



中华人民共和国国家标准

GB/T 20125—2006

低合金钢 多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

Low-alloy steel—Determination of multi-element contents—
Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method

2006-03-02 发布

2006-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局
中国国家标准化管理委员会 发布

前 言

本标准修改采用 JISG 1258—1989《钢的电感耦合等离子体发射光谱分析方法》。

本标准在采用 JISG 1258—1989 时进行了修改。

为便于使用,本标准做了下列修改:

- a) 将“2 规范性引用文件”章节中引用的日本标准改为国家标准;
- b) 在“5 仪器与设备”章节中删除了日本标准中“3.3.1 性能基准”、“3.3.2 性能基准的检查频率”等章节,改为与国际标准一致的“光谱仪的最小实际分辨率”、“最小短期精密密度”、“最大背景等效浓度和检测限”和“曲线的线性”等章节;
- c) 在“样品溶液的制备”一节中,取消了回渣的步骤。对不溶碳化物,采用高氯酸冒烟的方法,进行溶解;
- d) 在“校准曲线溶液的制备”一节中,增加了“当校准曲线不呈线性时,分段配制校准曲线溶液进行测量”的步骤;
- e) 增加了附录部分。

本标准的附录 A 是规范性附录、附录 B 是资料性附录。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国钢标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:钢铁研究总院。

本标准参加起草单位:包头钢铁(集团)公司技术中心、济南钢铁集团总公司质检中心、宝钢集团公司、首钢钢铁技术中心、广东韶钢粤北质量检测中心、鞍山钢铁集团公司化检验中心、马钢股份有限公司技术中心等。

本标准主要起草人:罗倩华。

低合金钢 多元素含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

1 范围

本标准规定了用电感耦合等离子体发射光谱法测定硅、锰、磷、镍、铬、钼、铜、钒、钴、钛、铝的方法。

本方法适用于铁质量分数大于 92% 的碳钢、低合金钢中硅、锰、磷、镍、铬、钼、铜、钒、钴、钛、铝含量的测定,其测定多元素含量范围见表 1。

本方法测定的硅、钛和铝为酸溶硅、酸溶钛和酸溶铝。

当钢中各成分中即使只有一个成分超出表 1 的含量范围上限,本标准不适用。

钢中碳、硫质量分数大于 1.0%、钨、钼质量分数大于 0.10%,本标准也不适用。

表 1 测定元素含量范围

分析元素	含量范围(质量分数)/%
硅	0.01~0.60
锰	0.01~2.00
磷	0.005~0.10
镍	0.01~4.00
铬	0.01~3.00
钼	0.01~1.20
铜	0.01~0.50
钒	0.002~0.50
钴	0.003~0.20
钛	0.001~0.30
铝	0.004~0.10

本标准规定两种可供选择的方法来测定试液中元素的含量,一种使用内标,另一种不使用内标。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

GB/T 20066—2006 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法

GB/T 6379(所有部分) 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)

3 原理

试料用盐酸和硝酸的混合酸溶解,并稀释至一定体积。如需要,加钇作内标。将雾化溶液引入电感耦合等离子体发射光谱仪,测定各元素分析线的发射光强度,或同时在 371.03 nm 处测定钇的发射光强度,计算各元素的发射光强度比。

4 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用认可的分析纯试剂和二次蒸馏水或相当纯度的水。

4.1 高纯铁,质量分数大于 99.98%,且待测元素含量已知。

4.2 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL。

4.3 硝酸, ρ 约 1.42 g/mL。

4.4 高氯酸, ρ 约 1.67 g/mL。

4.5 硫酸, ρ 约 1.84 g/mL。

4.6 过氧化氢, ρ 约 1.10 g/mL。

4.7 钇标准溶液

4.7.1 钇贮备溶液,1 000.0 $\mu\text{g/mL}$

称取 1.269 9 g 三氧化二钇(质量分数大于 99.9%,预先经 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 后,置于干燥器中,冷却至室温),置于 500 mL 烧杯中,加入 50 mL 盐酸(1+1),加热溶解,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1 000.0 μg 钇。

4.7.2 钇标准溶液,25.00 $\mu\text{g/mL}$

将 25.00 mL 钇贮备溶液(4.7.1)移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 25.00 μg 钇。

