

团 体 标 准

T/HMS 005—2023

钢铁 酸溶硼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法

Iron and steel—Determination of acid solvable boron content—
Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method

2023-09-15 发布

2023-11-01 实施

河北省金属学会 发布

前 言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由河北大河材料科技有限公司提出。

本文件由河北省金属学会标准化工作办公室归口。

本文件起草单位：河北大河材料科技有限公司、河北省金属学会、巨龙钢管有限公司。

本文件主要起草人：张彩东、谭胜楠、牛威斌、葛晶晶、任玲玲、杨晓倩、安治国、刘洁、郭圣洁、孙会彦、孙雪涛、孟瑞瑛、吴亚军、张雷。

钢铁 酸溶硼含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

警告:使用本部分的人员应有正规实验室工作实践经验。本部分并未指出所有可能的安全问题,使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了采用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定钢铁中酸溶硼含量的方法。本文件适用于钢铁中酸溶硼含量的测定,测定范围(质量分数)为 0.0005%~0.010%。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中,注日期的引用文件,仅该日期对应的版本适用于本文件;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 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第1部分:总则与定义
- GB/T 6379.2 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度) 第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法
- GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法
- GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定
- 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
- GB/T 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 方法原理

试料借助电热板低温加热,采用一定浓度硫酸溶解,如需要,加入内标元素,将试液稀释至规定体积。试液经过滤(如有必要)后雾化进入电感耦合等离子体光谱仪中,检测其特征谱线的信号强度,或对内标元素的相对强度,在校准曲线上计算出分析元素的质量分数。

5 试剂和材料

- 5.1 除另说明外,分析中仅使用优级纯及以上纯度试剂和符合 GB/T 6682 规定二级及以上用水。
- 5.2 高纯铁(不小于 99.98%或分析元素已知)。

5.3 硫酸, ρ 约 1.84 g/mL(硼元素含量(质量分数)小于 0.0001%)。

5.4 硫酸混合溶液, ρ 约 1.84 g/mL, 稀释为 1+6。

5.5 硼标准溶液:

- a) 硼标准储备溶液, 1.0 mg/mL。称取 0.5720 g 预先干燥 24 h 后的硼酸(H_3BO_3 质量分数不小于 99.9%)置于 100 mL 烧杯中, 加入少量水溶解, 转移至 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此标准溶液保存于塑料瓶中, 或采用市售有证标准物质溶液。此溶液 1 mL 含 1000 μg 硼。
- b) 硼标准溶液 A, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。移取 10.00 mL 硼标准储备溶液(1.00 mg/mL)于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。应确保容量瓶使用温度与容量瓶校准时的温度一致。此溶液 1 mL 含 100 μg 硼。
- c) 硼标准溶液 B, 10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。移取 10.00 mL 硼标准溶液 A(100 $\mu\text{g}/\text{mL}$)于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。应确保容量瓶使用温度与容量瓶校准时的温度一致。此溶液 1 mL 含 10 μg 硼。

5.6 钇标准储备溶液, 1.0 mg/mL, 作为内标溶液。

6 仪器

6.1 容量瓶和吸量管

溶解试料所用烧瓶为石英烧瓶。

所有容量瓶均用聚丙烯容量瓶。

吸量管应符合 GB/T 12807、GB/T 12808 的要求。

6.2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪

6.2.1 一般要求

所用电感耦合等离子体原子发射光谱仪按 8.5 优化后, 按附录 A 进行性能试验, 应满足 6.2.3~

6.2.4 给出的性能指标。

6.2.2 分析谱线

本文件不指定特殊的分析谱线, 推荐使用的分析谱线参见附录 C 中的表 C.1, 在采用这些分析谱线(包括推荐分析谱线)之前, 应仔细检查光谱干扰情况、背景校正位置, 如果不能满足建议的性能参数, 表明可能有干扰。

6.2.3 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 10 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 1.0%。

6.2.4 长期稳定性

每隔 20 min 测定 3 次待测元素最高浓度的校准溶液的绝对强度或相对强度的平均值, 计算 7 个平均值的标准偏差, 绝对强度法相对标准偏差小于 3%, 内标法相对标准偏差小于 1.5%。

