DOI:10.3969/j.issn.2095－1035.2011.02.0013

铝合金中 Si、Fe 含量测定的实验室间比对结果分析

邱跃龙　姬中华　周　映　姚卓光　钱芳芳

（国家建筑装修材料质量监督检验中心，郑州 450004）

摘　要　为了解河南省内实验室在铝合金化学成分检测领域的整体水平，国家建材质检中心组织实施了铝合金化学成分中 Si、Fe 含量测定的实验室间比对。本次实验室比对共有 20 个实验室参加，推荐检测方法为：GB/T 7999－2007《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》，也可采用其他国家标准方法。结果表明：实验室满意结果率为 80%，不满意结果率为 15%，可疑结果率为 5%。参加比对的绝大多数实验室能够准确检测铝合金化学成分含量。

关键词　铝合金；实验室比对；Si；Fe；光电直读发射光谱分析

中图分类号：O657.31；O655　　**文献标识码**：A　　**文章编号**：2095－1035(2011)02－0066－04

Evaluation of the Results for Determination of Si and Fe in Aluminum Alloys in the Interlaboratory Comparisons

QIU Yuelong, JI Zhonghua, ZHOU Ying, YAO Zhuoguang, QIAN Fangfang

(*National Center for Quality Supervision and Inspection of Building Decoration Materials, Zhengzhou* 450004, *China*)

Abstract　In order to evaluate the proficiencies of testing chemical compositions of Al alloys among the laboratories in Henan province, the CDMQI organized the interlaboratory comparisons for testing the contents of Si and Fe in aluminum alloys. Twenty laboratories took part in the interlaboratory comparisons. GB/T7999－2007《optical emission spectrometric analysis method of aluminum and aluminum alloys》was recommended. Other national standards were also permitted to be used. The results showed that 80% participating laboratories had satisfactory results, 15% had dissatisfactory results and 5% had questionable results. So it concluded that the majority of the participating laboratories were capable of accurately inspecting chemical compositions of Al alloys.

Keywords　aluminum alloy; the interlaboratory comparisons; Si; Fe; optical emission spectrometric analysis

1　引言

铝合金是纯铝加入一些合金元素如铜、硅、镁、锌、锰、铁等制成的。这些微量元素在铝合金中的含量、比例不同，形成了不同的合金牌号，而不同合金牌号的铝合金具有不同的特性，适用于不同的领域与场合，这充分说明了铝合金化学成分是铝合金的重要性能指标。例如：硅和铁对合金性能有明显的影响，它们主要以 $FeCl_3$ 和游离硅存在。当硅含量大于铁含量时，形成 β-$FeSiAl_3$（或 $Fe_2Si_2Al_9$）相；而铁含量大于硅含量时，形成 α-Fe_2SiAl_8（或 $Fe_3Si_2Al_{12}$）。当铁和硅比例不当时，会引起铸件产生裂纹，铸铝中铁含量过高时会使铸件产生脆性，直接影响铝产品的使用性能。因此铝合金化学成分在铝合金产品生产、检验过程中都做为强制性条款执行。为了解河南省内实验室在铝合金化学成分检测领域的整体水平，国家建材质检中心组织实施了铝合金化学成分中 Si、Fe 含量测定的实验室间比对。

收稿日期：2010-12-23　　**修回日期**：2011-02-24

作者简介：邱跃龙，男，工程师，主要从事有色金属及机电产品的检测与研究。E-mail：qylgo@163.com

2　方案设计

2.1　样品设计

本次比对采用样品为 1 系铝合金块,每个实验室将收到一份样品,样品牌号、状态完全相同,主要考察实验室间的差异,即考察实验室的系统误差。

2.2　样品制备、包装、标识和发放

在样品制备方面,与协作单位通过多次试验,对生产过程中可能影响铝块质量的工序和参数进行严格控制,使样本材料的化学成分和内部组织均匀,生产出近 1000 块试样,然后精心选择出 100 块样品。通过这些措施,保证了样品的均匀性。铝合金在自然环境下非常稳定,无需采用特殊措施来保证其稳定性。

在样品标识方面,每个测试样品标注有唯一随机编号,以进一步提高样品的保密性和可溯源性。样品发放前在常温下保存。

在样品包装、发放方面,样品一面加贴样品标签,并注明样品编号,用珍珠棉单片隔离包装,胶带缠牢,以邮政特快专递邮寄形式发送至各个实验室,同时附作业指导书、样品确认单和检测结果报告单(空白)。

