钒铝、钼铝中间合金化学分析方法

第10部分：钠含量的测定

火焰原子吸收光谱法

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、钼铝中间合金化学分析方法

第10部分：钠含量的测定

火焰原子吸收光谱法

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10部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》行业标准。项目计划编号为2019-0429T-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、广东省科学院工业分析检测中心、北矿检测技术有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、广西分析测试研究中心、国合通用（青岛）测试评价有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、承德天大钒业有限责任公司。

本文件主要起草人：禄妮。

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。

广东省科学院工业分析检测中心为第一验证单位，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、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、广西分析测试研究中心、国合通用（青岛）测试评价有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、承德天大钒业有限责任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10部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》标准任务落实会会议纪要，确定了由广东省科学院工业分析检测中心为第一验证单位，北矿检测技术有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、广西分析测试研究中心、国合通用（青岛）测试评价有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、承德天大钒业有限责任公司为第二验证公司。

（3）2020年1月，组建《钒铝、钼铝合金化学分析方法第10部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》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，交广东省工业分析测试中心、北矿检测技术有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司韶关冶炼厂、广西分析测试研究中心、国合通用（青岛）测试评价有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司、承德天大钒业有限责任公司。验证样品同时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，完善试验报告，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10部分：钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法》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 钠元素测定范围的确定

在确定钠元素测定范围时，充分参考了国内钒铝、钼铝中间合金上下游厂家对钠元素的含量要求，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钠元素含量的测定范围为0.001%~0.020%。

3.2 仪器工作参数

3.2.1 空气-乙炔流量

固定空气流量为9.0 L/min，改变乙炔气流量，测定0.50 µg/mL钠标准溶液的吸光度，结果见表1。

表1 乙炔气流量

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 乙炔气流量L/min | 0.90 | 1.0 | 1.1 | 1.2 | 1.3 |
| 吸光度Abs | 0.265 | 0.275 | 0.279 | 0.275 | 0.269 |

由表1可知，乙炔气流量在1.0 L/min～1.2 L/min之间时，灵敏度最高，吸光度稳定。本法选择乙炔气流量为1.1 L/min。

3.2.2 燃烧器高度

固定空气-乙炔流量，改变燃烧器高度，测定0.50 µg/mL钠标准溶液的吸光度，结果见表2。

表2 燃烧器高度

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 燃烧器高度mm | 5.0 | 6.0 | 7.0 | 8.0 | 9.0 |
| 吸光度Abs | 0.273 | 0.278 | 0.279 | 0.271 | 0.275 |

由表2可知，燃烧器高度在7.0 mm时，灵敏度最高。本法选择燃烧器高度为7.0 mm。

3.2.3 仪器其它工作条件优化

固定空气-乙炔流量和燃烧器高度，优化出最佳的仪器工作条件见表3。

表3 仪器工作条件

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 波长nm | 灯电流mA | 光谱通带nm | 燃烧器高度mm | 空气流量L/min | 乙炔流量L/min |
| Na | 589.0 | 4.0 | 0.2 | 7 | 9.0 | 1.1 |

3.2.4 精密度最低要求

对最高浓度与最低浓度标准溶液各测量10次，数据见表4。其标准偏差分别是最高浓度标准溶液吸光度平均值的0.46%和0.356%：，。即0.05 µg/mL及1.0 µg/mL标准溶液的吸光度值精密度满足最小精密度要求。

表4 工作曲线的精密度

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Na浓度µg/mL | 吸光度值Abs | 平均吸光度Abs ave | 标准偏差SD | 精密度% |
| 0.05 | 0.042、0.041、0.039、0.040、0.041、0.043、0.042、0.045、0.042、0.043 | 0.042 | 0.001687 | 0.36 |
| 1.0 | 0.473、0.475、0.471、0.475、0.477、0.477、0.476、0.473、0.471、0.474 | 0.474 | 0.002201 | 0.46 |

3.2.5 工作曲线与线性回归分析

表5 工作曲线

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Na浓度µg/mL | 0 | 0.05 | 0.10 | 0.20 | 0.50 | 1.00 |
| 吸光度Abs | 0.002 | 0.042 | 0.088 | 0.132 | 0.272 | 0.466 |

