



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 4324. 20—202X

代替 GB/T 4324. 20—2012、GB/T 4324. 21—2012

## 钨化学分析方法 第 20 部分：痕量元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法

Methods for chemical analysis of tungsten—  
Part 20: Determination of trace elements content—  
Inductively coupled plasma mass spectrometry

(讨论稿)

202×-××-××发布

202×-××-××实施

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 4324《钨化学分析方法》的第20部分。GB/T 4324 已经发布了以下部分：

- 第1部分：铅量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第2部分：铋和砷含量的测定；
- 第3部分：锡量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第4部分：锑量的测定 氢化物原子吸收光谱法；
- 第6部分：铁量的测定 邻二氮杂菲分光光度法；
- 第7部分：钴量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第8部分：镍量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法、火焰原子吸收光谱法和丁二酮肟重量法；
- 第9部分：镉量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法和火焰原子吸收光谱法；
- 第10部分：铜量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第11部分：铝量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第12部分：硅量的测定 氯化-钼蓝分光光度法；
- 第13部分：钙量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第14部分：氯化挥发后残渣量的测定 重量法；
- 第15部分：镁量的测定 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16部分：灼烧损失量的测定 重量法；
- 第17部分：钠量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第18部分：钾量的测定 火焰原子吸收光谱法。
- 第19部分：钛量的测定 二安替比林甲烷分光光度法；
- 第20部分：痕量杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第22部分：锰量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第23部分：硫量的测定 燃烧电导法和高频燃烧红外吸收法；
- 第24部分：磷量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第25部分：氧量的测定 脉冲加热情气熔融-红外吸收法；
- 第26部分：氮量的测定 脉冲加热情气熔融-热导法和奈氏试剂分光光度法；
- 第27部分：碳量的测定 高频燃烧红外吸收法；
- 第28部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法。

本文件代替 GB/T 4324.20—2012、GB/T 4324.21—2012，与 GB/T 4324.20—2012、GB/T 4324.21—2012 相比，除结构调整和编辑性改动外，主要技术变化如下：

- a) 更改了钒和铬的测定方法，由“电感耦合等离子体原子发射光谱法”改为“电感耦合等离子体质谱法”；并增加了镁、铝、钙、钛、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、砷、锆、钼、镉、锡、锑、铅、铋、铅和铋含量的测定（见第1章，GB/T 4324.20—2012的第1章、GB/T 4324.21—2012的第1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。

本文件起草单位：XXXXX、XXXXX、XXXXX。

本文件主要起草人：XXXXX、XXXXX、XXXXX。

# 引 言

钨是重要的战略金属，因其极高的硬度、高熔点和密度，在许多工业和高科技领域有着不可替代的关键用途。主要应用在硬质合金、合金钢与特种合金、电子与电工、化工等领域。钨粉、钨条、钨杆、碳化钨等产品中通常含有铁、铝、钼、铅、锡等杂质元素。GB/T 4324《钨化学分析方法》系列标准旨在建立一套完整的钨化学分析方法，结合标准体系优化工作的要求，整合后拟由 15 部分构成：

- 第 1 部分：铅、镍、镉、铜、 镁、钠、钾含量的测定 火焰原子吸收光谱法；
- 第 2 部分：铋、锡、锑、砷 含量的测定 原子荧光光谱法；
- 第 6 部分：铁量的测定 邻二氮杂菲分光光度法；
- 第 7 部分：杂质元素含量的测定 电感耦合等离子体原子发射光谱法；
- 第 8 部分：镍含量的测定 丁二酮肟重量法；
- 第 11 部分：杂质元素含量的测定 直流电弧原子发射光谱法；
- 第 12 部分：硅量的测定 氯化-钼蓝分光光度法；
- 第 14 部分：氯化挥发后残渣量的测定 重量法；
- 第 16 部分：灼烧损失量的测定 重量法；
- 第 19 部分：钛量的测定 二安替比林甲烷分光光度法；
- 第 20 部分：痕量元素含量的测定 电感耦合等离子体质谱法；
- 第 23 部分：碳和硫含量的测定 高频燃烧红外吸收法；
- 第 24 部分：磷量的测定 钼蓝分光光度法；
- 第 25 部分：氧和氮含量的测定 惰气熔融-红外吸收/热导法；
- 第 28 部分：钼量的测定 硫氰酸盐分光光度法。

