



中华人民共和国国家标准

GB/T 14203—93

钢铁及合金光电发射光谱 分析法通则

General rule for photoelectric emission
spectroscopic analysis of iron, steel and alloy

1993-03-01发布

1993-10-01实施

国家技术监督局 发布

钢铁及合金光电发射光谱 分析法通则

GB/T 14203—93

General rule for photoelectric emission
spectroscopic analysis of iron, steel and alloy

1 主题内容与适用范围

1.1 本标准通则规定了光电发射光谱分析法共同的一般事项。

1.2 本标准通则适用于钢铁及合金光电发射光谱分析。以金属固体试样直接作电极,利用符合分析要求的激发条件使之放电发光、分光计分光,用电光法测量分析线与内标线的强度比,利用预先用标准试样绘制的工作曲线求出分析试样中分析元素百分含量。在制(修)订钢铁及合金光电发射光谱分析国家标准时,应遵守本通则。

2 通则提要

本通则叙述规定了仪器设备、取样、制样的用具和机械、材料、样品、样品制备、测量操作及定量方法,仪器的选择和设置、分析方法及其监控和安全防护等光电光谱分析方法的基本要求。

3 仪器设备

3.1 概要

仪器是由光源部分、聚光部分、分光部分和测光部分所组成。光源部分使试样激发发光。聚光部分是把发出的光聚集起来导入分光部分。分光部分是将光色散成各元素的谱线。测光部分是用光电法来测量各元素的谱线强度,并指示、记录下来,或是将其测光读数换算成为元素百分含量表示出来。

3.2 仪器的组成

仪器是由下列单元构成,如图1所示。

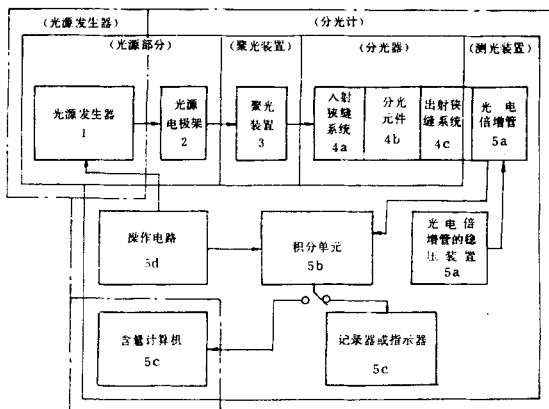


图 1 光电发射光谱分析仪的构成

1—光源发生器；2—光源电极架部分；3—聚光装置；4a—分光器入射狭缝系统；4b—分光器分光元件；4c—分光器出射狭缝系统；5a—测光装置光电倍增管；5b—测光装置积分单元；5c—测光装置记录器或指示器和含量计算机；5d—测光装置操作电路

3.2.1 光源发生器

这种设备有火花发生器、电弧发生器和低压电容放电发生器等。它们都是将电能供给光源部分，使试样通过放电，由蒸发而激发发光的装置。一般常用是低压电容放电发生器。

低压电容器放电发生器是将大容量的电容器最高充电至 1 kV 左右后，通过高压火花放电而引燃的激发的发生器。对于放电的控制方式，有用同步旋转断续器的、有用电子线路断续方法的。选择不同的电路参数，该设备可以分档次，从低压火花放电变化到低压电弧放电。此设备的主要电路如图 2、图 3 所示。

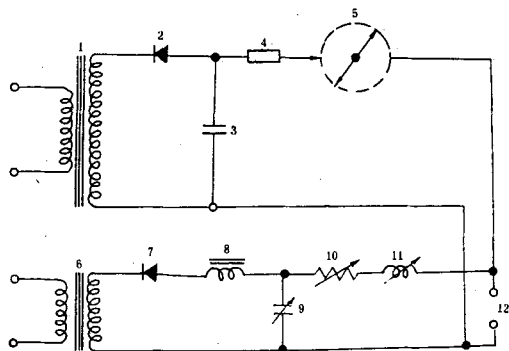


图 2 哈斯勒低压电容器放电发生器的示意图

- 1—高压变压器；2—高压整流管；3—电容器；4—电阻器；
5—同步旋转断续器；6—变压器；7—整流管；8—扼流圈；
9—电容器；10—电阻器；11—电感线圈；12—分析间隙

