ICS 77.100
CCS H 11

HMS

团　体　标　准

T/HMS 006—2023

金属锰　硒含量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法

Manganese metal—Determination of selenium 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、河北新武安钢铁集团鑫汇冶金有限公司、沧州中铁装备制造材料有限公司。

本文件主要起草人:张彩东、任玲玲、杨慧贤、戚振南、禹青霄、谭胜楠、孟瑞瑛、安治国、刘洁、牛威斌、汤楚尧、陈淑云、赵志伟、滕先进、陈刚、刘海宾。

金属锰　硒含量的测定
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

本文件规定了用电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)测定金属锰中硒元素的含量。

本文件适用于分析金属锰中硒元素含量(质量分数)的测定，测定范围为 0.0030%～0.080%。

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 4010　铁合金化学分析用试样的采取和制备

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 12806　实验室玻璃仪器　单标线容量瓶

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

3　术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4　原理

试料采用盐酸、硝酸分解，试液稀释至规定体积，使用合适的雾化器和雾化室，用电感耦合等离子体原子发射光谱仪(ICP-AES)，测量试液中硒元素的发射光谱强度，或对钇的相对强度，在校准曲线上，计算出分析元素的质量分数。

5　试剂

5.1　分析中除另有说明外，仅使用优级纯及以上纯度的试剂和符合 GB/T 6682 规定的实验室二级及以上用水。

5.2 金属锰，待测元素含量低于 0.001%(质量分数)。

5.3 硝酸，ρ 约 1.42 g/mL。

5.4 盐酸，ρ 约 1.19 g/mL。

5.5 混合酸，盐酸(5.4)∶硝酸(5.3)∶水＝3∶1∶4。

5.6 硒标准储备溶液，1.00 mg/mL。准确称取 0.1000 g 高纯硒于 100 mL 烧杯中，加入 5 mL 硝酸(5.3)，低温加热溶解后，继续加热驱尽氮氧化物，冷却，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。硒标准储备液也可使用市售有证硒标准物质溶液。

5.7 硒标准储备溶液，100.00 μg/mL。移取 10.00 mL 硒标准储备溶液(5.6)于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硝酸(5.3)，用水稀释至刻度，摇匀。

5.8 硒标准储备溶液，10.00 μg/mL。移取 10.00 mL 硒标准储备溶液(5.7)于 100 mL 容量瓶中，加入 5 mL 硝酸(5.3)，用水稀释至刻度，摇匀。

5.9 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

分析中所用容量瓶和吸量管应符合 GB/T 12806、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 本文件可以使用任何型号的电感耦合等离子体原子发射光谱仪，根据制造商的建议和实验室定量分析操作来初始调节电感耦合等离子体原子发射光谱仪，并按 8.4.3 优化后，按附录 A 进行性能试验，并且达到推荐技术要求。

6.2.2 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 B 中的表 B.1，这些谱线不受基体元素明显干扰，也可采用其他分析谱线。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中间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 次每个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 2%，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 0.999。

6.3 电子天平

使用感量为 0.1 mg 的分析天平，使用的天平需经过校准。

7 取样和制样

按 GB/T 4010 规定进行试样的采取和制备，试样应全部通过 0.125 mm 筛孔。

8 试验步骤

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

称取试样 0.5000 g,精确到 0.0001 g。

8.3 空白试验

称取 0.5000 g 金属锰(5.2),随同试料做空白试验测定,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

将试样置于 200 mL 烧杯中,缓慢加入混合酸(5.5)10 mL,低温加热分解至试样完全溶解,冷却至室温,将溶液定量转移至 100 mL 容量瓶中,加水稀释至刻度摇匀。若存在析出物,干过滤后,取滤液待测。

8.4.2 校准曲线溶液的制备

8.4.2.1 基体溶液的制备

分别称取 0.5000 g 金属锰置于 6 个 200 mL 烧杯中,以少量水冲洗瓶壁并润散,缓慢加入混合酸(5.5)10 mL,低温加热分解至试样完全溶解,冷却至室温,将溶液定量转移至 100 mL 容量瓶中,作为校准溶液的基体溶液。

