

DB51

四川省地方标准

DB51/T 2038—2015

钒铝合金 硅、铁等 15 种杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

2015 - 09 - 25 发布

2016-01 - 01 实施

四川省质量技术监督局 发布

目 次

目次	
前 言	
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 原理	1
4 试剂和材料	1
5 仪器	2
6 试样	2
7 分析步骤	2
8 分析结果及其表示	4
9 允许差	4
附录 A（规范性附录） 硅、铁、钨、锰、镁、镍、铅、锡、铬、砷、钴、铜、磷、钼、硼标准储备 溶液配制方法	6
附录 B（资料性附录） 等离子体原子发射光谱仪性能试验	8
附录 C（资料性附录） 等离子体原子发射光谱仪的工作条件参数	10

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准附录A为规范性附录。

本标准附录B、附录C为资料性附录。

本标准由四川省经济和信息化委员会提出并归口。

本标准由四川省质量技术监督局批准。

本标准起草单位：国家钒钛制品质量监督检验中心、攀钢集团有限公司。

本标准主要起草人：成勇、袁金红、吴建国、杨新能、冯宗平、李小青、方霖、但娟、张远琴、陈小毅、周开著、郭锦辉。

钒铝合金 硅、铁等 15 种杂质元素含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

1 范围

本标准规定了电感耦合等离子体发射光谱法同时测定硅、铁、钨、锰、镁、镍、铅、锡、铬、砷、钴、铜、磷、钼、硼含量。

本标准适用于钒铝合金中硅、铁、钨、锰、镁、镍、铅、锡、铬、砷、钴、铜、磷、钼、硼 15 种杂质元素含量的测定。各元素测定范围（质量分数）见表 1：

表1 测定范围

分析元素	含量范围（质量分数），%
硼	0.003~1.00
铅、砷、钴、铜、磷、钼	0.005~1.00
硅、铁、钨、锰、镁、镍、锡、铬	0.010~1.00

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶
- GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管
- GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管
- YS/T 579 钒铝中间合金

3 原理

试料以盐酸、硝酸溶解后，稀释至规定的体积，将试液引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪，测量各元素相应波长的强度，根据校准曲线的回归方程计算出待测元素的含量。

4 试剂和材料

分析中除另有说明外，仅使用认可的优级纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的二级以上水或其纯度相当的水。

- 4.1 盐酸， ρ 1.19 g/mL。
- 4.2 硝酸， ρ 1.42 g/mL。
- 4.3 金属钒粉或高纯五氧化二钒，含量不小于 99.99%。
- 4.4 金属铝粉，含量不小于 99.99%。
- 4.5 标准储备溶液，1 mg/mL。

硅、铁、钨、锰、镁、镍、铅、锡、铬、砷、钴、铜、磷、钼、硼等单元素标准储备溶液，制备方法参见附录 A，也可用有证标准物质。

5 仪器

5.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪

可以使用任何型号的电感耦合等离子体原子发射光谱仪，根据制造商的建议和实验室定量分析操作来初始调节电感耦合等离子体原子发射光谱仪，并按7.5.3优化后，按附录 A 进行性能试验。