4.8 硅标准溶液

4.8.1 硅贮备溶液,500.0 $\mu\text{g/mL}$

称取 0.534 8 g 二氧化硅(质量分数大于 99.9%,预先经 1 000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1 h 后,置于干燥器中,冷却至室温),置于加有 3 g 无水碳酸钠的铂坩埚中,搅拌均匀,上面再覆盖(1~2) g 无水碳酸钠,先将铂坩埚于低温处加热,再置于 950 $^{\circ}\text{C}$ 高温处加热熔融至透明,继续加热熔融 3 min,取出,冷却。移入盛有冷水的聚丙烯或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,将溶液移入 500 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,贮于聚丙烯或聚四氟乙烯瓶中。

此溶液 1 mL 含 500.0 μg 硅。

4.8.2 硅标准溶液,50.0 $\mu\text{g/mL}$

将 10.00 mL 硅贮备溶液(4.8.1)移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 50.0 μg 硅。

4.9 锰标准溶液

4.9.1 锰贮备溶液,1 000.0 $\mu\text{g/mL}$

称取 1.000 0 g 电解锰[质量分数大于 99.9%,预先用硝酸(1+3)洗净表面氧化膜,再放在无水乙醇中洗(4~5)次,取出放在干燥器中贮存 12 h 以上]置于 500 mL 烧杯中,加入 50 mL 硝酸(1+3),加热溶解,煮沸驱尽氮氧化物,取下冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1 000.0 μg 锰。

4.9.2 锰标准溶液,100.0 $\mu\text{g/mL}$

将 10.00 mL 锰贮备溶液(4.9.1)移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 100.0 μg 锰。

4.10 磷标准溶液

4.10.1 磷贮备溶液,1 000.0 $\mu\text{g/mL}$

称取 4.393 6 g 基准磷酸二氢钾(KH_2PO_4)(预先经 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 1 h,置于干燥器中,冷却至室温),置于 500 mL 烧杯中,用适量水溶解,煮沸,冷却,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1 000.0 μg 磷。

4.10.2 磷标准溶液 A, 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 磷贮备溶液(4.10.1)移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 100.0 μg 磷。

4.10.3 磷标准溶液 B, 10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 磷标准溶液 A(4.10.2)移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 10.00 μg 磷。

4.11 镍标准溶液

4.11.1 镍贮备溶液, 1 000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

称取 1.000 0 g 纯镍(质量分数大于 99.9%),置于 500 mL 烧杯中,加 50 mL 硝酸(1+1),加热溶解后,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1 000.0 μg 镍。

4.11.2 镍标准溶液, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 镍贮备溶液(4.11.1)移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 100 μg 镍。

4.12 铬标准溶液

4.12.1 铬贮备溶液, 1 000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

称取 1.000 0 g 纯铬(质量分数大于 99.9%),置于 500 mL 烧杯中,加 50 mL 盐酸(4.2),加热溶解后,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1 000.0 μg 铬。

4.12.2 铬标准溶液, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 铬贮备溶液(4.12.1)移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 100 μg 铬。

4.13 钼标准溶液

4.13.1 钼贮备溶液, 1 000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

称取 1.000 0 g 金属钼(质量分数大于 99.9%),置于 500 mL 烧杯中,加 30 mL 硝酸(1+1),加热溶解后,冷却,加入 30 mL 硫酸(4.5),加热至冒硫酸白烟,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1 000.0 μg 钼。

4.13.2 钼标准溶液, 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 钼贮备溶液(4.13.1)移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 100.0 μg 钼。

4.14 铜标准溶液

4.14.1 铜贮备溶液, 500.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

称取 0.500 0 g 纯铜(质量分数大于 99.9%),置于 500 mL 烧杯中,加 20 mL 盐酸(4.2),低温加热,滴加过氧化氢(4.6)至完全溶解后,煮沸,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 500.0 μg 铜。

4.14.2 铜标准溶液, 50.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 铜贮备溶液(4.14.1)移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 50.00 μg 铜。

4.15 钒标准溶液

4.15.1 钒贮备溶液, 250.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

称取 0.446 3 g 五氧化二钒(质量分数大于 99.9%),预先在 110 $^{\circ}\text{C}$ 烘 4 h 后,置于干燥器中,冷却至

室温),置于 250 mL 烧杯中,加 30 mL 盐酸(4.2),滴加过氧化氢(4.6)加热溶解,煮沸,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 250.0 μg 钒。