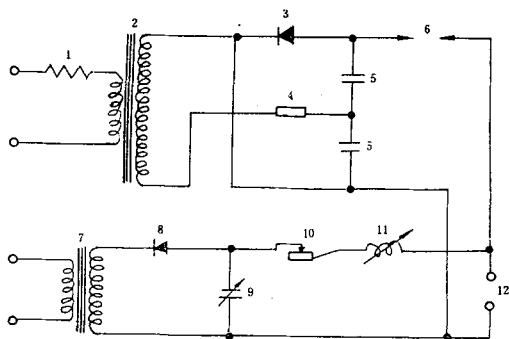


图 3 固定控制间隙式低压电容器放电发生器的示意图

- 1—电阻器；2—高压变压器；3—高压整流器；4—电阻器；
5—电容器；6—控制间隙；7—变压器；8—整流器；9—电
容器；10—电阻器；11—电感线圈；12—分析间隙

3.2.2 光源的电极架部分

此部分是用于装载块状试样、棒状试样和对电极。

块状电极架一般能装直径20mm以上的平面试样，也有的能兼用于装棒状试样。在分光计中，光源电极架具有使用氩气气氛的结构，氩气流量可以用流量计和自动阀来调节控制。分光计光源电极架部分如图4所示。

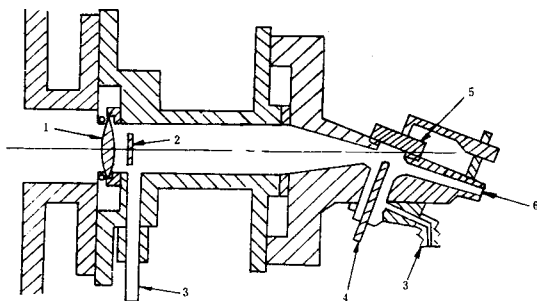


图4 块状电极架示意图

1—聚光透镜；2—石英保护片；3—氩气入口；

4—对电极；5—试样；6—氩气出口

3.2.3 聚光装置

此部分由聚光镜系统组成，其作用是把光源的光聚集起来，并使之射入分光系统。该系统可以应用单透镜成像法、三透镜中间成像法和圆柱面透镜成像法，成像于准直镜。一般光电分光计使用单透镜成像法。

单透镜成像法是在入射狭缝的前面放置一个聚光透镜，使光源的光聚集起来，均匀照射于入射狭缝上，并在准直镜上形成光源的像。此光学系统如图5所示。

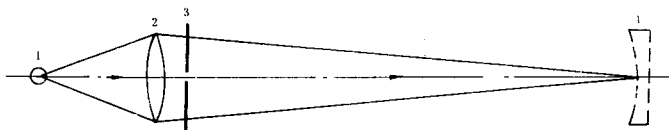


图5 单透镜成像法光学系统示意图

1—光源；2—聚光透镜；3—狭缝；

4—凹面光栅（或准直反射镜）

3.2.4 分光器

它是由入射狭缝系统、分光元件和出射狭缝系统组成的，进入入射系统的光，经分光元件分光，由出射狭缝系统选择各元素的谱线。由于铁的谱线很多，因此最好用大色散的分光元件。分光器根据其内部是在真空下还是在非真空下使用，可分为真空型和非真空型两大类。

3.2.4.1 入射狭缝系统

入射狭缝系统由入射狭缝和调节其位置的机构组成。狭缝宽度有固定的和可变的，一般使用固定宽度。

3.2.4.2 分光元件

分光元件有光栅和棱镜的两类，一般用光栅的。在用光栅的光学系统中，用凹面光栅的有帕那—龙格装置法、伊格尔装置法等，用平面光栅的有艾伯特装置法，一般用帕那—龙格装置法。这些光学系统如图6、图7和图8所示。

