

中华人民共和国国家标准

GB/T 11170—2008
代替 GB/T 11170—1989

不锈钢 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法(常规法)

Stainless steel—Determination of multi-element contents—
Spark discharge atomic emission spectrometric method (Routine method)

2008-09-11 发布

2009-05-01 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

本标准代替 GB/T 11170—1989《不锈钢的光电发射光谱分析方法》。

本标准与 GB/T 11170—1989 相比较主要进行了以下修改：

- 标准名称改为《不锈钢 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法》；
- 增加了第 2 章“规范性引用文件”和第 11 章“实验报告”；
- 增加了铌、钒、钴、硼、砷、锡、铅等元素含量的测定，并扩展了部分元素测定范围；
- 修改了对火花放电原子发射光谱仪、激发光源、氩气系统、对电极、分光计的要求；
- 修改了对取样和制样设备的描述，并对所取样品进行了规定；
- 删除了采用单点标准化的内容；
- 删除了激发光源的内容，并修改了电源、光学系统、测光系统的部分内容；
- 修改了分析条件，增加了内标线和各分析元素的分析线；
- 重新组织了精密度共同试验。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国钢标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位：钢铁研究总院。

本标准参与起草单位：宝山钢铁股份有限公司研究院、宝山钢铁股份有限公司特种钢分公司、太原钢铁公司技术中心、首钢总公司技术研究院、岛津国际贸易(上海)有限公司、北京纳克分析仪器有限公司。

本标准主要起草人：胡月、赵雷、周秀霞、袁良经、陈祖旺、贾云海。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 11170—1989。

不锈钢 多元素含量的测定 火花放电原子发射光谱法(常规法)

1 范围

本标准规定了用火花放电原子发射光谱法测定碳、硅、锰、磷、硫、铬、镍、钼、铝、铜、钨、钛、铌、钒、钴、硼、砷、锡、铅含量的分析方法。

本标准适用于不锈钢中碳、硅、锰、磷、硫、铬、镍、钼、铝、铜、钨、钛、铌、钒、钴、硼、砷、锡、铅含量的测定,各元素测定范围见表1。

表1 各元素测定范围

元 素	测定范围(质量分数)/%
C	0.01~0.30
Si	0.10~2.00
Mn	0.10~11.00
P	0.004~0.050
S	0.005~0.050
Cr	7.00~28.00
Ni	0.10~24.00
Mo	0.06~3.50
Al	0.02~2.00
Cu	0.04~6.00
W	0.05~0.80
Ti	0.03~1.10
Nb	0.03~2.50
V	0.04~0.50
Co	0.01~0.50
B	0.002~0.020
As	0.002~0.030
Sn	0.005~0.055
Pb	0.005~0.020

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。凡是注日期的引用标准,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修改版均不适用于本标准,然而,鼓励根据本标准达成协议的各方研究

是否可使用这些标准的最新版本。凡是不注日期的引用标准,其最新版本适用于本标准。

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 6379.1—2004,ISO 5725-1:1994,IDT)

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 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

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 20066—2006,ISO 14284:1996,IDT)

3 原理

将制备好的块状样品作为一个电极,用光源发生器使样品与对电极之间激发发光,并将该光束引入分光计,通过色散元件将光束色散后,对选定的内标线和分析线的强度进行测量。根据标准样品制作的校准曲线,求出分析样品中待测元素的含量。

4 仪器

火花放电原子发射光谱仪为真空型或充气型,主要由以下单元组成。

4.1 激发光源

激发光源应是稳定的火花放电光源。

4.2 火花室

火花室应是使用氦气而专门设计的,火花室直接装在分光计上,有一个氦气冲洗火花架,以放置平面样品和棒状对电极。火花室的氦气气路应能置换分析间隙和聚光镜之间光路中的空气,并为分析间隙提供氦气气氛。