电感耦合等离子体质谱（ICP-MS）具有干扰小、多元素同时测定、检出限低等优点，已广泛应用于金属及合金产品中痕量杂质元素的测定。铁、铝、钼、铅、锡等元素含量是划分钨粉、钨条、钨杆等产品牌号和等级的重要依据。GB/T 4324《钨化学分析方法》整合修订过程制定电感耦合等离子体质谱法测定钨中痕量杂质元素分析方法具有科学性和合理性，符合当前钨产品检测领域的实际情况。多元素同时快速、准确测定，有助于钨产品质量的提升，对促进产品的生产与贸易具有重要意义。



# 钨化学分析方法

## 第20部分：痕量元素含量的测定

### 电感耦合等离子体质谱法

#### 1 范围

本文件规定了采用电感耦合等离子体质谱法测定钨粉、钨条、碳化钨、氧化钨、仲钨酸铵、偏钨酸铵中痕量杂质元素含量的方法。

本文件适用于钨粉、钨条、碳化钨、氧化钨、仲钨酸铵、偏钨酸铵中镁、铝、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、砷、锆、钼、镉、锡、锑、铪、钽、铅和铋含量的测定。钨测定范围为0.0010%~0.010%，其余元素测定范围为0.0001%~0.010%。

#### 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数值的表示和判定

GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

#### 3 术语和定义

GB/T 17433 界定的术语和定义适用于本文件。

#### 4 原理

试料以氢氟酸和硝酸分解，在酸性介质中，于电感耦合等离子体质谱仪上直接测定，按工作曲线法计算各元素的质量浓度，以质量分数表示测定结果。以内标法校正仪器漂移和基体效应对测定的影响。

#### 5 试剂

除非另有说明，在分析中仅使用确认为优级纯及以上的试剂。

5.1 水，GB/T 6682，一级。

5.2 硝酸（ $\rho=1.42\text{ g/mL}$ ）。

5.3 氢氟酸（ $\rho=1.16\text{ g/mL}$ ）。

5.4 镁、铝、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、砷、锆、钼、镉、锡、铋、铟、铊、铋、铟、铊元素标准贮存溶液：采用有证单元素标准溶液，质量浓度为1000 µg/mL。

5.5 混合标准溶液：分别移取2.00 mL镁、铝、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、砷、锆、钼、镉、锡、铋、铟、铊和铋元素标准贮存溶液（5.8）于1000 mL塑料容量瓶中，加入20 mL硝酸（5.2）和10 mL氢氟酸（5.3），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含镁、铝、钙、钛、钒、铬、锰、铁、钴、镍、铜、锌、镓、砷、锆、钼、镉、锡、铋、铟、铊各2 µg。配制混合标准溶液时，互有化学干扰、产生沉淀的元素应分组配制，并选择合适的介质。

5.6 混合内标溶液A：分别移取1.00 mL铟、铋和铊标准贮存溶液（5.8）于1000 mL容量瓶中，加入10 mL硝酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含铟、铋和铊各1 µg。

5.7 混合内标溶液B：移取20.00 mL混合内标溶液A（5.6）于100 mL容量瓶中，加入1 mL硝酸（5.2），用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含铟、铋和铊各200 ng。

6 仪器设备

电感耦合等离子体质谱仪，配备耐氢氟酸进样系统和碰撞/反应池系统。各元素推荐的同位素质量数和内标元素见表1。

表 1 各元素推荐的同位素质量数及内标元素

| 元素 | 同位素质量数  | 内标元素    | 元素     | 同位素质量数 | 内标元素    |
|----|---------|---------|--------|--------|---------|
| Mg | 24      | Sc / Cs | As     | 75     | Sc / Cs |
| Al | 27      | Sc / Cs | Zr     | 90     | Sc / Cs |
| Ca | 40 / 44 | Sc / Cs | Mo     | 95     | Sc / Cs |
| Ti | 47      | Sc / Cs | Cd     | 111    | Sc / Cs |
| V  | 51      | Sc / Cs | Sn     | 118    | Sc / Cs |
| Cr | 52 / 53 | Sc / Cs | Sb     | 121    | Sc / Cs |
| Mn | 55      | Sc / Cs | Hf     | 178    | Cs / Tl |
| Fe | 56      | Sc / Cs | Ta     | 181    | Cs / Tl |
| Co | 59      | Sc / Cs | Pb     | 208    | Cs / Tl |
| Ni | 60      | Sc / Cs | Bi     | 209    | Cs / Tl |
| Cu | 63      | Sc / Cs | Sc（内标） | 45     | —       |
| Zn | 66      | Sc / Cs | Cs（内标） | 133    | —       |
| Ga | 69 / 71 | Sc / Cs | Tl（内标） | 205    | —       |

