

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T XXXX—20XX
代替YS/T 559—2009

钨的发射光谱分析方法

Methods for emission spectrum analysis of tungsten

(送审稿)

20XX-XX-XX发布

20XX-XX-XX实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

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》的规定起草。

本文件代替YS/T 559-2009《钨的发射光谱分析方法》。

本文件与YS/T 559-2009相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 修改了范围（见第1章）；
- b) 增加了方法一：直读光谱法（见第4章）；
- c) 增加了试样（见5.4）；
- d) 修改了试验步骤（见5.5，2009版的第5章）。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国有色金属工业协会提出。

本文件由全国有色金属标准化技术委员会（SAC/TC 243）归口。

本文件主要起草单位：崇义章源钨业股份有限公司、株洲硬质合金集团有限公司、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、厦门虹鹭钨钼工业有限公司、自贡硬质合金有限责任公司、赣州虹飞钨钼材料有限公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心（江西省钨与稀土研究院）、赣州冶研所检测技术服务有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、宁夏东方钽业股份有限公司。

本文件主要起草人：徐国钻、钟志强、张欣、张云霞、龚斌、颜晓华、侯贵琼、唐险英、汤瑾、苏奕照、王培、凌春福、柴朝晖、何翔、温晓玉、邹玉春、罗燕生、石象、魏宏楠、刘雷雷、张仁惠、许宁辉。

本文件所代替标准的历次版本发布情况为：

- 本文件于1996年首次发布，2006年调整为YS/T 559-2009，2009年为第一次修改。
- 本次为第二次修订。

钨的发射光谱分析方法

1 范围

本文件规定了钨及钨化合物中铁、硅、铝、锰、镁、镍、钛、钒、钴、镉、砷、铅、铋、锡、锑、铜、铬、钙、钼含量的测定方法，包括直读光谱法（方法一）和光栅摄谱法（方法二）。

本文件适用于钨及钨化合物中铁、硅、铝、锰、镁、镍、钛、钒、钴、镉、砷、铅、铋、锡、锑、铜、铬、钙、钼含量的测定，测定范围见表1。测定范围相同以方法一为仲裁方法。

表1 测定范围

元素	测定范围/%	元素	测定范围/%
铁	0.0003~0.020	砷	0.00005~0.020
硅	0.0004~0.020	铅	0.00005~0.0024
铝	0.0002~0.010	铋	0.00005~0.0024
锰	0.0002~0.010	锡	0.00005~0.0024
镁	0.00015~0.010	锑	0.00025~0.010
镍	0.00015~0.010	铜	0.00003~0.0070
钛	0.00025~0.015	铬	0.00025~0.015
钒	0.00025~0.015	钙	0.0004~0.015
钴	0.00025~0.015	钼	0.0010~0.050
镉	0.00005~0.0030		

2 规范性引用文件

本文件无规范性引用文件。

3 术语和定义

本文件无需界定术语和定义。

4 方法一：直读光谱法

4.1 原理

将试料转化为三氧化钨后与缓冲剂充分混匀，在直读光谱仪上，用直流电弧激发摄谱，被列阵CCD采集到将光信号转化为电信号，数据采集系统采集到CCD不同位置的电信号就获得不同特征谱线的信号强度，通过一定的定量转换计算出各元素的含量，并对结果进行处理和报表显示。

4.2 试剂或材料

- 4.2.1 三氧化钨，>99.995%。
- 4.2.2 三氧化二铁，光谱纯。
- 4.2.3 二氧化硅，光谱纯。
- 4.2.4 三氧化二铝，光谱纯。
- 4.2.5 二氧化锰，光谱纯。
- 4.2.6 氧化镁，光谱纯。
- 4.2.7 氧化镍，光谱纯。
- 4.2.8 二氧化钛，光谱纯。
- 4.2.9 五氧化二钒，光谱纯。
- 4.2.10 四氧化三钴，光谱纯。
- 4.2.11 氧化镉，光谱纯。
- 4.2.12 三氧化二砷，光谱纯。
- 4.2.13 氧化铅，光谱纯。
- 4.2.14 三氧化二铋，光谱纯。
- 4.2.15 氧化锡，光谱纯。
- 4.2.16 三氧化二铈，光谱纯。
- 4.2.17 氧化铜，光谱纯。
- 4.2.18 三氧化二铬，光谱纯。
- 4.2.19 氧化钙，光谱纯。
- 4.2.20 三氧化钼，光谱纯。
- 4.2.21 三氧化钨光谱分析标准样品。
- 4.2.22 光谱缓冲剂，按表2配备。

