

××××-××-××实施

××××-××-××发布

镍合金化学分析方法

第10部分:痕量元素含量的测定

辉光放电质谱法

Methods for chemical analysis of nickel alloys –

Part 10: Determination of trace elements content –

Glow discharge mass spectrometry

（草案）

GB/T XXXX.10—202X

中华人民共和国国家标准

ICS 77.120.40

CCS H 13

CCSCC霜ccccs

国家市场监督管理总局

国家标准化管理委员会

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。

本文件是GB/T XXXX《镍合金化学分析方法》的第10部分。GB/TXXXX已经发布了以下部分；

——第1部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵电位滴定法；

——第2部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；

——第3部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第4部分：钼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第5部分：铝含量测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第6部分：硅含量测定 火焰原子吸收光谱法；

——第7部分：钒含量测定 火焰原子吸收光谱法；

——第8部分：钴、铬、铜、铁和锰含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第9部分：总硼含量的测定 姜黄素分光光度法；

——第10部分：痕量元素含量的测定 辉光放电质谱法。

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/TC243)归口。

本文件起草单位：国标（北京）检验认证有限公司、深圳市中金岭南有色金属股份有限公司、紫金矿业集团股份有限公司、昆明冶金研究院有限公司、上海有色金属工业技术监督监测中心有限公司、峨嵋半导体材料研究所、国合通用（青岛）测试评价认证股份公司、金川集团股份有限公司、钢研纳克检测技术股份有限公司、广东先导稀材股份有限公司、山东恒邦冶炼股份有限公司、宁波江丰电子材料股份有限公司。

本文件主要起草人：。

引言

镍合金普遍用于仪器仪表、电子通讯、压力容器、耐蚀装置，广泛用于航天航空以及高端特殊用途的机器设备制造等工业，是工业发展重要的金属原料之一。镍合金化学分析方法国际标准已经发布数十年，随着我国工业进步，对高端镍合金材料的生产和进出口需求增大，为此，将国际标准转化为国家标准，对助力有色工业发展升级和国内制造业发展具有重要意义。GB/T 42513《镍合金化学分析方法》旨在建立一套完整且切实可行的检验镍合金中铬、磷、铌、钼、铝、钒、硅、钴、铜等元素的标准方法，转化以下国际标准：

——ISO 7592:2017 镍合金 铬含量的测定 硫酸亚铁铵电位滴定法；

——ISO 9388:1992 镍合金 磷含量的测定 钼蓝分光光度法；

——ISO 7530-7:1992 镍合金 火焰原子吸收光谱分析 第 7 部分：铝含量的测定；

——ISO 7530-8:1992 镍合金 火焰原子吸收光谱分析 第 8 部分：硅含量的测定；

——ISO 7530-9:1993 镍合金 火焰原子吸收光谱分析 第 9 部分：钒含量的测定；

——ISO 11435:2011 镍合金 钼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——ISO 7530-1:2015 镍合金 火焰原子吸收光谱分析 第 1 部分：钴、铬、铜、铁和锰含量的测定；

——ISO 22033:2011 镍合金 铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——ISO 11436:1993 镍和镍合金 总硼含量的测定 姜黄素分光光度法；

——ISO 23166:2018 镍合金 钽含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法。

GB/T 42513拟由13个部分组成：

——第 1 部分：铬含量的测定 硫酸亚铁铵电位滴定法；

——第 2 部分：磷含量的测定 钼蓝分光光度法；

——第 3 部分：铝含量的测定 一氧化二氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第 4 部分：硅含量的测定 一氧化二氮-火焰原子吸收光谱法和钼蓝分光光度法；

——第 5 部分：钒含量的测定 一氧化二氮-火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第 6 部分：钼含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第 7 部分：钴、铬、铜、铁和锰含量的测定 火焰原子吸收光谱法；

——第 8 部分：铌含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第 9 部分：总硼含量的测定 姜黄素分光光度法；

——第 10 部分：痕量元素含量的测定 辉光放电质谱法；

——第 11 部分：硅、锰、磷、铬、镍、铜、钼、钴、铁、铝、钒、钛、钨和铌含量的测定 X 射线荧光光谱法；

——第 12 部分：钽含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；

——第13部分：氧、氮和氢含量的测定 惰性气体熔融-热导法/红外吸收法。

本文件填补我国镍合金中痕量元素含量测定方法的国家标准空白，可以促进我国镍合金检测技术的进步，保证行业从业人员在生产、应用、科研、检测过程中有标准可依。

镍合金化学分析方法

第10部分:痕量元素含量的测定

辉光放电质谱法

1 范围

本文件描述了镍合金中32种痕量元素含量的测定方法。

本文件适用于镍合金中32种痕量元素含量的测定。测定范围：0.010 mg/kg~100 mg/kg。

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170数值修约规则与极限值的表示和判定

3 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

将样品作为阴极放入辉光放电质谱仪的离子源中，通入氩气（或其他惰性气体），在阴阳极间施加电位差，产生辉光放电。其表面原子被溅射而脱离样品进入辉光放电等离子体中，离子化后被导入质谱仪。在各元素同位素质量数处以预设的扫描点数和积分时间对相应谱峰积分，所得面积即为谱峰强度，并通过计算得到各杂质元素的含量。

