

ICS 77.080.20

H 11

YB

中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T 4396—2014

不锈钢 多元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

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

2014-05-06 发布

2014-10-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

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(SAC/TC183)归口。

本标准起草单位：国家金属制品质量监督检验中心、冶金工业信息标准研究院、钢铁研究总院、江苏兴龙金属制品股份有限公司。

本标准主要起草人：邱月梅、张丹丹、罗倩华、陈自斌、曹瑞、张杰、张宝。

本标准为首次发布。

用于支撑国家重大项目“国家材料自然环境腐蚀实验台网建设2015DKA10400”

不锈钢 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原子发射光谱法测定硅、锰、磷、镍、铜、钼、钛、铝、钒、钴的方法。
本方法适用于不锈钢中硅、锰、磷、镍、铜、钼、钛、铝、钒、钴含量的测定,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。

当钢中碳的质量分数大于 0.8%、铬的质量分数大于 28%,本标准不适用。

表 1 测定范围

元 素	测定范围(质量分数)/%
硅	0.10~2.50
锰	0.10~10.00
磷	0.005~0.10
镍	0.10~20.00
铜	0.05~3.00
钼	0.05~3.00
钛	0.01~0.80
铝	0.03~1.50
钒	0.05~0.50
钴	0.01~0.30

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 6379.1 测试方法与结果的准确度(正确度和精密度) 第 1 部分:总则与定义

GB/T 6379.2 测试方法与结果的准确度(正确度和精密度) 第 2 部分:确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法

3 原理

试料用稀王水溶解(不能完全溶解的试样采用王水溶解高氯酸冒烟),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,于所推荐的波长或其他合适的波长处测量各元素的发射光谱强度或强度比,由校准曲线计算待测元素的含量。

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符合 GB/T 6682 中规定的二级水。

4.1 高纯铁,质量分数大于 99.98%,且各待测元素的质量分数不超过其测定下限的 1/10。

4.2 盐酸, ρ 约 1.19g/mL。

4.3 硝酸, ρ 约 1.42g/mL。

4.4 高氯酸, ρ 约 1.67g/mL。

4.5 过氧化氢, ρ 约 1.10g/mL。

4.6 硫酸, ρ 约 1.84g/mL。

4.7 稀王水($\text{HCl} : \text{HNO}_3 : \text{H}_2\text{O} = 200 : 65 : 735$)

4.8 硅标准溶液

4.8.1 硅储备溶液,500 $\mu\text{g/mL}$ 。

称取 0.5348g 二氧化硅(质量分数大于 99.9%,预先经 1000 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧 1h 后,置于干燥器中,冷却至室温),置于加有 3g 无水碳酸钠的铂坩埚中,搅拌均匀,上面覆盖 1g~2g 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 3min,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 500mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀,储于聚丙烯或聚四氟乙烯瓶中。

此溶液 1mL 含 500 μg 硅。

4.8.2 硅标准溶液,100 $\mu\text{g/mL}$ 。

分取 20.00mL 硅储备溶液(4.8.1)于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 100 μg 硅。

4.9 锰标准溶液

4.9.1 锰储备溶液,1000 $\mu\text{g/mL}$ 。

称取 1.0000g 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 次~5 次取出放在干燥器中储存 12h 以上]置于 500mL 烧杯中,加入 50mL 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 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 1000 μg 锰。

4.9.2 锰标准溶液,200 $\mu\text{g/mL}$ 。

分取 20.00mL 锰储备溶液(4.9.1)于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 200 μg 锰。

4.10 磷标准溶液

4.10.1 磷储备溶液,500 $\mu\text{g/mL}$ 。

称取 2.1968g 基准磷酸二氢钾(KH_2PO_4)(预先经 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘 1h,置于干燥器中,冷却至室温),置于 500mL 烧杯中,用适量水溶解,煮沸,冷却,移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 500 μg 磷。

4.10.2 磷标准溶液 A,50.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

分取 20.00mL 磷储备溶液(4.10.1)于 200mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 50.0 μg 磷。

4.10.3 磷标准溶液 B,10.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

分取 20.00mL 磷标准溶液 A(4.10.2)于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 10.0 μg 磷。