6.2.5 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, 相关系数要求应大于 0.995。

7 取制样

按 GB/T 20066 或适当的钢和铸铁国家标准规定进行试样的采取和制备。

8 分析步骤

8.1 测定次数

对同一个试样至少进行两次独立分析。

8.2 试料量

称取试料 0.5000 g,精确到 0.0001 g。

8.3 空白试验

称取 0.5000 g 高纯铁(5.2),用相同量的所有试剂,按相同的操作步骤与试料平行测定,做空白试验,所用试剂应取自同一试剂瓶。

8.4 测定

8.4.1 试料溶液的制备

将试料置于 100 mL 石英烧瓶中,加入 20 mL 硫酸混合溶液(5.4),在电热板低温缓慢加热,直至试样完全溶解或反应停止,取下,冷却至室温,将溶液转移至 100 mL 容量瓶中,洗涤烧瓶将洗液移至容量瓶中,如用内标,加入钇内标溶液(5.6),加水稀释至刻度摇匀。

注 1: 若存在不溶物,一并转移至容量瓶,加水至刻度摇匀,选用慢速滤纸进行干过滤后,取滤液待测。

注 2: 由于湿法分解的钢铁样品中存在的大量基体导致仪器漂移,建议在分析多个样品时使用内标,内标元素浓度宜与被测元素浓度接近,通常以浓度差异不超过 2 个数量级为宜。

8.4.2 校准溶液的制备

称取 0.5000 g 高纯铁(5.2)分别置于 7 个 100 mL 石英烧瓶中,加入 20 mL 硫酸混合溶液(5.4),在电热板低温缓慢加热溶解,直至试样完全溶解,取下,冷却至室温,转移至 100 mL 容量瓶内,如采用内标,在每个容量瓶中加入钇内标溶液(5.6)。

移取适量硼标准溶液 B(5.5 c)),配制成系列校准溶液,用水稀释至刻度,混匀定容。推荐的校准曲线溶液见表 1。

表 1 推荐校准曲线系列溶液

标准溶液编号	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆
标准溶液 B 体积 mL	0	0.25	0.50	1.00	2.00	5.00	7.00
标准溶液 B 质量分数 %	0	0.0005	0.0010	0.0020	0.0040	0.010	0.014
注: 用于绘制校准曲线的校准溶液不可少于 5 点(不包含零点)。							

8.5 仪器的准备和确认

开启电感耦合等离子体原子发射光谱仪点火装置,测量前至少运行 1 h。根据厂商说明优化仪器。如使用内标,设置软件计算待分析物强度与内标线强度比。内标线强度应与分析物强度同时测量。

按 6.2.3、6.2.4 给出的要求检查仪器性能。

8.6 校准曲线的绘制

仪器稳定后,在确定的仪器工作条件下,从最低浓度校准溶液 S_0 开始到最高浓度校准溶液,依次测量校准曲线系列溶液中各元素在分析线处的光谱强度,每次测量之间吸入水冲洗,每个校准溶液至少应重复测量 3 次,计算平均强度。

从每个校准溶液的平均绝对强度或平均强度比(I_{c_i})减去校准溶液 S_0 的平均绝对强度或平均强度比(I_{c_0}),得到净绝对强度或净强度比(I_{c_n})。以净强度或净强度比为纵坐标、校准溶液的浓度($\mu\text{g/mL}$ 或质量分数)为横坐标做线性回归,绘制校准曲线。计算相关系数,相关系数要求应符合 6.2.5。

8.7 试液的测定

测量试液的绝对强度或强度比,每次测量之间吸入水冲洗,试液至少应重复测量 3 次,计算平均值。计算机采集所测定的试样溶液中待测元素的净强度或净强度比,然后通过建立的工作曲线自动计算出元素在溶液中的含量。

