统计量 $F_{\text{间}}$,结果见表2。由表2可知,除个别数据外, $F_{\text{内}}$ 均小于其临界值 $F_{0.05,2,38} = 3.24$, $F_{\text{间}}$ 均小于其临界值 $F_{0.05,19,38} = 1.85$,说明本套标准物质的均匀性良好。

表2 含氮铸铁光谱分析标准物质均匀性检验统计结果

标准物 质代号	统计量	化 学 成 分																
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Ti	Mo	Mg	Al	La	Sn	Ce	N
T-1	$F_{\text{内}}$	0.02	0.69	0.01	0.03	0.08	0.19	0.04	0.003	1.61	0.012	0.09	0.002	0.15	0.005	0.24	0.015	0.006
	$F_{\text{间}}$	1.18	1.02	0.45	1.81	2.63	0.79	1.19	1.40	0.84	0.90	1.58	2.44	0.99	2.24	1.31	0.79	0.92
T-2	$F_{\text{内}}$	0.007	0.06	0.06	0.009	0.05	0.07	0.038	0.01	0.40	0.02	0.06	0.06	0.001	0.13	0.01	0.04	0.69
	$F_{\text{间}}$	1.78	1.51	1.29	1.27	1.12	0.82	0.57	0.73	0.53	0.89	0.54	0.71	1.43	1.02	1.42	1.47	1.44
T-3	$F_{\text{内}}$	0.34	0.01	1.63	0.009	0.02	3.76	0.09	0.02	0.07	0.33	0.06	0.03	0.03	0.05	0.003	0.15	0.26
	$F_{\text{间}}$	1.33	1.18	1.04	0.88	5.66	1.44	1.14	0.61	1.54	3.01	1.57	1.56	4.95	1.01	0.55	1.08	0.82
T-4	$F_{\text{内}}$	0.002	0.05	0.01	0.03	0.04	0.02	0.02	0.32	0.02	0.006	0.0005	0.002	0.01	0.007	0.004	0.003	0.02
	$F_{\text{间}}$	1.16	1.26	0.99	1.44	2.52	0.85	2.40	0.86	1.20	0.73	1.22	1.33	0.71	4.32	1.05	0.80	2.21
T-5	$F_{\text{内}}$	0.0006	1.13	0.30	0.02	1.45	0.07	0.02	0.04	0.005	1.08	0.16	0.004	0.02	0.09	0.002	0.001	0.35
	$F_{\text{间}}$	1.22	1.56	2.94	0.81	1.27	0.57	3.37	0.37	0.68	1.21	0.58	0.66	0.73	0.82	0.73	0.82	0.73
T-6	$F_{\text{内}}$	0.01	0.03	0.003	1.32	0.001	0.001	0.0002	0.0003	0.07	0.11	0.17	0.03	0.15	0.05	0.17	0.002	0.03
	$F_{\text{间}}$	1.69	0.88	0.70	2.29	1.09	1.11	1.02	0.60	1.09	1.06	0.93	1.46	0.80	0.64	1.75	0.75	3.50
T-7	$F_{\text{内}}$	0.003	0.06	0.01	0.01	0.003	0.005	0.03	0.81	0.01	0.002	0.01	0.001	0.07	0.003	0.002	0.03	0.31
	$F_{\text{间}}$	2.38	0.64	1.50	1.21	1.17	1.86	1.70	1.64	1.53	0.65	1.32	0.90	1.89	0.96	0.87	0.57	1.40

4 稳定性考察

对有代表性的C、S、P、Sn、Ni五种成分进行了一年多的稳定性考察(1999年5月~2000年8月),考察结果见表3。

由表3可知,标准物质的标准值未发生明显变化,说明本套标准物质的稳定性良好。

5 定值

5.1 定值方法

本套标准物质由北京科技大学分析中心、重庆特殊钢厂特钢研究所、攀枝花钢铁研究院、大冶特钢公司钢研所、抚顺钢厂钢研所、上海钢铁研究所、本溪钢铁公司钢研所、钢铁研究总院及武汉钢铁公

