

文章编号:1674-9669(2021)06-0105-08 DOI: 10.13264/j.cnki.ysjskx.2021.06.14

引文格式:李杰,张真铭,王长青,等. 钢中稀土镧、铈、钇分析检测研究[J]. 有色金属科学与工程,2021,12(6): 105-112.

钢中稀土镧、铈、钇分析检测研究

李杰¹, 张真铭¹, 王长青², 曾波², 杨小刚¹, 赖朝彬¹

(1.江西理工大学材料冶金化学学部,江西 赣州 341000; 2.新余钢铁股份有限公司,江西 新余 338000)

摘要:通过电感耦合等离子体发射光谱法、全谱火花直读法测定样品的稀土含量及强度比,构建含量与强度比的数据库,并结合所筛选的分析线绘制出适用于火花直读光谱仪的标准分析曲线,以实现钢中稀土镧、铈、钇在线快速分析检测。研究表明,镧、铈、钇元素在各自选取的 2 条分析线下绘制的标准分析曲线相关系数基本上满足大于 0.999 要求,符合实验室要求。在已绘制的标准分析曲线下测定检验试样中镧、铈、钇含量并与 ICP-AES 测定结果相比较,相较于标准分析曲线 La^{#1}、Ce^{#2} 和 Y^{#2},在标准分析曲线为 La^{#2} 和 Ce^{#1}、Y^{#1} 的条件下测得镧、铈、钇含量的偏差率更小,检测结果重复性更好,准确性更高。

关键词:稀土钢;镧铈钇;全谱火花直读;标准分析曲线;准确性;重复性

中图分类号:O433.5⁹;TF701.3 **文献标志码:**A

On-line analysis and detection of rare earth lanthanum, cerium and yttrium in steel

LI Jie¹, ZHANG Zhenming¹, WANG Changqing², ZENG Bo², YANG Xiaogang¹, LAI Chaobin¹

(1. Faculty of Materials Metallurgy and Chemistry, Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, Jiangxi, China; 2. Xinyu Iron and Steel Co., Ltd., Xinyu 338000, Jiangxi, China)

Abstract: The content and intensity ratio of rare earth in samples were determined by ICP-AES and full spectrum spark direct reading method, and the database of content and intensity ratio was constructed. The standard analysis curve suitable for spark direct reading spectrometer was drawn in combination with the selected analysis lines, so as to realize on-line rapid analysis and detection of rare earth lanthanum, cerium and yttrium in steel. Studies have shown that the correlation coefficients of the standard analysis curves drawn under the 2 analysis lines selected for lanthanum, cerium, and yttrium basically meet the requirements of greater than 0.999, which met the requirements of the laboratory. The contents of lanthanum, cerium and yttrium in the test sample were determined under the drawn standard analysis curve and compared with the results determined by ICP-AES. The results show that compared with the standard analysis curves La^{#2}, Ce^{#1} and Y^{#1}, the difference range between the measured contents of La^{#2}, Ce^{#1} and Y^{#1}, the deviation rate is smaller, and the repeatability and accuracy of the detection results are better.

Keywords: rare earth steel; lanthanum, cerium, and yttrium; full spectrum spark direct reading; standard analysis curve; accuracy; repeatability

收稿日期:2021-04-24

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51974139,51664021);江西省重大科技研发专项资助项目(20194ABC28011)

通信作者:赖朝彬(1964—),男,博士,教授,主要从事高性能钢铁品种研发和流程工艺优化。E-mail:18907977225@163.com

0 引言

近年来,高端装备制造对钢铁材料的性能要求越来越高,稀土元素含量成为影响钢铁材料性能的重要因素。在钢中添加稀土可以深度净化钢液^[1-2],稀土与钢液中 O、S、As、Sn、Sb、Pb 等有害元素反应生成化合物,并作为夹杂物从钢液中排出,使钢液内的杂质元素减少。同时,在钢中添加稀土可改善非金属夹杂物形态^[3-5],夹杂物形态由链状、条状向球状转变;稀土有微合金化^[6-8]等作用,通过稀土的作用引起晶界的结构、化学成分及能量的变化,从而影响钢材性能。稀土元素在钢液中的作用日益突出,如何快速准确的检测钢中稀土含量是广泛关注的课题。