4.3 氦气系统

氦气系统主要包括氦气容器,两级压力调节器、气体流量计和能够按照分析条件自动改变氦气流量的时序控制部分。

氦气的纯度及流量对分析测量值有很大的影响,应保证氦气的纯度不小于99.996%,否则必须使用氦气净化装置,并且火花室内氦气的压力和流量必须保持恒定。

4.4 对电极

不同型号的设备使用不同的对电极。一般使用直径为4 mm~7 mm,顶端加工为30°~120°的圆锥形钨棒,也可使用直径1 mm的平头钨电极。每个实验室根据具体情况确定更换对电极的时间。

4.5 分光计

一般分光计的一级光谱线色散的倒数应小于0.6 nm/mm,焦距为0.5 m~1.0 m,波长范围为120.0 nm~623.0 nm,分光计的真空度应在3 Pa以下工作,或充高纯氮气或氦气等气体(该气体不吸收波长小于200 nm谱线,且纯度不低于99.999%)。

4.6 测光系统

测光系统应包括接收信号的光电倍增管(或其他光电转换装置)、能储存每一个输出的电信号的积分电容器、直接或间接记录电容器上电压的测量单元和为所需要的时序而提供的必要的开关电路装置。

5 取样和制样设备

5.1 取样和制样

按照GB/T 20066的要求进行取样和制样。所取样品表面应保证能够不重叠地激发两点,推荐厚度不小于3 mm,无物理缺陷。

5.2 制样设备

研磨设备可采用砂轮机、砂纸磨盘或砂带研磨机,亦可采用铣床、车床等。

6 标准样品、标准化样品及控制样品

6.1 标准样品

标准样品是日常分析绘制校准曲线所需的有证参考物质。标准样品中各分析元素含量应有适当的梯度,且化学定值准确,无物理缺陷。所选择的标准样品应尽可能与被测样品的类型接近。

6.2 标准化样品

由于仪器状态的变化,导致测定结果的偏离,为直接利用原始校准曲线,求出准确结果,用(1~2)个样品对仪器进行标准化,这种样品称为标准化样品。标准化样品应是非常均匀并要求有适当的含量,它可以从标准样品中选出,也可以专门冶炼。当使用两点标准化时,其含量分别取每个元素校准曲线上限和下限附近的含量。

6.3 控制样品

控制样品是与分析样品有相似的冶金加工过程和化学成分,用于对分析样品测定结果进行校正的样品。

7 仪器的准备

7.1 基本要求

光谱仪应放置在防震、洁净,室内温度为 16℃~30℃,相对湿度为 40%~70%的实验室中。在同一校准周期内,室内最大允许温差为 5℃/h。

7.2 电源

为保证仪器的稳定性,电源电压变化应在±10%以内,频率变化不应超过±2%。应保证交流电源为正弦波。根据仪器使用要求,配备专用地线。

7.3 对电极

对电极应定期清理、更换并用定距规调整分析间隙的距离,使其保持正常工作状态。

7.4 光学系统

聚光镜应定期清理,光路应定期描迹。

7.5 测光系统

为使测光系统工作稳定,在使用前应预先通电。较长时间停机后,应按仪器使用说明通电稳定。

通过制作预燃曲线选择分析元素的适当预燃时间。积分时间是以分析精度为基础进行实验确定的。

8 分析条件和分析步骤

8.1 分析条件

本标准推荐的分析条件见表 2,分析线和内标线见表 3。

表 2 分析条件

项 目	内 容
分析间隙	3 mm~6 mm
氩气流量	冲洗:6 L/min~15 L/min 积分:2.5 L/min~7 L/min 静止:0.5 L/min~1 L/min
预燃时间	2 s~20 s
积分时间	2 s~20 s
放电形式	预燃期高能放电,积分期低能放电

