铜及铜合金分析方法

X射线荧光光谱法

（波长色散型）

编 制 说 明

 中铝洛阳铜加工有限公司

 2021年3月

**铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）**

**（审定稿）编制说明**

**一、 工作简况**

1.1任务来源

 根据工信厅科〔2019〕126号和有色标委[2019]73号《关于转发2019年第二批有色金属国家、行业、协会标准制（修）订项目计划的通知》，其中行业标准序号101（项目编号“2019-0461T-YS”），《铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）》行业标准由中铝洛阳铜加工有限公司、云南铜业股份有限公司西南铜业分公司、中铝沈阳有色金属加工有限公司等负责起草，完成年限为2021年。

1.2 立项目的和意义

YS/T 483-2005《铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）》发布、实施于2005年，涉及元素14个，近年来随着科学技术的进步、新产品的研发生产以及光谱仪器的快速发展，原标准中部分条款内容以及标准的适用范围已经不能完全满足现产品检测的需要，如T17490中银、C16200中的镉、白铜中的钴、铋黄铜中铋、C14700中的硫等原方法标准中没有涉及。因此，对《铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）》行业标准的修订十分必要，且迫在眉睫。

1.3项目编制组及分工

标准制订计划任务正式下达后，立即成立了标准编制组，并落实起草任务，确定标准的主要起草人，拟定该标准的工作计划。具体分工为：中铝洛阳铜加工有限公司总负责，试验方案确定、市场和铜行业信息收集、资料汇总分析及执笔；云南铜业股份有限公司西南铜业分公司、岛津企业管理（中国）有限公司、中铝沈阳有色金属加工有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、广东省工业分析检测中心、国家再生有色金属橡塑材料质量监督检验中心（安徽）、铜陵有色金隆铜业有限公司、白银有色集团股份有限公司、浙江省冶金产品质量检验站有限公司等单位负责补充市场信息和标准数据的验证。各企业分工明确，紧密合作，共同完成标准的修订工作。

中铝洛阳铜加工有限公司是综合性有色金属加工企业，拥有铜及铜合金高精度电子带、大管大棒、弥散强化无氧铜、宽厚板等多条生产线，产品涉及铜及铜合金板、带、箔、管、棒、型材，广泛应用于电子信息通讯、新能源、汽车、海洋工程、轨道交通等领域。拥有国家级企业技术中心、国家实验室认证认可监督管理委员会认可的实验室、中国有色金属工业重金属加工材质检站、河南省铜镁材料和加工技术工程研究中心、中铝集团高性能铜板带加工技术重点实验室、有色行业铜及铜合金材料与加工工程技术研究中心。先后从德国、美国、法国、日本、英国、意大利等十二个国家引进了80台(套)先进的设备和检测仪器，为有色金属产品的研制和生产打下了坚实的基础。公司拥有一支高素质的科研技术研发队伍，具备丰富的生产技术经验和技术能力。

1.4主要工作过程

2018年10月，全国有色金属标准化委员会于安徽省合肥市召开有色标准复审等工作会议，讨论YS/T 483-2005《铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）》修订工作, 会上确定了YS/T 483-2005《铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）》的起草思路。

2019年10月，全国有色金属标准工作会议在山东省泰安市召开YS/T 483-2005《铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）》标准工作讨论及任务落实会议，会议讨论决定，将YS/T 483-2005《铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）》测定范围及精密度等相关内容进行修订。编制组根据标准讨论会会议精神和各专家意见，对标准进行修改，形成了标准《征求意见稿》。

编制组根据征求意见情况，对标准进行修改和完善，形成了标准《预审稿》。

2020年11月，全国有色金属标准工作会议在浙江省桐乡市召开YS/T 483-2005《铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）》标准工作预审会议，会议讨论决定，将YS/T 483-2005《铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）》测定范围及精密度等相关内容进行修订。编制组根据标准讨论会会议精神和各专家意见，对标准进行修改，形成了标准《审定稿》。

**二、标准编制原则**

本次修订是在YS/T 483-2005《铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）》基础上，对近年来新增的铜及铜合金新牌号及各种光谱仪器的参数及性能进行归集，结合铜及铜合金光谱分析技术及实际生产情况，收集生产、检验数据、市场需求及客户要求等信息，对该标准进行修订，编制原则如下：