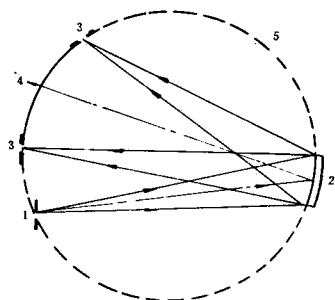


图 6 帕邢—龙格凹面光栅装置法的光学系统示意图
1—入射狭缝；2—凹面光栅；3—出射狭缝；4—焦点；5—罗兰图

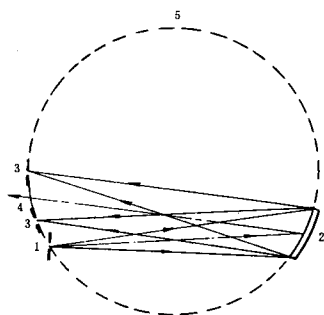


图 7 伊格尔凹面光栅装置法的光学系统示意图
1—入射狭缝；2—凹面光栅；3—出射狭缝；4—焦点；5—罗兰图

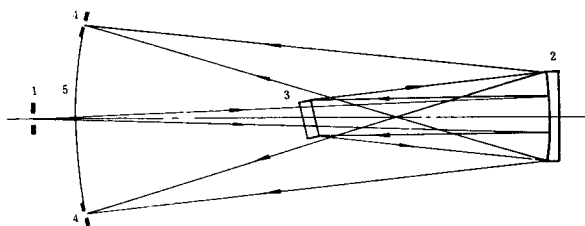


图 8 艾伯特平面光栅装置法的光学系统示意图
1—入射狭缝；2—凹面反射镜；3—平面光栅；4—出射狭缝；5—焦点

3.2.4.3 出射狭缝系统

出射狭缝系统由出射狭缝、反射镜和石英折射片组成。出射狭缝一般使用固定型的。根据干扰线对分析线的影响程度，来确定出射狭缝和入射狭缝的宽度。

3.2.5 测光装置

此部分由光电倍增管、积分单元、记录器或指示器等组成。内标线和分析线的光电倍增管将各自接收从出射狭缝来的光，使之变成电流，再分别向积分电容器充电。

内标法是内标线的光电流向积分电容充电到一定值，停止充电，测量相对于内标线的各分析元素的强度比。定时法是在一定积分时间内测量内标线与各分析元素线的强度。因此测定方法有内标法、定时法或两者性能兼有的方法。

测光装置应不受光源发生器产生的有害噪音的干扰。

3.2.5.1 光电倍增管

使用的光电倍增管应符合分析谱线波长的灵敏度范围，其特性是信噪比大、灵敏度高、疲劳恢复快。光电倍增管的负高压应根据谱线强度适当调节。

3.2.5.2 积分单元

积分单元是由泄漏和磁滞现象极小的电容器和继电器群所组成，由光电倍增管的输出电流进行充电，并作为记录器、指示器或含量计算机的输入信号的装置。

3.2.5.3 记录器、指示器和含量计算机

记录器、指示器可以用笔式记录器、表式指示器和数字显示器等，用来测量积分电容的输出信号并记录指示出来。含量计算机可以自动地把这种相对的测量值换算为对应的元素百分含量。

3.2.5.4 操作电路

这一部分是由微处理器、继电器、开关和定时器等组成。它可以自动地向测光装置和发光装置的各部分发出动作指令。

4 取样、制样的用具和机械

4.1 取样模具

这种模具是从铁水和钢水中取样时使用的。有钢制的、铸钢制的、铸铁制的和铜制的模具，或石墨、耐火材料制的模具。也有能用水冷却的模具。模具得到的样品有圆锥台形、圆柱形、盘状或棒状等。选择模具的材质和形状要考虑能获得均匀的分析样品，易浇注和取出。

4.2 试样切割机及磨样机

以金属固体样品的断面作为放电面时，使用高速切割机、金属切削机床等。将试样的放电面加工成一定的光洁度时，使用电动磨床、砂纸磨盘、砂带研磨机等。研磨材料有氧化铝和碳化硅等。