5.1.1 分析谱线

不指定特殊的分析谱线，推荐使用的分析谱线及其背景校正位置列于附录B中的表B.1。在使用时，应根据仪器特点仔细检查谱线的背景校正位置以及光谱干扰情况。

5.1.1 光谱仪的实际分辨率

计算每条使用的分析谱线的带宽，带宽应小于0.03 nm。

5.1.2 短期稳定性

较短时间内连续测量待测元素的校准曲线的最高浓度的绝对强度或相对强度11次，计算测量的绝对强度或相对强度的相对标准偏差不应超过0.5 %。

5.1.3 长期稳定性

每隔20分钟测量待测元素的校准曲线的最高浓度的绝对强度或相对强度11次，计算测量的绝对强度或相对强度的相对标准偏差不应超过1 %。

5.1.4 校准曲线的线性

校准曲线的线性通过计算相关系数进行检查，相关系数要求必须大于0.999。

5.2 容量瓶、移液管、吸量管

分别符合GB/T 12806、GB/T 12807和GB/T 12808的规定。

6 试样

6.1 取样

化学成分分析用试样按 YS/T 579 的要求取样。

6.2 制样

试样应通过0.180 mm的筛孔，置于干燥器中待测。

7 分析步骤

7.1 试料量

称取0.50 g试样，精确至0.1 mg。

7.2 测定次数

同一试料，应独立测定不少于2次。

注：“独立”是指在同一实验室，由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法，在短时间内对同一被测对象独立进行测试。

7.3 空白试验

随同试料做空白试验，所用试剂须取自同一试剂瓶。

7.4 验证试验

随同试样分析标准样品。

7.5 测定

7.5.1 试液的制备

7.5.1.1 将试料（7.1）置于250 mL锥形瓶中，以约10 mL水冲洗瓶壁并分散样品，然后加入10 mL盐酸（4.1）和5 mL硝酸（4.2），置于电热板上加热进行溶解反应，直到样品溶解完全并煮沸溶液呈现均匀大气泡。

7.5.1.2 试料溶解完成后将试液转移至100 mL容量瓶中，水稀释至刻度，混匀。

7.5.2 校准曲线系列溶液的制备

根据不同牌号钒铝合金产品中钒与铝的含量比例关系，称取6份金属钒粉或高纯五氧化二钒（4.3）和金属铝粉（4.4）置于250 mL锥形瓶中，按7.5.1操作进行溶解处理后，按表2依次加入逐级稀释元素的标准储备溶液配制成系列待测元素混合标准溶液，分别用作钒铝合金校准溶液。

表2 校准曲线系列溶液

序号	硅、铁、钨、锰、镁、镍、铅、锡、铬、砷、钴、铜、磷、钼、硼			
	标准溶液		校准曲线系列溶液	
	稀释后的浓度, $\mu\text{g/mL}$	加入的体积, mL	浓度, $\mu\text{g/mL}$	对应的质量分数, %
1	10	0.00	0.00	0.000
2	10	1.00	0.10	0.002
3	10	5.00	0.50	0.010
4	100	5.00	5.00	0.100
5	500	5.00	25.00	0.500
6	1000	5.00	50.00	1.000

7.5.3 仪器的准备和确认

7.5.3.1 开启等离子体光谱仪及其附属设备，点燃等离子体，进行测量前至少稳定运行30分钟。

7.5.3.2 设置待测元素分析谱线等检测参数（参见附录B表B.1），以及设定等离子体原子发射光谱仪工作条件（参见附录C表C.2）。

7.5.3.3 检查5.1.2~5.1.4中要求的各项仪器性能指标。

7.5.4 校准曲线的绘制

仪器稳定后，依次测量校准曲线系列溶液（7.5.2）中各元素在分析线处的光谱强度，每次测量之间吸入水或稀盐酸冲洗，试液至少应重复测量3次。以净强度或净强度比为横坐标，校准溶液的浓度为纵坐标绘制校准曲线。计算相关系数，相关系数要求应符合5.1.5要求。

7.5.5 试液的测量

经与7.5.4相同的条件下，将空白试液（7.3）和待测试液（7.5.1.2）依次导入电感耦合等离子体原子发射光谱仪，分别测定各待测元素在选定的分析线处的光谱强度，每次测量之间吸入1+5盐酸溶液冲洗，试液至少应重复测量3次。

8 分析结果及其表示

8.1 结果计算

根据试液的光谱强度值从校准曲线的回归方程中分别计算各元素的浓度值，按式（1）计算被测元素M的含量 W_M ，以质量百分数表示：

$$W_M = \frac{(c - c_0) \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中：

- W_M ——待测元素含量，质量百分数（%）%；
- c ——试液中待测元素浓度值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- c_0 ——空白试液中待测元素浓度值，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g/mL}$ ）；
- V ——被测试液的体积，单位为毫升（ mL ）；
- m ——试料质量，单位为克（ g ）。

