

手持式激光诱导击穿光谱仪现场测定 钢铁制品中铬镍锰铜硅

周雷,罗勇,郑育前,黄朝耿

(广东省中山市质量计量监督检测所,广东中山 528403)

摘要:钢铁中各元素组成及含量对钢种质量和性能都有重要影响,实时、快速对钢铁中各元素进行有效检测分析是目前钢铁行业的关注重点。实验探讨了手持式激光诱导击穿光谱(LIBS)技术在钢铁中多元素同步、快速分析方面的可行性;选取3个钢铁标准样品,以Cr(I) 520.84 nm、Ni(I)232.003 nm、Mn(I) 403.075 nm、Cu(I) 324.753 nm、Si(I) 288.16 nm 作为分析谱线,以Fe(I) 373.486 nm 作为内标谱线,考察了手持式 LIBS 分析仪对钢铁标准样品分析的精密度和正确度。标样验证试验结果表明,手持式 LIBS 分析仪快速定量分析 Cr、Ni、Cu 及 Si 4 种元素的准确性较高,对于 Mn 的定量分析存在一定的系统偏差,但也基本能反映元素含量。随机选取不同种类的钢铁材料日常实际样品,采用实验方法进行快速定量分析,同时以电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)进行对照,绘制两种方法测定结果的线性趋势图,并与理想趋势线($y=x$)进行对比。结果表明,Cr、Ni、Cu 及 Si 4 种元素的 LIBS 与 ICP-AES 测试结果表现较一致,Mn 的测试结果普遍较 ICP-AES 偏低,但二者存在较好的相关性。在整个试验过程中,手持式 LIBS 分析仪测试一组数据的时间平均为 5 s,该技术用于钢铁行业快速定量分析是可行的。

关键词:手持式激光诱导击穿光谱仪;钢铁制品;现场分析技术;定量分析;铬;镍;锰;铜;硅

中图分类号:O657.34;TF03⁺1

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2019)05-0008-05

钢铁种类繁多,其元素组成及含量也各有差异^[1],除了主要成分铁以外,其他元素对钢铁质量和性能也都有重要影响,如在结构钢和工具钢中,Cr、Ni 是主要的合金元素,能显著提高钢的强度、韧性、耐腐蚀性等,是区分不同牌号不锈钢的主要指标之一;Si、Mn 是炼钢过程中良好的脱氧剂和脱硫剂,质量较好的钢中常含有一定量的 Si 和 Mn。并且,随着科技的不断发展,对钢铁产品质量的要求也不断提高。因此,如何实时、快速测定钢铁中各元素含量是钢铁行业关注的重点。常规的钢铁定量测试分析方法有火花放电原子发射光谱法^[2]、X 射线荧光光谱法(XRF)^[3-4]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[5-6]、原子吸收光谱法(AAS)等。这些方法具有检测精度高、稳定性好的优点,但大多需要对样品进行预处理,操作相对繁琐,无法及时、快速地反映出钢铁样品的具体信息,更无法实现对钢液的实时在线监测。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术^[7-8]

是一种以高能量脉冲激光作为光源的原子发射光谱分析技术,其利用元素特征谱线的波长和强度对物质的组分做定性和定量分析。该技术具有样品预处理简单或无需预处理,多元素同时测量,样品损失小以及无辐射危害等特点,在钢铁工业中的钢水冶炼、钢液成分在线监测分析等领域有着重要的应用^[9-10]。近年来市场对快速实时检测的需求更促进了手持式 LIBS 分析设备的发展,其仪器产品集成度、性价比、数据处理方法日益优化,具有实时、在线、快速检测等优点,可成为真正意义上的实时检测设备。而目前手持式 LIBS 分析设备应用实际检测的案例较少,其在钢铁中实时、快速检测的可行性有待进一步考证。

在本实验中,利用手持式 LIBS 分析仪对 3 种钢铁标准样品中 Cr、Ni、Mn、Cu 以及 Si 等 5 种元素进行标样验证,考察手持式 LIBS 分析仪的正确性和稳定性。再结合 ICP-AES 技术,对多个现场随机

收稿日期:2018-11-28

基金项目:国家质量监督检验检疫总局科技计划项目(2014QK044)

作者简介:周雷(1988—),女,工程师,博士,从事化学分析及仪器分析工作;E-mail:398847695@qq.com

选取的实际钢铁制品中该 5 种元素进行定量分析对比,建立手持式 LIBS 与 ICP-AES 测试结果的线性回归模型分析数据质量,以此探讨手持式 LIBS 技术在钢铁实时快速、多元素同步检测方面的可行性,为钢铁业能够快速、实时、高效的分析钢铁中各种元素含量、钢铁牌号、钢种鉴别提供新的分析测试方法。