表3 含氮铸铁光谱分析标准物质稳定性考察结果

%

标准物 质代号	日期	化 学 组 分													
		C		P		S		Sn		Ni					
T-1	1999年5月	1.84	1.85	0.55	0.56	0.031	0.032	0.007	0.007	0.29	0.30				
	2000年8月	1.85	1.84	0.54	0.56	0.033	0.032	0.008	0.007	0.29	0.29				
T-2	1999年5月	2.24	2.25	0.035	0.035	0.15	0.14	0.067	0.070	0.20	0.19				
	2000年8月	2.24	2.23	0.034	0.033	0.14	0.15	0.066	0.070	0.19	0.19				
T-3	1999年5月	2.52	2.51	0.040	0.039	0.089	0.090	0.36	0.37	1.68	1.70				
	2000年8月	2.52	2.51	0.040	0.039	0.089	0.087	0.36	0.38	1.67	1.69				
T-4	1999年5月	3.12	3.11	0.15	0.15	0.033	0.032	0.14	0.15	0.41	0.40				
	2000年8月	3.13	3.11	0.14	0.15	0.032	0.032	0.13	0.14	0.42	0.41				
T-5	1999年5月	3.81	3.82	0.35	0.34	0.041	0.040	0.10	0.11	1.02	1.01				
	2000年8月	3.82	3.81	0.34	0.34	0.040	0.039	0.10	0.10	1.00	1.01				
T-6	1999年5月	4.26	4.27	0.084	0.085	0.17	0.17	0.031	0.032	0.61	0.61				
	2000年8月	4.24	4.26	0.086	0.085	0.16	0.17	0.030	0.031	0.60	0.61				
T-7	1999年5月	3.73	3.72	0.23	0.23	0.018	0.017	0.13	0.13	0.63	0.63				
	2000年8月	3.71	3.72	0.22	0.23	0.016	0.017	0.12	0.13	0.63	0.64				

司技术中心等 9 家实验室协同定值。

定值要求:(1)测试方法用标准方法,测试硫用重量法,测试磷用滴定法和重量法;(2)每个成分报 4 个独立数据,如用两种方法测试,各报 4 个独立数据。

5.2 标准值及不确定度的确定

全部数据收齐后,按如下程序进行数据处理:

(1)按实验室、分析方法汇总数据。

(2)对测试数据用夏皮罗 - 威尔克(Shapiro - Wilk)法^[5]进行正态性检验,119 组定值数据中有 8 组数据的正态性较差,其余均符合正态分布或近似正态分布。

(3)对每种成分的单元平均值(每一家实验室作为一个数据单元)用格拉布斯(Grubbs)检验法^[5]检验异常值,结果 952 个数据中有 22 个数据为异常值。

(4)按照如下原则处理异常值:①不符合正态分布且用格拉布斯(Grubbs)检验法检验为异常值,予以剔除;②正态性差,其中位值与平均值基本一

致,仍以平均值计算其标准值,予以保留;③正态性检验和格拉布斯(Grubbs)检验法检验均正常,但其定值的标准偏差大,从技术上判断,予以剔除。

根据上述原则,在定值的 952 个数据中共剔除 19 个数据,占全部数据的 2%。

(5)剔除异常值后,各成分的单元平均值作为一组新的测试数据,计算平均值和标准偏差,平均值作为标准值。

(6)在确定标准物质标准值的不确定度时,采用无交互作用的双因素方差分析法,统计处理得出光谱分析块状标准物质块内的不均匀方差和块间不均匀方差,提出了光谱分析块状标准物质标准值的不确定度应由定值分析产生的不确定度、块内不均匀性产生的不确定度和块间不均匀性产生的不确定度三部分组成,合成得各成分标准值的不确定度。纠正了以往光谱分析块状标准物质标准值的不确定度只用定值分析的标准偏差表示的不合理状况。