稀土化学分析检测常用的手段有重量法^[9]、滴定法^[10]、容量法、分光光度法^[11-12]等。稀土检测行业使用最多的仪器是电感耦合等离子发射光谱仪^[13-17],其次为等离子质谱仪^[18]、原子吸收光谱仪^[19]、高频-红外碳硫仪、X 射线荧光光谱仪^[20-21]、脉冲-红外氧氮仪^[22]、X 光谱衍射仪、激光粒度仪、辉光质谱仪等设备。目前,电感耦合等离子发射光谱法需用酸溶或碱熔的手段将样品从固体状态制成液体状态,再进行分析检测,整个过程相较于火花直读光谱法仍耗时较长,达不到快速分析检测的要求。上述检测方法存在速度慢、耗时长等问题,适应不了钢铁制造流程的连续性、节奏快、实时性的特点和要求。

火花直读光谱法具有激发温度高、放电稳定安全,使用灵活等特点,能进行多种元素同时分析,检测时间短、速度快、污染少、分析数据可靠,可以实现钢中稀土快速在线分析检测。传统的火花直读光谱对稀土的检测存在一定的限制,实现了对钢中镧、铈的检测,但没有钇的检测通道。全谱火花直读光谱具有全谱扫描,没有通道限制的优点,可以实现钢中镧、铈、钇元素在线分析检测。现存的镧、铈标准样品多以铸铁为主,市面上含钇的标准样品几乎没有,且火花直读光谱通常采用铸铁来绘制标准分析曲线,没有钢用标准分析曲线,采用铸铁绘制的标准分析曲线完全代替钢用标准分析曲线会导致钢中元素检测结果存在一定的偏差,对检测结果的严谨性提出质疑。因此,利用钢用标准样品绘制全谱火花直读光谱标准分析曲线且对钢中稀土镧、铈、钇快速检测技术进行研究具有重要的现实意义。

本实验采用全谱火花直读光谱对钢用标准样品中稀土镧、铈、钇强度比进行测定,并结合电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)标定的标准样品中相应

稀土含量,将强度比与含量一一对应,构建完整的含量与强度比数据库,绘制镧、铈及钇的标准分析曲线。在已建立的标准分析曲线下,利用全谱火花直读光谱对检验样品进行检测得到稀土镧、铈、钇含量,并通过检测数据的分析验证曲线的准确性。

1 试验方法

1.1 样品处理

1.1.1 块状样品的处理

取块状样品并编号,样品应保证均匀、无缩孔及裂纹,并保证样品表面平整、洁净。为防止标准样品表面氧化及污染等情况对数据准确性和精密度的影响,开始测定前对样品进行表面抛光,且采用铣床对表面进行研磨,所有样品应在同一条件下研磨,不得过热。

1.1.2 屑状样品的处理

对样品表面进行抛光,去除表面污染物及氧化物等,在抛光后的样品上钻取屑状样,取样时注意钻头温度不要过高,导致屑状样变色。将每块标准样品上取得的钢屑混匀,并对相应的钢屑进行编号,且用锁口袋完全密封取得的试样,防止标定试样的钢屑氧化。

1.2 试验仪器及方法

1.2.1 电感耦合等离子体原子发射光谱法

采用电感耦合等离子体原子发射光谱(下文均简称为 ICP-AES)对钢用标准样品中各稀土含量进行标定,得到标准样品中稀土镧、铈及钇含量。仪器型号为 ICAP6300,通过标准试液对仪器校准,可多次测定校准,直至达到最佳状态。

1)溶样。取试样(称样 0.50 g)进行溶解,通过改变酸的选择和用量,以达到较好的溶样效果,最终确定溶样过程为:将试料置于 250 mL 烧杯中,加入 20 mL 盐酸(ρ 为 1.19 g/mL),用表面皿覆盖,在剧烈反应结束后,低温加热片刻。加 5 滴高氯酸(ρ 为 1.67 g/mL),待反应完全后(若有浑浊时加入 1~2 滴氢氟酸,氢氟酸的密度为 1.14 g/mL)煮沸,使过氧化氢完全挥发,取下烧杯冷却,将试液移入 200 mL 容量瓶中,用少量水洗涤表面皿及杯壁并移入容量瓶中,对容量瓶中试液进行稀释定容,混匀后静置,此时试液清亮无杂物。

2)标准样品中稀土镧、铈、钇的含量。在试验过程中空白样品必须加入与标准样品溶液相同量的铁基离子,以消除铁基体带来的影响。按照国家标准选定的分析线,在选定的分析线波长下,利用 ICP-AES 对