1 实验部分

1.1 样品

实验中选取了 3 个钢铁标准样品,其编号为 YSBS11380b (316)、YSBS11391 (630)、ZBG282 (HT250),3 个标准样品中元素含量变化范围较大,增加了定量分析的难度。实验中实际样品为随机选取的市场上销售的日常钢铁制品,如多种不同类型钢板、水槽、锁芯、水壶、锁活页、铁锅等。LIBS 测试前,样品无需前处理或经砂纸简单打磨处理,保持样品表面清洁。

1.2 化学分析

用于 ICP-AES 测试的样品,经过切削后,取样 0.1 g 左右至聚四氟乙烯的消解罐中,先依次加入 10 mL 水、3 mL HCl、2 mL H₂O₂、2 mL HNO₃,100 °C 反应 30 min 左右至固体样品完全溶解后,150 °C 电热板加热至液体剩余 2 mL 左右,冷却,转移至 100 mL 容量瓶中,用去离子水定容,待测。在 ICP-AES 测试全程中加入 304 不锈钢标准样品进行质量控制,并设置 3 个重复与空白对照。

1.3 仪器分析及条件

Vulcan Smart 手持式 LIBS 分析仪(日立仪器),整机质量 1.5 kg。整机仪器系统主要由激光发射器、光栅、增强型电荷耦合检测器组成(仪器装置见图 1),激发脉冲激光器采用 Nd:YAG 调 Q 激光器,其发射激光的波长为 1064 nm,脉冲宽度 2~4 ns,脉冲能量小于 60 μJ,频率为 7 200 Hz;采集波长范围为 200~670 nm。手持式 LIBS 分析仪的主要特点是其反射镜、聚焦透镜、收光透镜固定在 1 个一维移动平台上,可随平台同步移动,实现线扫描,而样品在测量过程中无需移动。激发时间 2 s 左右,聚焦点位于样品表面下约 1 mm。每个样品平行测试 5 次,测定值为 5 次平均值。

Avio 200 电感耦合等离子体发射光谱仪(Perkin Elmer)测试条件:正向射频功率,1.3 kW;等离子体气流量,12 L/min;辅助气流量,0.2 L/min;载气流量,0.6 L/min;蠕动泵流速,1.5 mL/min;径向

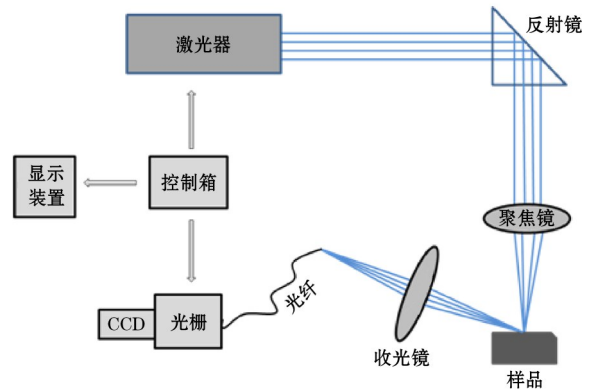


图 1 LIBS 仪器装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

观测;积分时间,1~10 s;重复读数次数,3 次。

2 结果与讨论

2.1 采用标准样品验证方法的精密度和正确度

选择 3 个钢铁标准样品 YSBS11380b(316)、YSBS11391(630)和 ZBG282(HT250)进行标样验证,以光谱图中谱线清晰、波峰相对较明显的特征谱线 Si(I) 288.16 nm、Cr(I) 520.84 nm、Ni(I) 232.003 nm、Mn(I) 403.075 nm、Cu(I) 324.753 nm 作为分析谱线;以内标法定量,选择稳定性好、受干扰较小、强度适中的 Fe(I) 373.486 nm 作为内标谱线。在已优化的仪器参数条件下采用手持式 LIBS 分析仪进行测定,表 1 列出了标准样品中各元素的认定值和手持式 LIBS 分析仪测定结果($n=5$)。从

表 1 合金标准样品中各元素 LIBS 分析
结果与认定值比较

Table 1 Comparison of LIBS results with certified reference values of standard samples