4.15.2 钒标准溶液,25.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 钒贮备溶液(4.15.1)移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 25.00 μg 钒。

4.16 钴标准溶液

4.16.1 钴贮备溶液,1 000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

称取 1.000 0 g 纯钴(质量分数大于 99.9%),置于 500 mL 烧杯中,加 50 mL 硝酸(1+1),加热溶解后,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1 000.0 μg 钴。

4.16.2 钴标准溶液 A,100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 钴贮备溶液(4.16.1)移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 100.0 μg 钴。

4.16.3 钴标准溶液 B,10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 钴标准溶液 A(4.16.2)移入 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 10.00 μg 钴。

4.17 钛标准溶液

4.17.1 钛贮备溶液,250.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

称取 0.250 0 g 金属钛(质量分数大于 99.9%),置于 400 mL 聚四氟乙烯烧杯中,加 5 mL 氢氟酸,立即滴加 2 mL 硝酸(4.3),加热溶解,冷却,加入 20 mL 硫酸(4.5),低温蒸发至冒硫酸烟,冷却至室温,用硫酸(5+95)移入 1 000 mL 容量瓶中,稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 250.0 μg 钛。

4.17.2 钛标准溶液,10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 钛贮备溶液(4.17.1)移入 250 mL 容量瓶中,用硫酸(5+95)稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 10.00 μg 钛。

4.18 铝标准溶液

4.18.1 铝贮备溶液,1 000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

称取 1.000 0 g 纯铝(质量分数大于 99.9%),置于 500 mL 烧杯中,加 100 mL 盐酸(1+1),在 85 $^{\circ}\text{C}$ 水浴上溶解(1~3 天),溶清后,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1 000.0 μg 铝。

4.18.2 铝标准溶液 A,100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 铝贮备溶液(4.18.1)移入 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 100.0 μg 铝。

4.18.3 铝标准溶液 B,10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 铝标准溶液 A(4.18.2)移入 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 盐酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 10.00 μg 铝。

5 仪器与设备

通常的实验室设备及电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)。

5.1 电感耦合等离子体(ICP-AES)原子发射光谱仪

光谱仪按 7.4.1~7.4.5 优化后,符合 5.1.2~5.1.5 的性能指标,就达到使用要求。光谱仪既可是同时型的,也可是顺序型的。但必须具有同时测定内标线的功能,否则,不能使用内标法。

5.1.1 分析线

本标准不指定特殊的分析线,推荐使用的分析线列于表 2。在使用时,应仔细检查谱线的干扰情况。

表 2 推荐的分析线

元素	波长/nm	可能的干扰元素
Si	251.611	Mo, V, Fe
	288.158	Co, Cr, Mo, Al
Mn	260.569	Co, Fe, Cr,
	293.930	Cr, Fe
P	178.280	Mo, Cr, Mn
Ni	231.604	Co
Cr	267.716	Mn
	206.149	
Mo	202.030	Fe
	281.615	Al, V
Cu	324.754	Mn, Mo
	327.396	Mo
V	309.311	Fe
	311.071	Ti, Mo
Co	228.616	Cr, Ti, Ni
Ti	334.941	Cr
	337.280	
Al	394.409	
	396.152	Mo
Y	371.030	

5.1.2 光谱仪的实际分辨率(见附录 A.1)

计算每条应当使用的波长(包括内标线)的带宽。带宽必须小于 0.030 nm。

5.1.3 短期稳定性

测定十次每个元素浓度最高的校准溶液的绝对强度或强度比,计算其标准偏差,相对标准偏差应小于 0.9%。

5.1.4 长期稳定性

测定三次每个元素浓度最高的校准溶液的绝对强度或强度比的平均值,计算七个平均值的标准偏差,绝对强度法相对标准偏差小于 1.8%,内标法相对标准偏差小于 1.2%。

5.1.5 背景等效浓度和检测限(见附录 A.2)

