



中华人民共和国国家标准

GB/T 20127.9—2006

钢铁及合金 痕量元素的测定 第9部分：电感耦合等离子体发射光谱法 测定钪含量

Steel and alloy—Determination of trace element contents—
Part 9: Determination of scandium content by 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

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 光度法测定镓含量；
- 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铋含量；
- 第 9 部分：电感耦合等离子体发射光谱法测定钪含量；
- 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 9 部分。

本部分的附录 A 是规范性附录，附录 B 是资料性附录。

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：北京航空材料研究院、中国科学院金属研究所检测中心、中船重工七二五所六室。

本部分主要起草人：李美玲、周伟、吴超。

钢铁及合金 痕量元素的测定

第9部分：电感耦合等离子体发射光谱法

测定钪含量

1 范围

本部分规定了用电感耦合等离子体发射光谱法测定高温合金中钪含量的方法。

本部分适用于高温合金中质量分数0.000 2%~0.01%钪含量的测定。

2 规范性引用文件

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 6379(所有部分) 测量方法与结果的准确度(正确度与精密性)

3 原理

试剂用盐酸和硝酸的混合酸溶解。将溶液雾化进入电感耦合等离子体中，测定钪元素的分析线发射光强度。

4 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用分析纯的试剂和蒸馏水或相当纯度的水。

4.1 盐酸， ρ 约1.19 g/mL。

4.2 硝酸， ρ 约1.42 g/mL。

4.3 硝酸，1+1，以硝酸(ρ 约1.42 g/mL)稀释。

4.4 盐酸-硝酸混合酸，5+1。

4.5 钪标准溶液

4.5.1 钪储备液，1000.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

称取1.533 8 g预先在800 $^{\circ}\text{C}$ 灼烧过1 h并冷却至室温的三氧化二钪(质量分数为99.99 %以上)，置于500 mL烧杯中，加100 mL硝酸(4.3)，滴加过氧化氢至完全溶解。然后煮沸赶走过氧化氢，冷却，移入1 000 mL容量瓶中，加100 mL硝酸(4.3)，用水稀释至刻度，混匀。

此钪储备液1 mL含1 000.0 μg 钪。

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

移取10.00 mL钪储备液(4.5.1)置于100 mL容量瓶中，加水稀释到刻度，混匀。

此溶液1 mL含100.0 μg 钪。

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

移取10.00 mL钪标准溶液 A(4.5.2)置于100 mL容量瓶中，加水稀释到刻度，混匀。

此溶液1 mL含10.00 μg 钪。

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

移取10.00 mL钪标准溶液 B(4.5.3)置于100 mL容量瓶中，加水稀释到刻度，混匀。

此溶液 1 mL 含 1.00 μg 钪。

5 仪器

5.1 原子发射光谱仪,配有电感耦合等离子体(ICP-AES),光谱仪即可是同时型,也可能是顺序型的。仪器经优化后,应满足:

5.1.1 分辨率

对所选用的分析线,计算光谱带宽,该带宽必须小于 0.03 nm。

5.1.2 短时稳定性和长时稳定性

较短时间内测量待测元素的工作曲线的最浓溶液的发射谱线绝对或相对光强 10 次,其标准偏差不应超过绝对或相对光强平均值的 1%。4 小时内测量待测元素的工作曲线的最浓溶液的发射谱线绝对或相对光强 16 次,每隔 15 分钟测定一次,标准偏差不应超过绝对或相对光强平均值的 2%。

5.1.3 背景等效浓度和检出限

通过计算只含有钪溶液的元素分析谱线 361.384 nm、363.075 nm 和 357.253 nm 得出的背景等效浓度(BEC)和检出限(DL)应分别低于 0.035 mg/L、0.002 mg/L;0.042 mg/L、0.003 mg/L;0.045 mg/L、0.003 mg/L。

5.1.4 工作曲线的线性

工作曲线的相关系数应大于 0.999。

表 1 推荐的分析谱线及潜在的干扰元素

| 元素 | 分析线波长/nm | 干扰元素 |
|----|----------|------------|
| Sc | 361.384 | W、Mo |
| | 363.075 | Ca |
| | 357.253 | W、Mo、Ca、Zr |

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 0.5 g 试料量,精确至 0.1 mg。

7.2 空白试验

由于配制工作曲线溶液和试料溶液时,所加试剂量完全相同,本方法不须做空白实验,减空白将引起结果误差。

7.3 试料处理

将试料(7.1)置于 100 mL 烧杯,加入 10 mL 适宜比例的盐酸和硝酸的混合酸(4.4),然后置于低温电炉上加热溶解,待试样溶解后,取下冷却,转移至 50 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

7.4 光谱测量

启动电感耦合等离子体发射光谱仪并在测量前至少预热 1 h,按照仪器说明书使仪器最优化。待仪器稳定后,选取钪的分析谱线。

7.4.1 工作曲线

称取与试样基体组分相近且不含钪的平行试样 5 份(7.1),置于 100 mL 烧杯,加入 10 mL 盐酸和硝酸混合酸(4.4),然后置于低温电炉上加热溶解,待试样溶解后,取下冷却,转移至 50 mL 容量瓶中。分别移取 2.5 mL、5.0 mL 钪标准溶液(4.5.4)和 2.5 mL、5.0 mL 钪标准溶液(4.5.3)于 50 mL 的容量

瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

由低到高测量标准溶液中钪的分析谱线强度。以钪的浓度为横坐标($\mu\text{g}/\text{mL}$),以标准溶液的谱线强度为纵坐标,绘制工作曲线。

在标准溶液中,如存在分析元素以外的共存元素(钨等)影响分析元素发光强度,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。

7.4.2 试样测量

测量试液,得到钪分析线的发射光强度。

7.5 分析线中干扰线的校正

先检查各共存元素对分析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%时相当的分析元素的质量分数。

8 结果计算

钪含量以质量分数 w_{Sc} 计,数值以 % 表示,按公式(1)计算:

$$w_{\text{Sc}} = \frac{\rho_{\text{Sc}} V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ_{Sc} ——从工作曲线上查得钪的浓度,单位为微克/毫升($\mu\text{g}/\text{mL}$);

V ——试液体积,单位为毫升(mL);

m ——试料的质量,单位为克(g)。

分析结果保留2位有效数字。

9 精密度

本部分的精密度数据是在2003年由4个实验室对钪含量的4个水平进行共同试验所确定的。按照GB/T 6379的规定各实验室对钪含量的每个水平测定6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,精密度见表2。

表2 精密度

| 钪含量(质量分数)/% | 重复性限 r | 再现性限 R |
|---------------|-----------------------|-----------------------|
| 0.000 2~0.010 | $r=0.000 1+0.052 3 m$ | $R=0.000 1+0.058 8 m$ |

重复性限 r 、再现性限 R 按以上表2给出的方程求得。

式中: m 是两个测定值的平均值,单位为%(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 ,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:

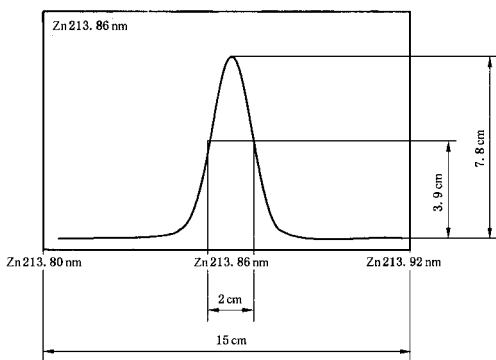
- 识别样品、实验室和试验日期所需的全部资料;
- 参考本部分所用的方法;
- 试验结果及表示;
- 试验中观察到的异常现象;
- 任何本部分中未规定的操作,或任何可能影响结果的操作。

附录 A
(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 ICP-AES)分析的标准方法,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。



$$\text{分辨率} = (213.92 - 213.80) \times 2.0 / 15 = 0.16 \text{ nm}$$

图 A.1 分辨率的计算实例

A.2 背景等效浓度的检测限

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,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。

喷入 1 000 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,计算平均值 \bar{X}_1 、 \bar{X}_b 和空白的标准差 s_b 。

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

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

按式(A.2)计算检测元素的检测限(DL):

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

式中:

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

应当指出,由于重复测量次数有限,按这种方法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):

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

附录 B
(资料性附录)

电感耦合等离子体发射光谱法测定钒含量原始数据

表 B.1

| 实验室 | 钒含量(质量分数)/% | | | |
|-----|-------------|---------|---------|---------|
| | 水平 1 | 水平 2 | 水平 3 | 水平 4 |
| 1 | 0.00026 | 0.00214 | 0.00498 | 0.01003 |
| | 0.00027 | 0.00200 | 0.00505 | 0.00985 |
| | 0.00023 | 0.00202 | 0.00497 | 0.00979 |
| | 0.00023 | 0.00198 | 0.00502 | 0.00999 |
| | 0.00026 | 0.00194 | 0.00492 | 0.01016 |
| | 0.00028 | 0.00196 | 0.00507 | 0.00979 |
| 2 | 0.00025 | 0.00203 | 0.00503 | 0.01006 |
| | 0.00026 | 0.00203 | 0.00506 | 0.01001 |
| | 0.00024 | 0.00199 | 0.00498 | 0.00999 |
| | 0.00025 | 0.00200 | 0.00499 | 0.00999 |
| | 0.00026 | 0.00200 | 0.00501 | 0.01003 |
| | 0.00028 | 0.00201 | 0.00502 | 0.01002 |
| 3 | 0.00030 | 0.00215 | 0.00504 | 0.01032 |
| | 0.00030 | 0.00212 | 0.00521 | 0.01055 |
| | 0.00027 | 0.00210 | 0.00528 | 0.01060 |
| | 0.00028 | 0.00208 | 0.00518 | 0.01009 |
| | 0.00029 | 0.00204 | 0.00514 | 0.00998 |
| | 0.00029 | 0.00199 | 0.00492 | 0.01017 |
| 4 | 0.00030 | 0.00195 | 0.00500 | 0.01020 |
| | 0.00025 | 0.00200 | 0.00485 | 0.01020 |
| | 0.00030 | 0.00195 | 0.00510 | 0.00975 |
| | 0.00030 | 0.00210 | 0.00530 | 0.01080 |
| | 0.00030 | 0.00195 | 0.00515 | 0.01000 |
| | 0.00020 | 0.00205 | 0.00505 | 0.01020 |