选择二次线性拟合，相关系数0.99954；标准溶液中浓度最大者吸光度值为0.466，将工作曲线按浓度平均分成五段，最高段吸光度的差值与最低段吸光度的差值之比为，满足工作曲线线性要求。

3.2.6 灵敏度/特征浓度

在吸光度0.10附近，取ΔA=0.132-0.088=0.044，相应的ΔC=0.1。按照下式计算特征浓度：

=0.010 µg/mL/1%。

3.2.7 检出限

以空白溶液10次浓度测定值的3倍标准偏差作为本方法的检出限，结果见表6。（和表5不符）

表6 方法检出限

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 空白溶液浓度值µg/mL | SDµg/mL | 检出限µg/mL |
| Na | 0.010，0.011，0.012，0.011，0.010，0.010，0.011，0.012，0.011，0.011 | 0.0008 | 0.003 |

3.3 溶解方法的选择

钒铝、钼铝中间合金的溶解方法通常有以下4种方法：硝酸、硝酸+氢氟酸、硝酸+盐酸、以及硫酸+磷酸+硝酸。单纯用硝酸溶解样品，溶解速率缓慢，且钼铝合金会残留少量的沉淀；使用硫酸、磷酸等粘度大的酸，对原子吸收分析测定结果影响较；硝酸酸+氢氟酸混酸溶样效果较好，但氢氟酸会腐蚀原子吸收仪的玻璃雾化器。因此本方法选择硝酸+盐酸溶解试样。

3.4 不同介质对测定的影响

按照试验方法，对0.50 µg/mL钠标准溶液进行测定，考察不同浓度的两种酸对吸光度的影响。

表7 不同酸介质对钠测定的影响

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 介质 | 加入量mL | 吸光度值Abs |
| 盐酸 | 1% | 0.265 |
| 3% | 0.272 |
| 5% | 0.289 |
| 10% | 0.293 |
| 硝酸 | 1% | 0.263 |
| 3% | 0.266 |
| 5% | 0.269 |
| 10% | 0.275 |

试验结果表明，表7中的各类酸介质对钠的测定都有影响。盐酸和硝酸在10%的酸度范围内基本上不影响钠的测定。盐酸中钠含量较硝酸高。因此选用10%（V/V）硝酸作为主要溶解样品用酸，同时加入1 mL盐酸保证溶解完全。

3.5 电离抑制剂的选择

在火焰原子吸收光谱法测定中，由于钠的电离电位低，在火焰中易发生电离，使适合于原子吸收测量的基态原子数有所减少，从而降低了钠的吸光度。为了减少电离效应对测定的影响，一般选择加入电离抑制剂。本试验选择加入氯化铯作为电离抑制剂。按照试验方法，分别加入不同量的氯化铯溶液，测量钠的吸光度，试验结果见表8。

表8 氯化铯溶液加入量

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| 电离抑制剂 | 加入量mL | 空白吸光度Abs | 相对吸光度Abs |
| 氯化铯 | 0 | 0.002 | 0.252 |
| 1.0 | 0.011 | 0.272 |
| 2.0 | 0.015 | 0.277 |
| 3.0 | 0.020 | 0.281 |

试验表明加入1.0 mL～3.0 mL时，其效果基本一致，本试验加入2.0 mL 氯化铯。

3.6 干扰试验

3.6.1 基体干扰试验

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%。

按照试验方法，加入不同量基体，采用原子吸收光谱仪，对钠吸光度值测定，考察不同基体量对吸光度的影响。

表9 基体加入量影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 钒加入量mg | 0 | 50 | 100 | 200 | 250 |
| 吸光度Abs | 0.272  | 0.269 | 0.255 | 0.233 | 0.212 |
| 钼加入量mg | 0 | 50 | 100 | 200 | 250 |
| 吸光度Abs | 0.272 | 0.271 | 0.260 | 0.251 | 0.245 |
| 铝加入量mg | 0 | 20 | 50 | 100 | 150 |
| 吸光度Abs | 0.272 | 0.268 | 0.262 | 0.258 | 0.255 |