表2 光谱缓冲剂成分

试剂名称	试剂纯度	含量/%
石墨碳粉	光谱纯	95.00
碳酸锂		5.00

- 4.2.23 蔗糖溶液：称取10.00g蔗糖，溶于100mL乙醇溶液(1+1)中，装于塑料瓶中备用。
- 4.2.24 石墨电极：下电极 $\Phi \times h$ ：4mm × 7mm，上电极平顶锥形，锥顶截面 Φ 2.5mm。

4.3 仪器设备

- 4.3.1 直流电弧-直读光谱仪，190nm~350nm，波长分率不低于0.010nm。
- 4.3.2 恒温干燥箱。
- 4.3.3 分样筛，孔径为0.10mm~0.15mm尼龙筛网。

4.4 试样

4.4.1 试样处理

- 4.4.1.1 钨酸铵、蓝色氧化钨、紫色氧化钨：取3g试样置入瓷坩埚中，于箱形电阻炉内从低温升至650℃，保温一定时间至转化完全，取出冷却混匀。

4.4.1.2 钨粉、碳化钨粉、铸造碳化钨粉：取3g试样置入瓷坩埚中，于箱形电阻炉内从低温升至780℃，保温一定时间至转化完全，取出冷却混匀。

4.4.1.3 钨条、钨丝及板材：先取试样4g~6g置入纯钨研钵中，捣碎研细过筛（4.3.3），将筛下粉末再按（4.4.1.2）处理。

4.4.2 标样配制

采用行业三氧化钨光谱分析标准样品YSS001-1996，或国家级三氧化钨光谱分析标准样品，或者按表3计算量在三氧化钨中加入各元素氧化物，配制成主标准，再用三氧化钨（4.2.1）稀释配制成一套标样，经校正后分别称取各号标样（ $0.4 \pm 0.0001\text{g}$ ）与（ $0.2\text{g} \pm 0.001\text{g}$ ）缓冲剂（4.2.22）研匀。

表 3

标样号	元素质量分数/%						
	Mo	Fe、Si、Ti、 V、Co、As、 Cr、Ca、Sb	Al、Mn、Mg、 Ni	Cd	Pb、Bi、Sn	Cu	
						I	II
一号标样	0.0006	0.00025	0.00015	0.0003	0.000025	0.00009	0.00001
二号标样	0.0018	0.00075	0.00045	0.00009	0.000075	0.00027	0.00003
三号标样	0.0054	0.00252	0.00135	0.00027	0.000225	0.000181	0.00009
四号标样	0.0162	0.00675	0.00405	0.00081	0.000675	0.00243	0.00027
五号标样	0.0486	0.02025	0.001215	0.00243	0.00225	0.00729	0.00081
主标样	0.486	0.2025	0.01215	0.0243	0.0225	0.0729	0.0081

注：Cu元素配制是可选择I或II

4.4.3 试样配制

4.4.3.1 分别称取 $0.4\text{g} \pm 0.0001\text{g}$ 试样（4.4.1）、 $0.2\text{g} \pm 0.001\text{g}$ 缓冲剂（4.2.22）于玛瑙研钵中研磨均匀。

4.4.3.2 将分析试样（4.4.3.1）及标样（4.4.2）均匀地填满下电极（4.2.24）孔穴中，压下0.5mm，刮洁表面，滴入一滴蔗糖溶液（4.2.23），静置10min后在恒温干燥箱内于100℃~105℃干燥30min，取出，冷却至室温。

4.4.4 测定次数

对同一试样，应至少独立测定3次。

4.5 试验步骤

4.5.1 测定条件

根据各直读光谱仪仪器型号自行设定测定条件和参数。

4.5.2 激发、数据采集与计算

将下电极试样（4.4.3.2）安装到下电极夹上，上电极（4.2.24）安装到上电极夹上，按仪器设定的条件激发，仪器自动采集信号并计算结果。

4.5.3 分析线选择

根据各直读光谱仪仪器型号自行选择各元素最优的分析线。

4.6 结果计算

仪器自动采集信号，通过定量转换计算出各元素的含量，通过标样对仪器进行校正，再对结果进行处理和报表显示。

4.7 精密度

4.7.1 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，在以下给出的平均值范围内，这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 4 数据采用线性内插法求得：