2.3　样品均匀性与稳定性检验

按照 CNAS-GL03:2006《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》[1] 中单因子方差分析法进行均匀性检验。按随机数表随机抽取样品 10 个,每个重复测定 2 次。当统计量 F 值(样品间均方与样品内均方的比值)小于显著性水平为 α、自由度为(ν_1,ν_2)的临界值 $F_\alpha(\nu_1,\nu_2)$时,则认为样品是均匀的。

按照 CNAS-GL03:2006《能力验证样品均匀性和稳定性评价指南》中 t 检验法进行稳定性检验。稳定性检验时间总跨度为 60 天。考虑到样品在发放途中可能遇到的环境温度变化,首先将所有稳定性检验样品在常温下放置 3 天,然后置于 40℃环境下 3 天,再在常温下放置 54 天,分别在第 3、6、60 天进行检验。检测方法、检测人员、检测仪器、实验室均与均匀性检验相同。采用 t 检验法中两个平均值之间的一致性评定样品的稳定性,三次检验结果之间互相比较。当 t 值小于显著性水平为 α、自由度为(n_1+n_2-2)的临界值 $t_{\alpha,(n_1+n_2-2)}$时,则认为样品是稳定的。

样品均匀性和稳定性检验结果如下:Si、Fe 的均匀检验结果 F 值分别为:2.42 和 1.93,均小于临界值 $F_{0.05}(9,10)=3.02$,能够满足实验室比对对样品均匀性的要求。Si、Fe 的稳定性检验结果 t 值分别为:0.745、0.201、0.551 和 0.097、0.225、0.077,均小于临界值 $t_{0.05,10}=1.8125$,表明样品具有足够稳定性,能够保证在规定的时间内用于实验室比对检测。

2.4　检测方法

目前用于测定铝合金化学成分的检测方法有三种:①GB/T 20975.1～2－2007、GB/T 20975.3～24－2008《铝及铝合金化学分析方法》[2];②GB/T 20975.25－2008《电感耦合等离子体原子发射光谱法》[3];③GB/T 7999－2007《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》[4];综合考虑,本次实验室比对推荐采用 GB/T 7999－2007《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》。实验室除采用推荐的方法外,也可采用其他方法。

2.5　统计方法

实验室比对统计方法取决于结果总体分布特征,应首先考察实验室结果分布,以选择适宜的统计方法。从回收的检测数据结果分布来看,整体数据近似于正态分布,适宜使用四分位距和中位值稳健统计技术,充分减少异常值对实验室评价的影响。

本次实验室比对给出以下统计量,结果总数 N、中位值、标准化四分位距 NormIQR、稳健变异系数 Robust CV、最小值 Min、最大值 Max 和极差 Range。

本次实验室比对能力评价的参数为实验室间 Z 值,表征实验室间差异。

Z 值定义[5]为:

$$z=\frac{x-x^*}{NormIQR}$$

Z 值的大小反映了实验室结果与中位值的偏离程度,Z 值符号“＋”与“－”表征实验室结果相对于中位值的偏离方向。

实验室结果的判定原则:

当|Z|≤2 时,结果满意;

当 2<|Z|<3 时,结果可疑;

当|Z|≥3 时,结果不满意或离群。

3　比对结果

3.1　检测结果统计参数

本次实验室比对有 21 个实验室参加,其中 20 个实验室按期报告了检测结果,故有 20 组有效数据,检测结果统计参数如表 1 所示。

表 1 检测结果统计参数

Table 1 Statistics parameters of the inspection results

统计量	结果个数 N	中位值 x^*/%	标准化四分位距 NormIQR/%	稳健 CV 值/%	最大值/%	最小值/%	极差/%
Si 含量	20	0.0666	0.0034	5.0644	0.0730	0.0433	0.0297
Fe 含量	20	0.1219	0.0070	5.7772	0.1880	0.1130	0.0750

3.2 检测结果频率分布

对各实验室检测结果进行统计，以 Si、Fe 含量和频率为坐标，做出直方图如图 1、2 所示。

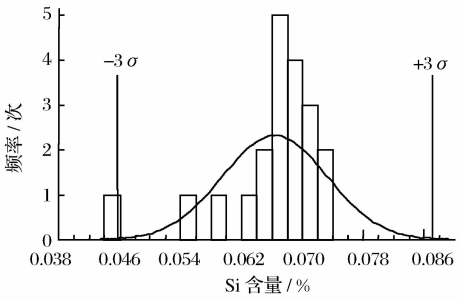

图 1 Si 含量检测结果频率直方图

Figure 1. Frequency histogram of Si contents.

