钒铝、钼铝中间合金化学分析方法

第13部分：铁、硅、钼、铬含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

编

制

说

明

（征求意见稿）

西安汉唐分析检测有限公司

2020年11月

钒铝、钼铝合金化学分析方法

第13部分：铁、硅、钼、铬含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

编制说明

一、 工作简况

1.1 任务来源

根据《工信厅科函〔2019〕126号》，由西安汉唐分析检测有限公司负责起草《钒铝、钼铝合金化学分析方法 第13部分：铁、硅、钼、铬含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》行业标准。项目计划编号为2019-0432T-YS，完成年限为2021年，归口单位为全国有色金属标准化技术委员会。

1.2 主要参加单位和工作成员及其所作的工作

本文件起草单位：西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、宁夏东方钽业股份有限公司、承德天大钒业有限责任公司、大连融德特种材料有限公司。

本文件主要起草人：刘雷雷。

西安汉唐分析检测有限公司作为标准起草负责单位，在工作前期，对钒铝、钼铝中间合金产品的检测需求和现阶段国内外检测方法现状进行了充分的调研和梳理，并制定了系统的研究方案。在标准制定过程中，完成了试验样品的搜集和分发；完成了分析方法的研究工作；撰写了标准文件、研究报告和编制说明；完成了数据分析统计工作；广泛征求了国内同行试验室及相关企业的意见。

国标（北京）检验认证有限公司为第一验证单位，在标准制定过程中对标准文件和研究报告中的各项试验参数进行了验证。同时，提供了试验样品的精密度数据，对标准文件、研究报告和编制说明提出了相应的修改建议。

北矿检测技术有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、宁夏东方钽业股份有限公司、承德天大钒业有限责任公司、大连融德特种材料有限公司均为第二验证单位，在标准制定过程中对试验样品进行了测试，提供了精密度数据，并对标准文件提出了修改建议。

1.3 主要工作过程

西安汉唐分析检测有限公司在接到标准制订任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.3.1 起草阶段

（1）2019年12月，接到《工信厅科函〔2019〕126号》文件通知。

（2）2019年12月，在深圳有色金属标准工作会议上，形成《钒铝、钼铝合金化学分析方法 第13部分：铁、硅、钼、铬含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》标准任务落实会会议纪要，确定了由国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司为第一验证单位，国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、宁夏东方钽业股份有限公司、承德天大钒业有限责任公司、大连融德特种材料有限公司为第二验证单位。

（3）2020年1月，组建《钒铝、钼铝合金化学分析方法 第13部分：铁、硅、钼、铬含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》起草小组：撰写开题报告，落实课题组长及课题成员的任务，确定标准编审原则。

（4）2020年7月，完成相应分析方法样品的收集和相关研究工作，形成讨论稿、研究报告、征求意见表等，交国标（北京）检验认证有限公司、北矿检测技术有限公司、国合通用（青岛）测试评价有限公司、广东省科学院工业分析检测中心、宁夏东方钽业股份有限公司、承德天大钒业有限责任公司、大连融德特种材料有限公司，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

（5）2020年9月，陆续收到各验证单位的研究报告及反馈意见，对参与验证单位的意见和建议进行汇总处理，对讨论稿进行修改，完善实验报告，撰写编制说明。

（6）2020年9月22日～9月24日，参加全国稀有金属标准化技术委员会在长沙召开的标准讨论会；会上宝钛集团有限公、广东省科学院工业分析检测中心、宁夏东方钽业股份有限公司、国核宝钛锆业股份公司、北矿检测技术有限公司等单位的五十余位专家代表对本标准（讨论稿）提出了修改意见。

（7）长沙会议结束之后，标准编制组根据讨论结果，对讨论稿进行进一步的修改完善，形成了《钒铝、钼铝合金化学分析方法 第13部分：铁、硅、钼、铬含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法》征求意见稿。

二、 标准化文件编制原则

2.1 符合性：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》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