1）查阅相关标准和国内外客户的相关检测要求；

2）本标准编制过程中，积极向相关的国际标准靠拢，做到标准的先进性；

3）根据铜及铜合金中元素含量检测的具体情况，力求做到标准所规定的方法简便、快速、精密度高；

4）完全按照GB/T 1.1和有色加工产品标准和国家标准编写示例的要求进行格式和结构编写。

**三、本标准与YS/T 483-2005标准的比较**

本标准与YS/T 483-2005相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

a) 修改了“1 范围”中对方法的描述（见第1章，2005版的第1章）；

b) 增加了钴、铋、锑、硫、锆、硒、碲、镉的测定，修改了表1中部分元素测定范围（见表1， 2005 版的表1）；

c) 增加了“2 规范性引用文件”中所引用的文件（见第2章，2005版的第2章）；

d) 修改了“3 方法原理”中对方法原理的描述（见第3章，2005版的第3章）；

e ) 增加了“4 仪器”中仪器名称（见第4章，2005版的第4章）；

f ) 将“5 辅助设备、材料”改为“5 辅助设备”和“6 标准样品、标准化样品和控制样品”，并修改了相应描述（见第5章第6章，2005版的第5章）；

g) 将“5.2 标准物质（标准样品）”改为“6.1 标准样品”，并修改了相应描述（见6.1、7.2、9.3、9.5，2005版的5.2、8.3、8.5）；

h) 将“5.3 再校准样”改为“6.2 标准化样品”，并修改了相应描述（见6.2、9.5、9.7，2005版的5.3、8.5、8.7）；

i) 将“5.4 控制样”改为“6.3 控制样品”，并修改了相应描述（见6.3、9.8，2005版的5.4、8.8）；

j) 将“6 试样及制备”改为“7 试样及制备”，将“6.1 试样尺寸”和“6.2 取样”修改为“7.1 试样取样及规格”，并修改了相应描述（见7.1，2005版的6.1、6.2）；

k) 将“6.3 试样加工”改为“7.2 试样加工”，并修改了相应描述（见7.2，2005版的6.3）；

l) 将“7 环境”改为“8 环境”，修改了环境和电源的相应描述（见第8章8.1、8.2，2005版的第7章7.1、7.2）；

m) 将“8 分析步骤”改为“9 分析步骤”，并修改了相应描述（见第9章，2005版的第8章）；

n) 删除了8.6条款中基体校准方法示例及校准模型,并修改了相应描述（见9.6，2005版的8.6）；

o) 将“8.9 试样分析”修改为“9.9 试样分析及结果”，将8.9中“试样重复分析3次”修改为“试样重复分析2次”，并对分析结果有效数字保留进行了规定，增加了表4（见9.9，2005版的8.9）；

p) 将“9 精密度”改为“10 精密度”，并修改了重复性和再现性的相应描述，将“质量分数0.010%”的改为“＞0.0050～0.010%”，并规定了相应的的重复性限和再现性限；将表4、表5修改为表5、表6（见第10章，2005版的第9章）；

q) 将“10 质量保证和控制”改为“11 质量保证和控制”，并修改了相应描述（见第11章，2005版的第10章）；

r) 增加了“11 试验报告”（见第11章）。

 本次修订主要测定元素及范围由各单位在试验基础上确定。

**四、确定标准主要内容的依据**

 1、测定范围

根据《加工铜及铜合金化学成分和产品形状（GB/T5231—2012）》和有关行业标准、企业标准确定铜及铜合金常见分析元素，并考虑所使用的同类X射线荧光光谱仪的灵敏度和精密度确定分析范围。考虑到铜及铜合金中主量元素检测的实际情况，分析范围尽可能切合产品标准。

2、仪器的选择

本标准从实际出发，仪器选择时一定要考虑能否满足分析要求。稳定性、灵敏度是否符合要求。

3、分析线的选择

定量分析元素的谱线要尽量选定受其它元素影响小、比强度大的谱线。同时应根据试样的种类、共存元素及同时进行定量分析的元素种类和定量分析范围，回避谱线的重叠，可选次灵敏的谱线。

4、样品的制备

由于铜合金的性质比钢铁软，所以应选择车床或铣床作为铜合金试样的加工工具。不建议使用皮带抛光机和砂纸、砂布制样。如确实需要用砂纸、砂布或皮带抛光机，一定要考虑磨料的影响。由于荧光分析是浅表分析，表层的代表性直接影响分析结果，注意表面污染问题及黄铜热轧的表面脱锌问题。

5、漂移校正

 随时间的推移，X射线管、晶体、探测器的老化，原分析强度会发生变化（漂移）。要定期进行漂移分析，将分析曲线校正到原曲线的水平。常用的校正方法有两种：单点漂移校正和两点漂移校正。公式为：



式中：——校正后强度；

——校正前强度；

、——漂移校正系数。

、的求法：

单点漂移校正，选取样应为分析范围上限值。

 

两点漂移校正，选取样应有一定的梯度。

 

式中： 、 —— 漂移校正样的原始强度；

 、 —— 漂移校正样的现时测量强度。

6、环境

X射线荧光光谱仪应有一个较为稳定的工作环境。一般要求温度控制在18～28℃，重点是温度不能有急剧的变化( ＜5℃/小时）。湿度应控制在40%～75%之间，不能大，也不能过小（过于干燥时静电对电器有不良影响）。同时考虑了电源稳定性及UPS电源对数据的保证作用。

7、精密度试验

根据该标准所规定的分析元素和分析范围，选择不同质量分数段的标样和试样，依照分析方法进行重复性试验和再现性试验。

 ⑴重复性试验

在重复性条件下连续进行11次分析并进行统计，计算出相应的标准偏差Sr。标准偏差Sr以某质量分数段各种分析元素精密度试验数据并考虑实际情况后综合得出。重复性限r=2.8Sr。