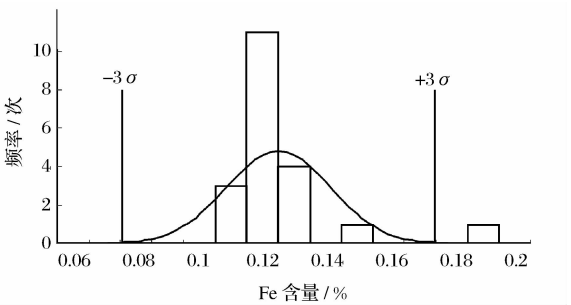

图 2 Fe 含量检测结果频率直方图

Figure 2. Frequency histogram of Fe contents.

3.3 检测结果 Z 值分布

本次实验室比对检测结果分布统计如表 2 所示，Si、Fe 含量的 Z 值分布如图 3、图 4 所示。

表 2 检测结果分布统计

Table 2 Distribution statistics of the inspection results

Z 值范围	实验室数量	比例/%
$\lvert Z\rvert \leqslant 2$	16	80
$2 < \lvert Z\rvert < 3$	1	5
$\lvert Z\rvert \geqslant 3$	3	15

4 结果分析

4.1 检测结果频率分布分析

从频率直方图 1、图 2 可以看出，本次实验室比对检测数据服从正态分布规律，运用基于正态分布的四分位距和中位值稳健技术进行统计分析是合理的。

4.2 检测结果 Z 值分布分析

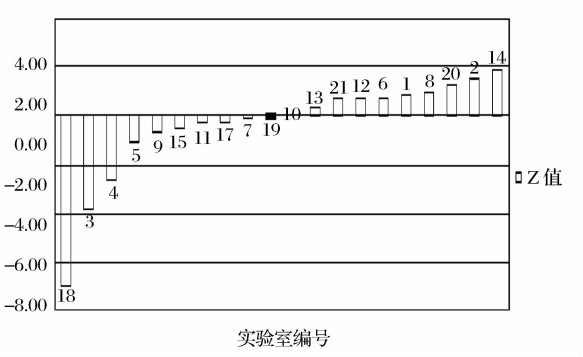

图 3 Si 含量实验室间 Z 值分布图

Figure 3. Z Distribution chart of Si contents in the interlaboratory comparisons.

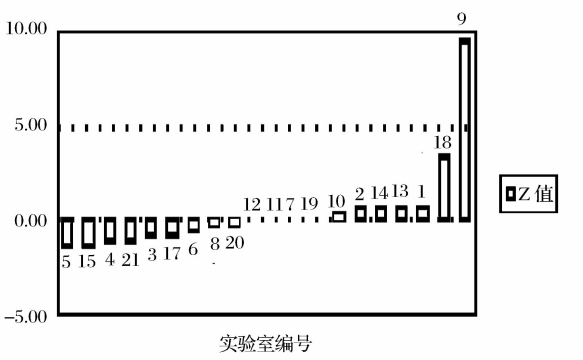

图 4 Fe 含量实验室间 Z 值分布图

Figure 4. Z Distribution chart of Fe contents in the interlaboratory comparisons.

从表 2 和图 3、图 4 可看出，代码为 L03，L09，L18 的实验室 $|Z| \geqslant 3$，表示测量结果存在较大的系统误差，建议实验室从标准物质、校准曲线、仪器校准方法等方面查找原因。代码为 L04 的实验室 $2 < |Z| < 3$，属于可疑结果，表明实验室内离散性较大，可能与实验室试验过程质量控制、操作人员技术水平等因素有关，建议实验室多从这些方面寻找原因。

4.3 检测方法分析

本次实验室比对中，代码为 L06 的实验室分别采用 GB/T 20975.1～2－2007、GB/T 20975.3～24－2008《铝及铝合金化学分析方法》和 GB/T 7999－2007《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》检测，报告两次数据；后者检测数据纳入统计。其余实