2.2 合理性：反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置。

2.3 先进性：本文件涉及的内容，技术水平不低于当前国内先进水平。

三、 标准主要内容的确定依据

本文件是首次制定，是在充分调研了生产的实际水平后完成的。

3.1 多种杂质元素测量范围的确定

在确定多种杂质元素测定范围时，充分参考了国内钒铝、钼铝中间合金上下游厂家对杂质元素的含量要求，并在此基础上结合日常检测样品的实际情况，最终确定出本文件中铁、硅、钼、铬量元素含量的测定范围为0.005% ~ 0.50 %。

3.2 仪器工作参数

3.2.1 元素分析线

由于铁、硅、钼、铬元素的谱线非常复杂，因此选择合适的谱线十分重要。所选用的谱线必须灵敏、无光谱干扰。使用仪器空白溶液、被测元素标准溶液进行扫描，得到了铁、硅、钼、铬的谱线谱图。经过严格分析，测定钒铝合金中铁、硅、钼、铬时推荐铁259.837 nm、硅251.611 nm、钼202.030 nm、铬267.716 nm，测定钼铝合金中铁、硅时推荐铁259.837 nm、185.067 nm。由于钼铝合金中硅的测定时，钼对硅的测定有非常大的正影响，根据仪器型号不同可采用不同分析线进行测定。

3.2.2 测量参数

利用仪器优化程序，考察射频发射功率、雾化气流量、辅助气流量等对铁、硅、钼、铬元素发射强度的影响，选择了表1规定的仪器测定参数（可根据仪器型号和状况调节）。

表1 仪器测量参数

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 功率W | 辅助气流量L/min | 雾化气流量L/min | 冷却气流量L/min | 垂直观测高度mm |
| 1150 | 0.5 | 0.70 | 12 | 12 |

3.2.3 仪器短时稳定性

铁、硅、钼、铬元素最大质量浓度（5 μg/mL）溶液连续测定5次，其发射光绝对强度的相对标准偏差表示仪器短时稳定性，经试验铁、硅、钼、铬元素发射光绝对强度的相对标准偏差为0.25%，0.38%，0.54%，0.35%，小于通常要求的1%。

3.3 元素检出限和定量下限的确定

对空白溶液连续测定11次，以3倍的11次空白溶液标准偏差为元素的检出限，以10倍的空白溶液标准偏差作为定量下限。

表2 元素检出限和定量下限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 分析谱线nm | 检出限μg/mL | 定量下限μg/mL |
| Fe | 259.837 | 0.001 | 0.01 |
| Si | 251.611 | 0.003 | 0.03 |
| Si | 185.067 | 0.003 | 0.03 |
| Mo | 220.030  | 0.003 | 0.03 |
| Cr | 267.716 | 0.003 | 0.03 |

3.4 工作曲线与线性回归分析

在最佳实验条件下，采用电感耦合等离子体原子发射光谱仪对工作曲线标准溶液进行测定。结果见表3。

表3 工作曲线

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 分析谱线/nm | 工作曲线 | 相关系数 |
| Fe | 259.837 | y=65.193x-1.309 | 0.9993 |
| Si | 251.611 | y=91.263x-2.640 | 0.9994 |
| Si | 185.067 | y=4.9799x-0.603 | 0.9992 |
| Mo | 220.030  | y=10.754x-0.123 | 0.9994 |
| Cr | 267.716 | y=378.55x-1.42 | 0.9997 |

3.5 干扰实验

考察钒铝、钼铝中间合金样品元素组成，大量产品表明不同牌号的钒铝中间合金中钒含量最大约85%、铝约50%；钼铝中间合金则是钼含量最大约65%、铝约40%。在铁、硅浓度为0.05 µg/mL和5.0 µg/mL时，分别测定含有基体（加入最大含量金属钒0.085 g和铝0.05 g；加入最大含量金属钼0.065 g和铝0.04 g）和不含基体的强度值，结果以元素强度表示，结果如表4，基体对铁、硅、钼、铬的强度值影响较小，可视为不干扰测定。测试结果见表4。