8.4.2.2 系列校准曲线溶液的制备

于 6 个盛有基体溶液(8.4.2.1)的容量瓶中,加入适量硒元素标准溶液配制成系列校准溶液,定容。推荐的校准曲线元素溶液浓度见表 1 或表 2。

表 1 推荐校准曲线系列溶液一

元素 μg/mL	序号						相应试料中元素含量(质量分数) %
	1	2	3	4	5	6	
Se	0	0.5	1	2	4	5	0.010～0.080

表 2 推荐校准曲线系列溶液二

元素 μg/mL	序号						相应试料中元素含量(质量分数) %
	1	2	3	4	5	6	
Se	0	0.1	0.2	0.5	0.8	1	0.0020～0.020

8.4.3 仪器的准备和确认

按照仪器操作规程开启等离子体光谱仪及其附属设备,点燃等离子体,直至仪器稳定运行,进行测量前至少运行 1 h。

测量浓度最高的校准溶液,根据仪器制造商所提供的操作程序和指南,为待测元素选择适宜分析谱线、背景校正位置,以及采集数据信号的积分位置、区域、时间等检测参数。然后调节设定等离子体原子发射光谱仪的功率、载气流速、雾化器压力、蠕动泵速度等仪器工作条件。检查 6.2 中要求的各项仪器性能指标。

8.4.4 校准曲线的绘制

仪器稳定后,在确定的仪器工作条件下,分别依次测量校准曲线系列溶液中硒元素在分析线处的光

谱强度，每次测量之间吸入水冲洗，试液至少应重复测量 3 次。以净强度或净强度比为横坐标、校准溶液的浓度（μg/mL 或质量分数）为纵坐标绘制校准曲线。计算相关系数，相关系数要求应符合 6.2.5。

8.4.5 试料溶液的测定

在与 8.4.4 相同条件下，将空白试液（8.3）和待测试液（8.4.1）依次引入 ICP 光谱仪进行测量，每次测量之间吸入水冲洗，试液至少应重复测量 3 次。计算机采集所测定的试样溶液中待测元素的净强度，然后通过所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 分析结果计算

根据试液的光谱强度值从校准曲线的回归方程中计算硒元素的浓度值，按公式（1）计算被测元素 Se 的含量 w_{Se}，以质量分数（%）表示。

$$w_{Se}=\frac{V\times(c-c_0)\times10^{-6}}{m}\times100 \qquad \cdots\cdots(1)$$

式中：

w_{Se}——待测元素含量，%；

V ——被测试液的体积，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（μg/mL）；

c_0 ——空白试液中待测元素的浓度值，单位为微克每毫升（μg/mL）；

m ——试样质量，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 C 的规定追加测量次数并确定分析结果。分析结果按 GB/T 8170 修约，保留两位有效数字。

10 精密度

本文件的精密度试验由 6 个实验室对 6 个水平的元素进行测定；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。

共同试验数据按 GB/T 6379.2 进行统计分析，统计结果表明，元素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，函数关系式见表 3。

表 3 精密度函数关系式

元素	测定范围（质量分数） %	重复性限（r） %	再现性限（R） %
Se	0.0030～0.080	$\lg r=0.6034\lg m-1.8299$	$\lg R=0.3868\lg m-1.8409$

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试验

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	检测限（*DL*）/μg·mL^{-1}	背景等效浓度（*BEC*）/μg·mL^{-1}
Se	0.085	1.11

