

# 硅、锰、磷、铬、镍、铜、钼、稀土、镁、钛等元素 分析的 GBS-307C 型（七）多元素自动分析仪研制

汪本林 韩功如

（中国科学技术大学合肥科英化学技术有限公司 安徽省合肥市 230022 Email：[kedaking@163.com](mailto:kedaking@163.com)）

## 前 言

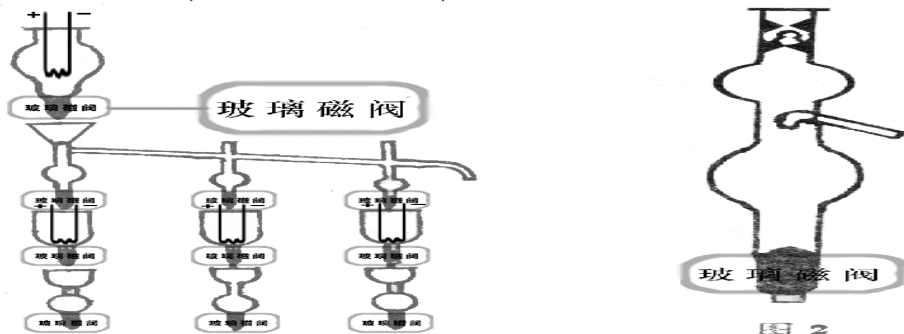
测试钢铁中硅、锰、磷、铬、镍、铜、钼、稀土、镁、钛等元素的质量分数（百分含量）分析方法很多；常见的用光谱仪测定的光谱法和人工操作化学法显色并由可见分光光度计完成元素吸光度检测的分光光度法等。由于元素存在于钢铁的形式和试样的材质不同

（如：生铁、球铁、灰铁等），有些光谱仪不能准确地测定有关元素的质量分数（百分含量），特别是其中非金属元素如：硅、磷、稀土测定时偏差较大。而人工操作的化学分析法因操作程序繁琐，对人员操作熟练程度要求高，分析时间长，使许多实验室在分析时产生一定困难，数据准确度难以保证。有鉴于此，我们设计了中国第一台依据化学光度法原理具有较高自动化程度实现钢铁中硅、锰、磷、铬、镍、铜、钼、稀土、镁、钛等元素自动分析的仪器——GBS-307C 型（七）多元素自动分析仪。该仪器经五十余单位使用测试，认为仪器具备数据准确可靠，操作简便，节省药品，故障率低，减少分析人员劳动强度和人为操作误差等优点。本文从仪器的化学反应系统，自动控制，数据处理等部分简述该仪器的研制工作。

## 1 化学反应系统

### 1.1 化学流程结构

以往的元素自动分析仪反应系统大致为机内样品溶解、分液、定量加液、显色、比色几部分，这些部分均采用玻璃电磁阀控制，易碎、漏液，加热器件易损、加热产生酸雾（气）多、腐蚀性高等问题，仪器不能正常工作，如图 1、图 2 示：



新的仪器设计应有突破，笔者从设计思路方面进行变革，新型的 GBS-307C 型在设计时根据流体力学原理，运用气压式方法准确定量加液做到不漏液、快速、准确。如图 3 所示；样品溶解采用了机外溶解的方式，完全避免因溶解产生酸气（雾）等对电子器件的侵蚀，降低故障率。

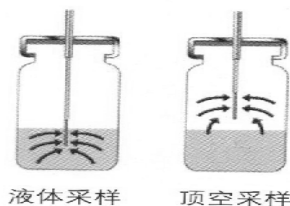
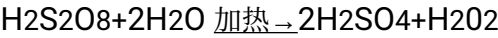


图 3

### 1.2 化学反应显色条件和方法的选择

化学光度法分析的显色方法一般可分为热显色和室温显色两种。热显色的化学分析需加热，不同元素显色温亦不尽相同，因此需温度控制辅助设备多，仪器结构复杂；若温度控制不稳，则显色不稳定，数据产生偏差。如锰在加热显色时，氧化率降低，锰的数据偏低，原因是在酸性溶液中，过硫酸铵高温加热会产生过氧化氢



过氧化氢能还原高锰酸，使过氧化锰总量降低，锰的数据偏低，加热温度不一致时，数据的重复性就不好。

此外因有些元素要求在 65℃—85℃ 左右反应，有酸气（雾）产生，对仪器有侵蚀、损坏，使仪器故障率高。

GBS-307C 型采用的是室温显色方法，即指室内温度在 20℃—40℃ 之间时 90 秒左右完成所有元素显色；当室温降至 20℃ 以下时仪器自备的暖风设备自动打开，使仪器内的温度恒温在 25℃ 左右或开启实验室空调使环境温度升至 20℃ 以上进行化学反应。