表 4 重复性限

铁含量/%	0.0002	0.0006	0.0019	0.0051	0.017
r /%					
硅含量/%	0.0008	0.0010	0.0016	0.0049	0.016
r /%					
铝含量/%	0.0002	0.0007	0.0017	0.0065	0.016
r /%					
锰含量/%	0.0002	0.0006	0.0019	0.0058	0.017
r /%					
镁含量/%	0.0002	0.0003	0.0006	0.0020	0.0093
r /%					
镍含量/%	0.0002	0.0005	0.0008	0.0033	0.012
r /%					
钛含量/%	0.0002	0.0006	0.0015	0.0060	0.017
r /%					
钒含量/%	0.0002	0.0006	0.0014	0.0068	0.013
r /%					
钴含量/%	0.0003	0.0005	0.0012	0.0041	0.015
r /%					
铅含量/%	0.00008	0.0002	0.0004	0.0017	0.0042
r /%					
铋含量/%	0.00005	0.0001	0.0003	0.0009	0.0027
r /%					
锡含量/%	0.00007	0.0001	0.0002	0.0012	0.0028
r /%					
镉含量/%	0.00002	0.0002	0.0002	0.0010	0.0030
r /%					
铊含量/%	0.0003	0.0006	0.0014	0.0056	0.017
r /%					
铜含量/%	0.00006	0.0002	0.0002	0.0010	0.0034
r /%					
铬含量/%	0.0001	0.0006	0.0018	0.0050	0.016
r /%					
钙含量/%	0.0006	0.0009	0.0016	0.0066	0.016
r /%					
砷含量/%	0.0007	0.0010	0.0027	0.0081	0.029
r /%					
钼含量/%	0.0012	0.0025	0.0058	0.024	0.065
r /%					

注：重复性（ r ）为 $2.8 \times S$ ， S 为重复性标准差。

4.7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 5 所列允许相对差。

表 5

元素	含量范围/%	允许相对差/%
Cd、Cu、Pb、Sn、Bi	≤ 0.0001	200
	$> 0.0001 \sim 0.0006$	100
	$> 0.0006 \sim 0.0020$	50
	> 0.0020	35

Al、Mn、Mg、Ni、As、Fe、Si、Ti、V、 Co、Cr、Ca、Sb、Mo	≤ 0.0006	100
	$>0.0006 \sim 0.0020$	50
	$>0.0020 \sim 0.010$	35
	>0.010	30

4.8 质量保证和控制

分析时,用标准样品或控制样品进行校核,或每年至少用标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。

5 方法二:光栅摄谱法

5.1 原理

将试料转化为三氧化钨后与缓冲剂充分混匀,采用直流电弧粉末法, $\Delta P - \lg \omega$ 绘制标准曲线,进行光谱定量分析。

5.2 试剂或材料

- 5.2.1 三氧化钨, $>99.995\%$ 。
- 5.2.2 三氧化二铁, 光谱纯。
- 5.2.3 二氧化硅, 光谱纯。
- 5.2.4 三氧化二铝, 光谱纯。
- 5.2.5 二氧化锰, 光谱纯。
- 5.2.6 氧化镁, 光谱纯。
- 5.2.7 氧化镍, 光谱纯。
- 5.2.8 二氧化钛, 光谱纯。
- 5.2.9 五氧化二钒, 光谱纯。
- 5.2.10 四氧化三钴, 光谱纯。
- 5.2.11 氧化镉, 光谱纯。
- 5.2.12 三氧化二砷, 光谱纯。
- 5.2.13 氧化铅, 光谱纯。
- 5.2.14 三氧化二铋, 光谱纯。
- 5.2.15 氧化锡, 光谱纯。
- 5.2.16 三氧化二铈, 光谱纯。
- 5.2.17 氧化铜, 光谱纯。
- 5.2.18 三氧化二铬, 光谱纯。
- 5.2.19 氧化钙, 光谱纯。
- 5.2.20 三氧化钼, 光谱纯。
- 5.2.21 三氧化钨光谱分析标准样品。
- 5.2.22 光谱缓冲剂, 按表3配备。

