



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 20127.1—2006

---

## 钢铁及合金 痕量元素的测定 第 1 部分：石墨炉原子吸收光谱法 测定银含量

Steel and alloy—Determination of trace element contents—  
Part 1: Determination of silver content by graphite furnace  
atomic absorption 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

GB/T 20127《钢铁及合金 痕量元素的测定》分为 13 个部分：

- 第 1 部分：石墨炉原子吸收光谱法测定银含量；
- 第 2 部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定砷含量；
- 第 3 部分：电感耦合等离子体发射光谱法测定钙、镁和钡含量；
- 第 4 部分：石墨炉原子吸收光谱法测定铜含量；
- 第 5 部分：萃取分离-罗丹明 B 光度法测定镉含量；
- 第 6 部分：没食子酸-示波极谱法测定锗含量；
- 第 7 部分：示波极谱法测定铅含量；
- 第 8 部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定锑含量；
- 第 9 部分：电感耦合等离子体发射光谱法测定钨含量；
- 第 10 部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒含量；
- 第 11 部分：电感耦合等离子体质谱法测定铟和铊含量；
- 第 12 部分：火焰原子吸收光谱法测定锌含量；
- 第 13 部分：碘化物萃取-苯基荧光酮光度法测定锡含量。

本部分为 GB/T 20127 的第 1 部分。

本部分的附录 A、附录 B 为资料性附录。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国钢标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位：钢铁研究总院。

本部分参加起草单位：中国科学院金属研究所、山东省冶金科学研究院。

本部分主要起草人：罗倩华、刘正、陈玉红。

# 钢铁及合金 痕量元素的测定

## 第 1 部分:石墨炉原子吸收光谱法

### 测定银含量

#### 1 范围

本部分规定了用石墨炉原子吸收光谱法测定银含量的方法。

本方法适用于高温合金中质量分数为 0.0001 %~0.001%银含量的测定。

#### 2 规范性引用标准

下列文件中的条款通过本部分的引用而成为本部分的条款。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部分,然而,鼓励根据本部分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部分。

GB/T 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法

GB/T 4470 火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析术语

GB/T 15337 原子吸收光谱分析法通则

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

试料用适宜比例的盐酸和硝酸的混合酸溶解,蒸干,用硝酸溶解盐类。将溶液引入电热原子化器,使用背景校正,用原子吸收光谱仪于 328.1 nm 波长处测量银的吸光度。

#### 4 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用优级纯的试剂和二次蒸馏水或相当纯度的水。

4.1 盐酸, $\rho$  约 1.19 g/mL。

4.2 硝酸, $\rho$  约 1.42 g/mL。

4.3 银标准溶液

4.3.1 银贮备溶液, 1 000.0  $\mu\text{g/mL}$ 。

称取 1.000 0 g 纯银(质量分数为大于 99.9%),于 200 mL 烧杯中,加 20 mL 水,加 20 mL 硝酸(4.2),加热溶解,除去氮的氧化物。冷却,将溶液移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。贮存于黑色或深褐色瓶中。

此贮备溶液 1 mL 含 1 000.0  $\mu\text{g}$  银。

4.3.2 银标准溶液 A, 100.0  $\mu\text{g/mL}$ 。

移取 10.00 mL 银贮备溶液(4.3.1)置于 100 mL 容量瓶中,加 5 mL 硝酸,用水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100.0  $\mu\text{g}$  银。

4.3.3 银标准溶液 B, 10.00  $\mu\text{g/mL}$ 。

移取 10.00 mL 银标准溶液 A(4.3.2)置于 100 mL 容量瓶中,加 5 mL 硝酸,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 10.00  $\mu\text{g}$  银。

4.3.4 银标准溶液 C, 1.00  $\mu\text{g/mL}$ 。

移取 10.00 mL 银标准溶液 B(4.3.3)置于 100 mL 容量瓶中,加 5 mL 硝酸,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1.00  $\mu\text{g}$  银。用时现配。

4.4 纯镍,(银的质量分数小于 0.000 1%)。

4.5 纯铁,(银的质量分数小于 0.000 1%)。

4.6 纯钴,(银的质量分数小于 0.000 1%)。

## 5 仪器与设备

普通的实验室仪器及:

### 5.1 原子吸收光谱仪及电热原子化器

配有自动进样器(5  $\mu\text{L}$ ~200  $\mu\text{L}$ )、背景校正系统和高速记录仪或联机读取装置。

该仪器可使用单元素空心阴极灯或无极放电灯,灯电流按照灯或仪器制造商的推荐电流选取。

热解涂层石墨管或平台石墨管。

仪器经 7.3.3.2 最佳化后,仪器性能指标须符合 5.1.1~5.1.4 的要求。

#### 5.1.1 灵敏度最低要求

基体溶液中的银的特征量应小于 5.0  $\mu\text{g}$ 。

#### 5.1.2 最小精密度

测量 10 次浓度最大的校准溶液,其吸收值的标准偏差不得超过该溶液的平均吸收值的 10%;测量 10 次浓度最小的校准溶液(不是零校准溶液),其吸收值的标准偏差不得高于浓度最大的校准溶液平均吸收值的 4%。

