



ZnAl₄₋₁锌合金标准物质的研制*

蒋文钧**

焦福溪

(国防科工委化学计量一级站 济南) (沈阳有色金属加工厂)

摘要 介绍了ZnAl₄₋₁锌合金标准物质的制备技术和研制过程。并以大量数据表明所研制的ZnAl₄₋₁光谱和化学两种标准物质都具有良好的均匀性和稳定性、定值准确可靠、符合国家一级标准物质的技术要求,达到了美国NIST同类标准物质的先进水平。

关键词 锌合金 标准物质 光谱标准物质 研制

1 概述

随着国民经济和科学技术的发展,锌合金作为一种重要的有色金属材料已经在汽车制造、仪器仪表等工业部门得到了广泛的应用。但是在过去一个较长时期内,由于锌合金中Pb、Cd、Sn等微量元素的含量得不到有效的控制,产品的质量无法得到保证,如用锌合金制造的某弹引信经过若干年贮存后性能会明显下降,甚至造成“瞎火”而不能使用,导致巨大的经济损失。为迅速扭转这一局面,生产厂家迫切需要一大批锌合金标准物质来满足对锌合金材料进行准确定量分析的要求,以确保对产品进行严格的质量控制。

然而长期以来国内市场锌合金标准物质商品紧缺、锌合金光谱标准物质一直是空白,化学标准物质虽有供应,但其成分尚不能满足有关部门的特殊要求。形成这种状况的主要原因是该标准物质的研制难度较大(例如比铜合金标准物质的研制难度大),因为锌合金的各个化学成分之间性质差别很大,有的元素很容易产生偏析,有的元素则易挥发损耗,微量元素含量又低,分析比较困难。为迅速改变锌合金标准物质的落后状况,满足生产和科研的需要,87年我们开始了ZnAl₄₋₁

锌合金标准物质的研制工作,经过两年多的努力,先后完成了成分设计、选料配料、熔炼、预分析、铸锭组织结构检验、均匀性检验、稳定性考查、定值分析、数据汇总和数理统计处理、确定标准值和标准偏差、光谱曲线成线性检查,生产考核及与国外同类样品比对等项技术工作,圆满地完成了研制任务,经国内同行专家的评定,所研制的ZnAl₄₋₁锌合金光谱标准物质和化学标准物质均符合国家一级标准物质技术规范的要求,达到了美国NIST同类标准物质的先进水平。

ZnAl₄₋₁锌合金光谱标准物质为金属方块状,每套五点(块),每块的尺寸为30mm×35mm×45mm。化学标准物质为金属屑状,厚度约15μm,长度约3~6mm。两种标准物质都适用于锌合金中铝、铜、镁、铁、铅、镉和锡等七个主量和微量元素的分析。

2 研制方法和步骤

2.1 成分设计

根据生产部门提出的技术指标和JJG1006—86《一级标准物质》、ZBH04001—

* 本课题获中国兵器工业总公司(部级)科技进步二等奖。

** 参加本课题研究的还有毛如增、冯典英同志。



89、《冶金产品分析用标准样品技术条件》两个标准的技术要求,设计了 ZnAl₄₋₁ 锌合金光谱标准物质的预计成分(表 1)和化学标准物质的预计成分(表 2)。化学标准物质预计成分值与技术指标基本吻合。光谱标准物质设五点,其中两个主量元素 Al 和 Cu 的含量均按技术指标上下限分别延伸,延伸量一般在 20% 左右。Al 因含量较高,宜用光电直读光谱分析,故设计为等差级数分布;同时为减小测量误差,Cu 含量预计成分值较等比级数计算值略低些。其余元素的预计成分值都按等比级数分布考虑。

表 1 ZnAl₄₋₁ 光谱标准物质的预计成分(%)