对于溶液中仅含被测元素的分析线,计算背景等效浓度(BEC)和检出线(DL),其结果必须低于表 3 中的数值。

表 3 背景等效浓度和检出线

分析元素	分析线/mm	BEC/(mg/L)	DL/(mg/L)
Si	251.611	0.8	0.04
	288.158	1.2	0.06
Mn	257.610	0.6	0.02
	260.569	1.4	0.05
	293.930	0.8	0.04
	279.482	0.5	0.04
P	213.618	1.5	0.08
	178.280	0.8	0.04
Ni	231.604	1.5	0.04
Cr	267.716	1.9	0.05
	283.563	0.6	0.02
Mo	202.030	1.3	0.05
Cu	324.754	0.8	0.02
	327.396	1.0	0.09
V	310.230	0.6	0.02
	309.311	0.7	0.02
	311.071	0.4	0.07
	290.882	0.5	0.02
Co	228.616	1.2	0.03
Ti	307.864	0.8	0.03
	334.941	0.5	0.01
	336.121	0.5	0.02
	337.280	0.5	0.02
Al	396.152	0.7	0.02
	308.215	0.8	0.02
	394.409	0.6	0.03

5.1.6 曲线的线性

校准曲线的线性通过计算相关系数进行检查,相关系数必须大于 0.999。

6 取制样

按 GB/T 20066 或适当的国家标准取制样。

7 分析步骤

7.1 试料量

称取 0.50 g 试料,精确至 0.1 mg。

7.2 空白试验(相当于零号)

称取 0.500 g 高纯铁(4.1),随同试料作空白试验。

7.3 测定

7.3.1 试样溶液的制备

将试料(7.1)置于200 mL烧杯中,加10 mL水,5 mL硝酸(4.3),盖上表皿,缓缓加热至停止冒泡。加5 mL盐酸(4.2),继续加热至完全分解。(如有不溶碳化物,可加5 mL高氯酸(4.4),加热至冒高氯酸烟(3~5) min,取下,冷却,加10 mL水,5 mL硝酸(4.3),摇匀,再加5 mL盐酸(4.2),加热溶解盐类。此溶液不能用来测定Si。冷却至室温,将溶液定量转移至100 mL容量瓶中,如果用内标法,用移液管加10 mL钇内标液(4.7.2),用水稀释至刻度,混匀。

7.3.2 校准曲线溶液的制备

称取0.500 g高纯铁(4.1)7份分别于200 mL烧杯中,按7.3.1步骤将其溶解,冷却至室温,将溶液转移至100 mL容量瓶中,按表4、表5加入被测元素的标准溶液。如果发现校准曲线不呈线性,可以增加校准系列(如:见表5)。如果用内标法,用移液管加10 mL钇内标液(4.7.2),用水稀释至刻度,混匀。在标准溶液中,如存在被测元素以外的共存元素(钠等)影响被测元素发光强度,在校准曲线系列溶液中应使此共存元素的量相同,样品溶液中也应加入与校准曲线系列溶液中等量的此共存元素。

表4 制作校准曲线的标准溶液系列一

分析元素	标准溶液	加入标准溶液的体积/mL							相应试料中元素含量(质量分数)/%
		0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	
硅	4.8.1	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	0.01~0.60
锰	4.9.1	0	1.00	2.00	3.00	5.00	10.0		0.01~2.00
磷	4.10.2	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00		0.005~0.10
镍	4.11.1	0	1.00	3.00	5.00	10.00	15.00	20.00	0.01~4.00
铬	4.12.1	0	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00	15.00	0.01~3.00
钼	4.13.1	0	1.00	2.00	3.00	5.00	6.00		0.01~1.20
铜	4.14.1	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00		0.01~0.50
钒	4.15.1	0	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00		0.002~0.50
钴	4.16.2	0	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00		0.003~0.20
钛	4.17.1	0	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00		0.001~0.30
铝	4.18.2	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00		0.004~0.10

表5 制作校准曲线的标准溶液系列二

分析元素	标准溶液	加入标准溶液的体积/mL							相应试料中元素含量(质量分数)/%
		0	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00		
硅	4.8.2	0	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00		0.01~0.10
锰	4.9.2	0	0.50	1.00	2.50	5.00	10.00		0.01~0.20
磷	4.10.3	0	2.00	3.00	5.00	10.00			0.005~0.02
镍	4.11.2	0	0.50	1.00	2.50	5.00	10.00		0.01~0.20
铬	4.12.2	0	0.50	1.00	2.50	5.00	10.00		0.01~0.20
钼	4.13.2	0	0.50	1.00	2.50	5.00	10.00		0.01~0.20
铜	4.14.2	0	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00		0.01~0.10
钒	4.15.2	0	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	10.00	0.002~0.05
钴	4.16.3	0	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00		0.003~0.02
钛	4.17.2	0	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00		0.001~0.025
铝	4.18.3	0	2.00	3.00	4.00	5.00			0.004~0.01