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：

$$M=c_2/(I_2-I_b) \qquad \cdots\cdots(A.1)$$

式中：

M——分析曲线的斜率；

c_2——10倍检测限溶液的浓度，单位为微克每毫升（μg/mL）；

I_2——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）：

$$DL=3S_bM \qquad \cdots\cdots(A.2)$$

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）：

$$BEC=M\times I_b \qquad \cdots\cdots(A.3)$$

附　录　B
（资料性）
电感耦合等离子体光谱仪的工作条件参数

表 B.1 和表 B.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 B.1　推荐的分析谱线

元 素	波长 nm	可能的干扰元素
Se	196.026	Mn
	196.090	Mn

表 B.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	16.0	15

附　录　C
（规范性）
试验结果接受程序流程图

图 C.1 为试验结果接受程序流程图。

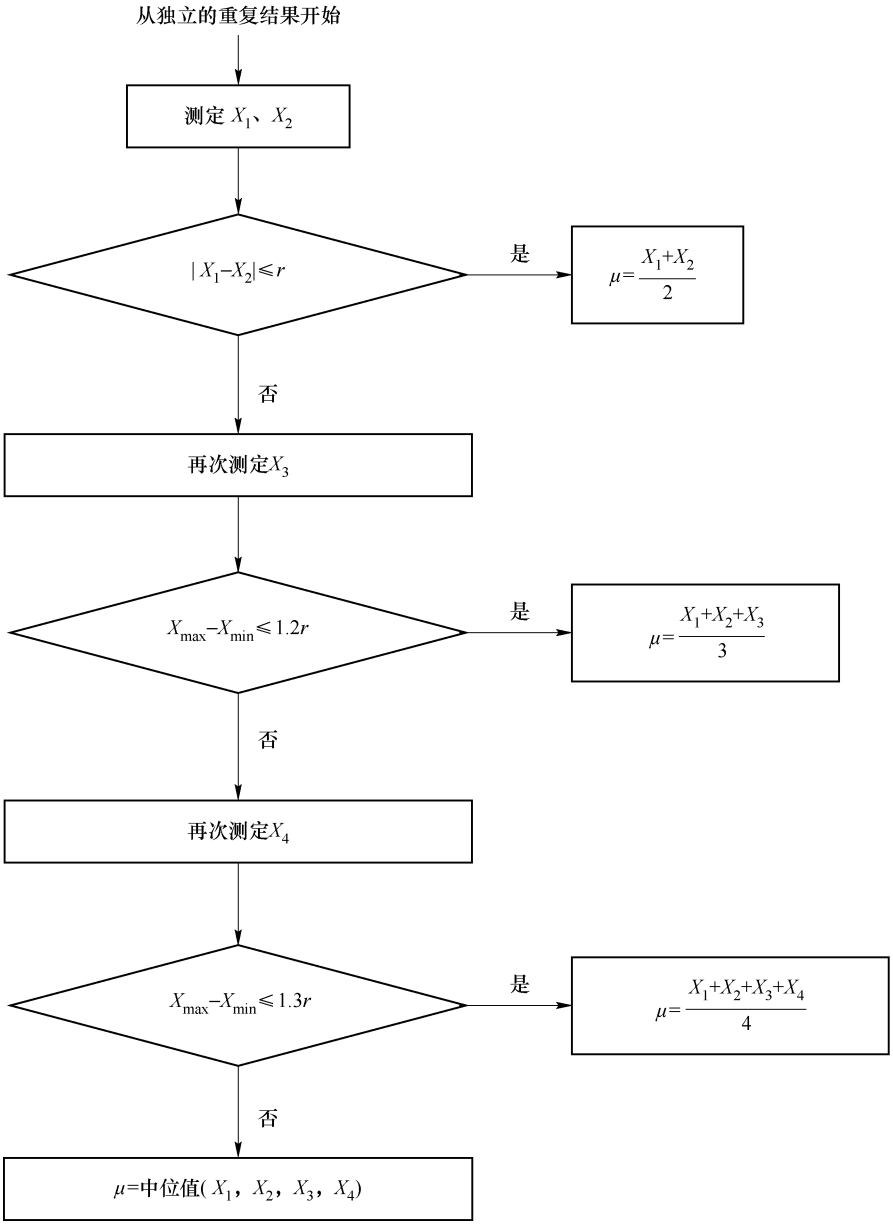

图 C.1　试样结果接受程序流程图

T/HMS 006—2023

河 北 省 金 属 学 会
团 体 标 准
金属锰 硒含量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法
T/HMS 006—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:155024·4189 定价:59.00 元

155024·4189
9 715502 441893 >