8.2 最终分析结果

同一试样两次测定结果的差值如不大于允许差，取其算术平均值作为分析结果，否则进行第三次测定；如三次测定结果的极差值不大于1.2倍允许差，取三次测定结果的算术平均值作为分析结果，否则进行第四次测定；四次测定结果的极差值如不大于1.3倍允许差，取四次测定结果的算术平均值作为分析结果，否则应查明原因重新分析。

分析结果应按GB/T 8170的规定修约至与允许差小数相同位数。

9 允许差

同一样品的两个分析结果的差值应不大于下表所列允许差。

表3 允许差

质量分数：%

成分	含量	允许差
硼	0.003~0.010	0.002
	>0.010~0.050	0.005
	>0.050~0.100	0.010
	>0.100~0.250	0.020
	>0.250~0.500	0.030
	>0.500~1.00	0.045
铅、砷、钴、铜、磷、钼	0.005~0.010	0.0025
	>0.010~0.050	0.005
	>0.050~0.100	0.010
	>0.100~0.250	0.020
	>0.250~0.500	0.030
	>0.500~1.00	0.045
硅、铁、钨、锰、镁、镍、锡、铬	0.010~0.050	0.005
	>0.050~0.100	0.010
	>0.100~0.250	0.020
	>0.250~0.500	0.030
	>0.500~1.00	0.045

附 录 A
(规范性附录)

硅、铁、钨、锰、镁、镍、铅、锡、铬、砷、钴、铜、磷、钼、硼标准储备溶液制备方法

A.1 硅标准储备溶液, 1 mg/mL

准确称取 2.139 2 g 的 SiO_2 (含量不小于 99.99% , 预先经 1 000 °C 灼烧 1 h, 置于干燥器中, 冷却至室温), 置于加有 3 g 无水碳酸钠的铂金坩埚中, 搅拌均匀, 上面再覆盖 (1 g~2 g) 无水碳酸钠, 先将铂坩埚置于马弗炉内低温加热, 然后升温至 950 °C 高温熔融至透明, 继续加热熔融 3 min~5 min, 取出、冷却。移入盛有冷水的聚四氟乙烯烧杯中浸取, 低温加热至熔块完全溶解。取出坩埚, 仔细洗净, 冷却至室温, 将溶液转移到 1 L 容量瓶中用水稀释至刻度, 混匀, 贮存于聚四氟乙烯试剂瓶中。

A.2 铁标准储备溶液, 1 mg/mL

准确称取 1.000 0 g 的金属铁粉 (含量不小于 99.99%) 置于 500 mL 烧杯中, 加入 100 mL 盐酸(1+1) 加热溶解完全, 冷却至室温后转移到 1 L 容量瓶, 并以水稀释至刻度, 混匀。

A.3 钨标准储备溶液, 1 mg/mL

准确称取 1.794 1 g 的 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (含量不小于 99.99%) 置于 500 mL 烧杯中加入水溶解完全, 并以水稀释至 1 L, 混匀。

A.4 锰标准储备溶液, 1 mg/mL

准确称取 1.000 0 g 的金属锰 (含量不小于 99.99%) 于 500 mL 烧杯中, 加入 50 mL 硝酸(1+2) 加热溶解完全, 煮沸驱尽氮氧化物, 冷却至室温后转移到 1 L 容量瓶, 并以水稀释至刻度, 混匀。

A.5 镁标准储备溶液, 1 mg/mL

准确称取 1.000 0 g 的金属镁粉 (含量不小于 99.99%) 于 500 mL 烧杯中, 加入 100 mL 盐酸(1+1) 加热溶解完全, 冷却至室温后转移到 1 L 容量瓶, 并以水稀释至刻度, 混匀。

