

光譜分析操作規程

太原鋼鐵公司第三煉鋼廠光譜組

光谱定量分析产品分析操作规程

光谱分析这一先进科学在我国解放以来在苏联专家的帮助下有了很大发展，最初先用于炉前控制分析，随着形势的发展，光谱工作正在迅速着，扩大着和前进着，光谱分析工作者开动了脑筋，改进了技术，在分析的准确性上有很大提高，进一步由炉前分析用于担任产品分析的任务。

根据我们长期的经验与体会光谱分析在中、低合金钢分析中，不仅不次于化学分析，特别是在开展快速炼钢运动中，光谱分析担任产品起着很重要的作用，有力改变慢速炼钢，保证了生产顺利进行。

现在光谱分析这一科学，正像初升的太阳蓬勃的发展着，在各个生产岗位上不断做出新的成绩，我们这份操作规程还是仅初步试验，希光谱分析工作者，提出宝贵意见，以便更正。

我们是先由中、低合金钢开始试验的，中、低合金钢实际分析两种分析方法，第一种为电感耦合方法，这一方法包括 Mn 0.5 ~ 0.8 % 0.8 ~ 2.0 % Si 0.17 ~ 0.37 % Mo 0.15 ~ 0.30 % Cr 1.4 ~ 1.8 % Ni ≤ 0.1 % V 0.10 ~ 0.35 % Ti 0.05 ~ 0.20 %

(一) 电感分析条件 (二) 100—22 型摄谱仪上试验)

100—22 型中微谱仪

ne-39 型电感发生管，改装为 A 长线路光源

光谱系统，摄谱器两个镜头，透镜距离

透镜间距

狭缝 3M (I 号仪器 20M)

曝光 20 秒

曝光 20 秒

极距 2 mm

用快速显影液

显影温度 20°C

显影时间 40 秒

~2~

MCP-2 测微光度计测量 载板用 HUKPH COCT-1

不板用干燥箱烘干测量

(二) 火花分析条件 (I 号 MCP-22 型摄谱仪上试验)

MCP-22 型水晶摄谱仪 FF-20 型火花发生器

三透镜光学系统 (说明书介绍) 遮光板全国

极距 2 mm

预热 40 秒

曝光 40 秒

电流 1.45 A

电压 220 V / 12000 V

C = 9000 Pf

L = 0

显影温度 20 °C

时间 2 分钟

MCP-2 型测微光度计测量

不板用 HUKPH COCT-1 型

不板用干燥箱烘干测量

火花分析之元素及含量范围 (指中、低合金钢)

Ni 1-4 % Cr 1-4 % Si 1.0-1.6 %

(三) 分析所用谱线

1) 由谱线列

Mn 2939.3 Fe 2926.6

Mn 2933 Fe 2926.6

Si 2881 Fe 2874

Mo 3170 Fe 3205

Ni 3414 Fe 3399

Cr 2819 Fe 2845

Y 3110 Fe 3091

2) 火花线列

Cr 2830 Fe 2828

Ni 3414 Fe 3443

Si 2516 Fe 2518

Ti 3347 Fe 3407

合金鋼是先后分別取作成品分析鋼，最初先取
 2、低Si、Mo、Ni 型后取作中Ni、Cr、Si 最
 低者取作 Mn、V。

(4) 試驗其準確度

关于合金鋼中之Cr (電弧) 最初我們是選出三个不
 同鋼號作試驗的。

Cr 2849 Fe 2845

Cr 2677 Fe 2689

Cr 3014 Fe 3016

因有Cr 2849、Cr 2677 均有火花線，但所配之
 鐵線亦含硫線，Cr 3014 Fe 3016 均有電弧線，
 其數發自依樣最近，可是試驗結果 Cr 3014 Fe 3016
 均勻性不很好，其厚度差 ΔS 相差較大沒有繼續試驗。
 下頁是兩個鋼號比較數據。

Cr 2677 Fe 2689 鐵對

均方誤差 $m = 0.0125 \times \frac{5}{4} = 0.024$

$2m = 0.048$

Cr 2849 Fe 2845 鐵對之均方誤差

$m = 0.013 \times \frac{5}{4} = 0.016\%$

$2m = 0.032\%$

Cr 2677 Fe 2689 鐵對之

均方誤差 $m = 0.015 \times \frac{5}{4} = 0.019$

$2m = 0.038\%$

Cr 2849 Fe 2845 鐵對之

均方誤差 $m = 0.015 \times \frac{5}{4} = 0.019$

$2m = 0.038\%$

~4~

由以上数据证 Cr 2849 较 Cr 线 2677 为佳, 其准确度 0.03% 或可担任产品分析, 所以我们在电弧 Cr 分析线时即采用了 Cr 2849 / Fe 2845