标准样品试液中镧、铈、钇含量进行标定。

1.2.2 全谱火花直读光谱法

实验采用 SPECTROLAB S 全谱火花直读光谱仪对样品进行分析检测,全谱记录,没有通道限制,增加元素和基体无需对硬件进行改动,为稀土的检测提供了基础。全谱火花直读光谱仪应当放置在防震、洁净的实验室内,氩气流量 220~230 L/h,环境温度 25 ℃,室内最大允许温差为 5 ℃/h,光室温度 20 ℃,湿度 50%~60%,吹扫时间 1 s,激发时间 12 s,另有 4 s 预燃时间;为保证仪器在操作工程中的稳定性,放电频率 400~500 Hz,频率变化不应超过±2%。

在火花直读光谱定量分析中,通常以强度比表示待测元素的含量,强度比是待测元素分析线的光强度与参比线光强度之间的比值。在火花直读光谱测定过程中,需选择一条内标线作为参比线,内标线的选择是为了保证仪器的稳定性及消除检验样品组成带来的干扰。内标元素可以是检验样品中的基体成分,也可以是以一定的含量加入检验样品中的外加元素。但对于金属块状检验样品,将其重熔并加入内标元素难以实现,本试验选择铁元素作为内标元素。

1) 分析线的选取。本实验使用的全谱火花直读光谱仪可以进行全谱扫描,有元素参比通道选配的优势。在仪器推荐的分析线的基础上,利用全谱火花直读光谱仪对标准样品的强度比进行扫描,以筛查出各稀土元素相应的灵敏分析线。要求选取的分析线在测定时镧、铈、钇均具有明显的出峰,且附近无其他元素干扰。

2) 标准分析曲线的绘制。根据 GB/T 4366—2002 相关标准要求,绘制标准分析曲线需对一系列的标准样品激发,每个样品上至少激发 3 次,取测定结果平均值。为保证分析样品测定的准确度和表面整洁度,在测定前要进行表面抛光。测定时,保证标准样品按照测试规范完全覆盖火花台电极孔洞,如果发现在激发过程中有火焰泄露或者仪器发出异响,可能会导致数据的不准确,要选择舍弃,重新打点测试。打点测试后,如若发现钢样上激发点颜色异常,需要考虑问题的来源,进行调整后重新打点测试。实验共选取 4 块标准样品,每块标准样品上至少打取 7 个有效点,利用全谱火花直读光谱分别测得钢用标准样品中稀土镧、铈、钇强度比且对各检测结果取平均值。将全谱火花直读光谱测得的镧、铈、钇强度比与 ICP-AES 标定的相应稀土含量一一对应,构建完整的含量与强度比数据库,绘制镧、铈及钇的标准分析曲线,为实现火花直读光谱在线分析检测

奠定了基础。

3) 测定检验样品的稀土镧、铈、钇的含量。在已建立标准分析曲线的基础上进行检验样品中镧、铈、钇含量的测定。对检验样品表面激发打点,为保证数据的准确性以及仪器的稳定性,在每个样品上打 7 个有效点,分别测得含量后取平均值。

2 试验结果与分析

2.1 标准分析曲线的绘制

2.1.1 筛选分析线

根据元素特征出峰位置、仪器推荐的分析线及国家标准推荐的分析线,对镧、铈、钇元素的分析线进行筛选。选择分析线时,分析线灵敏度高,待测元素在该分析线下有明显的出峰位置。试验选择铁基体作为内标元素,则选择的待测元素的特征线要与铁元素的特征线相近,同时还要无其他元素谱线的干扰。根据以上要求,镧、铈、钇元素分别选取了 2 个分析线对,下文分别用 La₁ 和 La₂、Ce₁ 和 Ce₂、Y₁ 和 Y₂ 表示。

2.1.2 绘制标准分析曲线

发射谱线的强度取决于激发光源的等离子体的浓度,对于试样中含量较高的元素,一般采用罗马金经验公式^[23]。传统的罗马金公式只能用于摄谱法,通过照相的方式测定黑度。随着计算机及分析检测仪器的发展,无需再对黑度进行测定,计算机可以将测定数据数字化。通过仪器对待测试样进行激发,将光信号转换为电信号,再转变为数字化信号,通过计算机模拟化处理,可以得到相应的测定结果。根据钢中镧、铈、钇的含量进行标准分析曲线拟合,拟合方程为 $y = ax^2 + bx + c$, 其中 x 为元素强度比; y 为钢中元素含量。