验室全部采用 GB/T 7999－2007《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》;从最终结果上来看,全部采用 GB/T7999－2007《铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法》进行检测。因此,检测方法上基本无差异。

4.4　标准物质分析

使用光电直读发射光谱分析方法检测化学成分含量时,需要用光谱标准物质进行曲线标定。因此,光谱标准物质的准确性对检验结果有很大的影响。如果不是选择与 1 系铝合金相适应的标准物质校准,检测结果将会相差很大。在本次比对活动中,L18 实验室采用的是铝合金 6061 标样进行校准,导致检测结果不满意。另外,如果标准物质保存不当,表层产生氧化膜,也会影响检测结果。

4.5　检测过程质量控制分析

图 4 显示实验室 L09 的 Z 值接近 10,偏离中位值太远,经过对 L09 及其他实验室数据分析及了解,发现在检测过程质量控制环节有问题,主要表现为:①未用符合要求的标样制作标准曲线和选择合适的控样对仪器进行校准,未进行曲线漂移校正;②在校准过程中未根据试样的种类和化学成分,未根据试验或者说明书推荐选择合适的激发条件和分析线;③分析测试前,未对直读光谱仪进行噪声、暗电流、灯强度试验,并与原始积累的数据进行比较,从而确认相关系统是否处于正常状态;④保护气纯度未达到 99.994%。

5　结语

本次实验室比对按 ISO/IEC43 指南[6]运作,通过组织本次实验室比对,对于掌握各实验室间差异,帮助铝产品生产企业和相关质检机构提高铝合金化学成分分析检测能力,提高我省铝产品质量有重要的意义。

参考文献

[1] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL03:2006 能力验证样品均匀性和稳定性评价指南[S].

[2] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 20975.1～2－2007、GB/T 20975.3～24－2008 铝及铝合金化学分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[3] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 20975.25－2008 电感耦合等离子体原子发射光谱法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[4] 全国有色金属标准化技术委员会. GB/T 7999－2007 铝及铝合金光电直读发射光谱分析方法[S]. 北京:中国标准出版社,2008.

[5] 中国合格评定国家认可委员会. CNAS-GL02:2006 能力验证结果的统计处理和能力评价指南[S].

[6] 国际标准化组织. ISO/IEC 指南 43:2007 利用实验室间能力比较测试[S].

(上接第 41 页)

[3] 全国有色金属标准化技术委员会. YS/T 341.3-2006 镍精矿化学分析方法氧化镁量的测定 EDTA 滴定法[S]. 北京:中国标准出版社,2006.

[4] 邹智. 原子吸收分光光度法测定矿石中的镍[J]. 湖南有色金属,2009,25(4):66-67.

[5] 刘献新,姜炳南. 利用镍的次灵敏线火焰原子吸收法测定镍矿石中高含量的镍[J]. 有色矿冶,2002,18(2):55-57.

[6] 陈中义. 低压溶样-原子吸收法连续测定岩石矿物中的铜铅钴镍锌[J]. 冶金分析与测试:冶金分册,1984,(2):38.

[7] 龙萍,梁骏. 湿法磷酸中钾、钠、钙、镁的原子吸收光谱法测定[J]. 化学研究与应用,2006,18(7):837-839.

[8] 符斌,主编,李华昌,副主编. 有色冶金分析手册[M]. 北京:冶金工业出版社, 2004.

[9] 符斌,李华昌,主编. 有色金属产品检验[M]. 北京:化学工业出版社,2008.

[10] 张建波,林力,王谦,等. X-射线荧光光谱法同时测定镍红土矿中主次成分[J]. 冶金分析,2008,28(1):15-19.

[11] 陈宗宏,孙明墨,楚民生,等. 微波消解等离子体发射光谱法测定铁矿石中 14 种元素的研究[J]. 广东微量元素科学,2010,17(5):18-24.

[12] 赵亚男,韩瑜,吴江峰. ICP—AES 分析技术的应用研究进展[J]. 化学世界,2006(7):401-406,413.

[13] 蒋苏琼,张忠亭,邓飞跃. 电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)测定铝-钛-硼合金中 10 种元素[J]. 中国无机分析化学,2011,1(1):65-68.