9 分析结果

9.1 分析结果的计算

根据待测元素的净强度或净强度比,从校准曲线的回归方程中计算待测元素的浓度。酸溶硼的质量分数,以%表示,按公式(1)计算:

$$\omega_{\text{Bs}} = \frac{V \times (C - C_0) \times 10^{-6}}{m} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ω_{Bs} ——待测元素含量(质量分数), %;

V ——待测试液的体积,单位为毫升(mL);

C ——试液中待测元素的浓度值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

C_0 ——空白试液中待测元素的浓度值,单位为微克每毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——试料质量,单位为克(g)。

9.2 分析结果的确定和表示

同一试样两次独立分析结果差值的绝对值不大于重复性限(r),则取算术平均值作为分析结果,如果两次独立分析结果差值的绝对值大于重复性限(r),则按照附录 B 的规定追加测量次数并确定分析结果。分析结果按 GB/T 8170 的规定进行修约,结果修约为两位有效数字。

10 精密度

本文件的精密度试验由 6 个实验室对 8 个水平元素进行测定,每个实验室对每个水平的待测元素含量在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下独立测定 4 次。

精密度数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析,统计结果表明,质量分数与其重复性限(r)和再现性限(R)间分别存在函数关系,见表 2。

表 2 重复性限(r)和再现性限(R)

元 素	测定范围(质量分数) %	重复性限(r) %	再现性限(R) %
Bs	0.0005~0.010	$\lg r = -1.0642 + 0.8867 \lg m$	$\lg R = -0.9675 + 0.8855 \lg m$

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。

11 试验报告

试验报告应包括以下内容:

- a) 实验室名称和地址;
- b) 实验报告的签发日期;
- c) 本文件编号;
- d) 识别试样的细节;
- e) 分析结果;
- f) 结果的编号;
- g) 在测定过程中注意到的任何特性和本文件中没有规定的可能对试样和认证标准物质的结果产生影响的任何操作。

附 录 A

(规范性)

电感耦合等离子体光谱仪性能指标

A.1 目的

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。整个性能试验步骤用 3 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)。

需要试验的元素列入表 A.1 中。

表 A.1 推荐的背景等效浓度和检测限

元 素	$DL/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$BEC/\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$
Bs	0.055	1.06
注 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 3 倍。 注 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。		

A.2 背景等效浓度和检出限

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、1000 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。

制备参比溶液的检测限可以是实验室值或是表 A.1 中给出的估计值。

该测试用于每一试验元素的操作。应按制造商的建议和实验室的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。