5 试剂或材料

5.1 去离子水：符合GB/T 6682要求，一级水。

5.2 乙醇（*ρ=*0.789 g/mL），优级纯。

5.3氮气（体积分数不小于99.99%）。

5.4氩气（体积分数不小于99.999%）。

5.5 液氮（体积分数不小于99.999%）。

5.6 镍合金标准物质/样品：条件允许的情况下，利用有证或具有溯源性的镍合金标准样品生成待测元素的相对灵敏度因子RSFx。

5.7质量校正样品：高纯钽或黄铜，用于对辉光放电质谱仪进行精确质量校正。

5.8检测器校正样品：高纯钽，用于对辉光放电质谱仪检测系统的离子计数效率进行校正。

6 仪器设备

6.1 辉光放电质谱仪：中分辨模式下质量分辨率不低于3500，高分辨模式下分辨率不低于8000。

6.2 机械加工设备，能够将样品制成所需的几何形状并得到平整的表面，包括切割机、车床、磨样机、抛光机等。

6.3 推荐测定的同位素质量数和分辨率见表1。测定时要求同位素58Ni的信号强度不小于1×109cps，峰形符合分辨率要求。

表1 待测元素质量数和测定分辨率

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| 元素 | 质量数 | 分辨率 | 元素 | 质量数 | 分辨率 |
| B | 11 | 中分辨 | Nb | 93 | 中分辨 |
| Mg | 24 | 中分辨 | Mo | 95, 97 | 中分辨 |
| Al | 27 | 中分辨 | Ag | 107, 109 | 中分辨 |
| Si | 28 | 中分辨 | Cd | 111, 113 | 高分辨 |
| P | 31 | 中分辨 | Sn | 117, 119 | 中分辨 |
| Ca | 44 | 中分辨 | Sb | 121, 123 | 中分辨 |
| Ti | 47, 48 | 中分辨 | Te | 125, 128 | 中分辨 |
| V | 51 | 中分辨 | La | 139 | 高分辨 |
| Mn | 55 | 中分辨 | Ce | 140 | 高分辨 |
| Cu | 63 | 中分辨 | Yb | 172 | 中分辨 |
| Zn | 66, 68 | 中分辨 | Hf | 178 | 中分辨 |
| Ga | 69, 71 | 中分辨 | Ta | 181 | 中分辨 |
| As | 75 | 高分辨 | W | 184 | 中分辨 |
| Se | 77, 82 | 高分辨 | Tl | 205 | 中分辨 |
| Y | 89 | 高分辨 | Pb | 208 | 中分辨 |
| Zr | 90,91 | 高分辨 | Bi | 209 | 中分辨 |

7 样品

将样品制备成块状或棒状，块状样品尺寸为直径20 mm~40 mm，厚度1 mm~20 mm（高流速辉光放电质谱仪）或直径12 mm~30 mm，厚度1 mm~20 mm（低流速辉光放电质谱仪）；棒状样品尺寸为直径1 mm~3 mm，长度20 mm~25 mm。

8 试验步骤

8.1 样品预处理

需要时，在装样之前，样品的表面应通过清洗：用乙醇（5.2）清洗样品表面上的油污，后用去离子水（5.1）超声清洗，用超纯水反复冲洗后，分析前用高纯氮气（5.3）吹干待测。

8.2 仪器准备

8.2.1 质量校正：使用质量校正样品（5.7）对辉光放电质谱仪进行精确质量校正，确定质量峰的位置。

8.2.2 将辉光放电质谱仪调节到分析所需的质量分辨能力和合适的质量峰形状。

8.2.3 如果该仪器在相同分析中使用不同的离子收集器测量离子流，则需要用仪器检测器校正样品（5.8）测定每个检测器相对于其他检测器的测量效率，以确保检测系统性能正常。

8.3 相对灵敏度因子的测定

8.3.1 半定量分析

半定量分析时，仪器软件中的“典型相对灵敏度因子”用作被测元素的相对灵敏度因子。

8.3.2 定量分析

在相同测试条件下，对镍合金标准物质/样品（5.6）进行测定，至少采集3次数据，按公式（1）得出被测元素相对灵敏度因子。

$RSF\_{(X/M)}=\frac{w\_{x}×A\_{(X\_{i})}×I\_{(M\_{j})}}{w\_{M}×A\_{(M\_{j})}×I\_{(X\_{i})}}$ （1）