4.11 镍标准溶液

4.11.1 镍储备溶液,1000 $\mu\text{g/mL}$ 。

称取 1.0000g 纯镍(质量分数大于 99.9%),置于 500mL 烧杯中,加 60mL 硝酸(1+1),加热溶解后,冷却至室温,移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 1000 μ g 镍。

4.11.2 镍标准溶液, 200.0 μ g/mL。

分取 20.00mL 镍储备溶液(4.11.1)于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此溶液 1mL 含 200.0 μ g 镍。

4.12 铜标准溶液

4.12.1 铜储备溶液, 1000 μ g/mL。

称取 1.0000g 纯铜(质量分数大于 99.9%), 置于 500mL 烧杯中, 加 30mL 硝酸(1+1), 低温加热至完全溶解后, 冷却至室温, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此溶液 1mL 含 1000 μ g 铜。

4.12.2 铜标准溶液, 100 μ g/mL。

分取 10.00mL 铜储备溶液(4.12.1)于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此溶液 1mL 含 100 μ g 铜。

4.13 钼标准溶液

4.13.1 钼储备溶液, 1000 μ g/mL。

称取 1.0000g 金属钼(质量分数大于 99.9%), 置于 500mL 烧杯中, 加 30mL 硝酸(1+1), 加热溶解后, 冷却, 加入 30mL 硫酸(4.6), 加热至冒硫酸白烟, 冷却至室温, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此溶液 1mL 含 1000 μ g 钼。

4.13.2 钼标准溶液, 100 μ g/mL。

分取 10.00mL 钼储备溶液(4.13.1)于 100mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此溶液 1mL 含 100 μ g 钼。

4.14 钛标准溶液

4.14.1 钛储备溶液, 200.0 μ g/mL。

称取 0.2000g 金属钛(质量分数大于 99.9%), 置于 100mL 铂皿中, 加 10mL 氢氟酸和 20mL 硫酸(1+1)溶解, 加热蒸发至冒硫酸烟, 用水冲洗铂皿, 继续加热至冒硫酸烟使氟驱尽。冷却至室温, 加约 50mL 水溶解盐类, 移入 1000mL 容量瓶中, 用(5+95)的硫酸洗净铂皿, 洗液合并于容量瓶中, 并用硫酸(5+95)稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 200.0 μ g 钛。

4.14.2 钛标准溶液, 20.0 μ g/mL。

分取 10.00mL 钛储备溶液(4.14.1)于 100mL 容量瓶中, 加入 20mL 盐酸(4.2), 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1mL 含 20.0 μ g 钛。

4.15 铝标准溶液

4.15.1 铝储备溶液, 500 μ g/mL。

称取 0.5000g 纯铝(质量分数大于 99.9%), 置于 500mL 烧杯中, 加 100mL 盐酸(1+1), 在 85℃ 水浴上溶解, 溶清后, 冷却至室温, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此溶液 1mL 含 500 μ g 铝。

4.15.2 铝标准溶液, 20.0 μ g/mL。

分取 10.00mL 铝储备溶液(4.15.1)于 250mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此溶液 1mL 含 20.0 μ g 铝。

4.16 钒标准溶液

4.16.1 钒储备溶液, 500 μ g/mL。

称取 0.8926g 五氧化二钒(质量分数大于 99.9%, 预先在 110℃ 烘 4h 后, 置于干燥器中, 冷却至室温), 置于 250mL 烧杯中, 加 30mL 盐酸(4.2), 滴加过氧化氢(4.5)至完全溶解后, 煮沸, 冷却至室温, 移

入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 500 μ g 钒。

4.16.2 钒标准溶液,100 μ g/mL。

分取 20.00mL 钒储备溶液(4.16.1)于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 100 μ g 钒。

4.17 钴标准溶液

4.17.1 钴储备溶液,500 μ g/mL。

称取 0.5000g 金属钴(质量分数大于 99.9%),置于 400mL 烧杯中,加 30mL 硝酸(1+1),加热溶解后,煮沸,冷却至室温,移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 500 μ g 钴。

4.17.2 钴标准溶液 A,100.0 μ g/mL。

分取 20.00mL 钴储备溶液(4.17.1)于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 100 μ g 钴。