大致 Cr, Ni, Si 分析准确度

均方误差 $m = 0.021 \times \frac{5}{4} = 0.026$

$2m = 0.052$

(5XMM Ni, 1.0—4.0%)

(线对: Ni 3414 / Fe 3443)

均方误差 $m = 0.011 \times \frac{5}{4} = 0.014$

$2m = 0.028\%$

均方误差 $m = 0.013 \times \frac{5}{4} = 0.016$

$2m = 0.032\%$

均方误差 $m = 0.019 \times \frac{5}{4} = 0.024\%$

$2m = 0.048\%$

以上数据为碳铬钢之误差

(Ni 3424, Fe 3443, Cr 2830, Fe 2828)

分析范围 Cr 2% Ni 1—2.0%

均方误差 $m = 0.0165 \times \frac{5}{4} = 0.0205$

$2m = 0.041\%$

均方误差 $m = 0.017 \times \frac{5}{4} = 0.021\%$

$2m = 0.042\%$

以上为 378T 钢种 Cr 1.3—1.6% Si 1—1.5%

分析线对 Cr 2830, Fe 2828, Si 2816

Fe 2518

均方誤差 $m = 0.011 \times \frac{5}{4} = 0.014 \%$

$2m = 0.028 \%$

均方誤差 $m = 0.017 \times \frac{5}{4} = 0.021 \%$

$2m = 0.042 \%$

以上為 98T 鋼之分析準確度。

分析範圍 C 1.0 ~ 1.3% S 1.3 ~ 1.6%

Cr 2830 ~ Fe 2828 Si 2516 Fe 2528

以上之試驗，是在 1958 年第一季進行的，可從中，低合金鋼的準確度，達到了成品分析的要求，因而先將分析限定了 Mn, Si, Ni, Cr, Mo, V, Ti 的成品分析。

以上可包括下列鋼種的分析方法

(一) 合金鐵換鋼

1) 鑄鋼 15% 20% 30% 35% 40% 45% 50%。

2) 鉻鐵鋼 15% 20%

3) 鋼 鋼 15% 20% 30%

4) 鉻鋼 12% 20% 30% 35%

5) 鉻鐵鋼 37% 98T。

6) 鉻鐵鋼 15% 20% 40% 18% 13。

7) 鉻鐵鋼 18% 40% 17。

8) 鉻鐵鋼 20% 25% 30% 35% 37% 40% 45% 50% 55% 60% 65% 70% 75% 80% 85% 90% 95% 100%。

9) 鉻鐵鋼 15% 20%

10) 鉻鐵鋼 20% 40% 45% 50% 55% 60% 65% 70% 75% 80% 85% 90% 95% 100%。

(二) 合金工具鋼

1) 鑄鋼 809 98 805 8X3 7X3。

~6~

2) 鑄錳鋼 5分廿門, 5分廿牙 5分L門

(三) 以及鑄鐵用鋼 鑄錳鋼, 與 45分廿門 54 及 待用鋼種等。

在以上這些鋼種中, 最初担任生產時, 不論火花與電弧都以干板測量, 同時於前分析用濕板測量, 但大花在于熱 40 秒, 曝光 40 秒的情況下, 企求在技術革新運動中試驗火花攝影用, 予熱 20 秒, 曝光 30 ~ 30 秒, 在照像上可以縮短近一半的時間, 同時將慢 (2 分鐘) 顯影液改為 40 秒的快速顯影液, (或 60 秒)

電弧試驗將予熱與曝光各 20 秒, 改為曝光 15³ ~ 20³ 分時將干板測量改為用濕板 (不烘干, 上加蓋玻璃) 測量, 目的為了加快分析速度試驗結果雖比上述之準確度稍差, 但完全可以滿足生產要求。

用改后之條件進行了準確度的校對數據如下:

(一) 中、低合金鋼校對誤差

1) 電弧 Mn 均方誤差 $m = 0.007 \times \frac{5}{4} = 0.009\%$
 $2m = 0.018\%$

Mn 分析範圍 0.5 ~ 0.8 %

Si 均方誤差: $m = 0.015 \times \frac{5}{4} = 0.019\%$
 $2m = 0.038\%$

Si 分析範圍 0.17 ~ 0.37 %

Mo 均方誤差 $m = 0.009 \times \frac{5}{4} = 0.011\%$
 $2m = 0.022\%$

Mo 分析範圍 0.15 ~ 0.30 %

Cr 均方誤差 $m = 0.015 \times \frac{5}{4} = 0.019\%$

$$2m = 0.038\%$$

Cr 分析范围 0.5 ~ 1.2 %

2) 火花 Ni 均方误差 $m = 0.038 \times \frac{5}{4} = 0.048\%$

$$2m = 0.096\%$$

Ni 分析范围 1 ~ 4 %

Cr 均方误差 $m = 0.023 \times \frac{5}{4} = 0.029\%$

$$2m = 0.058\%$$

Cr 分析范围 1 ~ 3 %

(二) 37XC 9XC 电致发光管之校对误差

1) 火花 Si 均方误差 $m = 0.031 \times \frac{5}{4} = 0.043\%$

$$2m = 0.086\%$$

Si 分析范围 1.3 ~ 1.6 %

Cr 均方误差 $m = 0.03 \times \frac{5}{4} = 0.038\%$

$$2m = 0.076\%$$

Cr 分析范围 1.3 ~ 1.6 %

2) 电弧 Mn 均方误差 $m = 0.014 \times \frac{5}{4} = 0.018\%$

$$2m = 0.036\%$$

Mn 分析范围 0.3 ~ 0.6 %

由上述试验结果看，证明其准确度在改变条件之后，仍然可以保持较好的准确度，这样在连续分析时可以节省时间，可以不用干燥的时间，应用快速显影液，可以用炉前统一制工作曲线，这样给工作带来了方便。

不过用湿板测量加盖玻璃，需要有以下儿点注意事项

1) 加盖玻璃湿板测量优点，不受光之蒸发，而测量

~ 8 ~

不准且不用干燥时间，但盖所盖之玻璃，每次要保持厚度一致。

2) 在盖玻璃时，切勿使中间有水珠，或水泡。

3) 根据同志们经验，盖玻璃时要在水瓶(池)中，双万紧卡紧，可以中间没有水泡。

4) 盖好后将上下之玻璃面水分擦净。

※ 炭素烟在成品规程未订，统一用炉前方法，分析成品。

※ 一般分析炉前试样每样摄谱3条，成品4~5条平均。

卷
重
分
析

高碳钢中 Si, Mn, Al 的光谱分析

高碳钢是我国伟大的祖国不可缺少的钢材，它对促进我国工业化，工业起着重要的作用，在1956年我们试验成功了高碳钢中低能光谱分析，准确度达到了 $\pm 0.01\%$ 的误差，担任了生产解决了当时化学分析不能担任此项任务的困难，1958年我们将低能光谱分析也试验用于光谱分析，1958年第三季度，为了保证高碳钢的质量，但下炉冶炼必须参考上炉的成分，以便于加料计算。（因为钢的冶炼不方便作炉前控制分析，高碳钢在冶炼加Si, Fe后，距离出钢时间仅20分钟，但高碳钢内之Si元素不够十分均匀）但化学分析（重量法）需要4个小时方可分析出结果，还需要集中几个一次分析，这样会往炉前冶炼的参考，有鉴于此，我们着手试验用光谱分析来控制高碳钢中之Si，用光谱分析30分钟可以分析出来，当即可以发出报告，给予冶炼者，快速炼钢提供有利条件，有力的支援了快速炼钢。

高碳钢中之Si控制用光谱分析是比较困难的，一方面含量较高，另一方面还没有这方面成熟的参考资料，再一点就是Si的分析线对不多，最好只有Si 2516 Fe 2518 经我们初次试验开始时准确度不能保证，经过了再三试验，试验了狭缝，极距，以及改进测量方面的措施准确度有很大提高，可达绝对误差 0.10% 平行于化学分析的误差。

(一) 高碳钢的试验条件

Q-24型水晶摄谱仪

HFO-1型火花发生器

相对孔径（即光圈）1:11

平行光管2.6

光栅系统 $a=254.3$

$b=367.5$ $c=94.7$ 公厘

狭缝15 μ

极距2mm

曝光30秒

曝光10秒

电源条件 初级电压 190V

次级电压 12000V

电容 12000 Pf

电感 $L = 0$

电流 2.6 格 (主要指示波器的波形稳定为宜)

暗室条件用 (对比 D-11)