7.4 光谱测量

7.4.1 仪器的最优化

开启 ICP-AES, 进行测量前至少运行 1 h。

测量最浓校准溶液, 根据仪器厂家提供的操作程序和指南调节仪器参数: 气体(外部、中间或中心)流速, 火炬位置, 入射狭缝, 出射狭缝, 光电倍增管电压, 表 2 中分析线波长, 预冲洗时间, 积分时间。

准备测量分析线强度, 平均值, 相对标准偏差的软件。

如果使用内标, 准备用 Y(371.03 nm) 作内标并计算每个元素与钇的强度比的软件。内标强度应与分析物强度同时测量。

检查 5.1.2~5.1.5 中给定的各项仪器性能要求。

7.4.2 发射强度的测量

如测量绝对强度, 应确保所有测量溶液温度差均在 1℃ 之内。用中速滤纸过滤所有溶液, 弃去最初的 2 mL~3 mL 溶液。

开始用最低浓度校准溶液(零号相当于空白试验)测量绝对强度或强度比。

接着测量 2 或 3 个未知试液, 然后测量仅次于最低浓度的校准溶液, 再测量 2 或多个未知试液, 如此下去。对各溶液中被测元素, 积分 5 次并按 5.1.3 规定检查短期稳定性, 然后计算平均强度或平均强度比。

各溶液中被测元素的平均绝对强度或平均强度比(I_i)减去零号中平均绝对强度或平均强度比(I_0)得到净绝对强度或净强度比(I_N), 如公式(1)所示。

$$I_N = I_i - I_0 \quad \dots\dots\dots(1)$$

7.5 分析线中干扰线的校正

先检查各共存元素对被测元素分析线的光谱干扰。有光谱干扰的情况下, 求出光谱干扰校正系数, 即, 当共存元素质量分数为 1% 时相当的被测元素的质量分数。

7.6 校准曲线的绘制

以净强度或净强度比为 Y 轴, 被测元素的浓度($\mu\text{g/mL}$)为 X 轴作线性回归。计算相关系数, 应符合 5.1.6 的规定。

8 结果计算

根据校准曲线(7.6), 将试液的净强度或净强度比转化为相应被测元素的浓度, 以 $\mu\text{g/mL}$ 表示。

被测元素的含量以质量分数 w_M 计, 数值以 % 表示, 按下列公式(2)计算:

$$w_M = \frac{\rho_M \times V}{m \times 10^6} \times 100 + w_{M,0} - \sum l_j w_j \quad \dots\dots\dots(2)$$

式中:

ρ_M ——试液中分析元素浓度的数值, 单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

V ——被测试液体积的数值, 单位为毫升(mL);

$w_{M,0}$ ——纯铁(4.1)中分析元素的质量分数, 数值以 % 表示(如果不影响精确度可忽略);

m ——试料质量的数值, 单位为克(g);

l_j ——共存元素 j 对分析元素的光谱干扰校正系数;

w_j ——共存元素 j 的质量分数, 数值以 % 表示。

9 精密度

本标准的精密度数据是在 2003 年由(6~9)个实验室对多元素的(6~10)个水平进行共同试验所确定的。按照 GB/T 6379 的规定各实验室对多元素的每个水平测定 3 次完成的。原始数据按照

GB/T 6379进行统计分析,精密度见表6。

表6 精密度

元素	含量范围(质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
Si	0.01~0.60	$r=0.000\ 9+0.036\ 1\ m$	$R=0.006\ 4+0.044\ 5\ m$
Mn	0.01~2.00	$\lg r=-1.615\ 8+0.615\ 1\ \lg m$	$R=0.016\ 3+0.054\ 49\ m$
P	0.003~0.10	$r=0.000\ 8+0.026\ 6\ m$	$R=0.002\ 5+0.067\ 1\ m$
Ni	0.01~4.00	$r=0.000\ 6+0.024\ 3\ m$	$\lg R=-1.329\ 4+0.734\ 1\ \lg m$
Cr	0.01~3.00	$\lg r=-1.699\ 6+0.632\ 5\ \lg m$	$\lg R=-1.380\ 3+0.625\ 7\ \lg m$
Mo	0.01~1.20	$\lg r=-1.620\ 0+0.679\ 5\ \lg m$	$\lg R=-1.329\ 2+0.514\ 8\ \lg m$
Cu	0.01~0.50	$\lg r=-1.750\ 4+0.675\ 3\ \lg m$	$\lg R=-1.386\ 3+0.636\ 4\ \lg m$
V	0.002~0.50	$\lg r=-1.807\ 6+0.631\ 1\ \lg m$	$R=0.000\ 9+0.075\ 5\ m$
Co	0.003~0.20	$r=0.000\ 1+0.073\ 0\ m$	$R=0.001\ 6+0.086\ 7\ m$
Ti	0.001~0.30	$\lg r=-1.513\ 2+0.801\ 9\ \lg m$	$R=0.001+0.158\ 4\ m$
Al	0.004~0.10	$r=0.000\ 7+0.035\ 0\ m$	$R=0.002\ 3+0.125\ m$

