



中华人民共和国国家标准

GB/T 223.81—2007

钢铁及合金 总铝和总硼含量的测定 微波消解-电感耦合等离子体质谱法

Iron, steel and alloy—Determination of total aluminum and total boron contents—
Microwave digestion-inductively coupled plasma mass spectrometric method

2007-09-11 发布

2008-02-01 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 223 的本部分的附录 A、附录 B、附录 C 和附录 D 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。

本部分主要起草单位：钢铁研究总院、首都师范大学。

本部分主要起草人：刘正、王明海、张翠敏、罗倩华、王艳泽、张华、陈玉红。

钢铁及合金 总铝和总硼含量的测定 微波消解-电感耦合等离子体质谱法

1 范围

GB/T 223 的本部分规定了用微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定钢铁及合金中的总铝和总硼含量。

本方法适用于钢铁及合金中总铝和总硼含量的测定,总铝测定质量分数范围:0.000 5%~0.10%;总硼测定质量分数范围:0.000 2%~0.10%。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过在 GB/T 223 的本部分中引用而构成本部分的条款。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 6379.1 测试方法与结果的准确度(正确度和精密度) 第1部分:总则与定义(GB/T 6379.1—2004,ISO 5725-1:1994,IDT)

GB/T 6379.2 测试方法与结果的准确度(正确度和精密度) 第2部分:确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法(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)

ISO 8655-2:2002 柱塞式容量仪器——柱塞取液器

3 原理

借助微波消解炉,试料以盐酸、硝酸和氢氟酸混合酸分解,试液导入电感耦合等离子体质谱仪。测量各元素同位素的质谱信号强度。校准空白和校准溶液以被测样品主体元素和样品分解酸进行基体匹配,以铍和钪为内标校正仪器灵敏度漂移和基体效应。

4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用认可的高纯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,铝、硼含量应小于 20 ng/mL。

4.2 硝酸, ρ 约 1.42 g/mL,铝、硼含量应小于 20 ng/mL。

4.3 氢氟酸,1+1,铝、硼含量应小于 20 ng/mL,如大于 20 ng/mL,可采用等温扩散等方法提纯。等温扩散提纯方法可参见资料性附录 A。

4.4 铝标准溶液,1 000 μ g/mL

称取 0.250 0 g 纯铝(质量分数不小于 99.9%),用 25 mL 盐酸(1+1)加热溶解,转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液保存于聚乙烯瓶中。

此溶液 1 mL 含 1 000 μ g 铝。

4.5 硼标准溶液,1 000 μ g/mL

称取 0.572 0 g 在干燥器中预先干燥 24 h 后的硼酸(H_3BO_3 质量分数不小于 99.9%),用 30 mL 水

溶解,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液保存于聚乙烯瓶中。

此溶液 1 mL 含 1 000 μg 硼。

4.6 铝硼混合标准溶液

4.6.1 铝硼混合标准溶液 A, 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铝, 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硼

分别移取 10.00 mL 铝标准溶液(4.4)和 10.00 mL 硼标准溶液(4.5)至 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(4.1),用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液保存于聚乙烯瓶中。

此溶液 1 mL 含 100.0 μg 铝和 100.0 μg 硼。

4.6.2 铝硼混合标准溶液 B, 10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铝, 10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硼

移取 10.00 mL 铝硼混合标准溶液 A(4.6.1)至 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(4.1),用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液保存于聚乙烯瓶中。

此溶液 1 mL 含 10.00 μg 铝和 10.00 μg 硼。

4.6.3 铝硼混合标准溶液 C, 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铝, 1.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 硼

移取 10.00 mL 铝硼混合标准溶液 B(4.6.2)至 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 盐酸(4.1),用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液保存于聚乙烯瓶中。

此溶液 1 mL 含 1.00 μg 铝和 1.00 μg 硼。

4.7 铍标准溶液, 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

称取 0.100 0 g 纯铍(质量分数不小于 99.9%),用 5 mL 硝酸(4.2)溶解,加 95 mL 硝酸(4.2)后转移到 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液保存于聚乙烯瓶中。

此溶液 1 mL 含 100.0 μg 铍。

4.8 钪标准溶液, 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

称取 0.100 0 g 纯钪(质量分数不小于 99.9%),用 5 mL 硝酸(4.2)溶解,加 95 mL 硝酸(4.2)后转移到 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液保存于聚乙烯瓶中。

此溶液 1 mL 含 100.0 μg 钪。

4.9 铍钪混合标准溶液

4.9.1 铍钪混合标准溶液 A, 10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铍和 10.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钪