4.17.3 钴标准溶液 B,10.0 μ g/mL。

分取 10.00mL 钴标准溶液 A(4.17.2)于 100mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 10.0 μ g 钴。

4.18 钇标准溶液

4.18.1 钇储备溶液,1000 μ g/mL。

称取 1.2699g 三氧化钇(质量分数大于 99.9%,预先经 1000℃灼烧 1h 后,置于干燥器中,冷却至室温),置于 500mL 烧杯中,加 50mL 盐酸(1+1),加热溶解,冷却至室温,移入 1000mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 1000 μ g 钇。

4.18.2 钇标准溶液,50.0 μ g/mL。

分取 50.00mL 钇储备溶液(4.18.1)于 1000mL 容量瓶中,加入 50mL 盐酸(1+1),用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1mL 含 50.0 μ g 钇。

5 仪器与设备

5.1 通常的实验室设备

5.2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)

ICP-AES 光谱仪按 7.4.1 优化后,符合 5.2.2~5.2.5 的性能指标,就达到使用要求。

光谱仪既可以是同时型的,也可以是顺序型的。但顺序型光谱仪如果使用内标,应具有同时测定内标线的功能。

5.2.1 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
	212.412	Mo, V
Mn	279.482	V
	257.610	

表 2(续)

元 素	波长/nm	可能的干扰元素
P	178.284	
Ni	231.604	Co, Mo
	341.473	Co
Cu	327.396	
Mo	202.030	
V	311.071	Mn, Ti
Ti	334.941	Cr
Al	394.409	
Co	228.616	Ti
Y	371.030	

5.2.2 光谱仪的实际分辨率(见附录 A 中 A.1)

按 A.1 计算所用波长(包括内标线)的带宽,带宽应小于 0.030nm。

5.2.3 短期稳定性

对于浓度为 100~1000 倍 LOD(5.2.5)的各待测元素校准溶液,其连续测量 10 次的光谱强度或强度比的相对标准偏差(RSD)应不超过 0.8%;对于浓度为 10~100 倍 LOD(5.2.5)的各待测元素校准溶液,其连续测量 10 次的光谱强度或强度比的 RSD 应不超过 5%。

5.2.4 长期稳定性

在 3h 内,每隔 30min 测量一次浓度为 1000 倍 LOD(5.2.5)的各待测元素校准溶液的净光谱强度或强度比(每次测量取 3 个测量值的平均值),重复 7 次测量。分别计算 7 个测量平均值的标准偏差(RSD),绝对强度法的相对标准偏差应不超过 1.5%,内标法的相对标准偏差应不超过 1.0%。

5.2.5 检出限(LOD)和定量限(LOQ)

按附录 A.2,计算所用分析线的 LOD 和 LOQ,其值应小于表 3 所列数值。

表 3 检出限和定量限

分析元素	分析线/nm	LOD/(mg/L)	LOQ/(mg/L)
Si	251.611	0.04	0.20
	212.412	0.03	0.15
Mn	279.482	0.04	0.20
	257.610	0.02	0.10
P	178.284	0.02	0.10
Ni	341.473	0.02	0.10
	231.604	0.02	0.10
Cu	327.396	0.01	0.05
Mo	202.030	0.03	0.15
V	311.071	0.02	0.10
Ti	334.941	0.02	0.10
Al	394.409	0.03	0.15
Co	228.616	0.02	0.10

5.2.6 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,相关系数应不小于 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 0.20g 试料,精确至 0.1mg(硅含量大于 1.0%,镍、锰含量大于 2.0%时,称取 0.1000g 试料)。

7.2 空白试验(相当于零号)

称取 0.1400g 高纯铁(4.1)(硅含量大于 1.0%,镍、锰含量大于 2.0%时,称取 0.0700g 高纯铁),随同试料作空白试验。

7.3 测定

7.3.1 试料溶液的制备

方法一:适用于稀王水(4.7)能完全溶解的试样。

将试料(7.1)置于 150mL 烧杯中,加入 30mL 稀王水(4.7),盖上表面皿,低温加热至试样完全溶解,煮沸 2min,取下,冷却至室温后,定量转移至 100mL 容量瓶中,加入 5.00mL 钇标准溶液(4.18.2),用水稀释至刻度,混匀。