由表9可知，基体对钠测定都存在一定的负干扰，随着基体量的增加，钠的吸光度值逐渐下降。为了消除此干扰，必须在工作曲线标准溶液系列中加入与试样溶液相同的基体。

3.6.2 共存元素干扰试验

按照试验方法，各加入1 mg铁、硅、磷、铬元素，采用原子吸收光谱仪，对钠吸光度值测定，结果显示不大于1 mg的铁、硅、磷、铬元素吸光度的测定无影响。

3.7 精密度、准确度试验

3.7.1 精密度

按照试验步骤，对试样VAl 1、合成试样VAl 2、试样MoAl 1、合成试样MoAl 2、合成试样MoAl 3独立进行11次测定，精密度试验数据见表10。

注：合成试样VAl 2为称量试样VAl 1后加入25 µg钠标准溶液，按照方法溶解后定容合成；合成试样MoAl 2为称量试样MoAl 1后加入15 µg钠标准溶液，按照方法溶解后定容合成；合成试样MoAl 3为称量试样MoAl 1后加入40 µg钠标准溶液，按照方法溶后定容合成。

表10 精密度试验结果（n=11） 单位为%

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 测定次数 | VAl1% | VAl2% | MoAl1% | MoAl2% | MoAl3% |
| 1 | 0.0022 | 0.0122 | 0.0009 | 0.0069 | 0.0172 |
| 2 | 0.0020 | 0.0115 | 0.0009 | 0.0070 | 0.0170 |
| 3 | 0.0023 | 0.0120 | 0.0008 | 0.0071 | 0.0167 |
| 4 | 0.0021 | 0.0122 | 0.0009 | 0.0070 | 0.0170 |
| 5 | 0.0023 | 0.0118 | 0.0010 | 0.0071 | 0.0168 |
| 6 | 0.0022 | 0.0129 | 0.0008 | 0.0069 | 0.0169 |
| 7 | 0.0022 | 0.0119 | 0.0008 | 0.0067 | 0.0168 |
| 8 | 0.0020 | 0.0119 | 0.0007 | 0.0071 | 0.0171 |
| 9 | 0.0021 | 0.0116 | 0.0009 | 0.0071 | 0.0167 |
| 10 | 0.0022 | 0.0119 | 0.0008 | 0.0073 | 0.0170 |
| 11 | 0.0022 | 0.0128 | 0.0008 | 0.0071 | 0.0171 |
| 平均值 | 0.0022 | 0.0121 | 0.0008 | 0.0070 | 0.0171 |
| 标准偏差 | 0.000103 | 0.000443 | 0.000082 | 0.000156 | 0.000161 |

3.7.2 准确度

以加标回收试验证明方法的准确度，VAl 2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11。

表11 回收率试验结果

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| 试样名称 | 含量/μg | 加标量/μg | 测得总量/μg | 回收率/% |
| 合成试样VAl 2 | 5.5 | 25 | 30.25 | 99.0 |
| 合成试样MoAl 2 | 2 | 15 | 17.50 | 103.3 |
| 合成试样MoAl 3 | 2 | 40 | 42.75 | 101.9 |

结果显示加标回收率在99.0%～103.3%之间，方法准确可靠。

3.8 主要试验（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5个中间合金样品中钠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。

3.8.1 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12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12数据采用线性内插法或外延法求得。

表12 重复性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Na/% |  |  |  |  |
| *r*/% |  |  |  |  |

3.8.2 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13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13数据采用线性内插法或外延法求得。

表13 再现性限

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| *w*Na/% |  |  |  |  |
| *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

钒铝、钼铝中间合金应用广泛，主要作为制作钛合金、高温合金的中间合金及某些特殊合金的元素添加剂。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、钼铝中间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。因此，钒铝、钼铝中间合金中的杂质也要满足钛合金的要求。

因此制订钒铝、钼铝合金中杂质元素钠含量的分析方法行业标准，准确测定钒铝、钼铝合金中钠元素的含量，对推动钛合金生产规模化、简单化起到非常关键的作用。

本标准采用火焰原子吸收仪测定钒铝、钼铝合金中钠含量，方法稳定，灵敏度更高，检测范围宽，测定范围：0.001%～0.020%。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

本标准充分考虑了我国现阶段钒铝、钼铝中间合金生产企业和使用加工企业的生产工艺技术水平。本标准颁布执行后，有利于行业内采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。

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、钼铝中间合金中钠元素的测定，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