

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2020.02.014

# 火花放电原子发射光谱法测定钛及钛合金中主要元素

王晓旋<sup>1</sup> 张亚鹏<sup>2</sup> 寇德祥<sup>1</sup> 卜兆杰<sup>1</sup> 黄健强<sup>1</sup>

(1 兰州兰石检测技术有限公司, 兰州 730314;

2 兰州兰石石油装备工程股份有限公司, 兰州 730314)

**摘要** 采用火花放电原子发射光谱法测定了钛及钛合金中碳、铁、铝和钒的含量。通过对钛合金样品的表面处理方式、氩气流量和压力、类型标准化等参数的摸索,确立了一套系统的分析方法。结果表明,4种元素测定的相对标准偏差在0.40%~6.8%,测定结果和化学湿法分析结果相比基本一致,比较适合批量检测。

**关键词** 火花直读光谱法;钛及钛合金;碳;铁;铝;钒

中图分类号:O657.31;TH744.11

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)02-0063-04

## Determination of Major Elements in Titanium and Titanium Alloys by Spark Discharge Atomic Emission Spectrometry

WANG Xiaoxuan<sup>1</sup>, ZHANG Yapeng<sup>2</sup>, KOU Dexiang<sup>1</sup>, BU Zhaojie<sup>1</sup>, HUANG Jianqiang<sup>1</sup>

(1. Lanzhou LS Testing Technology Co., Ltd., Lanzhou, Gansu 730314, China;

2. Lanzhou LS Petroleum Equipment Co., Ltd., Lanzhou, Gansu 730314, China)

**Abstract** The working conditions for the determination of carbon, iron, aluminum and vanadium in titanium and titanium alloys were analyzed by spark discharge atomic emission spectrometry. A set of systematic analytical methods were established by exploring the surface treatment methods, argon flow rate and pressure, type standardization and other parameters of titanium alloy samples. The results show that the relative standard deviation of the four elements is between 0.40% and 6.8%. Compared with the chemical analysis method, this method is basically the same and is more suitable for batch detection.

**Keywords** spark direct reading spectrometer; titanium and titanium alloy; carbon; iron; aluminum; vanadium

### 前言

钛及钛合金具有较优异的比强度、比刚强度、抗

腐蚀性能、抗疲劳和蠕变性能,是一种新型的、很有发展潜力和应用前景的结构材料。其广泛应用于航天、航空、军事冶金、电力等工业生产中,被誉为现代

收稿日期:2019-08-15 修回日期:2019-12-28

作者简介:王晓旋,女,高级工程师,主要从事金属材料、非金属材料的分析检测和高端仪器设备的开发研究。

E-mail:476211208@qq.com

本文引用格式:王晓旋,张亚鹏,寇德祥,等.火花放电原子发射光谱法测定钛及钛合金中主要元素[J].中国无机分析化学,2020,10(2):63-66.

WANG Xiaoxuan, ZHANG Yapeng, KOU Dexiang, et al. Determination of Major Elements in Titanium and Titanium Alloys by Spark Discharge Atomic Emission Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2):63-66.

金属。钛合金产品对合金元素指标严格,因此,准确测定其合金元素的含量,对于研制高轻度、高承压力的性能具有十分重要的意义<sup>[1-3]</sup>。

目前国内针对钛及钛合金中的碳、铁、铝和钒4种元素,主要是通过碳硫分析仪、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、或者原子吸收光谱法、容量法等<sup>[4-6]</sup>,但是方法操作繁琐、周期长,且需要仪器的联合测定才能出具报告。火花直读光谱仪作为一种快速测试方法,只需要对样品表面进行处理后,便可以进行直接测定<sup>[7]</sup>,采用火花直读光谱仪同时测定了钛及钛合金中碳、铁、铝、钒4种元素。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

QSN750型光电直读光谱仪(德国OBLF公司生产);砂轮机;普通车床;高纯氩气(纯度为99.995%);CZA-4B型氩气净化塔。

分析纯无水乙醇;钛合金标准物质。

### 1.2 仪器工作条件

真空值大于0.8 MPa,温度补偿值为(32±0.1)℃;稳定电压945 V,配有空调使环境温度保持在(23±1)℃,工作湿度为≤80%RH;分析间隙为4 mm; $\phi$ 为6 mm的钨电极,顶角为90°;氩气流量为700 L/h,载气压力为0.2~0.3 MPa,曝光2次,冲洗5 s,预燃烧9 s,放电频率为800 Hz;二段

曝光5 s,放电频率600 Hz。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品制备

将待测试样采用线切割技术,制备成20 mm×30 mm,厚度不小于5 mm的尺寸,然后,使用洁净刀头的车床进行表面车削,使用乙醇对表面进行擦拭,晾干。

#### 1.3.2 样品分析

在样品分析前,要稳定仪器,看是否符合仪器的工作条件,使用钛合金分析通道,激发钛合金的废样5次,以便将气路中的空气赶掉。

使用厂家自带的类型标准化样品对钛合金工作曲线进行标准化。观察标准化后的系数,符合条件后,使用钛合金标准物质作为控制样品进行双平行分析,然后再进行样品分析,通过与标准物质的对比计算样品的检测值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 试样处理方式的选择