序号	Al	Cu	Mg	Pb	Cd	Sn	Zn
1	5.0	0.15	0.02	0.0015	0.0007	0.0005	余量
2	4.5	0.27	0.16	0.003	0.0014	0.001	余量
3	4.0	0.47	0.08	0.006	0.0029	0.002	余量
4	3.5	0.85	0.04	0.012	0.006	0.004	余量
5	3.0	1.5	0.01	0.024	0.012	0.008	余量

表 2 ZnAl₄₋₁ 化学标准物质的预计成分(%)

元素	Al	Cu	Mg	Fe	Pb	Cd	Sn	Zn
含量(%)	4.0	1.0	0.050	0.050	0.0048	0.002	0.0010	余量

2.2 选料和配料

鉴于锌合金中各化学成分的性质差别十分悬殊,因此在锌合金标准物质的研制过程中选料和配料的工作十分重要,它直接关系到研制工作的成败。为满足低含量 Pb、Cd、Sn 的要求,并根据 Al、Cd、Mg 等元素易损耗的特点,通过以下措施来进行严格的选料和配料。

(1) 所用原材料中对基体用 0 号纯锌,并且事前作光谱检查,结果发现其中含 Cd 约 0.0004%,含 Pb 约 0.0008%,其它元素未检出。以上数据在配方计算时均予扣除。其它原材料中 Al 用 A00 号纯铝,其余元素都有 1# 规格。

(2) 对 Fe、Cu、Cd、Mg 四个元素用二次熔化法熔炼,先制备成这些元素的中间合金,

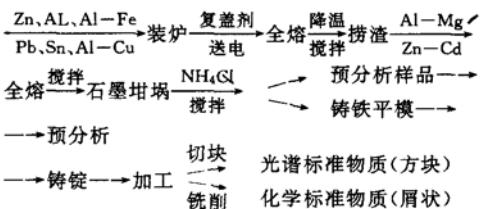
如铁制备成 Al-Fe 中间合金,镉制备成 Zn-Cd 中间合金。

(3) 在配方计算时对易损耗元素 Al、Mg、Cd 进行补加,其中 Al 补加 0.3%,Cd 和 Mg 补加加入量的 10%。

(4) 选用冰晶石或氯化钠、氯化钾混合物作复盖剂,在制备中间合金和熔铸标准物质时使用,以防止氧化。

2.3 制备工艺

如上所述,根据锌合金化学成分的特点,ZnAl₄₋₁ 标准物质的制备必须采用两步熔化法和浇铸工艺来进行。对 Fe、Cu、Cd、Mg 四元素先制备成二元中间合金,然后与其它元素的纯金属冶炼成锌合金。为了使制备的锌合金标准物质具有良好的均匀性并达到预计成分的要求,我们根据投料量和成分情况选择了合适的炉体类型(150Kg 中频感应电炉),严格掌握了加料次序、冶炼温度和出炉温度。其次在加料全熔后注意将炉内物料充分搅拌均匀,并用复盖剂阻止物料氧化,最后将物料浇入 410mm×320mm×50mm 的厚壁铸铁平模中。整个工艺程序可简单表示如下:



2.4 铸锭质量检验

在完成锌合金标准物质的制备后,进行了以下三方面的质量检验,然后再进行分析定值。

2.4.1 预分析

对每炉所取的炉前预分析样品进行了光谱和化学分析,分析结果表明,各元素含量基本达到了预计成分的要求,同时光谱标准物质各元素含量的梯度分布也较好,表 3 和表 4 说明了预分析结果和预计成分的对照情



况,对照数据显示两者基本一致。

表3 化学标准物质预分析结果和预计成分对照

元素	Al	Cu	Sn	Fe	Pb	Mg	Cd
预计	4.0	1.0	0.001	0.05	0.0048	0.050	0.0022
预分析	3.98	1.08	0.001	0.027	0.0050	0.055	0.0021