4.3 对电极成形机

对电极的成形使用钟表车床、小型车床等，也有专用的电极成形机。钨电极的成形也可使用磨床。

4.4 小样品夹具

小样品夹具是使小型样品、薄板样品等使之易于直接装在电极架上。

5 材料

5.1 对电极

对电极一般使用直径1~8mm，长30~150mm的银、石墨、钨和铜等的圆棒，其一端制成可以得到稳定放电的形状。电极的材质及纯度，一般应根据分析目的加以选择。对电极顶端形状如图9所示。

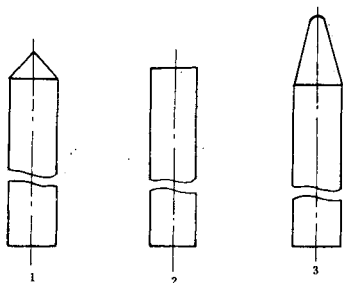


图 9 对电极形状示意图

1—圆锥形；2—圆柱形；3—带半球形顶端的圆柱形

5.2 控制气氛的气体

作为控制分析间隙气氛的气体可以用氩气或混合气体。在真空型分光计中，样品的放电发光通常在高纯氩气流中进行。由于氩气中存在的氧、碳氢化合物和水分等，会影响分析结果，因此一定要使用这些杂质气体的含量尽可能少的高纯氩气。

6 样品

本通则中所使用的样品有标准样品、标准化样品、控制样品和分析样品。

6.1 标准样品

标准样品是为绘制工作曲线用的，其化学性质和物理性质应与分析样品相近似，应包括分析元素含量范围，并保持适当的间隔，分析元素的含量系用准确可靠的方法定值。

在标准样品系列不适当的情况下，分析结果会产生偏差，因此对标准样品的选择必须充分注意。在绘制工作曲线时，通常使用几个分析元素含量不同的标准样品作为一个系列，其组成和冶炼过程最好要和分析样品近似。如使用内标元素含量不同的标准样品时，也可以换算成诱导含量使用。

6.2 标准化样品

标准化样品是为修正由于仪器随时间变化而引起的测量值对工作曲线的偏离而用的，必须均匀并能得到稳定的谱线强度比。

6.3 控制样品

一般是自制的。市售的控制样品有时会受到因与分析样品的冶炼过程和分析方法不同的影响。控制样品有取自熔融状金属铸模成型或金属成品。对自制的控制样品，在决定标准值时，应注意标准值定值误差等；在冶炼控制样品时，应适当规定各元素含量，使各样品的基体成分大致相等。

6.4 分析样品

分析样品必须根据分析目的，在能代表平均化学成分的部位进行取样。

7 样品的制备

固体样品的形状有块状的和棒状的。制备时要充分注意切割和研磨对样品的沾污，特别是由研磨材料引起的沾污，应根据分析目的选择合适的研磨材料的种类和粒度。分析样品、标准样品、标准化样品和控制样品的制备条件必须一致。

7.1 块状样品的制备

将铸块或成品样品切割成具有直径在20mm以上的平面，再把该面磨到一定的光洁度。对于铸块

的样品，根据分析目的，也有把急冷底面直接磨成一定的光洁度来作为放电面的。

7.2 棒状样品的制备

棒状样品是直径3~12mm，长30mm以上的圆棒或方棒。其形状要根据分析目的和激发条件适当成形。成形面也要加工成一定的光洁度。

8 测量操作及定量分析方法

仪器的调整及定量方法的操作如下：

8.1 仪器的调整

为使仪器能正常运转，必须充分作好准备工作。

8.1.1 光源发生器和光源部分的调整

光源发生器电路的各部分以及光源部分的控制气氛气体流量等，应根据试样的种类、分析元素及其测定含量范围等预先决定出适当的条件。其调整事项如下：

8.1.1.1 预备通电

先通电适当时间，直至发生器工作稳定。需要时用调压变压器将发生器的高压变压器初级电压调到额定电压。此初级电压必须十分稳定。

8.1.1.2 控制间隙的调整

为使发生器控制间隙的电极放电面和间隙经常处于规定的状态，要分别定期成形，用定距规调节到所规定的距离。另外，控制间隙的吹风机要调节到规定的送风压力，照射控制间隙的汞灯要点亮。