式中：

*RSF*(X/M) —— 基体M中待测元素X的相对灵敏度因子；

*w*X —— 待测元素X的质量分数，单位为毫克每千克（mg/kg）；

*A*(X*i*) —— 待测元素X的*i*同位素丰度；

*I*(Mj) ——基体元素M的*j*同位素谱峰强度；

$w\_{M}$$w\_{x}$*w*M ——基体元素M的质量分数定义为1.00×106，单位为毫克每千克（mg/kg）；

*A*(Mj)$A\_{(M\_{j})}$ ——基体元素M的*j*同位素丰度；

*I*(X*i*) ——待测元素X的*i*同位素谱峰强度；

8.3 测定

8.3.1 将制备好的试样装入到辉光放电质谱仪离子源中，开启辉光放电。

8.3.2 在正式采集数据前，进行一定时间的预溅射，以清除样品表面的污染。

8.3.3 调节仪器参数，优化辉光放电条件，得到分析时所需的质量分辨率（中分辨率达到3500，高分辨率达到9000）、合适的信号强度和基体质量峰形状。

8.3.4 待信号稳定后，采集至少3次数据，精密度满足表2所列允许相对偏差的要求时，取其平均值作为测量结果。

9 试验数据处理

被测元素含量以mg/kg表示，分析结果由计算机直接给出。含量范围0.010 mg/kg～100 mg/kg之间，保留两位有效数字；含量为100 mg/kg，保留三位有效数字。数值修约按GB/T 8170的规定执行。

10 精密度

10.1 重复性

在同一实验室，由同一操作者使用相同设备，按照相同的测试方法，并在短时间内对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不超过表2所列的重复性条件下允许的相对偏差。

表2 重复性条件下的相对偏差

|  |  |
| --- | --- |
| 含量范围mg/kg | 相对偏差% |
| 0.010～0.050 |  |
| >0.050～0.50 |  |
| >0.50～5.0 |  |
| >5.0～100 |  |

10.2 再现性

在不同的实验室，由不同的操作者使用不同的设备，按相同的测试方法，对同一被测对象相互独立进行测试获得的两次独立测试结果的相对偏差不超过表3所列的再现性条件下允许的相对偏差。

表3 再现性条件下的相对偏差

|  |  |
| --- | --- |
| 含量范围mg/kg | 相对偏差% |
| 0.010～0.050 |  |
| >0.050～0.50 |  |
| >0.50～5.0 |  |
| >5.0～100 |  |

11 试验报告

试验报告至少应给出以下几个方面的内容：

——试验对象；

——本文件编号；

——分析结果及其表示；

——与基本分析步骤的差异；

——观察到的异常现象；

——试验日期。

附录 A

（资料性）

精密度试验原始数据

精密度数据是2024年由X家实验室对X个不同水平的样品共同试验确定的。每个实验室对每个样品独立测定X次，各实验室测定数据平均值见表A.1。

表A.1 精密度试验原始数据

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 测定元素 | 样品水平 | 各实验室测定值 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| B |  |  |  |  |  |  |  |
| Mg |  |  |  |  |  |  |  |
| Al |  |  |  |  |  |  |  |
| Si |  |  |  |  |  |  |  |
| P |  |  |  |  |  |  |  |
| Ca |  |  |  |  |  |  |  |
| Ti |  |  |  |  |  |  |  |
| V |  |  |  |  |  |  |  |
| Mn |  |  |  |  |  |  |  |
| Cu |  |  |  |  |  |  |  |
| Zn |  |  |  |  |  |  |  |
| Ga |  |  |  |  |  |  |  |
| As |  |  |  |  |  |  |  |
| Se |  |  |  |  |  |  |  |
| Y |  |  |  |  |  |  |  |
| Zr |  |  |  |  |  |  |  |
| Nb |  |  |  |  |  |  |  |
| Mo |  |  |  |  |  |  |  |
| Ag |  |  |  |  |  |  |  |
| Cd |  |  |  |  |  |  |  |
| Sn |  |  |  |  |  |  |  |
| Sb |  |  |  |  |  |  |  |
| Te |  |  |  |  |  |  |  |
| La |  |  |  |  |  |  |  |
| Ce |  |  |  |  |  |  |  |
| Yb |  |  |  |  |  |  |  |
| Hf |  |  |  |  |  |  |  |
| Ta |  |  |  |  |  |  |  |
| W |  |  |  |  |  |  |  |
| Tl |  |  |  |  |  |  |  |
| Pb |  |  |  |  |  |  |  |
| Bi |  |  |  |  |  |  |  |