分别移取 10.00 mL 铍标准溶液(4.7)和 10.00 mL 钪标准溶液(4.8)至 100 mL 容量瓶中,加入 10 mL 硝酸(4.2),用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液保存于聚乙烯瓶中。

此溶液 1 mL 含 10.00 μg 铍和 10.00 μg 钪。

4.9.2 铍钪混合标准溶液 B, 2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 铍和 2.00 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 钪

移取 20.00 mL 铍钪混合标准溶液 A(4.9.1)至 100 mL 容量瓶中,加入 5 mL 硝酸(4.2),用水稀释至刻度,混匀。此标准溶液保存于聚乙烯瓶中。

此溶液 1 mL 含 2.00 μg 铍和 2.00 μg 钪。

4.10 铁基体溶液, 50.0 mg/mL

称取 5.00 g 高纯铁(质量分数不小于 99.95%, 铝和硼质量分数小于 0.000 5%),加入 30 mL 水,分多次少量加入共 25 mL 盐酸(4.1),低温加热,溶解完全后转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。此溶液保存于聚乙烯瓶中。

5 仪器与设备

5.1 玻璃仪器和塑料仪器

试验用塑料容量瓶、表面皿、石英烧杯或聚四氟乙烯烧杯、聚乙烯瓶、聚乙烯吸液管等。所有玻璃器皿和塑料容器应用盐酸(1+4)清洗,然后再用水洗净。酸洗后的玻璃器皿和塑料容器中的铝硼浓度可以通过测量注入其中的盐酸-氢氟酸混合酸(3+1+20)溶出铝硼浓度来进行检查。如果铝硼浓度大于 4 ng/mL ,则玻璃器皿和塑料容器不宜使用,并需更换。

5.2 取液器

取液器量程 $10\ \mu\text{L}\sim 100\ \mu\text{L}$, $100\ \mu\text{L}\sim 1\ 000\ \mu\text{L}$ 和 $1\ \text{mL}\sim 10\ \text{mL}$, 应符合 ISO 8655-2:2002 要求。

5.3 微波消解系统

微波消解系统包括微波炉、氟塑料(如 PTFE, PFA, TFM 等)高压消解罐(容积不小于 50 mL)及夹持装置。微波消解系统必须有可编程温度/压力-时间控制功能,可以在消解过程中监测压力或/和温度。微波炉必须有合格的安全保护装置和卸压装置。

5.4 电感耦合等离子体质谱仪

电感耦合等离子体质谱仪,配备耐氢氟酸溶液雾化进样系统。

电感耦合等离子体质谱仪可以是四极杆质谱仪、磁扇质谱仪(高分辨质谱仪)和飞行时间质谱仪三类仪器的任何一类。所有这三类仪器都需要使用氦气作为工作气体,在分析前先点燃等离子体预热 $30\ \text{min}\sim 60\ \text{min}$ 以稳定仪器,其间用水清洗进样系统和炬管。具体预热时间依仪器类型不同而定。

溶液进样系统可以自动进样,也可以手动进样。

在仪器分析之前,根据仪器说明书设置仪器参数诸如输出功率、冷却气流量、辅助气流量、载气流量、样品提升速度、样品提升时间、冲洗时间、数据采集模式、数据采集参数和重复次数等。将仪器说明书推荐的标准溶液导入等离子体,调节仪器的离子传输系统和检测器参数,使仪器的适于测量。

先对仪器进行质量校准、检测器校准和响应校准。校准溶液必须含有能覆盖所测量的质量数范围,通常含有 Li、Sc、Co、Rh、La、Pb、Bi、U 等元素,也可以是别的元素。待仪器稳定后进行测量。

仪器经优化后必须符合以下条件:

5.4.1 短时精密度应好于 5%

测量 10 次与样品溶液相同基体的 $10\ \text{ng/mL}$ 硼和铝溶液的硼和铝质谱信号强度,其相对标准偏差应小于 5%。

5.4.2 检出限应小于 $0.7\ \text{ng/mL}$

检出限为浓度接近空白的溶液测量 11 次,测量浓度结果的标准差的 3 倍(3σ)。

5.4.3 测定下限应小于 $2\ \text{ng/mL}$

测定下限为浓度接近空白的溶液测量 11 次,测量浓度结果的标准差的 10 倍(10σ)。

6 取制样

按 GB/T 20066 或其他有关标准的规定取制样。

7 操作步骤

7.1 试料

称取约 $0.100\ \text{g}$ 试样,精确至 $0.0001\ \text{g}$ 。

7.2 空白试验

随同试料做空白试验。

7.3 测定

7.3.1 试液的制备

将试料置于氟塑料高压消解罐中,加入 $3\ \text{mL}$ 盐酸(4.1)、 $1\ \text{mL}$ 硝酸(4.2),盖上盖子在常压下放置,待样品剧烈反应后,再加入 $1\ \text{mL}$ 氢氟酸(4.3),加盖,置于夹持装置中,放入微波炉中,运行预先设定的消解程序。消解程序结束后,冷却至室温后打开氟塑料高压消解罐,将溶液转移入 $100\ \text{mL}$ 塑料容量瓶中,用水洗涤氟塑料高压消解罐和盖子内壁(3~4)次,合并至塑料容量瓶中,加入 $5.00\ \text{mL}$ 铍钨混合标准溶液 B(4.9.2),用水稀释至刻度,混匀。

7.3.2 测量

电感耦合等离子体质谱仪按照 5.4 优化后,依据仪器说明书建立分析程序,按浓度由低到高顺序,

溶液由蠕动泵导入、雾化器雾化后进入等离子体中,运行分析程序,同时测量¹⁰B或¹¹B、²⁷Al、⁹Be和⁴⁵Sc的同位素信号强度,以铍和钪为内标校正仪器测量灵敏度漂移和基体效应。试液和空白溶液中铝硼的内标校正信号强度值之差为该试液的净信号强度。以此净信号强度从校准曲线上查得的浓度即为试液中铝和硼的浓度。

注1:在Al、B的ICP-MS测量中,B无质谱重叠干扰;Al对于低分辨ICP-MS测量而言受多原子复合离子微弱干扰和氮双原子离子峰展宽微弱干扰,对于高分辨质谱测量而言则无质谱干扰。多原子离子对Al的干扰可以通过优化仪器进样系统和功率或采用屏蔽炬技术来降低,氮双原子离子峰展宽对Al的干扰可以通过调高分辨率降低。在低分辨ICP-MS分析中,采用以上几种手段可以降低至不影响Al的测定。

7.3.3 校准曲线绘制

7.3.3.1 校准系列溶液配制

分别移取0.0、0.100 mL、0.200 mL、0.500 mL、1.00 mL、10.00 mL铝硼混合标准溶液C(4.6.3)和5.00 mL铝硼混合标准溶液B(4.6.2)、10.00 mL铝硼混合标准溶液B(4.6.2)于8个100 mL塑料容量瓶中,各加入2.00 mL铁基体溶液(4.10),各加入5.00 mL铍钪混合标准溶液B(4.9.2),加入3 mL盐酸(4.1)、1 mL硝酸(4.2)和1 mL氢氟酸(4.3),用水稀释至刻度,混匀。其中未加铝硼混合标准溶液的溶液为校准空白溶液。

7.3.3.2 校准系列溶液测量

按浓度由低到高的顺序测量校准系列溶液的¹⁰B或¹¹B、²⁷Al、⁹Be和⁴⁵Sc的同位素信号强度,测量操作如7.3.2。校准溶液和校准空白溶液中铝硼的内标校正信号强度值之差为该校准溶液的净信号强度。

7.3.3.3 绘制校准曲线

以校准溶液的浓度为横坐标,以其净信号强度为纵坐标绘制校准曲线。

注2:电感耦合等离子体质谱仪有很宽的适应范围,线性浓度范围达 10^7 以上量级,可以配制单一校准曲线。

8 结果计算

被测元素含量以质量分数 w_m 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_m = \frac{c \times V \times 10^{-9}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots(1)$$

式中:

c ——在校准曲线上查得试液中被测元素质量浓度的数值,单位为纳克/毫升(ng/mL);

V ——试液体积的数值,单位为毫升(mL);

m ——试料质量的数值,单位为克(g)。

9 精密度

本方法的共同精密度试验由7个协作单位的8个实验室对硼元素的8个含量水平和铝元素的7个含量水平进行测定,每个实验室对每个元素的各含量水平在GB/T 6379.1规定的重复性条件下测定3次。各实验室报出的原始数据(测定值)见附录D(资料性附录)。原始数据按照GB/T 6379.2进行统计分析,精密度见下表1。

表1 重复性限 r 和再现性限 R

元素	水平范围/%	重复性限 r	再现性限 R
铝	0.000 5~0.10	$r=0.000\ 257+0.110\ 192\ m$	$R=0.000\ 347+0.199\ 338\ m$
硼	0.000 2~0.10	$\lg r=-1.548\ 19+0.672\ 343\ \lg m$	$\lg R=-1.613\ 24+0.537\ 779\ \lg m$