#### 5.1.3 检出限

测量 11 次基体溶液,计算吸光度的标准偏差  $\sigma$ ,按  $3\sigma$  计算出银的检出限应低于 0.5  $\text{ng/mL}$ 。

#### 5.1.4 校准曲线的线性

将校准曲线按浓度等分成五段,最高段吸光度的差值与最低段吸光度的差值之比应不小于 0.7。

### 5.2 微量取样器

200  $\mu\text{L}$ ~1 000  $\mu\text{L}$ 。

## 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

根据试样中银的含量称取试样,精确至 0.1  $\text{mg}$ :

a) 银含量在 0.000 1%~0.000 5%,称取 0.20  $\text{g}$ ;

b) 银含量在 0.000 5%~0.001%,称取 0.10  $\text{g}$ 。

### 7.2 空白试验

随同试料做空白试验。

### 7.3 测定

#### 7.3.1 试样溶液的制备

将试料(7.1)置于 100 mL 烧杯中,加入 5 mL 适宜比例的盐酸(4.1)和硝酸(4.2)的混合酸,盖上表面皿,加热溶解。试料完全溶解后,继续加热蒸干,稍冷,加 5 mL 硝酸(4.2)加热溶解盐类,取下,冷却至室温,转移至 50 mL 容量瓶中(注 1),用水稀释至刻度,混匀。

注 1:考虑到不同仪器的灵敏度差异,为适应校准曲线线性,试液定容体积可扩大 1 倍。

### 7.3.2 校准溶液的制备

#### 7.3.2.1 银含量在 0.000 1%~0.000 5%范围内的校准溶液

在 6 个 100 mL 烧杯中分别称取 0.200 0 g 纯镍(4.4)(注 2),按表 1 用微量取样器(5.2)分别加入银标准溶液(4.3.4),按照 7.3.1 进行处理。

#### 7.3.2.2 银含量在 0.000 5%~0.001%范围内的校准溶液

在 6 个 100 mL 烧杯中分别称取 0.100 0 g 纯镍(4.4)(注 2),按表 1 用微量取样器(5.2)分别加入银标准溶液(4.3.4),按照 7.3.1 进行处理。

注 2:若样品为镍基合金,采用纯镍(4.4)作校准溶液的基体;若样品为铁基合金,采用纯铁(4.5)作校准溶液的基体;若样品为钴基合金,采用纯钴(4.6)作校准溶液的基体。

表 1

溶液名称	加入银标准溶液 (4.3.4)体积/ $\mu\text{L}$	银标准溶液浓度 $\text{ng/mL}$	相当于银质量/ $\text{ng}$	
			进样体积; $10\ \mu\text{L}$	进样体积; $50\ \mu\text{L}$
S1	0	0	0	0
S2	100	2	0.02	0.10
S3	250	5	0.05	0.25
S4	500	10	0.10	0.50
S5	750	15	0.15	0.75
S6	1000	20	0.20	1.00

### 7.3.3 测量

#### 7.3.3.1 原子吸收光谱仪的调节

原子吸收光谱仪设置参照表 2。

表 2 原子吸收光谱仪设置

元素	特性
灯的种类	银无极放电或空心阴极灯
波长	328.1 nm
灯电流	按厂商推荐值
通带宽度	按厂商推荐值
背景校正方式	使用氘灯或塞曼效应校正
信号采集方式	峰高或峰面积

#### 7.3.3.2 原子吸收光谱仪及电热原子化器的最佳化

按照仪器说明书设置仪器参数并校准原子化器;按照厂商推荐值或保证仪器精度、灵敏度和适应校准曲线线性前提下确定原子化器的最佳参数及进样体积。

原子吸收光谱仪进行清零并设置基线。

空烧原子化器,运行升温程序以检查零点稳定性,重复操作,确保基线稳定。通过注入试剂溶液确定光谱干扰和非光谱干扰,确定背景校正方式,并进一步优化原子化器的升温程序。升温程序可参考附录 A。

使用新石墨管测定之前先按测定所用的升温程序空烧 10 次以上。

估算 5.1.1 至 5.1.4 款的仪器性能指标,确保仪器适于测定。

#### 7.3.3.3 吸光度测量

使用自动进样器,根据仪器响应值向原子化器中注入一定体积的试液和校准溶液。

注 3:注入原子化器中的溶液体积根据灵敏度,基体干扰及线性范围确定,在  $10\ \mu\text{L}$ ~ $50\ \mu\text{L}$  之间。

每份溶液测三次,使用背景校正方式。用峰高方式或峰面积方式记录吸光度读数。根据数值大小依次排列( $X1 < X2 < X3$ ),用 Dixon 方式检验最小值  $X1$  与最大值  $X3$  之间是否离群,即  $(X3 - X2) / (X3 - X1)$  或  $(X2 - X1) / (X3 - X1)$