通过对钛合金标准物质进行三个方式的处理:1)对表面直接用酒精擦拭;2)使用砂轮机对试样表面进行打磨,然后用酒精擦拭;3)通过使用车床车削,并控制转速为800 r/min,然后用细砂纸打磨,并用酒精擦拭。不同的磨样方式,对检测值影响较大。测定具体结果见表1。

表1 对T6-1钛合金标准物质进行不同处理方式的结果对比

Table 1 Comparison results of different treatment methods for T6-1 titanium alloy

/%

方法编号	项目	C			Fe			Al			V		
1	测定值	0.008	0.007	0.007	0.211	0.208	0.207	6.575	6.558	6.559	5.355	5.32	5.312
		0.007	0.006	0.006	0.204	0.209	0.205	6.548	6.558	6.545	5.300	5.334	5.300
	平均值	0.006 75			0.206			6.558			5.319		
	相对标准偏差 RSD	10.5			1.3			1.1			2.3		
2	测定值	<0.001	<0.001		0.261	0.258	0.258	14.191	16.886	17.761	5.100	5.042	5.013
		<0.001	<0.001			0.254			19.839			5.028	
	平均值				0.258			17.17			5.046		
	相对标准偏差 RSD				1.1			13.6			0.75		
3	测定值	0.009	0.009	0.009	0.205	0.209	0.209	6.663	6.625	6.645	5.211	5.206	5.237
		0.009	0.008	0.009	0.205	0.207	0.207	6.622	6.625	6.618	5.204	5.223	5.199
		0.009	0.010	0.010	0.208	0.207	0.212	6.625	6.605	6.591	5.217	5.193	5.198
	平均值	0.010			0.211			6.57			5.167		
相对标准偏差 RSD	0.009			0.208			6.619			5.205			
	相对标准偏差 RSD	6.9			1.1			0.39			0.36		

由表1可以看出,样品表面的处理方式不同,对检测结果影响较大。采用方法1)主要是因为实验室新购置的标准物质,表面有一层氧化膜,从数据上看,表面有碳的污染。采用方法2)处理方法比较快

捷,但是表面污染较严重,分析其原因,可能是因为砂轮机上(实验室砂轮片材质一般为刚玉或碳化硅)有很多钢的细小颗粒且砂轮片较硬,在高速转动并打磨表面过程中,钛合金表面容易被金属颗粒物嵌

入其试样表面,所以影响了检测结果。采用方法 3) 可有效避免样品表面被污染的弊端,对车床的刀头进行擦拭,然后较低转速进行车削,去除表面 1~2 mm,用酒精擦拭,避免污染,从表 1 的结果看,方法 3) 是最好的处理方式。

2.2 氩气纯度及压力的选择

用于光谱分析的氩气至少为 99.995%,可以从光谱对样品的激发斑点进行定性判断,氩气不纯,易引起扩散发射,其激发点中心与外界没有分界线呈发乌的白色或黑白色<sup>[8]</sup>。正常情况为锃亮的致密的细颗粒金属色麻点。

根据文献<sup>[9]</sup>,使用不同氩气压力时,测定元素的分析精密度无显著差异,但分析准确度有波动,并结合实验室日常检测中对于氩气压力控制的经验,实验室保证氩气压力在 0.2~0.3 MPa。因为氩气压力过大,容易使火花产生跳动,造成放电不稳定,影

响检测结果同时造成氩气的浪费<sup>[8]</sup>。

2.3 类型标准化对于检测的影响

标准化值用来评价设备状态,因为可能影响光谱分析仪的分析结果,会由一个或多个标准化值反映出来。如果有以下情况就要进行一次标准化:1) 清理或修理了火花激发台;2) 清理光学系统的入射窗口;3) 换了新的氩气瓶;4) 调整氩气流量。完成再校正处理;复制包含标准化值的软件。

表 2 中对比了 3 次类型标准化的参数,发现平移系数基本维持在 1.00 左右,而第 2 次标准化的偏转系数偏离日常检测的数值较大,这将严重影响检测结果。在气体、样品处理方式、环境不变的情况下,可能是因为入射窗离放电间隙很近,由于长期受激发放电喷溅和紫外线照射,入射窗表面形成薄膜,产生污染。此时需要清洁入射窗,使用软纸巾和丙酮小心擦干净窗口上的黄色附着污斑,晾干后即可使用。

表 2 类型标准化参数比对

Table 2 Comparison of standardized parameters of types

元素	标准化次数	低标样品 NT	低标样品 设置点值 ITS	低标样品 实际测量值 ITI	高标样品 NH	高标样品 设置点值 IHS	高标样品 实际测量值 IHI	平移系数 <i>a</i>	偏转系数 <i>m</i>
Ti	1			0			74 917	1.06	0
	2	RT111/10	0	0	RT111/10	79 498	77 312	1.03	0
	3			0			80 968	0.98	0
Al	1			892			28 662	1.00	-232
	2	RT111/10	661	24 494	RT111/10	28 442	25 333	33.09	-80 984
	3			882			25 156	1.14	-349
V	1			403			43 913	0.97	89
	2	RT111/10	481	495	RT111/10	42 739	38 362	1.12	-72
	3			381			38 302	1.11	56
Fe	1			725			4 960	1.16	78
	2	RT111/10	922	521	BST-14	5 851	4 764	1.16	318
	3			702			4 716	1.23	60
C	1			183			428	2.16	4
	2	RT111/10	399	524	RT113/10	928	657	3.97	-1 681
	3			243			586	1.54	25

