



中华人民共和国国家标准

GB/T 20127.3—2006

钢铁及合金 痕量元素的测定 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

Steel and alloy—Determination of trace element contents—
Part 3: Determination of calcium, magnesium, barium 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 发布
中国国家标准化管理委员会

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锑含量；
- 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 3 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：宝钢股份公司、中国科学院金属研究所、包头稀土研究院、北京航空材料研究院、中船重工七二五所。

本部分主要起草人：杨菊亭。

钢铁及合金 痕量元素的测定

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

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钙、镁、钡的方法。

本方法适用于高温合金中质量分数为0.001%~0.01%的钙、镁、钡的测定。

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(正确度与精密度)

3 原理

试样用盐酸和硝酸的混合酸溶解，并稀释至一定体积。加锶作内标。将雾化溶液引入电感耦合等离子体发射光谱仪，测定各个分析元素分析线的发射光强度，同时可以在407.771 nm处测定锶的发射光强度。

4 试剂

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， ρ 约1.19 g/mL。

4.2 硝酸， ρ 约1.42 g/mL。

4.3 混酸，盐酸+硝酸，3+1。

4.4 盐酸，1+1。

4.5 内标溶液锶。

4.5.1 锶贮备液，1 000.0 $\mu\text{g/mL}$

称取2.415 3 g硝酸锶 $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$ (质量分数 $\geq 99.99\%$)，(预先置于干燥器中贮存24 h以上)，置于500 mL烧杯中，加水溶解，煮沸，冷却至室温，移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

此溶液1 mL含1 000.0 μg 锶。

4.5.2 锶内标溶液A，50.0 $\mu\text{g/mL}$

移取10.00 mL锶贮备液(4.5.1)于200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

此溶液1 mL含50.0 μg 锶，用时现配。

4.5.3 锶内标溶液B，0.500 $\mu\text{g/mL}$

移取1.00 mL锶内标溶液A(4.5.2)于100 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

此溶液1 mL含0.500 μg 锶，用时现配。

4.6 钙标准溶液，1 000.0 $\mu\text{g/mL}$

称取2.497 3 g碳酸钙(CaCO_3)，(质量分数 $\geq 99.99\%$)，(预先在105℃烘2 h并在干燥器中冷却至

室温)置于 300 mL 烧杯中,慢慢滴加 100 mL 盐酸(4.4)溶解,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1 000.0 μg 钙。

4.7 镁标准溶液, 1 000.0 μg /mL

称取 1.000 0 g 金属镁,(质量分数 $>99.99\%$),置于 500 mL 烧杯中,慢慢滴加 100 mL 盐酸(4.4)溶解,冷却至室温,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1 000.0 μg 镁。

4.8 钡标准溶液, 1 000.0 μg /mL

称取 1.437 2 g 碳酸钡(BaCO_3)(质量分数 $>99.99\%$),预先在 105℃ 烘 2 h,置于干燥器中,冷却至室温)置于 500 mL 烧杯中,用水湿润,加入 100 mL 盐酸(4.4)加热溶解,冷却至室温,移入 1000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1 000.0 μg 钡。

4.9 混合标准溶液

4.9.1 钙、镁、钡混合标准溶液 A, 50.0 μg /mL

分别移取 10.00 mL 钙标准溶液(4.6)、镁标准溶液(4.7)、钡标准溶液(4.8)于 200 mL 容量瓶中,加入 20 mL 盐酸(4.1),用水稀释至刻度。混匀。

此溶液 1 mL 分别含 50.0 μg 钙、镁、钡。

4.9.2 钙、镁、钡混合标准溶液 B, 2.50 μg /mL

移取 5.00 mL 钙、镁、钡混合标准溶液 A(4.9.1)于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 分别含 2.50 μg 钙、镁、钡。用时现配。

5 仪器

5.1 电感耦合等离子体发射光谱仪

顺序测量型或同时测量型光谱仪,要求顺序测量型光谱仪具有同时测定内标线的功能。仪器经优化后,应满足:

5.1.1 分辨率

对所选用的分析线和内标线,计算光谱带宽,该带宽必须小于 0.03 nm。

5.1.2 短时稳定性

测量待测元素的校准曲线的最大浓度校准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 0.5%。

5.1.3 背景等效浓度及检出限

计算仅含待测元素溶液中的背景等效浓度(BEC)和检出限(DL),

Ca:393.366 nm BEC 小于 0.067 mg/L, DL 小于 0.003 mg/L;