注:式中 m 是两个测定值的平均值,单位为%(质量分数)。

重复性限 r 、再现性限 R 按以上表6给出的方程求得。

在重复性条件下,获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于重复性限(r),大于重复性限(r)的情况以不超过5%为前提;

在再现性条件下,获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限(R),大于再现性限(R)的情况以不超过5%为前提。

10 试验报告

试验报告应当包括下列内容:

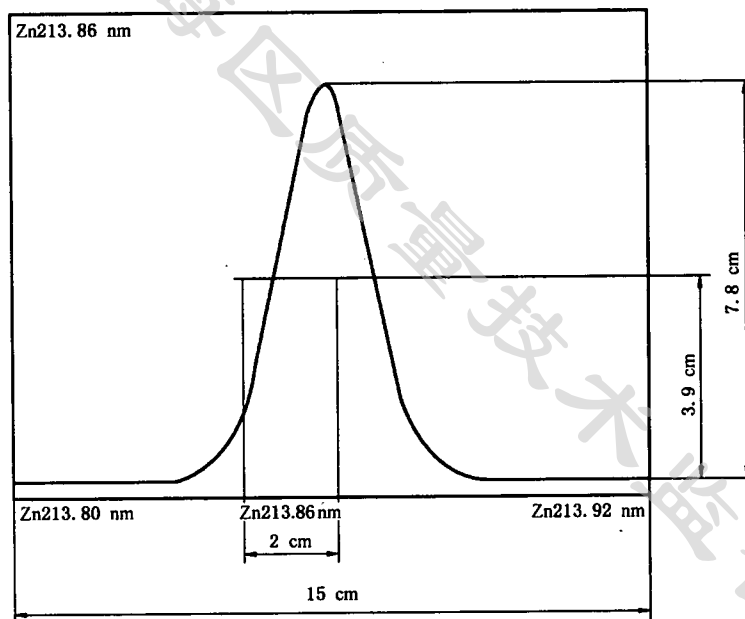
- 识别样品、实验室和试验日期所需的全部资料;
- 引用标准;
- 结果及其表示;
- 使用的分析线;
- 测定中发现的异常现象;
- 对结果可能已产生影响的本标准中未作规定的各种操作或任意的操作。

附录 A
(规范性附录)
测定仪器规范的操作

制定利用电感耦合等离子体原子发射光谱(JCP-AES)分析标准方法,应由工作组负责根据实验室间试验结果确定仪器规范的值。

A.1 光谱仪的实际分辨率

分辨率有待理论阐明,但其实用价值通常包括波长扫描穿过谱线时的影响,用点描出其外形,测定峰高一半处的峰宽,并计算分辨率,用纳米表示。如图 A.1 所示。



$$\text{分辨率} = (213.92 - 213.80) \times \frac{2.0}{15} = 0.016 \text{ nm}$$

图 A.1 计算实际分辨率的例子

A.2 背景等效浓度和检测限

制备 3 份溶液,含待测物浓度分别为:0 浓度水平,10 倍检测限,1000 倍检测限。这些溶液含有与待测样品相似浓度的酸、溶剂、基体元素。

喷入 1000 倍检测限溶液,在溶液进入等离子体后等待 10 s,以保证稳定雾化。对待测元素设定操作和仪器条件。

仔细地将选择的波长定位在的最高峰处,选择适当的光电倍增管(如果不是自动选择),以保证测到的光强为 4 位有效数字。设定积分时间为 3 s。

A.2.1 确定检测限

喷入空白试液约 10 s,以预设积分时间测定 10 次。

喷入 10 倍检测限溶液约 10 s,以预设积分时间测定 10 次。

由空白试液和 10 倍检测限溶液得到的强度读数,计算空白试液平均强度 \bar{X}_0 、10 倍检测限溶液平均强度 \bar{X}_1 和空白的标准偏差 s_b 。