利用 ICP-AES 对标准样品中镧、铈、钇的含量进行标定,并采用全谱火花直读光谱仪对已标定镧、铈、钇含量的标准样品进行研究。在镧、铈、钇元素各选定 2 条分析线下,利用全谱火花直读光谱对同一元素高、中、低不同含量的标准样品进行激发测定,得到相应的标准样品中镧、铈、钇元素的强度比。输入 ICP-AES 检测所得的镧、铈、钇的含量,建立标定值与强度比对应关系,构建标定值与实物对应关系数据库,绘制镧、铈、钇的标准分析曲线,实现标准分析曲线的精准定制。镧、铈、钇在 La₁ 和 La₂、Ce₁ 和 Ce₂、Y₁ 和 Y₂ 分析线下绘制的标准分析曲线分别为 La^{#1} 和 La^{#2}、Ce^{#1} 和 Ce^{#2}、Y^{#1} 和 Y^{#2},如图 1~图 3 所示。

由图 1 可知,在选定的 2 条镧元素分析线下进行

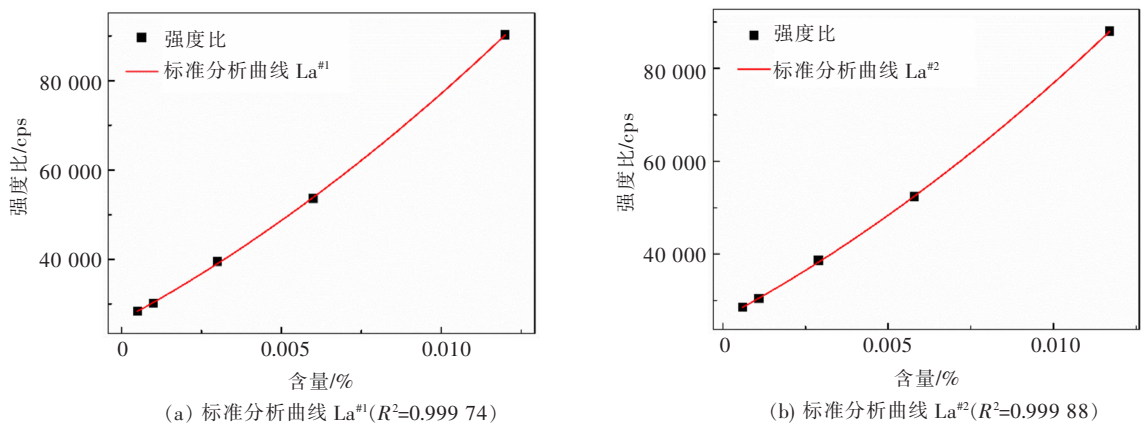


图 1 镧的标准分析曲线:

Fig. 1 Standard analysis curve of lanthanum

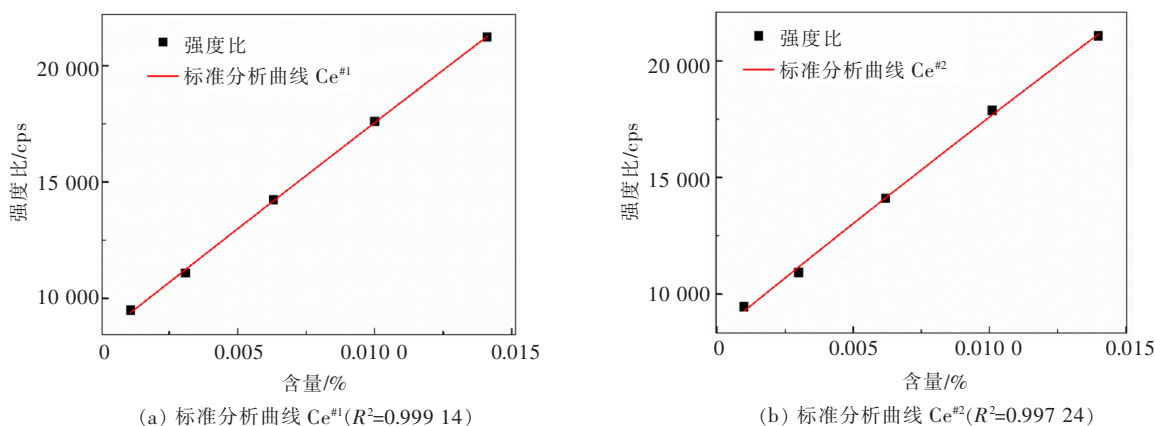


图 2 铈的标准分析曲线

Fig. 2 Standard analysis curve for cerium

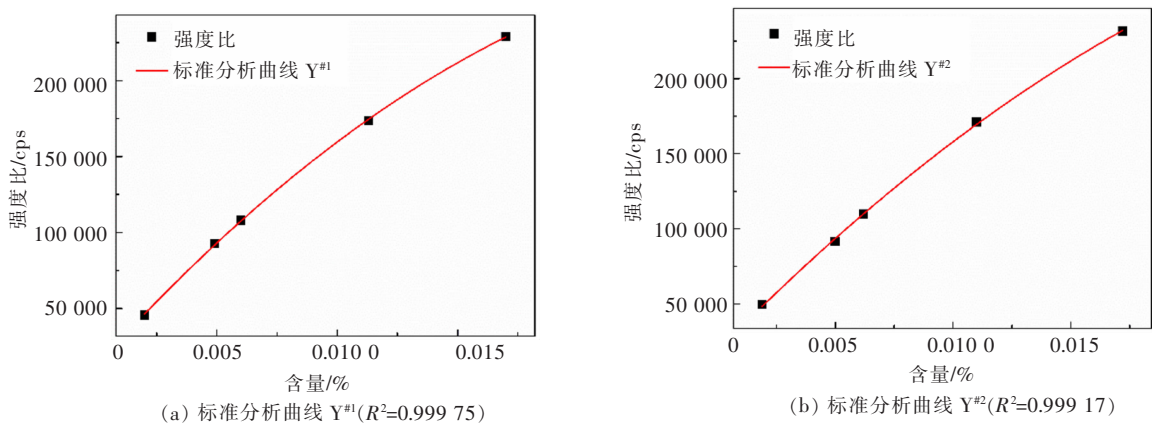


图 3 钇的标准分析曲线

Fig. 3 Standard analysis curve for yttrium

标准分析曲线的绘制,标准分析曲线 La^{#1} 及 La^{#2} 的相关系数 R^2 分别为 0.999 74 及 0.999 88。 R^2 范围为 0 到 1,越接近 1 说明曲线拟合程度越好。镧的标准分析曲线相关系数均大于 0.999,符合实验室分析检测要求。其中标准分析曲线 La^{#2} 优于标准分析曲线

La^{#1},且标准分析曲线 La^{#2} 的数学模型为:
$$y_{La}=1.26264\times10^8x^2+3.80494\times10^6x+26185.18563\quad (1)$$

从图 2 分析可得,标准分析曲线 Ce^{#1} 及 Ce^{#2} 的相关系数 R^2 分别为 0.999 14 及 0.997 24,其中标准分析曲线 Ce^{#1} 相关系数大于 0.999,符合实验室分析

检测要求,但标准分析曲线 $Ce^{#2}$ 相关系数未达到大于 0.999 的要求。根据实验要求,标准分析曲线 $Ce^{#1}$ 拟合程度更好,标准分析曲线 $Ce^{#1}$ 数学模型为:

$$y_{Ce}=-1.13498\times10^6x^2+9.309466\times10^5x+8359.11081 \quad (2)$$

由图 3 可知,标准分析曲线 $Y^{#1}$ 及 $Y^{#2}$ 的相关系数 R^2 分别为 0.999 75 及 0.999 17,即钇元素在选取的 2 条分析线下绘制的标准分析曲线的拟合程度均较好,符合实验室分析检测要求。其中标准分析曲线 $Y^{#1}$ 优于标准分析曲线 $Y^{#2}$,且标准分析曲线 $Y^{#1}$ 的数学模型为:

$$y_Y=-2.10354\times10^8x^2+1.6019\times10^7x+18742.07608 \quad (3)$$

综上所述,对标准样品的含量及强度比进行研究,将 ICP-AES 标定的镧、铈、钇含量与全谱火花直读光谱测定的镧、铈、钇强度比一一对应,绘制了镧、铈及钇的标准分析曲线,其中标准分析曲线为 $La^{#2}$ 、 $Ce^{#1}$ 及 $Y^{#1}$ 相关系数均满足大于 0.999 的要求,拟合程度较好。

2.2 检验样品结果分析

采用全谱火花直读光谱仪在上述已绘制的标准分析曲线下对检验样品中镧、铈、钇元素含量进行检测并对检测结果进行考察。

2.2.1 检验样品的测定结果对比

利用 ICP-AES 对检验样品试液中镧、铈、钇元素的含量进行标定,将标定值作为参照值与全谱火花直读光谱测定检验样品中镧、铈、钇的含量进行比较。ICP-AES 检测得到的参照值如表 1 所列。