表 3 推荐的分析线和内标线

元 素	波长/nm	可能干扰的元素
Fe	187.7(内标线) 271.4(内标线) 273.0(内标线) 281.3(内标线) 287.2(内标线) 322.8(内标线) 360.8(内标线) 372.0(内标线) 373.0(内标线)	
C	133.6 156.1 165.8 193.1	Al、Mo、Co、Cr、Ni
Si	212.4 251.6 288.1	Ti、V、Mo Mo、Cr、W、Al
Mn	263.8 290.0 293.3 346.8	Cr Cr、Si、Ni、Mo
P	178.3	Cu、Mn、Ni、Nb、Cr、Mo
S	180.7	Mn、Ni
Cr	213.9 265.9 267.7 286.1 286.3 298.9 425.4 597.8	Mn、Ni
Ni	218.5 225.4 227.7 231.6 243.8 319.5 341.4 352.4 376.9	Mn、Cr、Cu、Mo
Mo	202.0 277.5 281.6 317.0	Cr、Ni Mn、Al

表 3 (续)

元 素	波长/nm	可能干扰的元素
Al	237.2	Mn、Mo
	305.5	
	308.2	
	309.2	Cr
	394.4	
	396.1	
Cu	223.0	Ni
	224.3	
	324.8	
	327.4	Cr、Ni
	510.5	
W	209.8	Co、Nb、V
	220.4	
	400.8	
Ti	324.2	Cr、Mo
	337.3	
	337.5	
Nb	313.0	Mo、Cr
	319.5	
V	310.2	Mn
	311.0	
	437.9	
	622.1	
Co	228.6	Ni
	258.0	
	345.3	
	384.5	
B	182.6	
As	189.0	Cr
	197.3	
Sn	190.0	Mo、Ni
	317.5	
Pb	405.7	Mn

8.2 样品制备

标准样品、控制样品和分析样品应在同一条件下研磨,不得过热。并保证样品表面平整、洁净。

选择不同的研磨材料可能对相关的痕量元素检测带来影响。

8.3 分析步骤

8.3.1 按 7.1~7.5 的要求,准备好仪器。

8.3.2 分析前,先用一块样品,激发(2~5)次,确认仪器处于最佳工作状态。

8.3.3 校准曲线的绘制:在所选定的工作条件下,激发一系列标准样品,每个样品至少激发 3 次,以每个待测元素相对强度的平均值对标准样品中该元素与内标元素的浓度比绘制校准曲线。如有必要,应进行基体校正和干扰元素校正。

8.3.4 应定期用标准化样品对仪器进行校准,校准的时间间隔取决于仪器的稳定性。

8.3.5 按选定的工作条件激发分析样品,每个样品至少激发 2 次,取平均值。必要时,可选择控制样品,对分析样品测定结果的校正。

9 分析结果的计算

根据分析线对的相对强度,从校准曲线上求出分析元素的含量。

待测元素的分析结果,应在校准曲线所用的一系列标准样品的含量范围内。

10 精密度

本标准的精密度试验是在 2008 年由 8 个实验室对各分析元素的(5~15)个水平进行测定,每个实验室对每个水平的元素含量按照 GB/T 6379.1 的规定测定 2 次。对各实验室报出的原始数据(测定值)按照 GB/T 6379.2 进行统计分析,精密度见表 4。