方法二:适用于稀王水(4.7)不能完全溶解的试样,此方法不能用于测定硅含量。

将试料(7.1)置于 150mL 烧杯中,加入 10mL 盐酸(4.2)和 5mL 硝酸(4.3),盖上表面皿,低温加热至试样溶解后,加入 5mL 高氯酸(4.4),加热蒸发至冒高氯酸烟,并将铬氧化成六价后,取下稍冷,加少量水溶解盐类,冷却至室温后,定量转移至 100mL 容量瓶中,加入 5.00mL 钇标准溶液(4.18.2),用水稀释至刻度,混匀。

7.3.2 校准曲线溶液的制备

称取 0.1400g 高纯铁(4.1)(硅含量大于 1.0%,镍、锰含量大于 2.0%时,称取 0.0700g 高纯铁)6 份分别于 6 个 200mL 烧杯中,按 7.3.1 步骤(与试料溶解方法相同)将其溶解,冷却至室温,将溶液转移至 100mL 容量瓶中,加入 5.00mL 钇标准溶液(4.18.2),再按表 4 或表 5 加入被测元素的标准溶液。在试样溶液中,如存在被测元素以外的共存元素影响被测元素发光强度,在校准曲线系列溶液中应加入等量的此共存元素标准溶液。

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)/%
		1	2	3	4	5	6	7	
硅	4.8.1	0 ^{a)}			2.00	3.00	4.00		0.10~1.00
	4.8.2	0	2.00	5.00					
锰	4.9.1	0				2.00	3.00	4.00	0.10~2.00
	4.9.2	0	1.00	2.00	5.00				
磷	4.10.2	0				2.00	3.00	4.00	0.005~0.10
	4.10.3	0	1.00	2.00	5.00				
镍	4.11.1	0				2.00	3.00	4.00	0.10~2.00
	4.11.2	0	1.00	2.00	5.00				

表 4(续)

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)/%
		1	2	3	4	5	6	7	
铜	4.12.1	0			1.00	2.00	4.00	6.00	0.05~3.00
	4.12.2	0	1.00	2.00					
钼	4.13.1	0			1.00	2.00	4.00	6.00	0.05~3.00
	4.13.2	0	1.00	2.00					
钛	4.14.1	0			1.00	2.00	5.00	8.00	0.01~0.80
	4.14.2	0	1.00	5.00					
铝	4.15.1	0				2.00	4.00	6.00	0.03~1.50
	4.15.2	0	3.00	5.00	10.00				
钒	4.16.2	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	0.05~0.50
钴	4.17.2	0			1.00	2.00	4.00	6.00	0.01~0.30
	4.17.3	0	2.00	4.00					
a) 零校准溶液。									

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)/%
		1	2	3	4	5	6	7	
硅	4.8.1	0 ^{a)}		1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	0.50~2.50
锰	4.9.1	0	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00	2.00~10.00
镍	4.11.1	0	20.00	15.00	10.00	6.00	4.00	2.00	2.00~20.00
a) 零校准溶液。									

7.4 光谱测量

7.4.1 仪器的最优化

点燃 ICP-AES,在测量前按照仪器厂商的说明书预热仪器。按照仪器说明书对仪器工作条件进行优化,选择合适的分析条件。准备用于测量分析线的光谱强度、平均值和相对标准偏差的操作软件。如果使用内标,准备计算分析线与内标线强度比的软件。内标线强度应与分析线强度同时测量。

7.4.2 校准曲线的绘制

待仪器稳定后,在各元素合适的分析波长处(见表 2),按照校准溶液序号由低到高的顺序测量其发射强度或强度比。以净强度或净强度比为纵坐标,被测元素的浓度为横坐标作线性回归,计算相关系数,应满足 5.2.6 的规定。