Mg:279.533 nm BEC 小于 0.09 mg/L, DL 小于 0.021 mg/L;

Ba:455.403 nm BEC 小于 0.014 mg/L, DL 小于 0.0068 mg/L。

5.1.4 校准曲线的线性

曲线通过计算相关系数来检验,相关系数应大于 0.995。

5.2 带石英表皿的石英烧杯, 100 mL。

5.3 石英容量瓶, 50 mL、100 mL、200 mL。

注 1: 也可以用聚四氟乙烯烧杯, 50 mL; 聚四氟乙烯容量瓶, 50 mL; 洁净的玻璃烧杯, 50 mL; 洁净的玻璃容量瓶, 50 mL、100 mL、200 mL、500 mL、1000 mL。

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

称取约 0.25 g 试样,精确至 0.1 mg。

7.2 空白试验

随同试料作空白试验。

7.3 测定

7.3.1 试料处理

将试料(7.1)置于 100 mL 石英烧杯中,加 5 mL 盐酸-硝酸混合酸(4.3)于低温电热板上缓慢加热溶解。待试料溶解完全后,取下,冷却至室温,转移至 50 mL 容量瓶中,加入 5.0 mL 镱内标溶液 B(4.5.3),用水稀释至刻度,混匀。静置澄清后,吸取上层清液测量。

注 2:校准溶液及试液最好当天处理当天测量,不宜放置过夜。

7.3.2 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,按待测元素浓度由低到高的顺序测量,按照表 1 测量待测元素分析线与内标元素参比线的强度比,由校准曲线查得待测元素的浓度。

表 1 推荐的分析谱线及干扰元素

元素	分析线波长/nm	干扰元素
Ca	393.366	Hf
	396.874	
Mg	279.533	V
	280.270	
Ba	455.403	Zr
	493.409	
Sr(内标)	407.771	

7.4 校准曲线的绘制

分别移取 0、0.50、1.00、5.00、10.00 mL 钙、镁、钡混合标准溶液 B(4.9.2)于 50 mL 容量瓶中,分别加入 5.0 mL 镱内标溶液 B(4.5.3),用水稀释至刻度,混匀。

按由低到高顺序测量校准曲线溶液中待测元素分析线(表 1)与内标元素参比线的强度比。以待测元素的浓度($\mu\text{g/mL}$)为横坐标,以待测元素分析线与内标元素参比线的强度比为纵坐标绘制校准曲线。

8 结果计算

钙、镁、钡含量以质量分数 w_M 计,数值以 % 表示,按公式(1)计算:

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

式中:

V ——试样溶液的体积的数值,单位为毫升(mL);

C ——试样溶液中分析元素的浓度的数值,单位为微克/毫升($\mu\text{g/mL}$);

C_0 ——空白溶液中分析元素的浓度的数值,单位为微克/毫升($\mu\text{g/mL}$);

m ——试料的质量的数值,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(6~7)个实验室对钙、镁、钡的 4 个水平进行共同试验所确定的。按照 GB/T 6379 的规定各实验室对钙、镁、钡等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。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

元素	含量(质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
Ca	0.001~0.01	$r=0.000\ 179\ 3+0.052\ 55\ m$	$R=0.000\ 335\ 4+0.089\ 18\ m$
Ba	0.001~0.01	$r=0.000\ 141\ 9+0.026\ 42\ m$	$R=0.000\ 151\ 7+0.071\ 65\ m$
Mg	0.001~0.01	$\lg r=-2.023\ 0+0.567\ 4\ \lg m$	$R=0.000\ 442\ 8+0.129\ 3\ m$

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 实验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 识别样品、实验室和试验日期所需的全部资料;
- b) 参考本部分所用的方法;
- c) 试验结果及表示;
- d) 试验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
(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。