2.4 精密度实验

取两个钛合金标准样品,按照实验方法平行测

定 10 次,计算平均值和相对标准偏差,并与认定值进行比较,结果见表 3。

表 3 精密度实验结果

Table 3 The results of precision test(*n*=10)

元素	T22-1			Y931			/%
	测定值	认定值	相对标准偏差 RSD	测定值	认定值	相对标准偏差 RSD	
C	0.008	0.014	6.8	0.007	0.014	6.0	
Fe	0.89	1.01	1.1	0.042	0.066	6.7	
Al	5.39	5.21	1.5	6.79	6.54	0.40	
V	4.24	4.89	3.0	3.65	3.61	0.84	

从表3可以看出,标准样品中各元素的测定值与认定值相接近,相对标准偏差在0.40%~6.8%。方法的精密度较好。

## 2.5 方法对比

将火花直读光谱法与化学分析法的分析结果进行对比,如表4所示。由表4可知,本方法测定值与化学法测定值基本吻合。

表4 采用不同方法得到的样品分析结果  
Table 4 The sample analysis results obtained by different methods /%

样品编号	方法	C	Fe	Al	V
Y931	本法	0.007	0.042	6.79	3.65
	其他方法	0.010	0.059	6.65	3.65
T22-1	本法	0.008	0.89	5.39	4.24
	其他方法	0.012	0.96	5.21	4.88

## 3 结论

通过对仪器测定参数及试样处理条件的优化,建立了使用火花放电原子发射光谱法测定钛及钛合金中碳、铁、铝、钒4种元素的分析方法。该方法测定精密度高,准确度可靠,操作简便,满足钛及钛合金的实际生产需要。

### 参考文献

[1] 张娟娟,张杰.化学成分及冷却方式对TC4钛合金性能的影响[J].材料热处理技术,2012,41(8):192-193.  
ZHANG Changjuan, ZHANG Jie. Effect of chemical composition and cooling method on TC4 properties[J]. Material and Heat Treatment, 2012, 41(8): 192-193.

[2] 朱茜.光电直读光谱法测定钛合金中13种元素[J].理化检验:化学分册,2018,54(12):1430-1434.  
ZHU Qian. Determination of 13 elements in titanium alloys by photoelectric direct-reading spectrometry[J]. PTCA (Part B: Chem. Anal.), 2018, 54(12): 1430-1434.

[3] 卜兆杰.电感耦合等离子体原子发射光谱法测定钛合金TC4中Fe、Al、V[J].中国无机分析化学,2018,8(2):57-59.  
BU Zhaojie. Determination of Fe, Al and V in titanium alloy TC4 by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic

Analytical Chemistry, 2018, 8(2): 57-59.

[4] 全国有色金属标准化委员会.海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 碳量的测定:GB/T4698.14—2011[S].北京:中国标准出版社,2011.  
National Committee for Standardization of Non-ferrous Metals. Methods for chemical analysis of titanium sponge, titanium and titanium alloys-determination of carbon content: GB/T 4698.14—2011[S]. Beijing: China Standards Press, 2011.

[5] 郭莉莉,那铎.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定TB9钛合金中微量Si[J].中国无机分析化学,2018,8(1):50-52.  
GUO Lili, NA Duo. Determination of trace silicon in TB9 titanium alloy by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(1): 50-52.

[6] 朱丽,刘雷雷,孙宝莲,等.电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)法测定TB6钛合金中的Al和V[J].中国无机分析化学,2017,7(4):80-83.  
ZHU Li, LIU Leilei, SUN Baolian, et al. Determination of aluminum and vanadium in TB6 alloy by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES)[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(4): 80-83.

[7] 陈国成,黎应芬.火花直读光谱法测定铝及铝合金中的钒含量[J].中国无机分析化学,2017,7(3):59-61.  
CHEN Guocheng, LI Yingfen. Determination of vanadium content in aluminum and aluminum alloys by spark emission spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(3): 59-61.

[8] 王春彦.浅谈直读光谱仪检测准确度的影响因素[J].石油工业技术监督,2016,32(10):27-29.  
WANG Chunyan. Study on factors influencing accuracy of direct reading spectrometer[J]. Technology Supervision in Petroleum Industry, 2016, 32(10): 27-29.

[9] 芦飞.火花放电原子发射光谱法分析不锈钢中铬镍元素精密度和准确度的影响匀速探讨[J].冶金分析,2017,37(10):37-46.  
LU Fei. Discussion of factors influencing precision and accuracy in determination of chromium and nickel in stainless steel by spark discharge atomic emission spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(10): 37-46.