7.4.3 试料溶液的测定

依次测量各试料溶液(7.3.1)的光谱强度或强度比,检查各测定元素谱线的背景并在适当的位置进行背景校正。每一溶液平均绝对强度或平均强度比(I_i)减去空白试验(零号)的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)。

$$I_N = I_i - I_0$$

8 结果计算

根据校准曲线(7.4.2),将试料溶液的净强度或净强度比转化为相应待测元素的浓度,以 $\mu\text{g/mL}$ 表

示。

待测元素的含量以质量分数 W_M 计,数值以%表示,按下列公式(1)计算:

$$W_M = \frac{(\rho_M - \rho_0) \times V}{m \times 10^6} \times 100 - \sum l_j w_j \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- ρ_M ——试液中待测元素浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
 ρ_0 ——空白溶液中待测元素浓度的数值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);
 V ——试液体积的数值,单位为毫升(mL);
 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由 12 个实验室对不锈钢中 10 个元素的 5 个~10 个水平进行共同试验所确定。按照 GB/T 6379.1 和 GB/T 6379.2 的规定的重复性条件下,各实验室对每个元素的每个水平测定 2 次。原始数据按照 GB/T 6379.2 进行统计分析,精密度见表 6。

表 6 精密度

元 素	水平范围(质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
硅	0.10~2.50	$\lg r = -1.7658 + 0.5171 \lg m$	$\lg R = -1.0814 + 0.6211 \lg m$
锰	0.10~10.00	$\lg r = -1.7605 + 0.6104 \lg m$	$\lg R = -1.2305 + 0.5730 \lg m$
磷	0.005~0.10	$\lg r = -1.7142 + 0.6509 \lg m$	$\lg R = -1.3836 + 0.6216 \lg m$
镍	0.10~20.00	$r = 0.0056 + 0.0075m$	$R = 0.0153 + 0.0241m$
铜	0.05~3.00	$\lg r = -1.8053 + 0.6815 \lg m$	$\lg R = -1.2205 + 0.7597 \lg m$
钼	0.05~3.00	$\lg r = -1.6222 + 0.7042 \lg m$	$\lg R = -1.1401 + 0.6453 \lg m$
钛	0.01~1.00	$\lg r = -1.6832 + 0.7358 \lg m$	$\lg R = -1.1564 + 0.7849 \lg m$
铝	0.03~1.50	$\lg r = -1.7003 + 0.6869 \lg m$	$R = 0.0075 + 0.0516m$
钒	0.05~0.50	$r = 0.0003 + 0.0148m$	$R = 0.0019 + 0.0761m$
钴	0.010~0.20	$\lg r = -1.6802 + 0.7621 \lg m$	$\lg R = -1.3876 + 0.4972 \lg m$

重复性限(r)、再现性限(R)按表 6 给出的方程求得。

式中, m 是两个测定值的平均值(质量分数)。

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),以大于重复性限(r)的情况不超过 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),以大于再现性限(R)的情况不超过 5%为前提。

10 试验报告

试验报告应当包括下列内容:

- a) 识别样品、实验室和试验日期所需的全部资料；
- b) 引用标准；
- c) 结果及其表示；
- d) 使用的分析线；
- e) 测定中发现的异常现象；
- f) 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选的操作。

用于支撑国家重大项目“国家材料自然环境腐蚀实验台网建设2005DKA10400”

附录 A (规范性附录)

测定仪器性能指标的操作

制定电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)分析标准方法,应由工作组负责根据实验间试验结果确定仪器性能指标的值。

A.1 光谱仪实际分辨率

分辨率与理论定义有关,但其实际评估通常包括特定谱线波长的扫描,绘制轮廓图,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。