表 1 镧、铈、钇含量参照值
Table 1 Reference value of lanthanum, cerium and yttrium content

样品	La 参照值	Ce 参照值	Y 参照值
H7	0.003 7	0.009 6	0.007 3
H6-9	0.002 8	0.008 8	0.011 2
H5	0.000 6	0.004 2	0.003 9
H6-2	0.005 6	0.014 0	0.013 3

为验证测试结果的准确性,将全谱火花直读光谱测定的检验样品的镧、铈、钇含量与上述 ICP-AES 标定的镧、铈、钇含量作为参照值进行比较,验证测定值的准确性。各检验样品测定结果平均值与参照值列于表 2~表 4。

由表 2 分析可得,标准分析曲线 $La^{#2}$ 测定结果相较于标准分析曲线 $La^{#1}$ 与参照值更为接近,即偏差率小于标准分析曲线 $La^{#1}$ 测定结果的偏差率。检验样品 H₃ 含微量镧,虽偏差率较高,但标准分析曲线 $La^{#2}$ 测得稀土的含量与 ICP-AES 标定的含量相差 $\pm 0.000\ 2\%$,符合实验室要求。综上所述,标准分析曲线 $La^{#2}$ 下测定的检验样品中镧的含量准确性更高。

表 2 标准分析曲线 $La^{#1}$ 与 $La^{#2}$ 测定值与 ICP-AES 标定值对比
Table 2 Comparison of the measured values of the standard analytical curves $La^{#1}$ and $La^{#2}$ with the calibration values of ICP-AES

单位:质量分数, %

样品	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
La 参照值	0.003 7	0.002 8	0.000 6	0.005 6
$La^{#1}$ 平均值	0.004 1	0.003 2	0.000 9	0.006 0
$La^{#1}$ 偏差率	9.652 5	13.775 5	57.142 9	6.632 7
$La^{#2}$ 平均值	0.003 6	0.002 9	0.000 8	0.005 7
$La^{#2}$ 偏差率	3.474 9	5.102 0	28.571 4	1.275 5

由表 3 可得,检验样品中铈在 2 条标准分析曲线下测定结果的平均值与参照值存在一定偏差,标准分析曲线 $Ce^{#1}$ 测定结果偏差率 $\leq 2.959\ 2\%$,标准分析曲线 $Ce^{#2}$ 测定结果偏差率 $\leq 5.519\ 5\%$,即标准分析曲线 $Ce^{#1}$ 测定结果偏差率小于标准分析曲线 $Ce^{#2}$,说明标准分析曲线 $Ce^{#1}$ 测定检验样品中铈含量的准确性更高,更接近参照值。

表 3 标准分析曲线 $Ce^{#1}$ 与 $Ce^{#2}$ 测定值与 ICP-AES 标定值对比
Table 3 Comparison of the measured values of the standard analytical curves $Ce^{#1}$ and $Ce^{#2}$ with the calibration values of ICP-AES

样品	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
Ce 参照值	0.009 6	0.008 8	0.004 2	0.014 0
$Ce^{#1}$ 平均值	0.009 4	0.008 6	0.004 2	0.013 6
$Ce^{#1}$ 偏差率	2.381 0	2.759 7	0.340 1	2.959 2
$Ce^{#2}$ 平均值	0.009 2	0.008 3	0.004 1	0.013 2
$Ce^{#2}$ 偏差率	4.613 1	5.519 5	3.401 4	5.408 2

由表 4 可得,与标准分析曲线 Y^{#2} 测定结果和参照值差值相比较,标准分析曲线 Y^{#1} 测定结果和参照值差值更小,差值范围为±0.000 2%,满足实验室要求。结合标准分析曲线 Y^{#1} 及 Y^{#2} 的相关系数 R² 比较结果,说明了标准分析曲线 Y^{#1} 下测定的检验样品中钕含量的准确性更高。

表 4 标准分析曲线 Y^{#1} 与 Y^{#2} 测定值与 ICP-AES 标定值对比

Table 4 Comparison of the measured values of the standard analytical curves Y^{#1} and Y^{#2} with the calibration values of ICP-AES

样品	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
Y 参照值	0.007 3	0.011 2	0.003 9	0.013 3
Y ^{#1} 平均值	0.007 2	0.011 0	0.003 8	0.013 2
Y ^{#1} 偏差率	1.761 3	1.403 1	2.197 8	0.966 7
Y ^{#2} 平均值	0.007 1	0.010 8	0.003 6	0.013 6
Y ^{#2} 偏差率	3.131 1	3.316 3	6.593 4	2.363 1