按式 A.1 计算 10 倍检测限溶液的净平均强度(\bar{X}_{n1}):

$$\bar{X}_{n1} = \bar{X}_1 - \bar{X}_b \quad \dots\dots\dots(\text{A.1})$$

按式 A.2 计算检测元素的检测限(DL):

$$DL = 3s_b \times \frac{\rho_1}{\bar{X}_{n1}} \quad \dots\dots\dots(\text{A.2})$$

式中:

ρ_1 ——10 倍检测限溶液的浓度,单位为微克每毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

应当指出,由于重复测量次数有限,按这种方法计算出的检测限误差范围较宽。

A.2.2 背景等效浓度的测定

按式(A.3)计算背景等效浓度(BEC):

$$BEC = \frac{\bar{X}_b}{\bar{X}_{n1}} \times \rho_1 \quad \dots\dots\dots(\text{A.3})$$

A.3 谱线干扰

光谱干扰使待测元素分析线的强度偏高,需进行光谱干扰校正。

分别制备含 1 mg/L 待测元素溶液和 1 000 mg/L 干扰元素溶液各 1 份。

分别喷入水、1 mg/L 待测元素溶液和 1 000 mg/L 干扰元素溶液,测量待测元素分析线绝对强度。

1 mg/L 待测元素溶液的绝对强度,减去水的强度得净分析强度 I_n 。

1 000 mg/L 干扰元素的绝对强度,减去水的强度得净干扰强度 I_m 。

按式 A.4 计算干扰校正系数 l_j ,即 1 mg/L 干扰元素相当的分析元素的浓度(1 mg/L):

$$l_j = \frac{I_m \times 1}{I_n \times 1\,000} \quad \dots\dots\dots(\text{A.4})$$

式中:

l_j ——共存元素 j 对分析元素的光谱干扰校正系数;

I_m ——净干扰强度;

I_n ——净分析强度。

附录 B

(资料性附录)

共同精密度试验附加资料

进行共同精密度试验时,各实验室使用的分析线波长与谱线干扰校正系数列于表 B.1(根据附录 A 中的 A.3 计算得出)。

表 B.1 分析线与共存元素干扰校正系数

元素	分析线/nm	N ^a	干扰元素	n ^b	干扰校正系数
Si	251.611	7	Mo	5	0.002~0.014
			V	2	0.0003,0.012
			Al	1	0.004
	288.158	5	Mo	2	0.005,0.002
			Cr	3	0.000 3~0.008
			V	1	0.01
Mn	257.610	5	Al	1	0.000 4
			V	1	0.000 1
	260.569	3	Co	3	0.000 5
			Cr	1	0.000 06
	293.930	3	Cr	1	0.000 04
P	213.618	4	Al	1	0.001
			Cu	4	0.004~0.052
			Mn	1	0.019
	178.280	2	Mo	1	0.000 06
			Cr	1	0.000 04
Ni	231.604	9	Co	3	0.000 1~0.001
Cr	267.716	8	Mn	2	0.016,0.000 07
	283.563	1			
Mo	202.030	6	Fe	1	0.000 5
	281.615	4			
Cu	324.754	8	Mn	2	0.000 3,0.000 02
			Mo	3	0.000 3~0.000 5
	327.396	4	Mo	1	0.000 02
V	310.230	2			
	309.311	4	Fe	1	0.000 07
	311.071	3	Ti	3	0.007~0.009
	290.882	1			

表 B.1 (续)

元素	分析线/nm	N^a	干扰元素	n^b	干扰校正系数
Co	228.616	9	Ti	2	0.001
			Ni	4	0.000 1~0.000 3
			Cr	1	0.000 1
Ti	334.941	6	Cr	1	0.000 2
	337.280	3			
	307.864	1			
Al	396.152	6	Mo	4	0.016~0.027
			Ti	1	0.010
	394.409	4	Mo	1	0.000 1
			Ti	1	0.009
	308.215	2			
<p>a N 为分析线所使用的实验数；</p> <p>b n 为对分析线进行干扰校正的实验数。</p>					