显影液温度 20°C

显影时间 2 分钟

分析线对 Si2516 Fe2518 R_b 0.74

均线线对 Fe2828 Fe2821 ΔS 0.35

使用标钢合金范围 370 ~ 4.80%

以试验过程中遇到下列几种情况

(1) 高碳钢之偏析现象比较严重, 遇到有一些情况下, 会群在一个试样上摄着, 在不会位置上, 遇时会得出不同的结果, 所以在摄着时, 注意要使面积尽量大一些, (约为 5 cm²) 断激发点分布开来摄着, 取其平均值, 会减少这方面的误差。

(2) 高碳钢之磨样次数, 与准确度有一定的关系: 高碳钢之表面常会发现层皮和裂纹现象, 经试验证实磨样材料一定要要求 (2 次) 深度处理, 直至处理至没有层皮和裂纹为止, 以减少这方面所引至的误差。

不全位置做试验数据 (一块试样)

(D 5251)	第一位置	第二位置上
第一次分析	4.70	4.54
第二次分析	4.68	4.55
第三次分析	4.65	4.55
第四次分析	4.66	4.54

由以上数据看来同一块试样同一位置上再现性很好, 但在两个位置上比较其误差可达 0.10 ~ 0.16 %

试样影响深的影响试验数据

(B 4965) 光谱分析 化学分析

~ 11 ~

第一次分析	3.98	4.06
第二次分析	3.99	
第三次分析	3.99	
按2%的误差处理	4.09	
"	4.09	

(3) 分析了测量方法影响的误差。(数据列下)

有以次用同一谱片测三个不同三次测量，由于含量不同，列入的误差较大

炉号	第一次测量	第二次测量	第三次测量	相对误差
5599	4.27	4.25	4.20	0.07%
"	4.15	4.20	4.12	0.03%
"	4.20	4.27	4.25	0.07%
"	<u>4.45</u>	4.25	4.15	0.25%
"	4.15	4.05	4.06	0.10%
"	4.11	4.04	4.15	0.11%
"	4.24	4.20	4.30	0.10%
"	4.20	4.12	4.23	0.11%
5272	4.45	4.43	4.41	0.04%
"	4.42	<u>4.65</u>	4.41	0.24%
"	4.48	<u>4.58</u>	4.36	0.22%
"	4.50	<u>4.64</u>	4.53	0.14%
"	4.40		4.55	2.15%
"	4.50		<u>4.60</u>	0.15%

从以上两次数据校对数据看，测量误差不能忽视，列入的误差量较大，甚至可达 0.25%，其原因在于测量技术未采取措施，消除它方面的误差。

1. 将摄谱仪的狭缝，由 15/100 缩小到 10/100

2. 测量时，很仔细注意，保证读数准确。

3. 特别注意到仪器的特性，由于我们用测微光度计标尺摆动灵敏度很低，所以标尺摆动很慢，这样往往不注意即会引起读数的误差。

4. 在测量时特别注意谱线的完整，测量同一位置。

5. 严格掌握对光好，焦距正确，0值与无限大值正确。采取上述措施进行测量，现将测量数据列下：

炉号	第一人测	第二人测	第三人测
5595	4.13	4.10	4.10
"	4.16	4.11	4.12
"	4.08	4.04	4.13
"	4.05	4.04	4.03
5276	4.53	4.41	4.53
"	4.47	4.54	4.57
"	4.43	4.50	4.54
"	4.42	4.48	4.46
第四人测	误差%		
4.04	0.12%		
4.01	0.15%		
4.13	0.09%		
4.08	0.04%		
4.54	0.13%		
4.51	0.10%		
4.51	0.14%		
4.41	0.05%		

测量误差技术，从测量误差分析，我们认为是很重要的一环（这一点可能与我们的仪器有关），因此这个结果还不能令人满意。

(六) 重新试验了分析条件

Q-24型摄谱仪
 蔡氏测微光度计
 电流20格
 电压0

HFO-1型火花发生器
 电压180V
 电容12000 pF
 次级电压12000V

预热40秒

曝光20秒

分析间隔25mm

三. 仪器参数

$a=254.3$ $b=367.5$ $c=94.7\%$

曝光板5

狭缝10μ, (柯达D-11显影液)

温度20°C

时间2分钟

用于检测

分析线对 Si 2516 Fe 2518 Yb (3.20~4.00) 0.80 (4.00~4.80) 0.53

校准线对 Fe 2828 Fe 2827 ΔS. 0.34

又给曲线形状

含碳范围(4.00~4.30%)



(曲线范围3.20~4.00%)