 ⑵再现性试验

在再现性条件下独立进行11次分析并进行统计，计算出相应的标准偏差SR。标准偏差SR以某质量分数段各种分析元素多家精密度试验数据并考虑实际情况后综合得出。再现性限R=2.8SR。

考虑到铜合金的复杂多样性，不可能按牌号或按元素一一测出各自的重复性限r和再现性限R，同时还要考虑重复性限r和再现性限R的设立尽可能合理，我们建议在低质量分数段用线性插入法来求得各自相对应的重复性限r和再现性限R。公式为：



式中：——测量值；

 —— 分析范围下限；

 —— 分析范围上限；

 ——对应的重复性限或再现性限；

 ——对应的重复性限或再现性限；

—— 某质量分数下的重复性限或再现性限。

举例：某测得值为0.40％，求其重复性限r和再现性限R指标。

r＝0.05－（0.50－0.40）/（0.50－0.10）×（0.05－0.015）＝0.041（%）

R＝0.075－（0.50－0.40）/（0.50－0.10）×（0.075－0.020）＝0.061（%）

也即质量分数为0.40％对应的重复性限r和再现性限R指标分别为0.04％、0.06%。

8、**结论**

8.1 本次重复性试验主要是对元素测量范围扩展部分进行，共进行16个不同元素、不同含量段的重复性试验（其余部分元素仍采用2005年的试验数据），测量结果和精密度均令人满意。其中受仪器条件限制及缺乏相应标准样品，钛、镉、铋、锑、硫后期需要补充试验数据，精密度试验数据见附表一。增设了铅、铁元素0.0050%的质量分数重复性限，使重复性限的使用更加科学、便捷。

8.2 因准备试验样品的时间较长，未来得及向各验证单位派发，再现性试验未按期进行，再现性试验计划在2021年3月底前全部完成。

**五、标准水平分析（采用国际标准和国外先进标准的程度（IDT、MOD或NEQ）、国际、国外同类标准水平的对比分析）**

没有查到国际标准和国外先进标准。

**六、与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系**

目前，我国有GB/T 5121.1～28《铜及铜合金系列化学分析方法》、YS/T 464《阴极铜直读光谱分析方法》、YS/T 482-2005《铜及铜合金分析方法 光电发射光谱法》,本标为有色行业标准，适用于X射线荧光光谱法（波长色散型）分析铜及铜合金中铜、镍、锌、铝、铁、锡、铅、锰、硅、铬、钾、磷、镁、银、钴、钛、镉、铋、锑、硫含量的测定。本标准与GB/T 5121.1～28《铜及铜合金系列化学分析方法》、YS/T 464《阴极铜直读光谱分析方法》及YS/T 482-2005《铜及铜合金分析方法 光电发射光谱法》等标准共同构成铜及铜合金化学成分分析的标准体系。

 本标准所规定的内容，完全满足国家法规要求。

**七、标准中如涉及专利，应有明确的知识产权说明**

无

**八、重大分歧意见的处理经过和依据**

无

1. **标准作为强制性或推荐性标准的建议**

 本标准建议不作为强制性标准，而建议作为推荐性标准。

**十、贯彻标准的要求和措施建议**

本标准的修订是在YS/T 483-2005《铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）》测定范围及精密度等相关内容进行修订，适用于铜及铜合金中合金主量元素及杂质元素的X射线荧光光谱测定。建议相关单位组织专项标准宣贯会进行系统学习。本标准发布后，各企业应积极宣传和贯彻，并立即采用新标准进行分析，以保证产品质量，满足国内、外市场及用户的需要。

**十一、废止现行有关标准的建议**

本标准实施后为代替YS/T 483-2005。

**十二、其他应予说明的事项**

无

**十三、预期效果**

铜及铜合金加工材料是人类最早使用的金属材料，因其优异的物理属性和综合性能而被广泛应用于航空航天、电力、电子、通讯、轨道交通、化工、仪器仪表、日用五金、机械制造、家电、汽车、建筑工程及国防工业等领域。其质量和分析检测方法也越来越受到多方面的关注。所以就必须有更加科学、准确、快速、更加适用的分析检测方法标准进行技术支撑，以满足各种产品化学成分分析检测。

# 本标准的修订是在YS/T 483-2005《铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）》的基础上进行了修改、补充和完善，增加了新的测定元素和测定范围。无论是在方法的适用性、前瞻性、可操作性上都有了很大的提高和扩充。新标准达到与世界先进分析技术水平接轨，全面反映了我国目前铜及铜合金检测技术水平，有利于促进国内铜生产企业进一步完善分析检测手段，进一步提升产品质量，提升我国在军工、航空航天、民用等各个领域的技术水平。能够满足中国铜及铜加工行业的实际使用和未来发展的需求，为中国铜业的发展提供了基础性的技术支撑。

附件：X射线荧光分析不同质量分数的精密度

#

#  《铜及铜合金分析方法 X射线荧光光谱法（波长色散型）》 行业标准编制组

 2021年3月9日