注：Ca、Fe 在碰撞/反应模式下测定。

7 样品

钨条应粉碎并通过 0.125mm 筛网。

8 试验步骤

8.1 试料

称取 0.10 g 样品（7），精确至 0.0001g。

8.2 平行试验

平行做两份试验。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 分析试液的制备

将试料（8.1）置于 100 mL 烧杯中，依次加入 2~3 mL 氢氟酸（5.3）和 1 mL 硝酸（5.2），盖上烧杯盖，加热至溶解完全（氧化钨置于聚四氟乙烯消解罐中，微波辅助消解）。冷却后移入 100 mL 容量瓶中，加入 1.00 mL 混合内标溶液 A（5.6），用水稀释至刻度，混匀。

8.5 标准系列溶液的配制

分别移取 0 mL、0.10 mL、0.50 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL 混合标准溶液（5.5）于一组 100 mL 塑料容量瓶中，按 8.4 补加氢氟酸（5.3）和硝酸（5.2），加入 1.00 mL 混合内标溶液 A（5.6），用水稀释至刻度，混匀。工作曲线的浓度梯度可根据分析试液中待测元素的质量浓度进行调整，至少包括 5 个标准点。

8.6 测定

8.6.1 于电感耦合等离子体质谱仪上，在仪器运行稳定后，在选定的仪器工作条件下，按表 1 推荐的同位素质量数，测定标准系列溶液（8.5）。内标元素也可通过在线引入混合内标溶液 B（5.7）的方式加入。以待测元素的质量浓度为横坐标，待测元素与内标元素信号强度的比值为纵坐标，绘制标准工作曲线。工作曲线线性相关系数应大于 0.999。

8.6.2 依次测定空白试液（8.3）及分析试液（8.4）。仪器根据标准工作曲线，自动进行数据处理，计算并输出空白试液及分析试液中各待测元素的质量浓度。

9 试验数据处理

待测元素含量以质量分数  $w_x$  计，按公式（1）计算：

$$w_x = \frac{(\rho_x - \rho_0) \cdot V \times 10^{-9}}{m} \times 100\% \dots\dots\dots(1)$$

式中：

- $\rho_x$ ——分析试液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；
- $\rho_0$ ——空白试液中待测元素的质量浓度，单位为纳克每毫升（ng/mL）；
- $V$ ——试液总体积，单位为毫升（mL）；

$m$ ——试料的质量，单位为克（g）。。

计算结果表示到小数点后 4 位，结果为 0.010%时表示到小数点后 3 位。数值修约按照 GB/T 8170 规定执行。

10 精密度

10.1 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 2 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（ $r$ ）的情况不超过 5%。重复性限（ $r$ ）按照表 3 数据采用线性内插法或外延法求得。实验室间试验结果得到的统计数据见附录 A。

表 2 重复性限（ $r$ ）

|            |  |  |  |
|------------|--|--|--|
| $w_x / \%$ |  |  |  |
| $r / \%$   |  |  |  |

10.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 3 给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（ $R$ ），超过再现性限（ $R$ ）的情况不超过 5%。再现性限（ $R$ ）按照表 4 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 3 再现性限（ $R$ ）

|            |  |  |  |
|------------|--|--|--|
| $w_x / \%$ |  |  |  |
| $R / \%$   |  |  |  |

11 试验报告

试验报告至少应给出以下内容：

- 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；
- 观测到的异常现象；
- 试验日期。

附 录 A  
(资料性)  
实验室间试验结果统计数据

精密度数据是在 202X 年由 XX 家实验室对 XX 个不同水平样品进行共同试验确定的。每个实验室对每个水平的痕量杂质含量在重复性条件下独立测定 7 次。数据统计结果见表 A.1。

表 A. 1 实验室间数据统计结果

| 元素 | 水平 | 结果可接受的<br>实验室个数 | 可接受的<br>数据个数 | 平均值<br>/% | 重复性标准差<br>$S_r$ | 再现性标准差<br>$S_R$ | 重复性限<br>$r/\%$ | 再现性限<br>$R/\%$ |
|----|----|-----------------|--------------|-----------|-----------------|-----------------|----------------|----------------|
|    |    |                 |              |           |                 |                 |                |                |
|    |    |                 |              |           |                 |                 |                |                |
|    |    |                 |              |           |                 |                 |                |                |
|    |    |                 |              |           |                 |                 |                |                |
|    |    |                 |              |           |                 |                 |                |                |
|    |    |                 |              |           |                 |                 |                |                |
|    |    |                 |              |           |                 |                 |                |                |
|    |    |                 |              |           |                 |                 |                |                |
|    |    |                 |              |           |                 |                 |                |                |
|    |    |                 |              |           |                 |                 |                |                |

\_\_\_\_\_