表4 光谱标准物质预分析结果和预计成分对照

序号	项目	Al	Cu	Sn	Pb	Mg	Cd
1	预计	5.0	0.15	0.00050	0.0015	0.02	0.0007
	预分析	4.79	0.16	0.00110	0.0021	0.030	0.0059
2	预计	4.5	0.27	0.001	0.003	0.16	0.0014
	预分析	3.99	0.24	0.00150	0.0030	0.28	0.0012
3	预计	4.0	0.47	0.002	0.006	0.08	0.0029
	预分析	3.95	0.40	0.00250	0.0063	0.11	0.0030
4	预计	3.5	0.85	0.004	0.012	0.04	0.006
	预分析	2.92	0.79	0.0043	0.016	0.048	0.0066
5	预计	3.0	1.50	0.008	0.024	0.01	0.012
	预分析	2.70	1.49	0.0081	0.035	0.014	0.0098

2.4.2 铸锭组织结构的检验

将光谱标准物质铸锭锯掉水口和底部,除用于定值分析外,其余加工成30mm×35mm×45mm的方块,用金相腐蚀低倍检验,检验结果无气孔夹杂和组织疏松现象。

2.4.3 均匀性检验

(1)光谱标准物质检验

对加工完的光谱标准物质随机取样20块,用发射光谱法检验Al、Cu、Pb、Sn、Cd、Mg等元素的均匀性,每块摄谱三次,结果用方差分析法和极差法判断。检验结果,上述元素的均匀性全部合格,检验数据见表5。

表5 光谱标准物质均匀性检验

序号	方法	Cu	Sn	Pb	Mg	Cd	Al
1	极差法 A	1.8331	1.7431	1.3261	1.0861	1.8300	0.924
	方差法 F	1.4071	1.9121	1.5960	1.9731	1.3080	0.573
2	极差法 A	0.9680	0.9441	1.0671	1.3851	1.0701	1.285
	方差法 F	0.5620	0.6390	0.6160	0.8130	0.5721	1.307
3	极差法 A	0.7640	0.9931	1.2701	1.1110	0.8030	0.864
	方差法 F	0.4230	0.5520	0.7130	0.8050	0.4580	0.395
4	极差法 A	0.8270	0.9491	1.4671	1.2921	1.2771	1.310
	方差法 F	0.4350	0.7190	0.9611	1.1180	0.9291	0.040
5	极差法 A	1.2730	0.9771	1.0400	0.9200	0.8891	0.085
	方差法 F	0.8740	0.5940	0.7670	0.7180	0.4970	0.991

注:m=20,n=3,a=0.05,A_{0.05}=1.827,F_{0.05}=1.86

(2)化学标准物质初检

为进行化学标准物质的均匀性初检,将化学标准物质浇铸成60mm×150mm×340mm铸块四块每块取样二点用化学分析法对主量元素Al、Cu和Fe进行分析,结果用方差分析判断,初检结果,Al、Cu、Fe三元素的均匀性全部合格,检验数据见表6

表6 化学标准物质均匀性检验

元素	F			F _{0.05}	m	n
	Cu	Al	Fe			
初检	2.516	2.487	0.71	2.66	8	3
复检	0.783	0.662	1.99	16	3	

(3)化学标准物质复检

将化学标准物质铸锭加工去皮,除用于对照分析外,其余均以铣床加工成厚度约15μm,长度约3~6mm的碎屑,将其混匀,装入玻璃瓶内。随机取16瓶,用化学分析法分析Al和Fe,每瓶给出3个结果,全部数据仍以方差法判断。检验结果,Al和Fe的均匀性都合格,检验数据亦见表b。

2.5 定值分析和数据处理

2.5.1 协作定值

组织了国内分析水平较高的六个实验室对ZnAl₄₋₁锌合金的两种标准物质进行协作分析,参加协作分析的单位是北京有色金属研究总院、航空航天部六二一研究所、兵器总公司五二研究所和西南理化检测中心、沈阳有色金属加工厂、国防科工委化学计量一级站。六个实验室均采用国际标准,国家标准和其它准确可靠的方法各自独立分析,每个元素报8个数据(或一种方法两人各报4个,或两种方法各报4个)。