按公式(A.1)计算分析曲线的斜率：

$$M=C_2/(I_2-I_b) \quad \text{.....(A.1)}$$

式中：

M——分析曲线的斜率；

C₂——10 倍检测限溶液的浓度，单位为微克每毫升(μg/mL)；

I₂——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。

按公式(A.2)计算检测限(DL)，单位为微克每毫升(μg/mL)：

$$DL=3S_bM \quad \text{.....(A.2)}$$

式中：

S_b——10 次空白强度读数的标准偏差。

按公式(A.3)计算背景等效浓度(BEC)，单位为微克每毫升(μg/mL)：

$$BEC=M \times I_b \quad \text{.....(A.3)}$$

附录 B
(规范性)
试验结果接受程序流程图

图 B.1 为试验结果接受程序流程图。

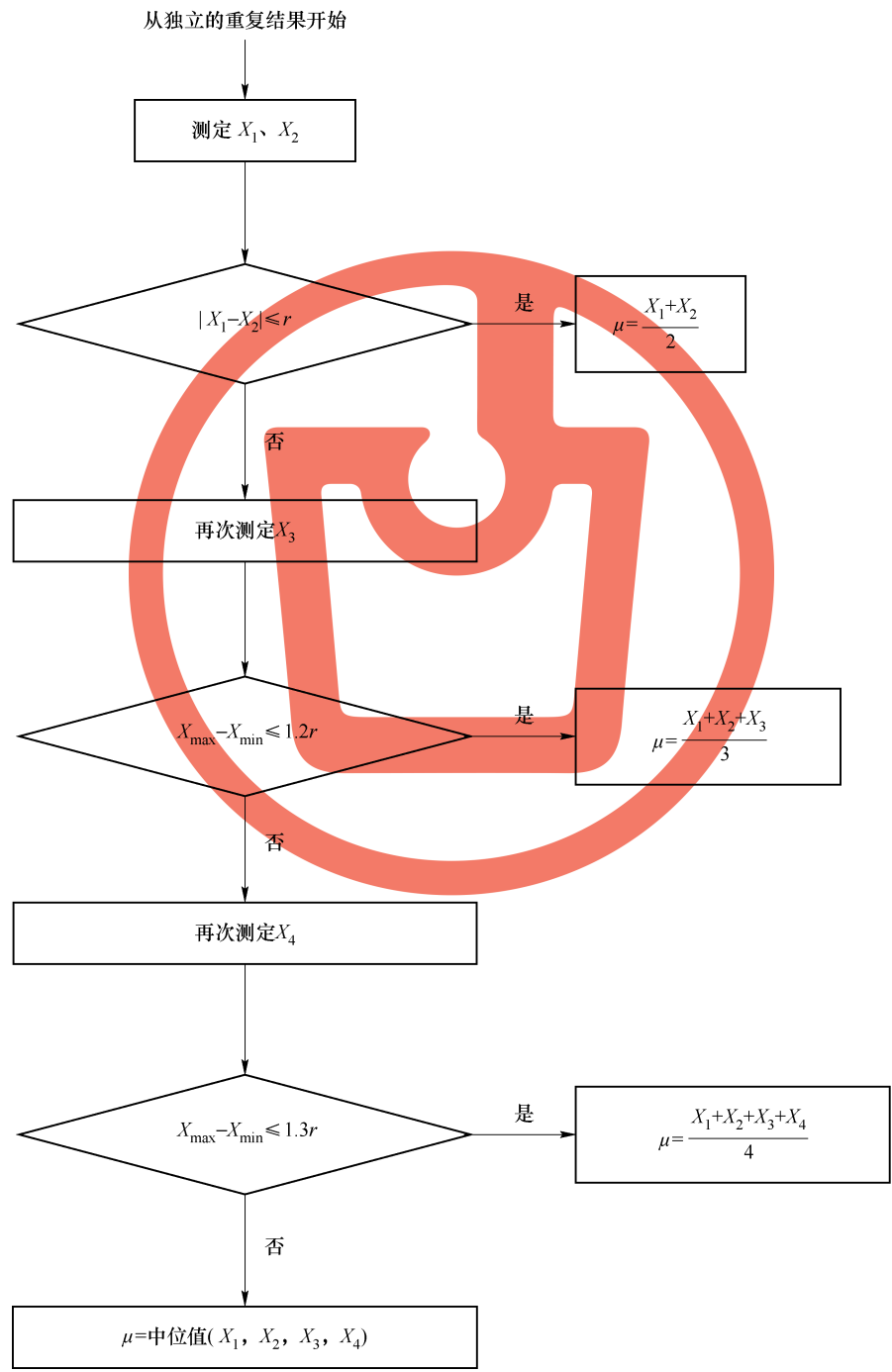


图 B.1 试样结果接受程序流程图

附 录 C
(资料性)

电感耦合等离子体光谱仪的工作条件参数

表 C.1 和表 C.2 分别给出了推荐的分析谱线和电感耦合等离子体原子发射光谱仪的工作条件参数。

表 C.1 推荐的分析谱线

元 素	波长 nm	可能的干扰元素
Bs	249.678	—

表 C.2 推荐的工作参数

RF 功率 W	观测高度 mm	等离子气流量 L/min	积分时间 s
1200	12	15.0	15

河北省金属学会
团体标准
钢铁 酸溶硼含量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法
T/HMS 005—2023

*

冶金工业出版社出版发行
北京市东城区嵩祝院北巷 39 号
邮政编码:100009
北京捷迅佳彩印刷有限公司印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1 字数 21 千字
2023 年 11 月第一版 2023 年 11 月第一次印刷

*

统一书号:155024·4188 定价:59.00 元

155024·4188



9 715502 441886 >