从显色稳定和对仪器不侵蚀等方面考虑，采用室温显色较为科学。

1.3 试剂用量

GBS-307C 型仪器设计时从反应的完全程度和使用成本角度综合考虑实行小剂量分析，例如硅、锰、磷元素分析，我们选了三个方法比对，列表如下：

三种方法显色液总量对比

方法或仪器	显色液总量		
	Si	Mn	P
人工方法	45ml	60ml	50ml
国内某型号仪器	92ml	75ml	85ml
GBS-307C	26ml	20ml	18ml

从表中数据可显见，新型的 GBS-307C 型仪器试剂用量少，此不仅成本低，而且试验员配制试剂的劳动强度也大大减少。

2 自动控制

计算机技术和光学技术的发展为新型的 GBS-307C 型仪器控制提供了良好的基础，使仪器具有现代化控制水准。

2.1 自动分析程序控制

由于仪器整个化学反应是在一个全密封的管道和玻璃器件中进行，而化学反应分有分液、加液、搅拌、显色、比色的若干个程序步骤完成，这需要可靠的控制来完成分析过程。

GBS-307C 型应用计算机进行逐个程序控制；并由计算机指令通过标准 IC 控制板控管气阀、气泵、光源等器件；程序设置框图内多项参数可以人机对话进行调整，方便操作人员根据实际分析需要进行相关调整。