本套标准物质的标准值及其标准不确定度见表 4。

表 4 含氮铸铁光谱分析标准物质的标准值及其标准不确定度

%

标准物质代号	项目	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	V	Ti	Mo	Mg	Al	La	Sn	Ce	N
T - 1	标准值	1.85	3.15	0.387	0.544	0.032	0.156	0.294	1.83	0.0040	0.041	0.057	0.016	0.012	0.010	0.007	0.021	0.006
	标准不确定度	0.01	0.02	0.003	0.012	0.001	0.003	0.003	0.01	0.0004	0.001	0.003	0.002	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
T - 2	标准值	2.25	2.72	1.27	0.035	0.148	1.02	0.194	1.21	0.026	0.032	0.111	0.005	0.081	0.003	0.069	0.006	0.017
	标准不确定度	0.02	0.02	0.01	0.001	0.003	0.02	0.003	0.02	0.001	0.002	0.004	0.001	0.002	0.001	0.002	0.001	0.001
T - 3	标准值	2.51	1.43	0.758	0.038	0.089	0.561	1.69	0.221	0.056	0.042	0.167	0.008	0.021	0.007	0.365	0.012	0.010
	标准不确定度	0.02	0.02	0.005	0.002	0.002	0.005	0.02	0.002	0.002	0.003	0.001	0.001	0.001	0.006	0.001	0.001	0.001
T - 4	标准值	3.12	2.06	0.526	0.154	0.033	0.223	0.405	0.858	0.105	0.040	0.308	0.018	0.082	0.012	0.138	0.019	0.007
	标准不确定度	0.02	0.01	0.004	0.003	0.002	0.005	0.004	0.010	0.002	0.001	0.004	0.002	0.002	0.003	0.005	0.002	0.001
T - 5	标准值	3.82	1.51	0.118	0.349	0.040	1.50	1.01	0.642	0.248	0.113	0.537	0.034	0.057	0.008	0.104	0.030	0.005
	标准不确定度	0.02	0.01	0.002	0.006	0.001	0.02	0.01	0.010	0.003	0.003	0.008	0.002	0.002	0.001	0.003	0.002	0.001
T - 6	标准值	4.26	1.00	0.293	0.086	0.165	0.246	0.608	0.403	0.500	0.325	0.857	0.006	0.385	0.003	0.030	0.008	0.005
	标准不确定度	0.03	0.01	0.003	0.004	0.004	0.004	0.006	0.006	0.004	0.003	0.005	0.001	0.004	0.001	0.001	0.002	0.001
T - 7	标准值	3.73	2.01	0.449	0.228	0.018	0.401	0.638	0.548	0.161	0.220	0.220	0.059	0.023	0.013	0.128	0.046	0.004
	标准不确定度	0.03	0.02	0.004	0.003	0.001	0.010	0.004	0.004	0.003	0.003	0.003	0.001	0.001	0.004	0.003	0.001	0.001

6 成线性考察

采用 Spectro Lab M8 型直读光谱仪对本套标准物质所定值的 17 种成分进行成线性考察。结果表明,每种成分都有良好的线性关系,相关系数达 0.99 以上,每种成分的含量都有较好的梯度分布。

7 比对试验

经检索国家标准物质研究中心 COMAR 信息库(1999 年版),未见类似块状标准物质,只有日本、英国、美国有此类化学分析标准物质,其定值成分为 12 ~ 13 种,均未给出定值结果的不确定度。将本套

标准物质与已发布的两套稀土镁铸铁光谱分析标准物质(标准物质编号分别为 GBW 01125 ~ GBW 01130、GBW 01131 ~ GBW 01136)进行线性一致性考察。结果表明,所有成分均有良好的线性关系。

通过上述考察认为,研制的本套标准物质定值准确、可靠,填补了国内空白,达到世界工业发达国家同类标准物质的先进水平。

8 结语

本套含氮铸铁光谱分析标准物质的研制过程,符合 JJG 1006 - 94 及 YB/T 082 - 96 规定的各项要

求, 已通过原国家质量技术监督局批准, 标准物质编号为 GBW 01138 ~ GBW 01144。本套标准物质的研制成功, 对充分发挥仪器的作用, 提高铸铁的测试水平和铸铁产品的质量将发挥重要作用。

参考文献

1 何明必. '2002 全国光谱分析学术年会, 应用 DV - 6N 型直读光谱

- 仪对铸铁中氮氧元素分析的探索性研究. 西安, 2002. 5
- 2 JJG 1006 - 94 一级标准物质技术规范.
- 3 YB/T 082 - 96 冶金产品分析用标准样品技术规范.
- 4 柯瑞华. '1999 冶金标准样品技术经验交流会, 试论光谱分析用标准物质标准值的不确定度. 无锡, 1999.
- 5 韩永志, 余连, 李绍贵, 等. 标准物质手册. 北京: 中国计量出版社, 1998.