2.5.2 数据处理和标准值的确定

将全部分析数据汇总,按照《一级标准物质》技术规范中规定的数理统计方法进行数据处理,其步骤如下:

(1)用夏皮罗威尔克法检验全部数据分



布的正态性。

(2) 对每个实验室数据用狄克逊(Dixon)准则检验,剔除异常值,从有效数据求出平均值 \bar{X}_i 和单次测量的标准偏差 S_i 。

(3) 视各实验室的 \bar{X}_i 为新的测量数据,再次用狄克逊准则检验,剔除可疑值并进行复验;

(4) 用科克伦(Cochran)准则判断各实验室平均值是否等精度;

(5) 最后计算有效数据的平均值,并将它确定为标准值,将单次测定的标准偏差作为此标准值的标准偏差(表 7 和表 8)。

表 7 光谱标准物质的标准值和标准偏差

序号	项目	化学成份(%)					
		Al	Cu	Mg	Sn	Pb	Cd
1	标准值	4.72	0.165	0.0224	0.00058	0.0026	0.00081
	标准偏差	0.05	0.004	0.0004	0.00004	0.0004	0.00005
2	标准值	3.92	0.256	0.159	0.00104	0.0032	0.0014
	标准偏差	0.03	0.004	0.003	0.00006	0.0003	0.0001
3	标准值	3.91	0.412	0.075	0.0021	0.0057	0.0031
	标准偏差	0.04	0.004	0.002	0.001	0.0004	0.0002
4	标准值	2.92	0.773	0.0368	0.0040	0.0120	0.0072
	标准偏差	0.03	0.003	0.0005	0.0001	0.0005	0.0003
5	标准值	2.64	1.37	0.0085	0.0077	0.235	0.0138
	标准偏差	0.03	0.01	0.003	0.0003	0.0005	0.0004

表 8 化学标准物质的标准值和标准偏差

项目	化学成份(%)						
	Al	Cu	Mg	Sn	Pb	Cd	Fe
标准值	4.09	0.935	0.040	0.00099	0.0050	0.0024	0.019
标准偏差	0.04	0.007	0.002	0.00004	0.0003	0.0002	0.002

对照表 7 和表 1,不难看出光谱标准物质各元素所确定的标准值与预计成分值十分接近。

2.6 稳定性考察

由于缺乏其它成份相似并已定值的锌合金样品,故在定值两年后对研制的 $ZnAL_{4-1}$ 锌合金标准物质进行稳定性考察。分别对 Al、Mg、Pb、Fe 等四个元素进行了分析,试验数据(表 9)表明,该标准物质在定值两年后

各元素量值的变化均未超过规定的准确度范围,因而证实该标准物质具有良好的稳定性。

表 9 稳定性考察结果

分析时间	项目	化学成份(%)			
		Al	Mg	Pb	Fe
89年2月	标准值	4.09	0.040	0.0050	0.019
	标准偏差	0.04	0.002	0.0003	0.002
91年2月	标准值	4.08	0.0395	0.0050	0.0195
	标准偏差	0.04	0.0013	0.0002	0.0007

3 质量检查和考核

在完成定值后,为考察这两种锌合金标准物质的研制水平,分别进行了光谱标准物质成线性检查、生产考核验证、与国外样品(美国 NIST 样品)比对等方面的工作。

3.1 成线性检查

由沈阳有色金属加工厂、中科院金属研究所、第二汽车制造厂化油器厂等单位分别用交流电弧摄谱法、光电直读光谱和辉光放电摄谱法对 $ZnAL_{4-1}$ 锌合金光谱标准物质进行成线性检查,各单位检查结果都证实该套标准物质的光谱曲线点子稳定,成线性很好,曲线相关系数在 0.99 以上(图一为沈阳有色金属加工厂分析结果)。