比如：做 Mn13 样品时由于锰的含量较高，需要“搅拌”时间较长，可以将程序框内“搅拌”输入 20S 或其他更长时间，使反应完全。

再比如：一个样品分析结束时，用气压冲净管道内溶液，操作者用同样亦可根据自己的设置调整冲气时间；使分析管道干净无积液，确保数据准确，如表示：

表 1

仪器参数设置

自动分析时间

一 加

分 液

搅 拌 1

试液静置

二 加

搅 拌 2

三 加

搅 拌 3

抽 吸 0

液面稳定

总 加

15

秒

30

秒

30

秒

8

秒

6

秒

8

秒

6

秒

15

秒

3

秒

10

秒

确定

取消

自动清洗时间

放 液 1

清洗水 1-A

清洗水 1-B

抽 吸 1

放 液 2

清洗水 2-A

清洗水 2-B

抽 吸 2

放 液 3

15

秒

3

秒

10

秒

20

秒

15

秒

3

秒

10

秒

20

秒

15

秒

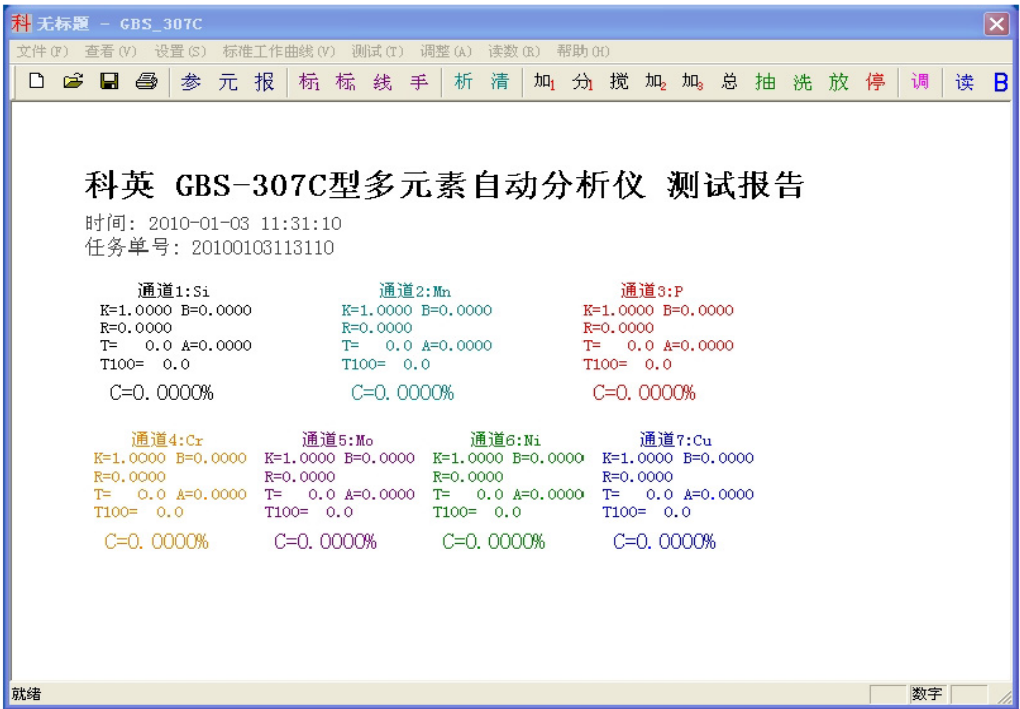
保护时间

电 极

10

秒

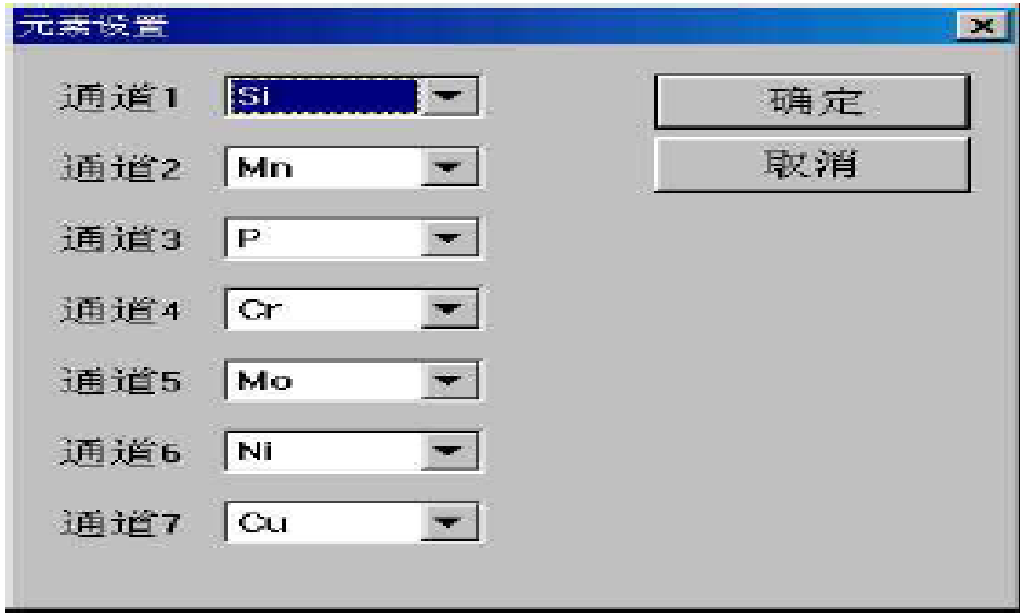
表 2



设置元素符号

从菜单中选择“设置 >> 元素符号”，或者在工具条中单击“元”，都会打开表3所示的元素设置对话框，在各个栏目中选择相应的元素符号即可。

表 3 元素设置对话框



2.2 光电转换

光度法分析时，对光电转换要求极高，前步骤显色完全和稳定后，就要求良好的光电转换来完成对有色溶液的分辨，使光学信号转换成电子信号，再由计算机内标准工作曲线自动测定出元素的质量分数（百分含量）因此光电转换至关重要。

2.2.1 光源选择

GBS-307C 型光电转换光源采用了冷光源作发光器件，常用的光源一般采用热光源，如钨灯或灯泡，这些器件长时间点亮自身会发热，使光的亮度曲线发生变化，使 T0 或 T100 产生漂移，操作人员要不断地去调整 T0 或 T100，稍有疏忽即产生由光源变化带来的数据误差。

冷光源采用的是 LED 技术，光源点亮后自身不产生热量，亮度曲线恒定，并且在光源的顶端有聚光凸镜，使光线聚光后照射到光电转换器窗口，亮度高；减少后端因反馈电路放大倍数较大带来的放大噪声，T0 或 T100 稳定。

### 2.2.2 光电转换器

常用光电转换器也有很多种类，即硒光电池，硅光电池等；通常上述这些器件长时间受光会产生光电疲劳，使电信号失真或漂移，影响数据检测精度。

GBS-307C 型光电转换器件才用了军品级单极光电转换器件，受光窗口双层真空玻璃，开机通电即为原始零点；受光后调整至 T100；双层真空玻璃隔热效果好，不易使硅电池板受热升温，再与冷光源相结合使用，使仪器光电转换的 T100 可在数小时内基本保证稳定而不产生漂移。