|  |
| --- |
| 表4 基体对测定铁、硅、钼、铬元素的影响 |
|  | Fe Cts/S259.837 nm | Si Cts/S251.611 nm | Si Cts/S185.067 nm | Mo Cts/S202.030 nm | Cr Cts/S267.716 nm |
| 0.05 µg/mL不加基体 | 7.91 | 9.01 | 4.23 | 6.73 | 5.59 |
| 0.05 µg/mL加入钒0.085 g和铝0.05 g | 7.93 | 8.99 | / | 6.62 | 5.45 |
| 0.05 µg/mL加入钼0.065 g和铝0.04 g | 7.86 | / | 4.11 | / | / |
| 5.00 µg/mL不加基体 | 783.05 | 904.5 | 434.67 | 681.89 | 561.69 |
| 5.00 µg/mL加入钒0.085 g和铝0.05 g | 782.80 | 900.73 | / | 674.32 | 553.34 |
| 5.00 µg/mL加入钼0.065 g和铝0.04 g | 783.72 | / | 99.32 | / | / |

由表4可知，基体对铁、硅、钼、铬的强度值影响较小，可视为不干扰测定。

3.6 精密度、准确度试验

3.6.1精密度

按照实验步骤，对试样VAl 1、合成试样VAl 2、合成试样VAl 3，试样MoAl 1、合成试样MoAl 2、合成试样MoAl 3独立进行11次测定，精密度实验数据见表5。

注：合成试样VAl 2为称量试样VAl 1后加入2 mL铁、硅、钼、铬标准溶液（1.1.6），按照方法1.4.4.1溶解后定容合成；合成试样VAl 3为称量试样VAl 1后加入3 mL100 μg/mL的铁标准溶液和4 mL100 μg/mL的硅、钼、铬标准溶液，按照方法1.4.4.1溶解后定容合成；合成试样MoAl 2为称量试样MoAl 1后加入2 mL铁、硅、钼、铬标准溶液（1.1.6），按照方法1.4.4.1溶解后定容合成；合成试样MoAl 3为称量试样MoAl 1后加入4 mL铁、硅、钼、铬标准溶液（1.1.6），按照方法1.4.4.1溶解后定容合成。

表5 精密度试验结果（n=11）

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样名称 | 元素 | 测定结果/% | 平均值/% | RSD% |
| 试样VAl 1 | Fe | 0.131，0.121，0.125，0.126，0.132，0.133，0.123，0.130，0.125，0.128，0.131 | 0.128 | 3.11 |
| Si | 0.078，0.076，0.075，0.077，0.073，0.079，0.071，0.075，0.074，0.078，0.076 | 0.076 | 3.14 |
| Mo | 0.011，0.012，0.013，0.011，0.014，0.013，0.011，0.013，0.013，0.012，0.011 | 0.013 | 8.86 |
| Cr | 0.0044，0.0045，0.0049，0.0046，0.0044，0.0045，0.0046，0.0048，0.0046，0.0045，0.0043 | 0.0046 | 3.85 |
| 合成试样VAl 2 | Fe | 0.333，0.328，0.324，0.336，0.330，0.323，0.334，0.335，0.327，0.329，0.332 | 0.330 | 1.32 |
| Si | 0.284，0.272，0.274，0.278，0.271，0.277，0.278，0.276，0.271，0.278，0.286 | 0.277 | 1.76 |
| Mo | 0.211，0.214，0.219，0.221，0.218，0.215，0.213，0.211，0.214，0.218，0.214 | 0.215 | 1.53 |
| Cr | 0.200，0.202，0.198，0.201，0.201，0.202，0.204，0.198，0.194，0.197，0.192 | 0.199 | 1.83 |
| 合成试样VAl 3 | Fe | 0.432，0.443，0.425，0.436，0.429，0.433，0.426，0.436，0.439，0.441，0.428 | 0.433 | 1.40 |
| Si | 0.487，0.478，0.475，0.472，0.467，0.465，0.467，0.478，0.488，0.469，0.476 | 0.475 | 1.64 |
| Mo | 0.423，0.409，0.424，0.411，0.422，0.409，0.405，0.419，0.413，0.416，0.419 | 0.415 | 1.55 |
| Cr | 0.409，0.401，0.413，0.398，0.405，0.395，0.412，0.409，0.412，0.402，0.404 | 0.405 | 1.49 |
| 试样MoAl 1 | Fe | 0.085，0.088，0.087，0.082，0.084，0.081，0.089，0.090，0.087，0.088，0.084 | 0.086 | 3.39 |
| Si | 0.038，0.034，0.035，0.033，0.039，0.030，0.029，0.034，0.038，0.039，0.037 | 0.035 | 9.91 |
| 合成试样MoAl 2 | Fe | 0.285，0.283，0.284，0.292，0.294，0.293，0.287，0.283，0.284，0.288，0.291 | 0.288 | 1.46 |
|
| Si | 0.238，0.241，0.232，0.235，0.239，0.233，0.235，0.239，0.242，0.238，0.234 | 0.237 | 1.39 |
|
| 合成试样MoAl 3 | Fe | 0.487，0.489，0.482，0.483，0.489，0.492，0.492，0.487，0.478，0.488，0.487 | 0.487 | 0.87 |
|
| Si | 0.434，0.439，0.443，0.437，0.446，0.438，0.432，0.440，0.448，0.446，0.429 | 0.439 | 1.39 |
|