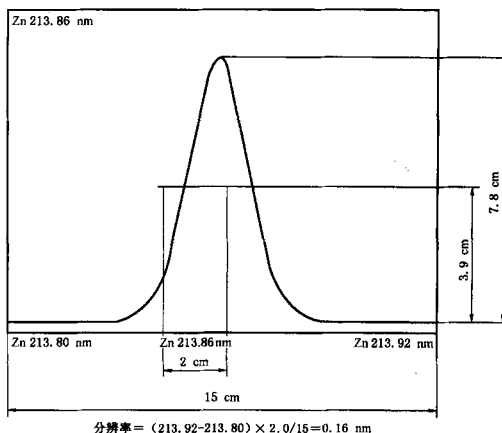


图 A.1 分辨率的计算实例

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):

$$DL = 3 s_b \times \frac{\rho_1}{\overline{X}_{nl}} \dots\dots\dots (A.2)$$

式中：

ρ_1 ——10 倍检测限溶液浓度，单位为微克每毫升(μg/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)：

$$BEC = \frac{\overline{X}_b}{\overline{X}_{nl}} \times \rho_1 \dots\dots\dots (A.3)$$

附 录 B
(资料性附录)

共同精密度试验附加资料

2002年由(6~7)个实验室对4个水平的钢铁样品进行了共同精密度试验,得到以下数据(见表B.1~表B.3)。

表 B.1 电感耦合等离子体发射光谱法测定钙含量精密度试验原始数据

实验室	钙含量(质量分数)/%			
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
1	0.002 37	0.004 19	0.000 52	0.000 83
	0.002 20	0.003 92	0.000 66	0.000 88
	0.001 93	0.004 15	0.000 39	0.000 91
	0.001 91	0.003 88	0.000 45	0.000 89
	0.002 06	0.003 99	0.000 52	0.001 01
	0.002 12	0.003 94	0.000 38	0.000 90
2	0.001 90	0.003 90	0.000 42	0.000 82
	0.001 94	0.004 25	0.000 40	0.000 73
	0.002 03	0.003 92	0.000 49	0.000 88
	0.002 01	0.003 80	0.000 53	0.000 88
	0.002 23	0.004 32	0.000 53	0.000 84
	0.002 32	0.003 94	0.000 56	0.000 89
3	0.002 50	0.004 37	0.000 59	0.001 17
	0.002 34	0.004 49	0.000 57	0.001 06
	0.002 55	0.004 39	0.000 58	0.001 16
	0.002 35	0.004 53	0.000 59	0.001 03
	0.002 52	0.004 30	0.000 59	0.001 12
	0.002 31	0.004 51	0.000 64	0.001 02
4	0.002 07	0.004 21	0.000 75	0.001 15
	0.002 05	0.004 16	0.000 74	0.001 12
	0.002 15	0.004 22	0.000 75	0.001 22
	0.002 10	0.004 13	0.000 71	0.001 17
	0.002 38	0.004 12	0.000 83	0.001 41
	0.002 46	0.004 17	0.000 83	0.001 38

表 B.1 (续)

实验室	钙含量(质量分数)/%			
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
5	0.001 98	0.003 78	0.000 74	0.000 89
	0.002 47	0.003 50	0.000 58	0.000 55
	0.002 69	0.004 16	0.000 67	0.001 03
	0.002 34	0.003 99	0.000 36	0.000 98
	0.002 29	0.004 91	0.000 59	0.001 22
	0.002 04	0.004 54	0.000 64	0.000 83
6	0.002 02	0.003 99	0.000 39	0.001 04
	0.002 06	0.003 81	0.000 39	0.001 04
	0.002 08	0.003 92	0.000 40	0.001 06
	0.002 01	0.003 79	0.000 39	0.001 04
	0.002 00	0.004 04	0.000 40	0.001 03
	0.002 03	0.004 05	0.000 41	0.001 00

表 B.2 电感耦合等离子体发射光谱法测定镁含量精密度试验原始数据

实验室	镁含量(质量分数)/%			
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
1	0.011 5	0.001 56	0.001 91	0.007 38
	0.011 0	0.001 48	0.001 81	0.007 51
	0.011 1	0.001 64	0.001 95	0.007 47
	0.010 4	0.001 55	0.001 80	0.007 64
	0.010 6	0.001 49	0.001 78	0.007 53
	0.010 7	0.001 46	0.001 77	0.007 58
2	0.010 9	0.001 61	0.001 83	0.007 42
	0.010 7	0.001 61	0.001 85	0.007 90
	0.010 7	0.001 70	0.001 85	0.007 32
	0.010 6	0.001 60	0.001 91	0.007 25
	0.010 6	0.001 61	0.001 90	0.008 10
	0.010 7	0.001 60	0.001 91	0.007 44
3	0.010 7	0.001 38	0.001 34	0.008 30
	0.011 4	0.001 41	0.001 56	0.008 28
	0.011 5	0.001 44	0.001 55	0.008 32
	0.011 5	0.001 39	0.001 48	0.008 25
	0.010 9	0.001 34	0.001 35	0.008 36
	0.011 4	0.001 28	0.001 50	0.008 32