合金编号 Sample No.	元素 Element	认定值 Certified $w/\%$	LIBS 测定值 Found by LIBS $w/\%$	相对误差 Relative error/ $\%$	相对标准偏差 RSD/ $\%$
YSB S 11380b	Cr	16.68	17.63	5.73	0.61
	Ni	10.11	10.19	0.42	0.33
	Mn	1.22	1.10	9.84	1.0
	Cu	0.691	0.660	4.55	0.59
	Si	0.410	0.418	1.87	1.6
YSB S 11391	Cr	15.73	16.09	2.26	0.75
	Ni	4.12	4.13	0.18	3.9
	Mn	0.604	0.546	9.61	0.72
	Cu	3.46	3.63	5.03	3.4
灰铁 HT250	Si	0.552	0.611	10.67	7.4
	Cr	0.332	0.348	4.86	0.89
	Ni	0.314	0.327	1.11	5.2
	Mn	0.821	1.003	20.51	2.1
	Cu	0.760	0.827	5.31	3.4
	Si	1.930	1.880	6.37	8.3

表 1 可以看出, Cr、Ni、Mn、Cu 以及 Si 的 LIBS 分析测定结果与认定值的相对误差分别为 2.26%~5.73%、0.18%~1.11%、9.61%~20.51%、4.55%~5.31%、1.87%~10.67%, 各元素相对误差平均值分别为 4.28%、0.57%、13.32%、4.96%、6.30%; 可见 Cr、Ni、Cu、Si 4 种元素的检测正确度和精密度较高, 可以满足定量分析的需求; Mn 的相对误差偏大, 但本身 Mn 的含量也较低, 测定值也基本能反映元素含量。

2.2 实际样品分析

实际的钢铁产品与标准样品在均匀性等方面仍有一定的差距, 为了探讨手持式 LIBS 分析仪在实际样品检测中的可行性, 实验中随机选取了 10 种常

用钢铁制品, 包括多种钢板、水槽、锁芯、水壶、锁活页、炒锅等日常物品, 采用手持式 LIBS 分析仪进行现场快速测试, 同时按照化学方法的样品溶解方案, 以 ICP-AES 进行对照分析, 并绘制 Cr、Ni、Mn、Cu 及 Si 5 种元素的手持式 LIBS 分析仪与 ICP-AES 两种方法测定结果的线性趋势图, 并且与理想趋势线($y=x$)进行对比。实际趋势线与理想趋势线的平行情况能反映出两种方法在不同含量下的表现, 即实际趋势线的斜率越接近 1, 说明两种方法在不同含量下的表现越一致。

具体如图 2 所示, 其中手持式 LIBS 分析仪的检测结果以 w 表示, ICP-AES 测试结果以 w' 表示。表 2 中列出了实际样品不同元素两种方法测定

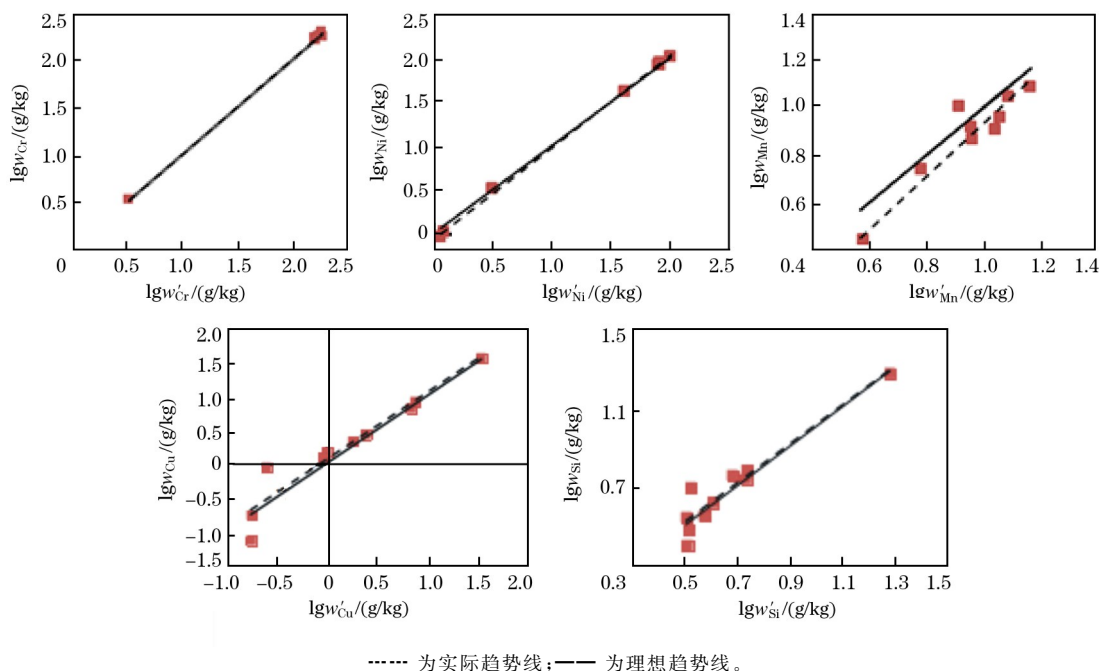


图 2 实际钢铁制品中 Cr, Ni, Mn, Cu, Si 的 LIBS 与 ICP-AES 两种方法测定结果的线性趋势图

Fig. 2 The linear trend graph of the results of LIBS and ICP-AES of Cr, Ni, Mn, Cu, Si in actual steel samples