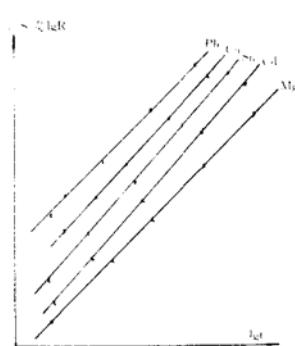


图 1 光谱标准物质工作曲线

3.2 生产考核

以定值的 $ZnAL_{4-1}$ 化学标准物质为未知样品,由沈阳有色金属加工厂、中科院金属研



究所、第二汽车制造厂化油器厂分别用各自的光谱分析仪器,以研制的ZnAl₄₋₁光谱标准物质绘制工作曲线对ZnAl₄₋₁化学标准物质进行考核分析。考核结果表明,ZnAl₄₋₁化学标准物质的光谱值和其标准值基本一致,从而也证明ZnAl₄₋₁光谱标准物质定值的可靠性。表10是几种光谱分析法的考核结果及与标准值的对照。

表10 ZnAl₄₋₁化学标准物质的考核结果

项 目	化学成份(%)					
	Al	Cu	Mg	Pb	Cd	Sn
摄谱法	0.95	0.044	0.0053	0.0024	0.0010	
直读光谱法	4.14	0.93	0.039	0.0051	0.00250	0.00099
辉光放光光源	4.11	0.94	0.037	0.0050	0.0023	0.0010
标准值	4.09	0.935	0.040	0.0050	0.00240	0.00099

3.3 国外样品考核

3.3.1 美国 NIST 样品光谱测定值和标准值的比较

用研制的ZnAl₄₋₁光谱标准物质绘制光谱工作曲线对两个美国NIST锌合金光谱标准物质(SRM626和627)进行考核分析。考核结果表明SRM626和SRM627两个样品中的Pb、Cd、Mg、Cu、Sn等元素的光谱值与其标准值(由证书提供)十分一致。从而进一步证明了ZnAl₄₋₁光谱标准物质定值的可靠性。表11是两个美国NIST样品光谱分析的考核结果。

表11 美国 NIST 样品光谱分析的结果

样品	项目	化学成份(%)						
		Cd	Pb	Mg	Cu	Sn/短 /zn		
SRM626	光谱值	0.0015	0.0027	0.020	0.052	0.0012	0.0012	
	标准值	0.0016	0.0022	0.020	0.056	0.0012	0.0012	
SRM627	光谱值	0.0053	0.0086	0.031	0.129	0.0044	0.0044	
	标准值	0.0051	0.0082	0.030	0.132	0.0042	0.0042	

3.3.2 美国 NIST 样品化学分析值和标准值的比较

将两个美国NIST锌合金光谱标准物质

(SRM626和627)加工取样(屑状)与研制的ZnAl₄₋₁化学标准物质一起用同一仪器,采用同一种化学分析法分析Al、Cu、Fe、Mg、Pb、Cd、Sn等七个元素。分析结果表明,SRM626和627两个样品及ZnAl₄₋₁化学标准物质中七个元素的化学分析值和其标准值非常一致。表12是这三个样品分析数据与标准值的对照情况。

表12 美国 NIST 样品化学分析的结果

样品	项目	化学成份(%)					
		Al	Cu	Fe	Mg	Pb	Cd
ZnAl ₄₋₁	分析值	4.06	0.943	0.0183	0.0397	0.0051	0.0025
化标	标准值	4.09	0.935	0.019	0.040	0.0050	0.0024
SRM626	分析值	3.51	0.0567	0.108	0.0194	0.025	0.0014
	标准值	3.56	0.055	0.103	0.020	0.0022	0.0016
SRM627	分析值	3.85	0.134	0.023	0.0296	0.0082	0.0049
	标准值	3.88	0.132	0.023	0.030	0.0082	0.0051

3.4 与美国 NIST 样品定值水平的比对

美国NIST研制的一套锌合金光谱标准物质有六个样品,分别以SRM625、626、627、628、629和630等六个牌号表示,其化学成份的定值数据与研制的ZnAl₄₋₁光谱标准物质相似(表13)。如果将表7所示的ZnAl₄₋₁光谱标准物质的定值数据与表11所示的美国NIST同类样品的定值数据作一比较,不难看出所研制的ZnAl₄₋₁光谱标准物质各元