表 B.2 (续)

实验室	镁含量(质量分数)/%			
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
4	0.010 9	0.001 92	0.001 87	0.008 25
	0.010 8	0.002 15	0.001 80	0.007 91
	0.011 0	0.002 18	0.001 51	0.008 29
	0.010 8	0.001 92	0.001 48	0.008 00
	0.010 8	0.001 85	0.001 75	0.007 95
	0.010 5	0.001 81	0.001 83	0.007 94
5	0.011 7	0.001 26	0.001 51	0.009 52
	0.012 7	0.001 27	0.001 47	0.009 55
	0.012 5	0.001 35	0.001 53	0.009 00
	0.011 8	0.001 30	0.001 49	0.008 49
	0.013 3	0.001 52	0.001 76	0.008 15
	0.012 2	0.001 48	0.001 62	0.008 02
6	0.010 2	0.001 87	0.001 88	0.008 02
	0.010 1	0.001 70	0.001 89	0.008 05
	0.010 2	0.001 89	0.001 90	0.008 07
	0.010 2	0.001 69	0.001 87	0.008 03
	0.010 0	0.001 85	0.001 84	0.007 93
	0.010 1	0.001 56	0.001 86	0.008 03
7	0.009 13	0.001 21	0.001 48	0.007 40
	0.009 02	0.001 24	0.001 43	0.007 64
	0.009 04	0.001 33	0.001 35	0.008 34
	0.009 11	0.001 36	0.001 32	0.008 51
	0.009 05	0.001 09	0.001 50	0.007 56
	0.008 96	0.001 07	0.001 46	0.007 73

表 B.3 电感耦合等离子体发射光谱法测定钡含量精密度试验原始数据

实验室	钡含量(质量分数)/%			
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
1	0.001 03	0.001 96	0.004 88	0.009 65
	0.000 99	0.001 91	0.004 90	0.009 53
	0.000 84	0.001 84	0.004 66	0.009 71
	0.000 92	0.001 93	0.004 92	0.009 60
	0.000 88	0.001 98	0.004 67	0.009 52
	0.000 94	0.001 95	0.004 62	0.009 73

表 B.3 (续)

实验室	铜含量(质量分数)/%			
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
2	0.000 99	0.001 92	0.005 01	0.009 80
	0.000 90	0.001 89	0.005 00	0.009 75
	0.000 93	0.001 93	0.005 01	0.009 67
	0.000 97	0.001 90	0.005 02	0.009 73
	0.000 93	0.001 94	0.004 95	0.009 98
	0.001 02	0.001 85	0.005 21	0.009 99
3	0.000 91	0.001 97	0.005 26	0.010 13
	0.000 89	0.001 93	0.005 20	0.010 04
	0.000 90	0.001 99	0.005 28	0.010 19
	0.000 91	0.001 92	0.005 24	0.010 05
	0.001 00	0.001 99	0.005 01	0.010 03
	0.001 05	0.001 93	0.005 25	0.010 07
4	0.001 18	0.002 03	0.004 74	0.010 03
	0.001 21	0.002 01	0.004 84	0.009 46
	0.001 00	0.002 09	0.004 92	0.009 40
	0.001 05	0.002 06	0.005 64	0.009 73
	0.001 02	0.002 08	0.005 13	0.009 72
	0.001 07	0.002 04	0.004 89	0.009 63
5	0.000 99	0.002 01	0.005 01	0.010 20
	0.001 04	0.002 00	0.004 99	0.010 35
	0.001 03	0.002 02	0.005 03	0.010 24
	0.001 00	0.002 00	0.004 98	0.010 30
	0.001 01	0.001 99	0.005 03	0.010 24
	0.000 97	0.001 89	0.005 07	0.010 21
6	0.001 05	0.001 90	0.004 85	0.010 48
	0.000 98	0.002 03	0.004 91	0.010 41
	0.000 91	0.002 00	0.004 76	0.010 56
	0.000 94	0.002 08	0.004 95	0.010 74
	0.000 99	0.001 89	0.005 02	0.010 15
	0.001 24	0.001 83	0.004 87	0.009 96