表 2 实际钢铁制品中 Cr, Ni, Mn, Cu, Si 的 LIBS 与 ICP-AES 两种方法测定结果的线性趋势图主要参数

Table 2 Main parameters of the linear trend graph of the results of LIBS and ICP-AES for Cr, Ni, Mn, Cu and Si in actual steel samples

元素 Element	ICP-AES 测定值范围 Range of ICP-AES w' /%	LIBS 测定值范围 Range of LIBS w /%	决定系数(R^2) Coefficient of determination	斜率 Slope	截距 Intercept
Cr	0.33~18.29	0.35~20.22	0.999	1.00	+0.021
Ni	0.12~10.11	0.092~10.19	0.999	1.04	-0.067
Mn	0.37~1.45	0.24~1.22	0.917	1.12	-0.19
Cu	0.018~3.46	0.0075~3.63	0.917	0.989	+0.061
Si	0.32~1.93	0.26~1.88	0.906	0.984	+0.026

结果的分布以及实际趋势线的主要参数, 如线性拟合的决定系数 R^2 、斜率、截距等信息。

从图 2 和表 2 中可以看出, 5 种元素的手持式 LIBS 分析仪与 ICP-AES 测定结果存在较好的相关

性, R^2 均大于 0.9。Cr、Ni、Cu 及 Si 4 种元素实际趋势线的斜率与 1 接近,截距也是较小,说明手持式 LIBS 分析仪在此 4 种元素的测试中与 ICP-AES 测试表现较一致,能够满足定量分析的需求。Mn 的趋势线斜率与 1 相差较大,截距为 -0.19,具体表现为测试结果普遍较 ICP-AES 偏低,但二者存在较好的相关性,后续可以通过研究对数据进行系统矫正,减小基体效应的影响,提高定量分析准确性。实际样品测试结果表明,手持式 LIBS 分析仪对钢铁中多种元素检测已达到快速定量的水平,基本能够满足对不同钢种、金属牌号的钢铁制品进行快速鉴别的需求。

3 结语

本工作采用手持式 LIBS 分析仪,对于钢铁中 Cr、Ni、Mn、Cu 及 Si 5 元素快速、同步定量分析的可行性进行了研究。通过标样验证和实际样品检测试验的结果分析可以看出,手持式 LIBS 技术定量分析 Cr、Ni、Cu 及 Si 4 种元素的准确性较高,对于 Mn 的定量分析存在一定的系统偏差,但由于 Mn 本身含量低,手持式 LIBS 测试结果也基本能反映元素含量。在后续的实际应用推广中,可对不同元素实际测试结果深入研究,对测试数据进行合理的系统矫正,以提高定量分析的准确性。

与其他钢铁定量分析方法相比,手持式 LIBS 分析仪测试一组数据的时间为 5s 左右,并且样品无需前处理或经过简单前处理,在快速、高效、实时及试验材料消耗少等方面具有无可比拟的优势。总体而言,作为实时快速检测的方法,手持式 LIBS 技术具备实时、同步、准确分析钢铁中多种元素含量的能力,能够满足钢铁牌号、不同钢种快速鉴别的需求,并且有望为冶金在线实时过程监测提供新的测试方法。

参考文献:

[1] 柴昶.我国建筑钢结构用钢材的现状与展望[J].钢结构, 2001,16(1):1-6,11.
CHAI Chang.The present status and outlook of steels for building structures in China[J].Steel Construction,2001, 16(1):1-6,11.

[2] 徐永林,梁潇,张东生.火花源原子发射光谱法测定取向硅钢中碳硅锰磷硫[J].冶金分析,2013,33(10):19-23.
XU Yong-lin,LIANG Xiao,ZHANG Dong-sheng.Determination of carbon, silicon, manganese, phosphorus and sulfur in oriented silicon steel by spark source atomic e-

mission spectrometry[J].Metallurgical Analysis,2013,33 (10):19-23.