两种先进的光电转换器件有效综合使用，使 GBS-307C 型多（七）元素自动分析仪光电转换系统达到了目前国际先进和国内领先的水平。为有效准确检测显色液的吸光度取得准确的元素质量分数（百分含量）具备良好的硬件。

## 3 数据处理

光度法分析的数据处理一般为两种方式，一为单点标样换算，即准确地测定某一个标样的吸光度后计算出 K 值（C 标/A 标=K 标），再用 K 标值去换算被测试样的质量分数（百分含量）；二为取三个以上的标准样品绘制工作曲线（检量线），再人工从工作曲线查定每个被测元素的测定值。

GBS-307C 型自动分析仪在进行数据处理时遵循这两种基本的数据处理方式并由计算机自动完成。

### 3.1 工作曲线建立和修正

每个元素通道可建立 n 条工作曲线，即可根据标试样含量的高低分为 n 段，如锰的工作曲线可分为 0.05%—0.5%，0.4%—0.8%，0.7%—1.0%，1.0%—1.5%，1.5%—2.0%.....等；当被检测样品的含量在相对应的范围内时，即可由计算机完成对该样品的百分含量的确定。标准曲线建立后即自动存贮于仪器中。

由于药品、水质的变化，元素在工作曲线的 K.B 值（截距）会发生变化；当新得 B 值输入后原标准工作曲线即自动平移，减少反复做标准曲线的次数。

自动建立标准工作曲线

通过从菜单中选择“标准工作曲线 >> 一点法”或“标准工作曲线 >> 多点法”，或者在工具条中单击“标1”或“标n”来自动建立标准工作曲线。表4、表5 所示为两种方法的参数对话框，在各个栏目中填入相应的值即可。

表 4 一点法参数对话框

一点法参数

标样质量分数%

通道1

0

通道2

1

通道3

1

通道4

1

通道5

1

通道6

1

通道7

1

标样平均次数

2

次

标样重量

0.2

克

确定

取消

请按下“确定”按钮后作标样,或者按“取消”按钮

表 5 多点法参数建立工作曲线对话框

多点法参数

含量[%]