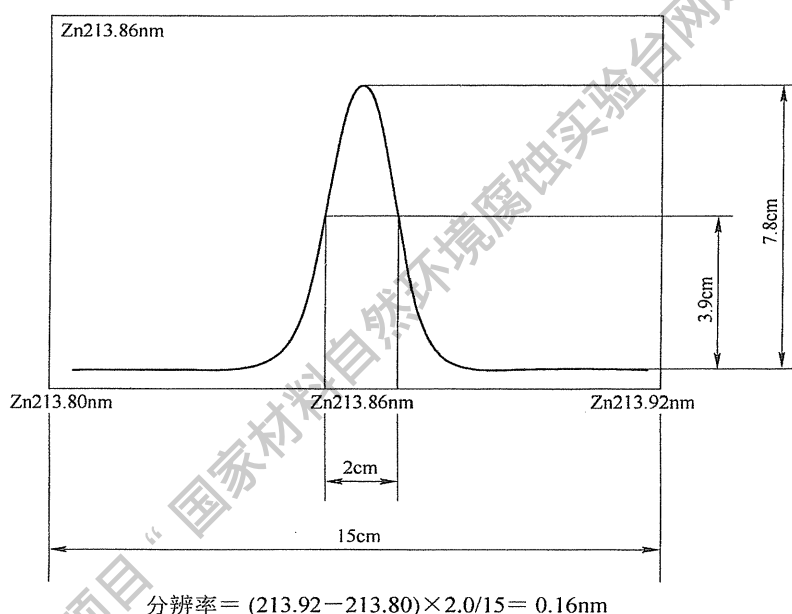


图 A.1 分辨率的计算实例

A.2 检出限(LOD)和定量限(LOQ)

检出限和定量限代表一个分析方法的两个参数,二者均来自于重复性标准差。

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

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

将选择的波长定位在最高峰处,并保证测到的光强为 4 位有效数字。设定积分时间为 5~10s。

A.2.1 确定检出限(LOD)

喷入空白试液约 10s,以预设积分时间测定 10 次。

喷入 10 倍检出限溶液约 10s,以预设积分时间测定 10 次。

由空白试液和 10 倍检出限溶液得到的净光谱强度读数,计算空白试液平均强度 \bar{X}_0 , 10 倍检出限溶液平均强度 \bar{X}_{10} 和空白试液的标准偏差 s_0 。

按式(A.1)计算 10 倍检出限溶液的净平均强度 (\bar{X}_{n10}):

$$\bar{X}_{n10} = \bar{X}_{10} - \bar{X}_0 \dots\dots\dots (A.1)$$

按式(A.2)计算检测元素的检测限 (LOD):

$$LOD = 3s_0 \times \frac{\rho_{10}}{\bar{X}_{n10}} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中:

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

A.2.2 确定定量限 (LOQ)

$$LOQ = 5 \times LOD \dots\dots\dots (A.3)$$

应当指出,由于重复测量次数有限,按这种方法计算出的检出限范围较宽。

A.3 谱线干扰

光谱干扰影响待测元素的分析线的强度,应进行光谱干扰校正。

分别制备含 1mg/L 的待测元素溶液和 1000mg/L 干扰元素溶液各一份。

分别喷入水、1mg/L 待测元素溶液和 1000mg/L 干扰元素溶液,测量待测元素分析线绝对强度。

1mg/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 。

1000mg/L 干扰元素溶液的绝对强度,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 1mg/L 干扰元素相当的分析元素的浓度(1mg/L):