表 6

试剂名称	试剂纯度	含量/%
石墨碳粉	光谱纯	98.715
氟化钠		0.50
碳酸钠		0.50

氧化锌		0.20
氧化镓		0.08
氧化锗		0.005

5.2.23 光谱感光板，紫外 I 型。

5.2.24 石墨电极：直读光谱仪下电极 $\Phi \times h$, 4mm \times 7mm，上电极平顶锥形，锥顶截面 Φ 2.5mm。

5.3 仪器设备

5.3.1 平面光栅摄谱仪：线色散率倒数不大于 0.4nm/mm。

5.3.2 光源：直流电弧装置，电压 220~380V，电流 0~20A。

5.3.3 测微光度计。

5.3.4 分样筛，0.10mm~0.15mm 尼龙筛网。

5.4 试样

5.4.1 试样处理

5.4.1.1 钨酸铵、蓝色氧化钨、紫色氧化钨：取 3g 试样置入瓷坩锅中，于箱形电阻炉内从低温升至 650℃，保温一定时间至转化完全，取出冷却混匀。

5.4.1.2 钨粉、碳化钨粉、铸造碳化钨粉：取 3g 试样置入瓷坩锅中，于箱形电阻炉内从低温升至 780℃，保温一定时间至转化完全，取出冷却混匀。

5.4.1.3 钨条、钨丝及板材：先取试样 4g~6g 置入纯钨研钵中，捣碎研细过筛（5.3.4），将筛下粉末再按（5.4.1.2）处理。

5.4.2 标样配制

采用行业三氧化钨光谱分析标准样品 YSS001-1996，或国家级三氧化钨光谱分析标准样品，或者按表 3 计算量在三氧化钨中加入各元素氧化物，配制成主标准，再用三氧化钨（5.2.1）稀释配制成一整套标样，经校正后分别称取各号标样（ $0.4 \pm 0.0001\text{g}$ ）与（ $0.2\text{g} \pm 0.001\text{g}$ ）缓冲剂（5.2.22）研匀。

表 7

标样号	元素质量分数/%						
	Mo	Fe、Si、Ti、 V、Co、As、 Cr、Ca、Sb	Al、Mn、Mg、 Ni	Cd	Pb、Bi、Sn	Cu	
						I	II
一号标样	0.0006	0.00025	0.00015	0.0003	0.000025	0.00009	0.00001
二号标样	0.0018	0.00075	0.00045	0.00009	0.000075	0.00027	0.00003
三号标样	0.0054	0.00252	0.00135	0.00027	0.000225	0.000181	0.00009
四号标样	0.0162	0.00675	0.00405	0.00081	0.000675	0.00243	0.00027
五号标样	0.0486	0.02025	0.001215	0.00243	0.00225	0.00729	0.00081
主标样	0.486	0.2025	0.01215	0.0243	0.0225	0.0729	0.0081

注：Cu 元素配制是可选择 I 或 II

5.4.3 试样配制

分别称取 $0.4\text{g} \pm 0.0001\text{g}$ 试样(4.4.1)、 $0.2\text{g} \pm 0.001\text{g}$ 缓冲剂(4.2.22)于纯钨研钵或玛瑙研钵中研磨均匀。

5.4.4 测定次数

对同一试样,应至少独立测定3次。

5.5 试验步骤

5.5.1 测定条件

测定条件见表8。

表8

摄谱仪	摄谱仪(6.3),三透镜照明系统,中间光栏5mm,狭缝宽度10 μm ,中心波长280.0nm
光源	直流电弧(6.4),电压不低于300V,工作电流5A起弧,5s自动升至14A,阳极激发,极距2mm~4mm
曝光时间	预燃6s,曝光15s
感光板	紫外I型(5.24),短波225.0~248.0nm,中波248.0~320.0nm,长波320.0~330.0nm