采用格拉布斯检验方法，对表5数据进行异常值情况分析，结果见表6。，。

表6 系列样品分析结果异常值分析

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样名称 | 元素 | /% | SD/% | G1/% | Gn/% | 舍弃界限值n=11，a=0.05 | 结论 |
| 试样VAl 1 | Fe | 0.128 | 3.11 | 1.76 | 1.26 | 2.235 | 无异常值 |
| Si | 0.076 | 3.14 | 2.10 | 1.26 |
| Mo | 0.013 | 8.86 | 1.74 | 1.74 |
| Cr | 0.0046 | 3.85 | 1.69 | 1.69 |
| 合成试样VAl 2 | Fe | 0.330 | 1.32 | 1.15 | 1.61 | 2.235 | 无异常值 |
| Si | 0.277 | 1.76 | 1.23 | 1.85 |
| Mo | 0.215 | 1.53 | 1.22 | 1.22 |
| Cr | 0.199 | 1.83 | 1.92 | 1.37 |
| 合成试样VAl 3 | Fe | 0.433 | 1.40 | 1.15 | 1.65 | 2.235 | 无异常值 |
| Si | 0.475 | 1.64 | 1.28 | 1.67 |
| Mo | 0.415 | 1.55 | 1.56 | 1.40 |
| Cr | 0.405 | 1.49 | 1.66 | 1.33 |
| 试样MoAl 1 | Fe | 0.086 | 3.39 | 1.37 | 1.37 | 2.235 | 无异常值 |
|
| Si | 0.035 | 9.91 | 1.73 | 1.15 |
|
| 合成试样MoAl 2 | Fe | 0.288 | 1.46 | 1.19 | 1.43 | 2.235 | 无异常值 |
|
| Si | 0.237 | 1.39 | 1.52 | 1.52 |
|
| 合成试样MoAl 3 | Fe | 0.487 | 0.87 | 2.12 | 1.18 | 2.235 | 无异常值 |
|
| Si | 0.439 | 1.39 | 1.15 | 1.15 |
|

根据格拉布斯检验方法，查表得：n=11，a=0.05时，舍弃界限值为2.235。由表6数据可知，不同铁、硅、钼、铬含量样品测试数据无异常值。

3.6.2 准确度

以加标回收试验证明方法的准确度，VAl 2和VAl 3可视为VAl 1的加标样品，MoAl 2和MoAl 3可视为MoAl 1的加标样品，加标回收试验结果见表7：

表7 回收率试验结果

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样名称 | 元素 | 含量/μg | 加标量/μg | 测得总量/μg | 回收率/% |
| 合成试样VAl 2 | Fe | 128 | 200 | 330 | 101.0 |
| Si | 76 | 200 | 277 | 100.5 |
| Mo | 13 | 200 | 215 | 101.0 |
| Cr | 0.46 | 200 | 199 | 99.3 |
| 合成试样VAl 3 | Fe | 128 | 300 | 433 | 101.7 |
| Si | 76 | 400 | 475 | 99.8 |
| Mo | 13 | 400 | 415 | 100.5 |
| Cr | 0.46 | 400 | 405 | 101.1 |
| 合成试样MoAl 2 | Fe | 86 | 200 | 288 | 101.0 |
| Si | 35 | 200 | 237 | 101.0 |
| 合成试样MoAl 3 | Fe | 86 | 400 | 487 | 100.3 |
| Si | 35 | 400 | 439 | 101.0 |