$$l_j = \frac{I_m \times 1}{I_n \times 1000} \dots\dots\dots (A.4)$$

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

B.1 标准样品含量表

表 B.1 试验所用标准样品													%	
编号	名称/元素	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	Ti	V	Al	Co
1	材字 307	0.344	0.519	0.211	0.025	0.0073	0.126	12.79	0.048	0.016		0.039		
2	GSBH40129-97	0.037	0.666	1.33	0.029	0.012	11.69	17.18	0.171	2.07	0.515	0.026	0.144	0.086
3	YSBC41332-2008	0.023	0.390	0.860	0.032	0.00086	8.22	18.35	0.617	0.209	0.0060	0.066		0.128
4	YSBC41301b-2002	0.085	1.29	1.63	0.025	0.016	9.95	16.98	0.941	2.73		0.036	0.587	0.300
5	GSB03-1546-2003	0.037	1.10	0.615	0.017	0.0040	4.04	15.66	2.97	0.98	0.147	0.021	0.111	0.105
6	BH1016-1	0.13	0.40	0.79	0.024	0.0145	1.55	11.18				0.25		
7	GSB03-1547-2003	0.122	1.84	0.927	0.031	0.022	19.27	24.56	0.293	0.396	0.077	0.057	0.514	0.194
8	第 222 号	0.62	2.13	0.57	0.024	0.005	0.35	9.96	0.047	0.83				
9	YSBC15345-2008	0.116	0.675	1.14	0.030	0.095	7.03	22.93	0.209	0.151	0.117	0.055	0.019	
10	YSBC11311-93	0.19	0.71	6.52	0.022		11.18	19.32	0.044					
11	第 173-2 号	0.059	0.94	10.04		0.003	5.72	17.82		2.92				
12	YSBC • 31 • 3 • 2757-94	0.310	0.723	0.733	0.0093	0.0041	0.40	15.23	0.054	1.03		0.385		
13	YSBC11307-93	0.19	0.69	9.94	0.099	0.009	4.86	12.49	0.031					
14	GSBH40040-93	0.057	0.344	0.362	0.048	0.008	0.293	15.66	0.028	0.085				
15	YSBC • 31 • 3 • 2755-94	0.465	1.175	0.493	0.0215	0.0261	0.612	11.94	0.067	0.402	0.194	0.105		
16	GBW01655	0.058	0.435	1.25	0.026	0.0053	7.09	18.78	0.058	0.0070	0.0093	0.026	0.0037	0.033
17	GBW01658	0.046	0.574	1.30	0.024	0.011	12.14	17.03	0.197	2.73	0.350	0.029	0.062	0.056
18	GSBH40128-97	0.057	0.517	0.529	0.030	0.0046	6.95	15.06	0.142	2.26	0.052	0.022	0.865	0.098
19	GSB03-2030-06	0.093	0.148	0.737	0.043	0.016	4.16	24.10	0.061	1.01	0.139		1.66	
20	ZBG028	0.129	0.97	0.599	0.048	0.012	6.01	22.53	0.106	0.013	0.853	0.037	0.144	0.089
21	YSBC15344-2008	0.028	0.034	0.100	0.0066	0.0065	15.01	11.53	2.03	0.511	0.0024	0.080	0.0051	0.0058
22	GBW01677	0.392	2.41	0.508	0.019	0.022	0.247	10.09	0.093	1.09	0.0032	0.015	0.0031	0.019

B.2 实验室间测定结果

表 B.2.1 实验室间 Si 测定结果

试 样	硅含量/%		精密度数据/%	
	认定值	测定值	r	R
GSB03-2030-6	0.148	0.141	0.0076	0.0237
GSBH40040-93	0.344	0.324	0.0071	0.0633
GSBH40128-97	0.517	0.511	0.0147	0.0332
ZBG028	0.970	0.971	0.0111	0.0789
YSBC41301b-2002	1.290	1.293	0.0254	0.1047
第 222 号	2.13	2.07	0.0211	0.1252
GBW01677	2.41	2.37	0.0344	0.1569

表 B.2.2 实验室间 Mn 测定结果

试 样	锰含量/%		精密度数据/%	
	认定值	测定值	r	R
YSBC15344-2008	0.100	0.098	0.0048	0.0189
材字 370	0.211	0.206	0.0058	0.0251
GBW01677	0.508	0.500	0.0110	0.0364
GSBH40128-97	0.529	0.519	0.0106	0.0426
GSB03-1547-2003	0.927	0.920	0.0156	0.0383
YSBC41301b-2002	1.63	1.63	0.028	0.069
YSBC11311-93	6.52	6.50	0.069	0.222
第 173-2 号	10.04	10.04	0.056	0.227

表 B.2.3 实验室间 P 测定结果

试 样	磷含量/%		精密度数据/%	
	认定值	测定值	r	R
YSBC15344-2008	0.0066	0.0067	0.00058	0.00163
YSBC. 31.3. 2757-94	0.0093	0.0091	0.00135	0.00241
GSB03-1546-2003	0.017	0.016	0.0007	0.0040
GSB03-1547-2003	0.031	0.032	0.0016	0.0037
GSBH40040-93	0.048	0.049	0.0020	0.0066
YSBC11307-93	0.099	0.099	0.0073	0.0103

表 B.2.4 实验室间 Ni 测定结果

试 样	镍含量/%		精密度数据/%	
	认定值	测定值	r	R
材字 307	0.126	0.124	0.0081	0.0156
GBW01677	0.247	0.246	0.0075	0.0206
YSBC. 31.3. 2755-94	0.612	0.610	0.0082	0.0457
BH1016-1	1.55	1.58	0.019	0.094

表 B. 2. 4(续)