重复性限(r)、再现性限(R)按以上表1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

试验报告应包括以下内容:

- a) 所有辨别样品、实验室及分析数据所需的内容;
- b) 引用本部分所用的方法;
- c) 结果及表达形式;
- d) 测量过程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;
- f) 试验日期。

附录 A
(资料性附录)
等温扩散法提纯氢氟酸

氢氟酸提纯方法可用等温扩散方法进行,氢氟酸提纯装置示意如图 A.1。装置中所有部件均采用聚乙烯塑料。在内杯中定量加入水,将内杯置于支撑座上,在外杯中定量加入粗氢氟酸,盖上盖子,室温下放置 48 h 以上(时间与室温有关)即可得到提纯的氢氟酸,浓度与粗氢氟酸和水的比例相关,如果二者体积比为 1:1,则得到(1+1)氢氟酸。

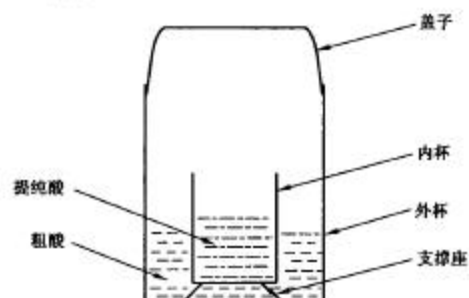


图 A.1 氢氟酸提纯装置示意

附录 B
(资料性附录)
微波炉消解程序

微波炉消解样品为高压作业,为安全起见,请严格遵守厂商提供仪器说明书使用规定,最高消解使用温度和压强不得超过说明书规定范围。微波炉消解程序可参照表 B.1,具体消解程序以厂商提供说明书推荐并经实验验证优化为宜。在消解样品前,请先用厂商推荐的酸清洗氟塑料(如 PTFE, PFA, TFM 等)高压罐。

由于各厂商提供的产品不同,具体微波消解程序会有差异,请优先选用厂商提供消解程序。表 B.1 消解程序仅供参考。

表 B.1 微波炉消解程序

低温低压反应			中温中压反应			高温高压反应		
压强	温度	保持时间	压强	温度	保持时间	压强	温度	保持时间
<0.1 MPa	<50℃	(10~30)min	约 0.3 MPa	约 120℃	约 15 min	(1.3~2.0)MPa	(180~220)℃	≥30 min

附录 C
(资料性附录)

ICP-MS 测定痕量硼和铝的干扰

同位素	干扰
^{10}B	—
^{11}B	—
^{27}Al	$^{12}\text{C}^{15}\text{N}^+$, $^{13}\text{C}^{14}\text{N}^+$, $^1\text{H}^{12}\text{C}^{14}\text{N}^+$, $^{14}\text{N}_2^+$ 扩展峰

附录 D
(资料性附录)

微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定总铝和总硼的原始数据

表 D.1

实验室	铝含量(质量分数)/%						
	水平-1	水平-2	水平-3	水平-4	水平-5	水平-6	水平-7
1	0.000 34	0.001 40	0.007 10	0.014 5	0.025 9	0.048 6	0.093 5
	0.000 62	0.001 29	0.006 62	0.015 9	0.026 5	0.048 2	0.098 9
	0.000 49	0.001 31	0.006 25	0.013 7	0.022 6	0.049 3	0.099 6
2	0.000 29	0.001 62	0.005 46	0.015 9	0.024 8	0.048 3	0.099 8
	0.000 42	0.001 55	0.005 42	0.015 7	0.024 7	0.047 8	0.0994
	0.000 48	0.001 61	0.005 56	0.015 5	0.024 8	0.048 0	0.099 7
3	0.000 41	0.001 19	0.006 51	0.014 5	0.024 1	0.048 1	0.098 2
	0.000 26	0.001 35	0.007 04	0.015 2	0.025 7	0.050 9	0.101 8
	0.000 39	0.001 49	0.005 93	0.015 6	0.027 0	0.050 3	0.099 3
4	0.000 62	0.001 48	0.006 38	0.015 2	0.028 6	0.051 4	0.104 7
	0.000 74	0.001 44	0.006 82	0.015 2	0.024 8	0.051 8	0.103 0
	0.000 63	0.001 99	0.006 68	0.015 6	0.025 9	0.050 4	0.101 4
5	0.000 24	0.001 38	0.006 83	0.017 7	0.027 7	0.052 4	0.096 2
	0.000 26	0.001 29	0.006 49	0.017 8	0.026 6	0.053 1	0.111 1
	0.000 24	0.001 49	0.006 78	0.018 3	0.028 3	0.052 8	0.107 9
6	0.000 50	0.001 46	0.007 30	0.015 0	0.026 4	0.046 9	0.097 8
	0.000 29	0.001 21	0.006 80	0.016 1	0.023 9	0.047 7	0.096 8
	0.000 31	0.001 59	0.006 95	0.016 2	0.025 3	0.051 4	0.098 6
7	0.000 40	0.001 39	0.005 40	0.015 0	0.025 8	0.046 1	0.092 7
	0.000 40	0.001 32	0.005 81	0.016 2	0.024 2	0.049 4	0.102 4
	0.000 69	0.001 18	0.005 06	0.014 5	0.022 0	0.045 4	0.097 1
8	0.000 52	0.001 1	0.005 2	0.015 4	0.019 3	0.041 0	0.094 0
	0.000 45	0.001 2	0.006 0	0.016 1	0.020 4	0.038 7	0.095 8
	0.000 53	0.001 0	0.005 7	0.016 9	0.022 9	0.041 0	0.094 4