5.5.2 摄谱

将光谱分析试样(5.4.3)及标样(5.4.2)均匀地填满电极(5.2.24)孔穴中,压下0.5mm,刮洁表面,烘烤,摄谱于同一块感光板上。

注:电极装样前10A直流电弧空烧15s。

5.5.3 谱板处理

5.5.3.1 显影:在 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 温度下,短波谱板显影4min,中波谱板显影3min,长波谱板显影2min,全元素测定时显影3min。

5.5.3.2 20°C 左右定影15min至谱板透明、水洗、干燥。

5.5.4 测量

5.5.4.1 采用测微光度计(5.3.3),P标尺,狭缝宽度为0.2~0.4mm,使用谱板做背景,测量并采集各元素分析线对谱线黑度值。

5.5.4.2 各元素推荐分析线及测定范围见表9。

表9

元素	分析线/nm	内标元素,内标线/nm	测定范围/%
Cu	327.396	Ge, 326.949	0.00003~0.0005
	282.437	Ge, 259.254	0.0005~0.0070
Sn	317.506	Zn, 303.578	0.00005~0.0020
Mo	313.259		0.0010~0.050
V	310.230		0.00025~0.015
Ti	308.803		0.00025~0.015
Bi	306.772		0.00005~0.0020
Co	306.182		0.00025~0.015
Ca	300.686		0.0004~0.020
Ni	300.363		0.00015~0.010

Mn	293.306		0.0002~0.010
Cr	284.325	Ge, 259.254	0.00025~0.015
Pb	283.307		0.00005~0.0020
Mg	278.142		0.00015~0.010
Fe	259.957		0.0003~0.020
Sb	259.806		0.00025~0.010
Al	257.510		0.0002~0.010
Si	243.516		Ga, 241.869
As	234.984	0.0005~0.020	
Cd	228.802	0.00005~0.0003	
	326.105	Ge, 326.949	0.0003~0.0070

5.6 结果计算

采用三标准试样法,按 $\Delta P-lg\omega$ 绘制各元素标准工作曲线,从工作曲线上查出各元素质量分数的分析结果。

5.7 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 11 所列允许相对差。

表 11

元素	含量范围/%	允许相对差/%
Cd、Cu、Pb、Sn、Bi	≤ 0.0001	200
	$> 0.0001 \sim 0.0006$	100
	$> 0.0006 \sim 0.0020$	50
	> 0.0020	35
Al、Mn、Mg、Ni、As、Fe、Si、Ti、V、 Co、Cr、Ca、Sb、Mo	≤ 0.0006	100
	$> 0.0006 \sim 0.0020$	50
	$> 0.0020 \sim 0.010$	35
	> 0.010	30

5.8 质量保证和控制

分析时,用标准样品或控制样品进行校核,或每年至少用标准样品或控制样品对分析方法校核一次。当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。

附录 A

(资料性附录)

本文件与YS/T 559-2009相比的技术差异及其原因

表A.1给出了本文件与YS/T 559-2009的技术差异及其原因

表 A.1 本文件与 YS/T 559-2009 的技术性差异及其原因

本文件章条编号	技术性差异	原因
1	修改了范围	增加可操作性， 便于文件的执行
4	增加了方法一：直读光谱法	
5.4	增加了试样	
5.5	修改了试验步骤	
4.5.1	聚光E5000直读光谱仪测定条件：直流电弧，电压不低于300V，工作电流5A起弧，5s自动升至14A，阳极激发，极距2mm~4mm。	

表A.2 直读光谱法各元素推荐分析线及测定范围

元素	分析线/nm	测定范围/%
Al	266.04	0.0002~0.010
As	234.98	0.0005~0.020
Bi	306.69	0.00005~0.0020
Ca	300.686	0.0004~0.020
Cd	228.80	0.00005~0.0003
	326.10	0.0003~0.0030
Co	339.54	0.00025~0.015
Cr	284.33	0.00025~0.015
Cu	327.40	0.00003~0.0005
	296.12	0.0005~0.0070
Fe	259.94	0.0003~0.020
Mg	278.30	0.00015~0.010
Mn	293.31	0.0002~0.010
Mo	313.26	0.0010~0.050
Ni	300.25	0.00015~0.010
Pb	283.31	0.00005~0.0020
Sb	259.81	0.00025~0.010
Si	251.43	0.0004~0.020
Sn	317.51	0.00005~0.0020
Ti	324.20	0.00025~0.015
V	318.54	0.00025~0.015