综上分析,相较于标准分析曲线 La^{#1}、Ce^{#2} 和 Y^{#2},在标准分析曲线为 La^{#2} 和 Ce^{#1}、Y^{#1} 的条件下测得镧、铈、钕含量与参照值差值范围为±0.000 4%,偏差率更小,准确性更高。同时,说明了 La^{#2}、Ce^{#1} 和 Y^{#1} 分析线准确性更好。

2.2.2 测试结果带来的不确定度探究

不确定度主要包括 2 类,A 类不确定度以及 B 类不确定度。通过对检测结果不确定度和相对不确定度计算及判断,考察在已绘制标准分析曲线下,全谱火花直读光谱测定检验样品中镧、铈、钕含量的准确性及重复性,进而判断了标准分析曲线的准确性。不确定度对检测结果的准确性都起到至关重要的作用,不确定度越小说明检测检测的结果准确性越好。测试结果造成的不确定度应属于 A 类不确定度,通过重复性试验数据标准不确定度和相对标准不确定度的计算(如式(4)~式(5),查验数据的稳定性。计算结果如表 5~表 10 所列:

通过重复性试验标准不确定度 U_A:

$$U_A=\frac{S}{\sqrt{n}} \tag{4}$$

重复性试验的相对标准不确定度为 U_(rel,U_A):

$$U_{(rel,A)}=\frac{S}{\bar{X}} \tag{5}$$

其中:S 为检验样品检测结果的标准偏差;n 为单个样

品测定次数; $\bar{X}$ 为标定试样测定的平均值;U_A 为重复性试验引入的标准不确定度;U_(rel,A)为重复性试验引入的相对标准不确定度。

由表 5 和表 6 分析可知,标准分析曲线 La^{#1} 及 La^{#2} 的测定结果不确定度范围分别为<0.000 08%、<0.000 07%。在重复性试验检测中,不确定度越小,说明测定结果偏差值越小,检测准确性越好。镧在 2 条标准分析曲线下得到的检测结果的不确定度值均较小,说明测量结果准确性好,数据置信度高。同时,标准分析曲线 La^{#1} 及 La^{#2} 测定结果的相对不确定度范围分别为<0.056 69、<0.063 25,相对不确定度平均值均较小,验证检测结果偏差小,重复性高。综上所述,在标准分析曲线 La^{#2} 下检验样品中镧元素的检测结果重复性更好。

表 5 标准分析曲线 La^{#1} 检测结果的重复性不确定度

Table 5 Uncertainty of repeatability of La^{#1} test results

试样编号	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
平均值/%	0.004 06	0.003 19	0.000 94	0.005 97
S/%	0.000 19	0.000 11	0.000 05	0.000 22
U _A /%	0.000 07	0.000 04	0.000 02	0.000 08
U _(rel,A)	0.046 89	0.033 56	0.056 69	0.037 09

表 6 标准分析曲线 La^{#2} 检测结果的重复性不确定度

Table 6 Uncertainty of repeatability of La^{#2} test results

试样编号	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
平均值/%	0.003 57	0.002 94	0.000 77	0.005 67
S/%	0.000 08	0.000 13	0.000 05	0.000 19
U _A /%	0.000 03	0.000 05	0.000 02	0.000 07
U _(rel,A)	0.021 17	0.043 24	0.063 25	0.033 32

由表 7 和表 8 计算可得,标准分析曲线 Ce^{#1} 及 Ce^{#2} 测试结果的不确定度范围分别为<0.000 12%、<0.000 20%,相对不确定度范围分别为<0.039 77、<0.046 89。铈在 2 条标准分析曲线下测定结果的不确定度及相对不确定度平均值均较小,说明检测结果偏差小,重复性高。通过对不确定度和相对不确定度的比较,在标准分析曲线 Ce^{#1} 下检验样品中铈元素的检测结果重复性更好,数据置信度高。

表 7 标准分析曲线 Ce^{#1} 检测结果的重复性不确定度
Table 7 Uncertainty of repeatability of Ce^{#1} test results

试样编号	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
平均值/%	0.009 37	0.008 56	0.004 21	0.013 59
S/%	0.000 26	0.000 26	0.000 17	0.000 32
U _N /%	0.000 10	0.000 10	0.000 06	0.000 12
U _(rel,A)	0.027 35	0.030 07	0.039 77	0.023 82

表 8 标准分析曲线 Ce^{#2} 检测结果的重复性不确定度
Table 8 Uncertainty of repeatability of Ce^{#2} test results