[3] 张志刚,李方军,蔡萍,等.X射线荧光光谱法测定不锈钢中 15 种元素[J].冶金分析,2009,29(7):19-23.
ZHANG Zhi-gang,LI Fang-jun,CAI Ping,et al.Determination of fifteen elements in stainless steel by X-ray fluorescence spectrometry[J].Metallurgical Analysis,2009, 29(7):19-23.

[4] 邓军华,曲月华,王一凌.X射线荧光光谱法快速测定钢基中锰元素[J].中国无机分析化学,2011,1(2):63-65.
DENG Jun-hua,QU Yue-hua,WANG Yi-ling.Rapid quantitative determination of manganese element in steel by X-ray fluorescence spectrometry[J].Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2011,1(2):63-65.

[5] 杨新能,冯宗平,羊绍松,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钒铁合金中杂质元素[J].冶金分析,2014,34 (11):37-41.
YANG Xin-neng,FENG Zong-ping,YANG Shao-song,et al.Determination of impurity elements in ferrovanadium alloy by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J].Metallurgical Analysis,2014,34(11): 37-41.

[6] 杨丽荣,于媛君,亢德华,等.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钢中铌钨钼[J].冶金分析,2014,34(11):51-55.
YANG Li-rong,YU Yuan-jun,KANG De-hua,et al.Determination of niobium, tungsten and zirconium in steel by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J].Metallurgical Analysis,2014,34(11):51-55.

[7] 邵妍,张艳波,高勋,等.激光诱导击穿光谱技术的研究与应用新进展[J].光谱学与光谱分析,2013,33(10):2593-2598.
SHAO Yan,ZHANG Yan-bo,GAO Xun,et al.Latest research on and applications progress in laser-induced breakdown spectroscopy[J].Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013,33(10):2593-2598.

[8] 沈桂华,李华昌,史焯弘.激光诱导击穿光谱发展现状[J].冶金分析,2016,36(5):16-25.
SHEN Gui-hua,LI Hua-chang,SHI Ye-hong.Progress in laser induced breakdown spectroscopy[J].Metallurgical Analysis,2016,36(5):16-25.

[9] 孙兰香,于海斌,丛智博,等.激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的 Mn 和 Si[J].光学学报,2010 (9):2757-2765.
SUN Lan-xiang,YU Hai-bin,CONG Zhi-bo,et al.Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks [J].Acta Optica Sinica,2010(9):2757-2765.

[10] 马翠红, 王汉炳. LIBS结合自由定标法对钢液中多元素成分定量分析[J]. 激光杂志, 2017, 38(11): 38-41.
MA Cui-hong, WANG Han-bing. Composition quantitative

analysis of multiple elements in liquid steel based on LIBS combined with calibration-free method[J]. *Laser Journal*, 2017, 38(11): 38-41.

Field determination of chromium, nickel, manganese, copper and silicon in steel product by hand-held laser induced breakdown spectrometer

ZHOU Lei, LUO Yong, ZHENG Yu-qian, HUANG Chao-geng

(Zhongshan Supervision Testing Institute of Quality & Metrology, Zhongshan 528403, China)

Abstract: The composition and content of elements in steel had important influence on the quality and performance of steels. At present, the real-time and rapid determination of elements in steel were focused in steel industry. The feasibility of simultaneous and rapid analysis of multi-elements in steel using hand-held laser induced breakdown spectrometer (LIBS) was discussed. Three standard steel samples were tested. Cr (I) 520.84 nm, Ni (I) 232.003 nm, Mn (I) 403.075 nm, Cu (I) 324.753 nm and Si (I) 288.16 nm were selected as the analytical lines. Fe (I) 373.486 nm was used as the internal standard line. The precision and trueness of sample analysis of standard steel samples using hand-held LIBS were investigated. The verification test results showed that the accuracy was relatively high when hand-held LIBS was used for the rapid and quantitative analysis of four elements including Cr, Ni, Cu and Si. Although the quantitative analysis of Mn had certain system deviation, the results could basically reflect the elemental content. Some actual samples of various steel materials in daily life were randomly selected for rapid and quantitative analysis according to the experimental method. Meanwhile, the inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) method was employed for comparison. The linear trend diagrams of determined results by two methods were plotted and compared with the ideal trend line ($y=x$). The results indicated that the determination results of Cr, Ni, Cu and Si by LIBS were consistent with those obtained by ICP-AES. The results of Mn by LIBS were lower than those obtained by ICP-AES, but they showed good correlation relationship. In whole test process, the average analysis time for one set of data by hand-held LIBS was 5 s. The proposed method was feasible for the rapid and quantitative analysis in steel industry.

Key words: hand-held laser induced breakdown spectrometer (LIBS); steel product; field analytical technique; quantitative analysis; chromium; nickel; manganese; copper; silicon