表 4 精密度

元素	水平范围(质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
C	0.01~0.30	$r=0.000\ 9+0.099\ 33\ m$	$R=0.006\ 9+0.165\ 0\ m$
Si	0.10~2.00	$r=0.008\ 4+0.019\ 42\ m$	$R=0.037\ 8+0.005\ 225\ m$
Mn	0.10~11.00	$\lg r=-1.652\ 5+0.812\ 9\ \lg m$	$\lg R=-1.351\ 8+0.592\ 4\ \lg m$
P	0.004~0.050	$r=0.001\ 9+0.047\ 34\ m$	$R=0.002\ 7+0.066\ 79\ m$
S	0.005~0.050	$r=0.001\ 6+0.111\ 0\ m$	$R=0.001\ 5+0.143\ 4\ m$
Cr	7.00~28.00	$\lg r=-1.527\ 2+0.737\ 0\ \lg m$	$\lg R=-1.086\ 6+0.514\ 0\ \lg m$
Ni	0.10~24.00	$\lg r=-1.587\ 4+0.718\ 6\ \lg m$	$\lg R=-1.144\ 8+0.557\ 4\ \lg m$
Mo	0.06~4.00	$r=0.000\ 8+0.021\ 79\ m$	$R=0.011\ 9+0.025\ 12\ m$
Al	0.02~2.00	$r=0.002\ 0+0.030\ 46\ m$	$\lg R=-1.332\ 9+0.405\ 9\ \lg m$
Cu	0.04~6.00	$\lg r=-1.448\ 8+0.748\ 6\ \lg m$	$R=0.021\ 3+0.023\ 48\ m$
W	0.05~0.80	$r=0.003\ 8+0.029\ 51\ m$	$R=0.011\ 6+0.069\ 27\ m$
Ti	0.03~1.10	$\lg r=-1.270\ 7+0.909\ 1\ \lg m$	$\lg R=-1.187\ 4+0.814\ 1\ \lg m$
Nb	0.05~2.50	$\lg r=-1.533\ 2+0.751\ 4\ \lg m$	$\lg R=-1.213\ 5+0.709\ 7\ \lg m$
V	0.04~2.50	$r=0.002\ 8+0.022\ 16\ m$	$R=0.002\ 0+0.075\ 53\ m$
Co	0.01~0.50	$r=0.001\ 3+0.073\ 66\ m$	$R=0.001\ 6+0.117\ 3\ m$
B	0.002~0.020	$r=0.001\ 4+0.147\ 4\ m$	$R=0.001\ 7+0.157\ 8\ m$
As	0.002~0.030	$r=0.001\ 8+0.077\ 79\ m$	$R=0.002\ 7+0.092\ 05\ m$
Sn	0.005~0.055	$r=0.001\ 6+0.066\ 12\ m$	$R=0.002\ 1+0.073\ 86\ m$
Pb	0.005~0.020	$r=0.002\ 2+0.101\ 2\ m$	$R=0.002\ 1+0.206\ 8\ m$

式中 m 是两个测定值的平均值(质量分数)。

重复性限(r)、再现性限(R)按表 4 给出的方程求得。

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),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

试验报告应包括下列内容：

- a) 鉴别试料、实验室和分析日期等资料；
 - b) 遵守本标准规定的程度；
 - c) 分析结果及其表示；
 - d) 测定中观察到的异常现象；
 - e) 对分析结果可能有影响而本标准未包括的操作或者任选的操作。
-

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
不 锈 钢 多 元 素 含 量 的 测 定
火 花 放 电 原 子 发 射 光 谱 法 (常 规 法)
GB/T 11170—2008

*

中 国 标 准 出 版 社 出 版 发 行
北 京 复 兴 门 外 三 里 河 北 街 16 号
邮 政 编 码 : 100045

网 址 www.spc.net.cn

电 话 : 68523946 68517548

中 国 标 准 出 版 社 秦 皇 岛 印 刷 厂 印 刷
各 地 新 华 书 店 经 销

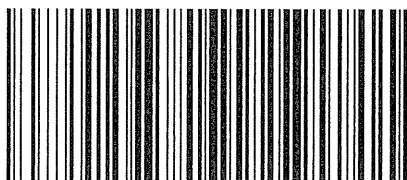
*

开 本 880×1230 1/16 印 张 0.75 字 数 15 千 字
2008 年 12 月 第 一 版 2008 年 12 月 第 一 次 印 刷

*

书 号 : 155066 • 1-34925 定 价 : 1.00 元

如 有 印 装 差 错 由 本 社 发 行 中 心 调 换
版 权 专 有 侵 权 必 究
举 报 电 话 : (010)68533533



GB/T 11170-2008