8.1.1.3 气体流量的调整

因气体流量影响样品发光，所以要调整流量计，以便使发光和休止时的流量达到所规定的值。

8.1.2 分光部分的调整

聚光装置和分光计的光学系统应预先进行检查调整。其检查和调整事项如下：

8.1.2.1 聚光透镜及其石英保护片

被污染时应进行清理，可由积分时间的增加或灵敏度的降低来判定是否污染。

8.1.2.2 分光计内压力的调整

真空型分光计内的压力应保持在 2.67×10^{-5} Pa以下的真空度。

8.1.2.3 谱线位置的调整

利用调整机构对谱线进行描述，并找到分析线正确投射到出口狭缝的位置。

8.1.3 测光装置的调整

测光装置的检查和调整事项如下：

8.1.3.1 预备通电

预先给测光装置通电适当时间，直至包括光电倍增管的测量电路工作稳定。

8.1.3.2 预燃时间的决定

火花或电弧的预燃时间，由事先实验来确定。

8.1.3.3 积分时间的调整

积分时间是以分析精度所要求的时间和分析线强度等为依据，由事先做实验来确定的。

8.1.3.4 测定强度范围的规定

根据分析元素的浓度范围和谱线的特性，调整各光电倍增管的负高压。

8.2 测量操作

将样品和对电极装在电极支架上，经过激发放电后，开始测量。测量操作全部是自动进行的，结果被记录或显示出来。

8.3 定量方法

根据标准曲线，由分析样品的谱线强度测量值求出样品中分析元素的百分含量。标准曲线是用标准样品在同样的条件下进行分析，以分析元素含量对谱线强度的测量值绘制而成。标准样品和分析样

品之间由于内标元素的差别和共存元素给分析值带来偏差时，应预先求出这些元素的含量变化给分析结果造成的偏差，并予以校正。

9 仪器的选择和设置

9.1 仪器的选择

本通则中使用的仪器，一般要根据分析元素，测定范围及样品的种类和形态来选择光源发生器、分光计及分析线。

9.1.1 光源发生器的选择

为进行多种样品和元素的分析，需要各种发生器。同时测定多种元素时，根据测定范围选一种激发方法。选择光源发生器应注意如下事项：

9.1.1.1 火花光源对同时测定多种元素比较合适，如金属中的合金成分和杂质元素定量。

9.1.1.2 电弧光源适用于测定样品中的痕量成分。

9.1.1.3 低压电容放电光源使电路参数变化达到从电弧到火花阶段性变化，用于多目的的分析。

9.1.2 分光计的选择

分光计一般是根据分析元素及其测定范围、邻近谱线对分析线影响的程度等因素，考虑色散率、测定波长范围和亮度等来选定分光计。

9.1.3 分析线的选择

分析元素和内标元素的谱线要选择受其他元素谱线及带光谱等影响小、信噪比大的谱线。

9.2 仪器的设置

安装仪器时，必须满足仪器要求的安装条件，一般应注意下列事项：

9.2.1 仪器要安装在灰尘少、无腐蚀性气体的实验室内。

9.2.2 实验室内温度和湿度应满足仪器规定的要求。

9.2.3 分光计要安装在振动尽可能小的地方，必要时，可使用防振架、防振橡皮等，使之免受振动影响。

9.2.4 向仪器供电的电源应接上稳压装置，使其电压变动保持 $\pm 1\%$ 内，同时希望其频率变动尽可能小。

9.2.5 为使仪器工作稳定并减轻对其他设备的有害干扰，必须按仪器说明书要求设置专用接地设备。

9.2.6 供给光源电极架部分的气体导管，最好用不锈钢管或铜管等，内壁要干净，连接部分应尽可能短。

9.2.7 最好能将真空泵排出气体和光源电极架部分排出气体引出室外。

9.2.8 仪器避免日光直接照射。

10 分析误差及其监控

分析误差一般由测量精度和对化学分析值的偏差可以看出。因此，应该对精度和偏差进行控制并维持一定水平。

10.1 测定精度的监控

测定精度分连续重复精度、断续重复精度和再现精度。这些精度一般是根据在实际分析条件下多次重复分析同一试样而得到的一组测定数据来求得的。因此所用的样品必须均匀、无缺陷，而且分析元素的含量最好在日常的测定含量范围内。