结果显示加标回收率在99.3%～101.7%之间，方法的准确度可靠。

3.7 主要实验（或验证）的分析、综述报告

在完成相关条件试验后，各参编单位按照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》中关于精密度的要求，对6个中间合金样品中铁、硅、钼、铬元素的含量进行了平行测定。在汇总数据后，西安汉唐分析检测有限公司按照GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》，对八家参编单位的试验验证数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，得出各元素不同含量梯度的重复性限和再现性限。

3.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表8给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）情况不超过5%。重复性限（*r*）按表8数据采用线性内插法或外延法求得。

表8 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Fe/% |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |
| *w*Si/% |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |
| *w*Mo/% |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |
| *w*Cr/% |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |

3.7.2 再现性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表9给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过重复性限（*r*），超过重复性限（*r*）情况不超过5%。重复性限（*r*）按表9数据采用线性内插法或外延法求得。

表9 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Fe/% |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |
| *w*Si/% |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |
| *w*Mo/% |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |
| *w*Cr/% |  |  |  |  |
| *R*/% |  |  |  |  |

四、 标准中涉及专利的情况

本文件不涉及专利问题。

五、 预期达到的社会效益等情况

5.1 标准的必要性

中间合金应用广泛，现阶段钛合金等多个行业通过使用中间和金解决了熔炼含熔点差异很大的合金时，难度过大的问题，因为预制备的中间合金要比单独一种金属的熔点低，保证添加的不同金属相熔。钛合金在多个领域广泛应用，如航空、航天、医疗等，几乎每一种钛合金的生产都离不开中间合金的添加。钒铝、钼铝合金作为钛合金生产的专用中间合金，因成本低、合金化均匀，目前应用广泛。铁、硅、钼、铬作为钒铝合金中的微量杂质元素，铁、硅作为钼铝合金中的微量杂质元素，是影响产品质量的重要控制指标，要求其含量控制在一定范围内，因此在日常生产过程中精确控制其含量是保证钒铝、钼铝合金产品质量的关键。

因此制订钒铝、钼铝合金中杂质铁、硅、钼、铬量的分析方法行业标准，准确测定钒铝、钼铝合金中多种杂质含量，对推动钛合金生产规模化、简单化起到非常关键的作用。

本文件采用电感耦合等离子体发射光谱仪测定钒铝、钼铝合金中铁、硅、钼、铬量，方法稳定，灵敏度更高，检测范围更宽，测定范围：0.005%～0.50%。充分满足现阶段生产和科研的检测要求。

5.2 标准的预期作用

本文件规范了钒铝、钼铝中间合金中铁、硅、钼、铬元素的测定，有利用整个行业分析水平的提升，为钛合金大规模生产中使用中间合金提供了保证。本文件发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

六、 采用国际标准和国外先进标准的情况

6.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无相同类型的国际标准。

6.2 国际、国外同类标准水平的对比分析

经查，国外无相同类型的国际标准。

6.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

七、 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本文件与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本文件与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

八、 重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写，本文件起草过程中未发生重大的分歧意见。

九、 标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准为行业标准，供相关组织参考采用。

十、 贯彻标准的要求和措施建议

本文件规范了钒铝、钼铝中间合金中铁、硅、钼、铬元素的测定，有利用整个行业分析水平的提升，为钛合金大规模生产中使用中间合金提供了保证。本文件发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

十一、 废止现行有关标准的建议

本文件为新制定文件，无废止其它标准的建议。

十二、 其他应予说明的事项

起草单位变更说明：西安汉唐分析检测有限公司是由西北有色金属研究院和西部金属材料股份有限公司两家企业的分析检测部门联合成立，成立日期为2018年8月20日。我公司成立后，原有两家单位不保留检测业务和人员设备。本文件的制定人员均已划拨到西安汉唐分析检测有限公司。为更好的完成文件起草工作，便于文件的后续推广以及其他使用单位咨询标准相关内容，特将本文件制订工作单位由西北有色金属研究院更改为西安汉唐分析检测有限公司。

《钒铝、钼铝化学分析方法》编写组

2020年11月