试 样	镍含量/%		精密度数据/%	
	认定值	测定值	r	R
GSB03-1546-2003	4.04	4.05	0.058	0.205
ZBG028	6.01	6.04	0.040	0.150
YSBC41301b-2002	9.95	10.05	0.095	0.278
GBW01658	12.14	12.19	0.128	0.249
YSBC15344-2008	15.01	14.96	0.132	0.380
GSB03-1547-2003	19.27	19.23	0.128	0.412

表 B. 2. 5 实验室间 Cu 测定结果

试 样	铜含量/%		精密度数据/%	
	认定值	测定值	r	R
材字 307	0.048	0.047	0.0017	0.0036
ZBG028	0.106	0.108	0.0055	0.0135
YSBC15345-2008	0.209	0.209	0.0039	0.0352
YSBC41332-2008	0.617	0.615	0.0127	0.0480
YSBC41301b-2002	0.941	0.943	0.0120	0.0382
YSBC15344-2008	2.03	2.04	0.029	0.090
GSB03-1546-2003	2.97	2.99	0.033	0.147

表 B. 2. 6 实验室间 Mo 测定结果

试 样	钼含量/%		精密度数据/%	
	认定值	测定值	r	R
ZBG028	0.013	0.012	0.0016	0.0048
GSBH40040-93	0.085	0.082	0.0021	0.0120
YSBC41332-2008	0.209	0.209	0.0101	0.0308
YSBC15344-2008	0.511	0.503	0.0096	0.0374
GSB03-1546-2003	0.98	0.97	0.0247	0.0498
GSBH40129-97	2.07	2.10	0.074	0.236
第 173-2 号	2.92	2.88	0.040	0.112

表 B. 2. 7 实验室间 Ti 测定结果

试 样	钛含量/%		精密度数据/%	
	认定值	测定值	r	R
GBW01655	0.0093	0.0091	0.00051	0.00172
BH1016-1	0.077	0.076	0.0027	0.0090
YSBC15345-2008	0.117	0.112	0.0063	0.0163
YSBC. 31. 3. 2755-94	0.194	0.197	0.0092	0.0174
GSBH40129-97	0.515	0.514	0.0149	0.0267
ZBG028	0.853	0.832	0.0102	0.0846

表 B.2.8 实验室间 Al 测定结果

试 样	铝含量/%		精密度数据/%	
	认定值	测定值	r	R
YSBC15345-2008	0.019	0.020	0.0019	0.0069
GBW01658	0.062	0.062	0.0015	0.0183
GSB03-1546-2003	0.111	0.108	0.0056	0.0183
GSB03-1547-2003	0.514	0.510	0.0150	0.0348
GSBH40128-97	0.865	0.864	0.0155	0.0427
GSB03-2030-06	1.66	1.64	0.030	0.103

表 B.2.9 实验室间 V 测定结果

试 样	钒含量/%		精密度数据/%	
	认定值	测定值	r	R
GBW01677	0.015	0.016	0.0011	0.0106
GBW01655	0.026	0.027	0.0007	0.0057
GSB03-1547-2003	0.057	0.058	0.0007	0.0039
YSBC. 31. 3. 2755-94	0.105	0.100	0.0040	0.0167
BH1016-1	0.25	0.26	0.0042	0.0279
YSBC. 31. 3. 2757-94	0.385	0.386	0.0114	0.0391

表 B.2.10 实验室间 Co 测定结果

试 样	钴含量/%		精密度数据/%	
	认定值	测定值	r	R
GBW01677	0.019	0.020	0.0011	0.0057
GBW01655	0.033	0.032	0.0015	0.0064
GBW01658	0.056	0.061	0.0020	0.0141
GSB03-1546-2003	0.105	0.107	0.0051	0.0105
GSB03-1547-2003	0.194	0.197	0.0057	0.0217
YSBC41301b-2002	0.300	0.304	0.0081	0.0205

中华人民共和国黑色冶金
行 业 标 准
不锈钢 多元素含量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法
YB/T 4396—2014

*

冶金工业出版社出版发行
北京北河沿大街嵩祝院北巷39号
邮政编码:100009
北京七彩京通数码快印有限公司印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.25 字数 35 千字
2014 年 9 月第一版 2014 年 9 月第一次印刷

*

统一书号:155024·0624 定价:40.00 元