10.1.1 连续重复精度

这种精度是由同一试样的连续测定一组数据求出，它是评价连续重复精度和再现精度的标准。这种精度不好的主要原因，一般认为是测定条件的瞬时变化。因此，特别要对下列事项采取必要的措施：

- a. 所分析样品的均匀性和样品污染；
- b. 电源的波动（电压，频率等）；

- c. 分析条件的变化(电极位置、分析间隙、试样面光洁度、对电极的形状和气体流量等);
- d. 仪器未调整好或劣化。

10.1.2 断续重复精度

这种精度是根据在一次标准化后,同一试样间隔一定的时间或重复激发测定数次而得到的一组测定值求得的。根据这种连续重复精度决定标准化间隔的依据。这种精度不好时,特别要对下列事项采取必要的措施:

- a. 对电极形状的变化;
- b. 聚光透镜系统的污染;
- c. 室温变化;
- d. 仪器调整不当;
- e. 断续操作造成的偏差。

10.1.3 再现精度

这种精度是根据在各次标准化后的任意时间内测定同一试样得到的一组测定值求得的。这种精度包括标准化的误差,是表示该分析方法的总精度,连续重复精度必须在此精度范围内。这种精度是判定试样是否均匀、仪器性能的优劣、每个分析者的技术水平等的标准。

10.2 偏差的监控

判断光谱分析值是否发生偏差的一般方法是:用许多试样进行光谱分析后再作化学分析,然后对相应的两种分析数据的差值进行统计检验。在检验结果不满意的条件下,要考虑化学分析值的正确性。同时,对于光谱分析方法,也要考虑标准样品和控制样品是否合适、分析样品好不好和定量方法正确与否等。

10.2.1 标准样品和控制样品不合适时,有标准样品系列、控制样品和分析样品系列的组成显著不同、冶炼过程和非金属夹杂物不同以及标准值不准等而引起的影响。这种情况需要重新选定标准样品系列、控制样品,或者研究校正方法。

10.2.2 分析样品不好时,可能是取样方法不合适和制备时被污染等。当分析样品产生成分偏析和缺陷时,要重新考虑取样方法。至于制备时被污染,需要重新考虑研磨材料、工具和制备方法,查明其原因。

10.2.3 定量方法产生误差的主要原因有:标准曲线绘制有误和校正共存元素影响的方法不合适。要重新考虑标准曲线或增加标准样品数目,通过实验予以适当校正。

11 安全防护

11.1 电线应全部符合有关标准。必须充分做好仪器的绝缘和接地。必须配备一个能切断全部电路的总开关,同时在室内还要备有扑灭电气火灾的灭火器。

11.2 检修仪器时,除不得已的情况外,均需在切断总开关后进行。特别是电路中有电容器的光源发生器,由于在切断开关之后短时间内还带着电,因此要让其对地放电后再进行检修。带电检查最好由两名以上工作人员进行,并且要懂得触电时的应急处理办法。

11.3 为了尽量减少实验室内的有害气体和灰尘,应设置空气净化装置和排风扇。另外,还要注意病菌的污染。氩气也最好不要排放在室内。

11.4 注意不要让仪器内低压汞灯光直接照射眼睛。必要时,使用有色玻璃或有机玻璃的防护用具。

11.5 在使用发生噪音的仪器设备时,也可以用耳塞,但最好还是尽量用消音装置。

11.6 制备样品用的机械,应充分掌握其操作规程后再进行操作。高速切割机、砂纸磨盘、砂带研磨机和砂轮机等应配备安全罩和集尘装置。操作车床、钻床时不要戴手套。防止切屑有可能溅入眼睛,要用防护用具。

附加说明:

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由冶金工业部钢铁研究总院技术归口。

本标准由冶金工业部钢铁研究总院负责起草。

本标准由冶金工业部钢铁研究总院、首钢特殊钢公司、抚顺钢厂起草。

本标准主要起草人谢荣厚。

本标准水平等级标记 GB/T 14203