校准结果

S1#

S2#

S3#

化学结果	4.50		4.29		4.27	
光谱结果	4.53	+0.03	4.25	-0.04	4.28	+0.01
"	4.58	+0.08	4.28	+0.01	4.24	-0.03
"	4.48	-0.02	4.23	-0.06	4.25	-0.02

光緒結果	4.57	+ 0.07	4.28	- 0.01	4.20	- 0.07
"	4.62	+ 0.12	4.35	+ 0.06	4.22	- 0.05
"	4.47	- 0.03	4.37	+ 0.08	4.31	+ 0.04
"	4.40	- 0.10	4.33	+ 0.04	4.28	+ 0.01
"	4.40	- 0.10	4.23	- 0.06	4.21	- 0.06
"	4.45	- 0.05	4.30	+ 0.01		
"	4.55	+ 0.05	4.35	+ 0.06		
"	4.56	+ 0.04	4.30	+ 0.01		
"	4.50	0.00	4.29	—		
"	4.48	- 0.02				
"	4.56	+ 0.06				
"	4.46	- 0.04				
"	4.54	+ 0.04				
"	4.48	0.02				

均方誤差 $m = 0.042 \times \frac{5}{4} = 0.0525 \%$

$2m = 0.105 \%$

(三) 高力鋼中之 SY 鋼分析特會與結論。

1) 外觀裁時，必須依照上頁的規定處理之，盡量
避免損壞，以消除裁時不均勻引入的誤差，處理裁時的深度要
盡量小，裁時（約 2 mm）也要磨去層皮和裂縫以防引入誤差。

2) 測量時，特別注意由於測量引入的誤差的可靠性
，所以要嚴格遵守本頁中的一切條件，就必須保證測量的十分
正確，一般最少要兩人互相測一次，取得一致結果後再報告。

3) 上電測量片之規格（直徑 8 mm）但須要磨成尖
端形，（約 1.5 mm 長度）。

4) 測量中之溫度與時間等條件，必須嚴格遵守，經

試驗結果說明，絕對黑度之改變，會引起黑度差 ΔS 之改變；因此最好要求保持被測樣之 ΔS 不變動力最好。

5) 此種種最好用雙控制試料法進行分析，準確度會有提高。

6) 要求分析試料與控制試料之含量很接近，最好是分析試料中間規格，但遇到含量（或）高（或），低時，可更換接近的控制試料。

7) 3.20--4.00 % 與 4.00~4.80 % 之曲線斜率不同，所以不能統一進行工作，要各用各自的斜率。

8) 我們將攝譜儀之狹縫，由原 15 μ 改為 10 μ ，其譜線較原來好辨識。

9) 板距由原來 2 mm 更改為 2.5 mm，試驗結果較原 2 mm 要好。

10) 顯影時間由原 2 分鐘改為 2 分半，其工作曲線斜率有所增高。

高碳鋼 74 JA 除 Si 外還分析 Mn、Al 之元素含量，Mn 之含量 $\leq 0.15\%$ ，Al 之含量一般在 0.15 以下，所以採用 UC-39 型電弧光源發生器，換為同放法工作。

工作條件 MCN-22 型水晶攝譜儀 (I)

UC-39 型電弧發生器 (改裝為愛仁線路)

說明書介紹之光學系統 燈光板用全國

統裝用 20 AL 电压 220 V

電流 4 A 功率 20 歐

曝光 15 秒 快速顯影 40 秒

溫度 20°C

分析線對 Mn 2798 Fe 2787

Al 3092 Fe 3091

~16~

均称线对 Fe 2832 Fe·2828

Mn 之准确度

Al 之准确度

	D5035	误差	D5038	误差	D4984	误差	误差
化学结果	0.13		0.110		0.057		
光谱结果	0.126	0.004	0.110	~	0.056	0.001	0.059 0.002
"	0.126	0.004	0.103	0.007	0.052	0.005	0.055 0.002
"	0.124	0.006	0.110	0.00	0.053	0.004	0.058 0.001
"	0.126	0.004	0.115	0.005	0.052	0.005	0.056 0.001
"	0.125	0.005	0.110	0.00	0.054	0.003	0.056 0.001

Mn 之最大误差 0.007% Al 之最大误差 0.005%

1. 此钢之改磁用换标因教法工作
2. Al 线之黑度较低, 注意要依黑度落在乳剂曲线之直线上
3. 分析 Al 时用改磁轮处理试样分析改磁时用氧化铝磁轮处理试样。