表13 美国 NIST 锌合金光谱标准物质的化学成份

SRM	化学成份(%)						
	Cu	Al	Mg	Fe	Pb	Cd	Sn
625	0.034	3.06	0.070	0.036	0.0014	0.0007	0.0006
626	0.056	3.56	0.020	0.103	0.0022	0.0016	0.0012
627	0.132	3.88	0.030	0.023	0.0082	0.0051	0.0042
628	0.611	4.59	0.094	0.066	0.0045	0.0040	0.0017
629	1.50	5.15	0.094	0.017	0.0135	0.0155	0.012
630	0.976	4.30	0.030	0.023	0.0083	0.0048	0.0040

素含量的梯度分布(等比级数分布)优于美国NIST的六个样品。美国NIST样品中多数元素的有效点实际上也只有五点。如果对照图1所示的光谱工作曲线,ZnAl₄₋₁光谱标



准物质各元素曲线点子具有很好的梯度分布是十分明显的。

根据美国样品 SRM626 和 627 的证书所提供的数据,我们又在定值精度方面与研制的 ZnAL₄₋₁光谱标准物质进行了比较,表 14 介绍了 6 个元素定值标准偏差的对照情况。这些数据表明,ZnAL₄₋₁光谱标准物质的定值精度达到了美国 NIST 同类样品的水平。

表 14 与美国 NIST 样品定值精度的比较*

样品	项目	化学成份(%)					
		Al	Mg	Cu	Pb	Cd	Sn
SRM626	标准值	3.56	0.020		0.0022	0.0016	0.0012
	标准偏差	0.04	0.001		0.0004	0.0004	0.0003
SRM627	标准值	3.88	0.030	0.132	0.0082	0.0051	0.0042
	标准偏差	0.03	0.001	0.006	0.0004	0.0005	0.0002
研制的 ZnAL ₄₋₁ 光谱 标准物质	标准值	3.92	0.0224	0.165	0.0026	0.0014	0.0010
	标准偏差	0.03	0.0004	0.003	0.0003	0.0001	0.0001

* 为使标准标准偏差之间有可比性,ZnAL₄₋₁光谱标准物质标准值选用了与 NIST 样品接近的数据。

4 结论

ZnAL₄₋₁锌合金标准物质的研制完全是在按照《一级标准物质》技术规范进行,并经过了严格的质量检查和考核,因而在均匀性,稳定性和定值准确性方面都达到了一级标准物质的技术要求。

尽管两种锌合金标准物质的研制难度较大,但由于设计周密、工艺合理、选料配料严格和高水平的定值,所以研制最终取得了成功,并且达到了美国 NIST 同类标准物质的先进水平,其中锌合金光谱标准物质填补了国内市场的空白,具有很好的成线性和梯度分布,以上乘的质量满足了生产、科研和量值传递的需求。

参 考 文 献

- 1 JJG1006—86《一级标准物质》技术规范
- 2 ZBH04001—89《冶金产品分析用标准样品技术条件》
- 3 全浩. 标准物质及其应用技术. 北京: 中国标准出版社

DEVELOPMENT OF CERTIFIED REFERENCE MATERIAL ZnAL₄₋₁ Zinc ALLOY

Jiang wenjun

Jiao Fuxi

(The First-Rank chemometric
Station of the Commission of Sci-
ence, Technology and Industry for
National Defence)

(Shenyang Non-Ferrous Metal processing
Factory)

SYNOPSIS This article introduces the preparation technique and development of CRM ZnAL₄₋₁ Zinc alloy. A large number of data show that CRM ZnAL₄₋₁ Zinc alloy has good homogeneity and stability. Being precise and reliable, certified value is consistent with technical norm of primary CRM, comparing with similar CRM abroad.

KEYWORDS Zinc alloy CRM, spectrographic CRM, development