A.6 镍标准储备溶液, 1 mg/mL

准确称取 1.000 0 g 的金属镍粉 (含量不小于 99.99%) 置于 500 mL 烧杯中, 加入 50 mL 硝酸(1+1) 加热溶解完全, 冷却至室温后转移到 1 L 容量瓶, 并以水稀释至刻度, 混匀。

A.7 铅标准储备溶液, 1 mg/mL

准确称取 1.000 0 g 的金属铅粉 (含量不小于 99.99%) 置于 500 mL 烧杯中, 加入 50 mL 硝酸(1+1) 加热溶解完全, 冷却至室温后转移到 1 L 容量瓶, 并以水稀释至刻度, 混匀。

A.8 锡标准储备溶液, 1 mg/mL

准确称取 1.000 0 g 的金属锡粉（含量不小于 99.99%）置于 500 mL 烧杯中，加入 20 mL 浓盐酸加热溶解完全，冷却至室温后转移到 1 L 容量瓶，并以（5+95）稀盐酸稀释至刻度，混匀。

A.9 铬标准储备溶液，1 mg/mL

准确称取 1.000 0 g 的金属铬粉（含量不小于 99.99%）置于 500 mL 烧杯中，加入 100 mL 盐酸(1+1)加热溶解完全，冷却至室温后转移到 1 L 容量瓶，并以水稀释至刻度，混匀。

A.10 砷标准储备溶液，1 mg/mL

准确称取 1.000 0 g 的砷粉（含量不小于 99.99%）置于 500 mL 烧杯中，加入 50 mL 硝酸(2+1)低温加热溶解完全，冷却至室温后转移到 1 L 容量瓶，并以水稀释至刻度，混匀。

A.11 钴标准储备溶液，1 mg/mL

准确称取 1.000 0 g 的金属钴粉（含量不小于 99.99%）置于 500 mL 烧杯中，加入 50 mL 硝酸(1+1)加热溶解完全，冷却至室温后转移到 1 L 容量瓶，并以水稀释至刻度，混匀。

A.12 铜标准储备溶液，1 mg/mL

准确称取 1.000 0 g 的金属铜粉（含量不小于 99.99%）置于 500 mL 烧杯中，加入 50 mL 硝酸(1+1)加热溶解完全，冷却至室温后转移到 1 L 容量瓶，并以水稀释至刻度，混匀。

A.13 磷标准储备溶液，1 mg/mL

准确称取 4.393 6 g 的磷酸二氢钾（ KPH_2PO_4 ）（含量不小于 99.99%，预先经 105 °C 灼烧 1 小时，置于干燥器中，冷却至室温）置于 500 mL 烧杯中，加入适量水加热煮沸溶解完全，冷却至室温后转移到 1 L 容量瓶，并以水稀释至刻度，混匀。

A.14 钼标准储备溶液，1 mg/mL

准确称取 2.042 5 g 的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ （含量不小于 99.99%）置于 500 mL 烧杯中，加入水溶解完全，转移到 1 L 容量瓶，并以水稀释至刻度，混匀。

A.15 硼标准储备溶液，1 mg/mL

准确称取 5.720 0 g 的 H_3BO_3 （含量不小于 99.99%）置于 500 mL 烧杯中，加入水溶解完全，转移到 1 L 容量瓶，并以水稀释至刻度，混匀。

附 录 B
(资料性附录)
等离子体原子发射光谱仪性能试验

B.1 目的

B.1.1 本附录中给出的性能试验目的在于使用不同类型的仪器对等离子体光谱仪的性能进行适当的测定，允许不同的仪器使用不同的操作条件，但等离子体光谱仪最终能产生一致的结果。

B.1.2 整个性能试验步骤用三个基本参数考核：检测限（DL），背景等效浓度（BEC）和短期精密度（RSD）。

注：对于试样溶液中元素浓度高于 $5\ 000 \times DL$ ，RSD是唯一的需要评价的性能参数。

B.1.3 需要试验的元素列入表B.1。

表B.1 建议的检测限

元 素	DL ($\mu\text{g} / \text{mL}$)
硅	≤ 0.25
铁	≤ 0.25
钨	≤ 0.25
锰	≤ 0.25
镁	≤ 0.25
镍	≤ 0.25
铅	≤ 0.25
锡	≤ 0.25
铬	≤ 0.25
砷	≤ 0.10
钴	≤ 0.10
铜	≤ 0.10
磷	≤ 0.10
钼	≤ 0.10
硼	≤ 0.05