表 D.2

实验室	硼含量(质量分数)/%							
	水平-1	水平-2	水平-3	水平-4	水平-5	水平-6	水平-7	水平-8
1	0.000 39	0.000 84	0.001 08	0.003 22	0.004 78	0.011 6	0.023 9	0.100 3
	0.000 29	0.000 62	0.000 98	0.003 00	0.004 86	0.010 6	0.025 1	0.098 8
	0.000 32	0.000 75	0.001 09	0.003 36	0.005 04	0.010 8	0.023 2	0.097 5
2	0.000 15	0.000 61	0.000 72	0.002 88	0.004 25	0.009 33	0.020 9	0.108 0
	0.000 14	0.000 51	0.000 70	0.002 89	0.004 54	0.009 39	0.020 3	0.098 1
	0.000 17	0.000 51	0.000 72	0.002 66	0.005 05	0.010 20	0.022 6	0.103 0

表 D.2 (续)

实验室	磷含量(质量分数)/%							
	水平-1	水平-2	水平-3	水平-4	水平-5	水平-6	水平-7	水平-8
3	0.000 19	0.000 68	0.000 69	0.003 28	0.004 88	0.009 65	0.021 9	0.099 4
	0.000 26	0.000 57	0.000 82	0.003 19	0.005 01	0.009 88	0.024 7	0.100 4
	0.000 38	0.000 73	0.000 70	0.003 37	0.004 90	0.009 84	0.020 3	0.098 6
4	0.000 62	0.000 91	—	0.002 78	0.004 53	0.010 54	0.019 9	0.099 4
	0.000 81	0.000 90	—	0.002 85	0.004 60	0.011 07	0.019 7	0.098 1
	0.000 56	0.000 84	—	0.002 81	0.004 67	0.011 96	0.020 3	0.098 7
5	0.000 41	0.000 44	0.000 79	0.002 98	0.004 80	0.010 1	0.020 1	0.098 4
	0.000 30	0.000 53	0.000 85	0.002 79	0.005 01	0.010 4	0.019 7	0.099 3
	0.000 33	0.000 46	0.000 60	0.003 05	0.005 12	0.010 8	0.022 0	0.101 0
6	0.000 22	0.000 45	0.000 96	0.003 45	0.004 2	0.009 99	0.020 0	0.096 4
	0.000 19	0.000 55	0.000 97	0.003 57	0.004 58	0.011 2	0.019 9	0.104 0
	0.000 20	0.000 58	0.000 97	0.003 54	0.004 51	0.010 4	0.020 1	0.103 0
7	0.000 10	0.000 59	0.000 89	0.003 44	0.004 75	0.010 7	0.024 1	0.099 2
	0.000 12	0.000 53	0.000 98	0.002 99	0.004 79	0.011 2	0.024 0	0.102 7
	0.000 36	0.000 57	0.000 97	0.003 31	0.005 06	0.011 2	0.024 0	0.099 8
8	0.000 07	0.000 43	0.000 94	0.002 78	0.004 26	0.010 2	0.022 9	—
	0.000 06	0.000 46	0.000 85	0.002 71	0.004 33	0.010 0	0.022 5	—
	0.000 05	0.000 52	0.000 89	0.002 74	0.004 22	0.009 9	0.023 0	—