DEVELOPMENT OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF NITROGEN CAST IRON FOR SPECTRUM ANALYSIS

Zhao Jiaoyu, Li Zhaozhi

(No. 12 Research Institute of China Ship Building Industry Group Company, Xingping 713102, China)

Hu Xiaoyan, Ke Ruihua

(Central Iron & Steel Reserch Institute, Beijing 100081, China)

ABSTRACT The developing process of a suit of certified reference materials of nitrogen cast iron for spectrum analysis was introduced. The results showed that the homogeneity, linearity and stability of the suit of certified reference materials of nitrogen cast iron for spectrum analysis developed by the unique cast technique were good. The certification was conducted by the cooperation of 9 laboratories, the certified values and uncertainties of C, Si, Mn, P, S, Cr, Ni, Cu, V, Ti, Mo, Mg, Al, La, Sn, Ce and N were confirmed. The certification is accurate and reliable.

KEYWORDS nitrogen cast iron, certified reference material, development, spectrum analysis

中国实验室国家认可委员会成立

中国实验室国家认可委员会(CNAL)成立大会暨第一届管理委员会会议于 2002 年 7 月 4 日在北京召开。

新成立的 CNAL 是经国家认监委批准的, 在原国家质量技术监督局授权成立的中国实验室国家认可委员会(CNAL)和原国家出入境检验检疫局授权成立的中国国家出入境检验检疫实验室认可委员会(CCIBLAC)的基础上成立的。经过大会审议, 确定了 CNAL 第一届委员会组成及领导人员, 原则通过了委员会工作报告、章程和认可准则等文件。

CNAL 第一届委员会由 35 名委员组成, 他们分别来自政府部门、实验室和检查机构、实验室和检查机构客户、实验室认可评价技术专家和 CNAL 秘书处代表。科学技术部副部长邓楠任委员会主任委员, 国家认监委副主任夏铮铮任常务副主任委员, 中国科学院、工程院两院资深院士王大珩也被聘为委员。 (赵)

中国兵器工业集团第五三研究所(国防科工委化学计量一级站)顺利通过“国家实验室认可和计量认证二合一”评审

2002 年 12 月 20 日 ~ 22 日, 受中国实验室国家认可委员会委托, 由中国计量院常务副院长童光球博士、国家合成橡胶质量监督检验中心郭洪达主任、国家基本有机原料质量监督检验中心范彦如副主任等 6 名专家组成的专家组对中国兵器工业集团第五三研究所(国防科工委化学计量一级站)进行了“国家实验室认可和计量认证二合一”现场评审。专家组共安排了 70 余项现场实验并查阅了申报的 142 个检测参数(涉及 278 项标准)、22 个校准参数(涉及 36 项规程)

的所有检测报告/校准证书, 同时对与实验室有关的质量管理处、条件保障处、档案馆等部门进行了检查。

专家组经过认真考察后一致认为, 中国兵器工业集团第五三研究所(国防科工委化学计量一级站)具有较强的技术能力和科学的管理模式, 符合评审要求, 同意一次性通过“国家实验室认可和计量认证二合一”评审。 (齐晓亮)

中国茶叶可放心喝

近年来, 中国农产品农药残留物问题越来越受到重视。不久前, 中国农业部副部长刘坚澄清说, 中国的茶叶尽管放心喝, 其它农产品上的农药残留物也远没有社会上传的那样高, 有的还远远低于国际食品法典委员会制定的标准。

中国农业部副部长刘坚 2002 年 12 月 8 日在云南玉溪召开的“中国财经论坛”首届年会开幕式上发表题为《WTO 与中国农业》的演讲。谈到入世一年来中国农产品出口碰到技术壁垒问题时, 他说, 现在大家都十分关心农产品的农药残留问题, 我想讲两句话, 第一, 我们确实存在一定的问题; 第二, 但不象现在社会上所议论的那么严重, 更不象国外媒体上所讲的那么严重。我在这儿向大家提供几个我们最近检测的数字来说明这个问题。

中国最近用严格的方法和手段, 甚至用上了包括气相色谱仪、液相色谱仪、原子光谱仪等高新精密仪器, 分析检测了 5098 个茶叶、水果和蔬菜样品。茶叶检测了 228 个样品, 按国家颁布的标准, 超标率只有 0.4%, 说具体点, 就是 228 个样品中, 超过国家标准的只有 1 个样品。刘坚指出, 中国的检测标准比国际食品法典委员会制定的标准还严。中国现在向欧盟出口的茶叶, 被欧盟国家控制得比较严, 明显是一种技术性壁垒。 (陈平)