试样编号	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
平均值/%	0.009 16	0.008 31	0.004 06	0.013 24
S/%	0.000 28	0.000 20	0.000 19	0.000 53
U _N /%	0.000 11	0.000 07	0.000 07	0.000 20
U _(rel,A)	0.030 80	0.023 48	0.046 89	0.039 92

由表 9 和表 10 可知,标准分析曲线 Y^{#1} 及 Y^{#2} 检测结果的不确定度范围分别为<0.000 15%、<0.000 18%。在重复性实验测试中,钇在 2 条分析线下得到的检测结果的不确定度值均较小,测定结果准确度高。同时,标准分析曲线 Y^{#1} 及 Y^{#2} 检测结果的相对不确定度范围分别为<0.035 27、<0.038 36,相对不确定度平均值均较小,验证了检测结果重复性高。对不确定度及相对不确定度比较可得,在标准分析曲线Y^{#1} 下检测结果的重复性更好。

表 9 标准分析曲线 Y^{#1} 检测结果的重复性不确定度
Table 9 Uncertainty of repeatability of Y^{#1} test results

试样编号	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
平均值/%	0.007 17	0.011 04	0.003 81	0.013 17
S/%	0.000 18	0.000 18	0.000 13	0.000 41
U _N /%	0.000 07	0.000 07	0.000 05	0.000 15
U _(rel,A)	0.025 09	0.016 41	0.035 27	0.030 91

表 10 标准分析曲线 Y^{#2} 检测结果的重复性不确定度
Table 10 Uncertainty of repeatability of Y^{#2} test results

试样编号	H ₁	H ₂	H ₃	H ₄
平均值/%	0.007 07	0.010 83	0.003 64	0.013 61
S/%	0.000 25	0.000 27	0.000 14	0.000 47
U _N /%	0.000 09	0.000 10	0.000 05	0.000 18
U _(rel,A)	0.035 32	0.024 85	0.038 36	0.034 56

综上所述可得,通过对不确定度的比较,标准分析曲线 La^{#2}、Ce^{#1} 及 Y^{#1} 测得镧、铈、钇元素含量的不确定度范围≤0.000 20%,且相对不确定度均较小,检测结果重复性更好,准确度更高。

3 结 论

- 1)建立钢中镧、铈、钇含量与强度比对应关系,绘制了镧、铈及钇的标准分析曲线,其中标准分析曲线为 La^{#2}、Ce^{#1} 及 Y^{#1} 拟合程度更好,且数学模型为:
- $$y_{La}=1.26264\times10^8x^2+3.80494\times10^6x+26185.18563$$
$$y_{Ce}=-1.13498\times10^6x^2+9.309466\times10^5x+8359.11081$$
$$y_Y=-2.10354\times10^8x^2+1.6019\times10^7x+18742.07608。$$
- 2)相较于标准分析曲线为 La^{#1} 和 Ce^{#2}、Y^{#2},在标准分析曲线为 La^{#2} 和 Ce^{#1}、Y^{#1} 的条件下测得镧、铈、钇含量与参照值差值范围为±0.000 4%,偏差率更小,准确性更高。
- 3)通过对不确定度的比较,标准分析曲线 La^{#2}、Ce^{#1} 及 Y^{#1} 测得镧、铈、钇元素含量的不确定度范围≤0.000 20%,且相对不确定度均较小,检测结果重复性更好,准确度更高。

参考文献:

[1] 王承. 稀土镧和镁对典型特殊钢洁净度和性能的影响[D]. 沈阳:东北大学, 2017.

[2] 杨乘东. 钇基稀土变质高锰钢工艺及性能研究[D]. 昆明:昆明理工大学, 2009.

[3] 肖峰,左素彦.稀土对钢中非金属夹杂物的影响[J].江西冶金,1998 (5):2-4.

[4] 高瑞珍. 稀土在铸钢中的应用[J]. 铸造, 1984(3): 10-17.

[5] 习小军,赖朝彬,吴春红,等.大线能量焊接船板钢的研究现状与发展[J]. 有色金属科学与工程,2016,7(5):55-60.

[6] 桂伟民,刘义,张晓田,等. 稀土元素对中碳钢组织、力学性能和渗氮的影响[J]. 材料研究学报, 2021, 35(1): 72-80.

[7] 于宣. 稀土微合金化高硅电工钢的力学性能与塑性提升机制[D]. 北京:北京科技大学, 2020.