B.2 说明

B.2.1 检测限（DL）：当元素产生最小浓度信号时，可以认为超出了任何带有一定规定等级的伪背景信号；另一方面，元素浓度产生信号是背景水平值标准偏差的三倍。

B.2.2 背景等效浓度（BEC）：是产生与背景强度值相等的净强度相当于分析元素的浓度；是对给定波长灵敏度的度量。

B.2.3 短期精密度（RSD）：在测定条件下所得仪器的一系列读数的相对标准偏差。

B.3 背景等效浓度和检测限

B.3.1 制备3份溶液，含待测元素浓度分别为：0浓度水平，10倍检测限，1 000倍检测限。这些溶液含有与待测样品相似浓度的酸、基体元素。

B.3.2 制备参比溶液的检测限可以是实验室值或是表B.1中给出的估计值。

B.3.3 应按制造商的建议和实验室定量分析的实践经验对等离子体光谱仪进行最初的调节。吸入空白液并取10次强度读数。对另外两种参比溶液重复此操作。

B.3.4 按式(B.1)计算分析曲线的斜率。

$$M = C_2 / (I_2 - I_b) \dots\dots\dots (B.1)$$

式中：

M ——分析曲线的斜率；

C_2 ——10倍检测限溶液的浓度，单位： $\mu\text{g/mL}$ ；

I_2 ——10倍检测限溶液10次原始强度读数的平均值；

I_b ——空白溶液10次强度读数的平均值。

B.3.5 按式(B.2)计算检测限(DL)，单位： $\mu\text{g/mL}$ 。

$$DL = 3S_b M \quad (B.2)$$

式中：

S_b ——10次空白强度读数的标准偏差。

B.3.6 按式(B.3)计算背景等效浓度(BEC)：

$$BEC = M \times I_b \dots\dots\dots (B.3)$$

式中：

BEC——背景等效浓度，单位： $\mu\text{g/mL}$ 。

B.3.7 按式(B.4)从原始平均强度(I_3)与空白平均强度 I_b 的差值来计算1 000倍检测限溶液的净平均强度(IN_3)，如下：

$$IN_3 = I_3 - I_b \dots\dots\dots (B.4)$$

式中：

I_3 ——1000倍检测限溶液10次原始强度读数的平均值。

B.3.8 按式(B.5)计算1000倍检测限溶液的净强度相对标准偏差。

$$RSDN_{min} = \frac{\sqrt{(S_3^2 + S_b^2)}}{IN_3} \times 100 \dots\dots\dots (B.5)$$

式中：

S_3 ——1000倍检测限溶液的10次强度读数的标准偏差；

$RSDN_{min}$ ——元素浓度为 $1000 \times DL$ 溶液的估计值。

附 录 C

(资料性附录)

等离子体原子发射光谱仪的工作条件参数

表C. 1、C. 2给出了美国赛默飞世尔公司6300型全谱直读等离子体原子发射光谱仪的工作条件参数。

表C. 1 分析谱线

元素	波长	元素	波长	元素	波长
	nm		nm		nm
As	189.042	Fe	240.488	P	178.284
B	208.959	Mg	279.553	Pb	220.353
Co	228.616	Mn	293.306	Sn	189.989
Cr	267.716	Mo	203.844	Si	221.667
Cu	224.700	Ni	231.604	W	207.911

表C. 2 最佳光谱仪工作参数

RF 功率 (W)	观测高度 (mm)	辅助气流量 (1.0 L/min)	泵速 (rpm)	积分时间(s)		雾化器压力 (MPa)
				>260 nm	<260 nm	
1150	11.5	1.0	60	20	25	0.254