若比值低于 0.970,取三次测定的平均值。若比值高于 0.970,舍去离群值,取剩余两数的平均值。在测量完高含量样品后运行空烧程序,检查仪器是否有记忆效应。若有必要,重新设置零点基线。以试样溶液和空白试验溶液的吸光度差值,在银的校准曲线上查出银的浓度。

7.3.3.4 校准曲线的绘制

每份校准溶液(溶液 S)重复三次测定,计算平均值。

以银浓度( $\mu\text{g/mL}$ )为横坐标,以校准溶液吸光度平均值和零校准溶液吸光度的平均值的差值为纵坐标绘制校准曲线。

8 结果计算

银含量以质量分数  $w_{\text{Ag}}$  计,数值以 % 表示,按式(1)计算:

$$w_{\text{Ag}} = \frac{\rho_{\text{Ag}} \times V \times 10^{-9}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\rho_{\text{Ag}}$ ——在校准曲线上查得试液中银的浓度的数值,单位为纳克/毫升( $\text{ng/mL}$ );

$V$ ——试液体积的数值,单位为毫升( $\text{mL}$ );

$m$ ——试料的质量的数值,单位为克( $\text{g}$ )。

计算结果保留 2 位有效数字。

9 精密度

本部分的精密度数据是在 2003 年由 8 个实验室对银含量的 3 个水平进行共同试验所确定的。按照 GB/T 6379 的规定各实验室对银含量的每个水平测定 4 次完成的。各实验室报出的原始数据(测定值)见附录 B(资料性附录)。原始数据按照 GB/T 6379 进行统计分析,精密度结果见表 3。

表 3 精密度

银含量(质量分数)/%	重复性限 $r$	再现性限 $R$
0.000 1	0.000 024	0.000 034
0.000 5	0.000 091	0.000 12
0.001	0.000 11	0.000 14

在以上表 3 给出的范围内,重复性限  $r$ 、再现性限  $R$  采用线性内插法求得。

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

实验报告应包括以下内容:

- a) 识别样品、实验室及分析数据所需的全部资料;
- b) 引用本部分所得用的方法;
- c) 结果及表达形式;
- d) 测量过程中观察到的异常现象;
- e) 任何本部分中未规定的操作,或任何可能影响结果的操作。

附 录 A  
(资料性附录)  
供参考的原子化器升温程序

表 A.1

步 骤	温度/℃	时间/s	加热模式	氢气流量	数据采集
蒸 发	120	15	线性	通气	否
干 燥	250	10	线性	通气	否
灰 化	600	10	线性	通气	否
	600	15	垂直	通气	否
	600	3	垂直	不通气	否
原子化	2 000	2	垂直	不通气	是
净 化	2 750	2	垂直	通气	否

**附录 B**  
(资料性附录)

**石墨炉原子吸收法测定银含量精密度试验原始数据**

**表 B.1**

实验室	银含量(质量分数)/%		
	0.0001	0.0005	0.001
1	0.000120	0.000468	0.001037
	0.000108	0.000567	0.000902
	0.000117	0.000562	0.000906
	0.000116	0.000429	0.001010
2	0.000107	0.000443	0.000971
	0.000084	0.000429	0.000920
	0.000098	0.000429	0.000871
	0.000072	0.000425	0.000861
3	0.000088	0.000470	0.000970
	0.000092	0.000480	0.000980
	0.000092	0.000470	0.000970
	0.000100	0.000480	0.000990
4	0.000088	0.000480	0.000980
	0.000100	0.000510	0.000990
	0.000104	0.000530	0.001000
	0.000108	0.000550	0.001000
5	0.000087	0.000500	0.000890
	0.000093	0.000520	0.000850
	0.000098	0.000520	0.000910
	0.000100	0.000550	0.000950
6	0.000110	0.000550	0.000910
	0.000120	0.000560	0.000880
	0.000095	0.000510	0.000950
	0.000100	0.000520	0.000940
7	0.000121	0.000555	0.000873
	0.000105	0.000450	0.000963
	0.000113	0.000471	0.000870
	0.000110	0.000521	0.000902



表 B.1(续)

实验室	银含量(质量分数)/%		
	0.0001	0.0005	0.001
8	0.000108	0.000530	0.000910
	0.000108	0.000512	0.000923
	0.000098	0.000500	0.000931
	0.000115	0.000509	0.000923