通道1

通道2

通道3

通道4

通道5

通道6

通道7

标样1

1

1

1

1

1

1

1

标样2

1

1

1

1

1

1

1

标样3

1

1

1

1

1

1

1

标样4

1

1

1

1

1

1

1

标样5

1

1

1

1

1

1

1

标样6

1

1

1

1

1

1

1

标样7

1

1

1

1

1

1

1

标样8

1

1

1

1

1

1

1

标样9

1

1

1

1

1

1

1

标样10

1

1

1

1

1

1

1

标样点数

3

点

每点平均次数

2

次

标样重量

0.2

克

确定

取消

显示相应通道的各个标样点的原始数据（质量分数C，吸光度A），各个标样点的拟合误差&C，以及K，B，R 值，并以相应的图形显示出来。表7所示。

表6 标准工作曲线显示对话框

标准工作曲线显示

标样通道号

1

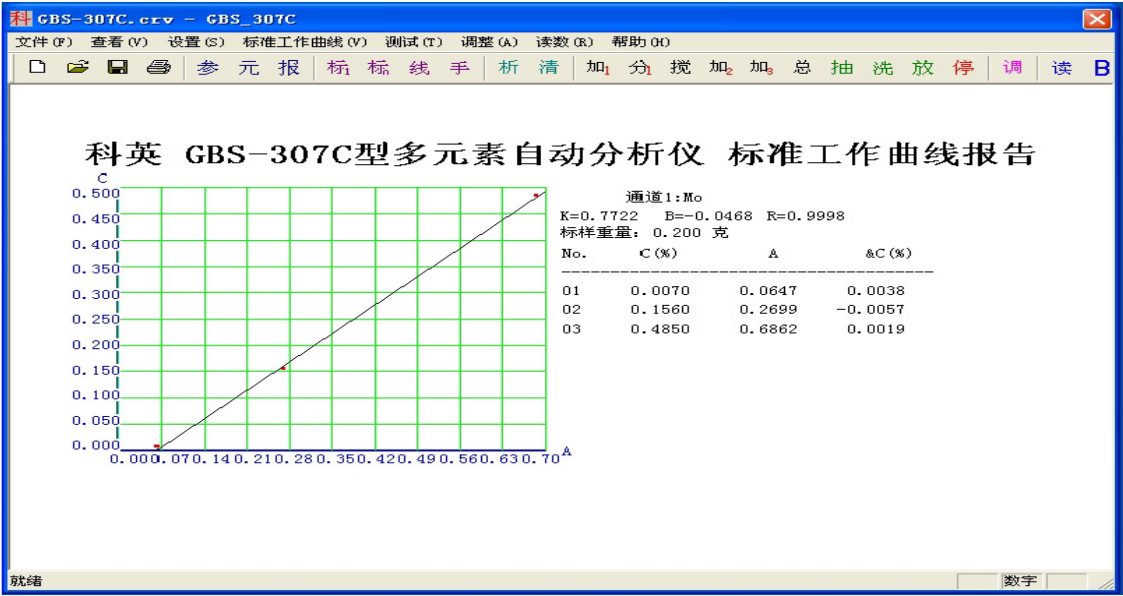
通道

确定

取消

请按下“确定”按钮后显示标准工作曲线，或者按“取消”按钮

表7 标准工作曲线报告





4 数据测试

合金铸铁中硅锰磷铬钼镍铜联合测定表(8)

元素		Si	Mn	P	Cr	Mo	Ni	Cu
K		4.4732	1.6497	0.1664	0.7089	1.4148	3.5544	0.9214
B		-0.3822	-0.0693	0.0037	-0.0135	-0.0188	-0.0008	0.1192
R		0.9990	0.9997	0.9981	0.9997	0.9999	0.9988	0.9996
标 1	C(%)	1.55	0.531	0.036	0.118	0.104	0.158	0.183
	A	0.4331	0.3577	0.1918	0.1800	0.0871	0.0442	0.0692
标 2	C(%)	1.96	0.656	0.055	0.19	0.192	0.293	0.448
	A	0.5271	0.4418	0.3068	0.2867	0.1493	0.0821	0.3537
标 3	C(%)	2.23	0.7040	0.061	0.225	0.392	0.641	0.64
	A	0.5766	0.4747	0.3536	0.3448	0.2904	0.1801	0.5718
标 4	C(%)	2.74	1.30	0.078	0.516	0.55	0.933	0.832
	A	0.7007	0.8282	0.4413	0.7446	0.4020	0.2623	0.7701

球墨铸铁中硅锰磷铬稀土镍镁联合测定（表 9）

元素		Si	Mn	P	Cr	RE	Ni	Mg
K		5.7011	6.1452	0.5743	3.5544	0.4148	0.5342	0.5214
B		-0.2827	-0.09999	-0.0156	-0.0008	-0.0188	-0.0015	-0.011
R		0.9999	0.9999	0.9995	0.9988	0.9999	0.9998	0.9996
标 1	C(%)	1.225	0.413	0.0427	0.158	0.035	0.12	0.032
	A	0.2637	0.0833	0.1022	0.0442	0.1297	0.2274	0.0824
标 2	C(%)	1.75	0.59	0.061	0.293	0.055	0.26	0.054
	A	0.3581	0.1126	0.1322	0.0821	0.1779	0.4961	0.1247
标 3	C(%)	2.275	0.767	0.079	0.225	0.023	0.215	0.043
	A	0.4479	0.1409	0.1659	0.0646	0.1008	0.4053	0.1036
标 4	C(%)	2.80	1.02	0.098	0.641	0.068	0.35	0.058
	A	0.5407	0.1822	0.1978	0.1801	0.2093	0.6579	0.1323

结语

GBS-307C 型多（七）元素自动分析仪的研制和生产，填补了国内采用化学分析方法自动分析钢铁中硅、锰、磷、铬、镍、铜、钼、稀土、镁、钛等元素的空白。它将替代繁琐的手工分析，并且是直读光谱仪在分析某些材料中有些元素质量分数（百分含量）数据不准确方面不足有效的补充。

参考文献

- 1.汪本林：硅锰磷铬镍铜等元素自动分析仪研制的新进展  
第五届全国高速分析学术交流会论文集 1993
- 2.陈玉崑：三元素自动分析仪的回顾与多元素自动分析仪的探讨  
第三届全国化学分析与光谱分析学术交流会论文集 2001

**作者简介：**汪本林（1966-）安徽滁州人，高级工程师，主要从事金属材料检验方法研究及其自动化仪器的研制。

**感谢：**中国一拖工艺材料研究所化学一室、重庆康明斯发动机公司计量检验处、安徽巢湖铸造厂有限公司质量部、东风朝阳柴油机公司检测中心、合肥实华管件有限公司质量部等提供有关分析测试数据。