



中华人民共和国国家标准

GB/T 20127.2—2006

钢铁及合金 痕量元素的测定 第2部分：氢化物发生-原子荧光光谱法 测定砷含量

Steel and alloy—Determination of trace element contents—
Part 2: Determination of arsenic content by hydride generation-
atomic fluorescence spectrometric method

2006-03-02 发布

2006-09-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

GB/T 20127《钢铁及合金 痕量元素的测定》分为 13 个部分：

- 第 1 部分：石墨炉原子吸收光谱法测定银含量；
- 第 2 部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定砷含量；
- 第 3 部分：电感耦合等离子体光谱法测定钙、镁和钡含量；
- 第 4 部分：石墨炉原子吸收光谱法测定铜含量；
- 第 5 部分：萃取分离-罗丹明 B 光度法测定镓含量；
- 第 6 部分：没食子酸-示波极谱法测定锗含量；
- 第 7 部分：示波极谱法测定铅含量；
- 第 8 部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定铈含量；
- 第 9 部分：电感耦合等离子体光谱法测定钪含量；
- 第 10 部分：氢化物发生-原子荧光光谱法测定硒含量；
- 第 11 部分：电感耦合等离子体质谱法测定铟和铊含量；
- 第 12 部分：火焰原子吸收光谱法测定锌含量；
- 第 13 部分：碘化物萃取-苯基荧光酮光度法测定锡含量。

本部分为 GB/T 20127 的第 2 部分。

本部分的附录 A 是资料性附录。

本部分由中国钢铁工业协会提出。

本部分由全国钢标准化技术委员会归口。

本部分负责起草单位：钢铁研究总院。

本部分参加起草单位：北京航空材料研究院。

本部分主要起草人：刘庆斌、王明海、杨春晟。

钢铁及合金 痕量元素的测定

第2部分:氢化物发生-原子荧光光谱法

测定砷含量

1 范围

本部分规定了用氢化物发生-原子荧光光谱法测定砷含量的方法。

本部分适用于高温合金中质量分数 0.000 05%~0.010%砷含量的测定。

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本部分的引用而成为本部分的条款。凡是注日期的引用文件,其随后所有的修改单(不包括勘误的内容)或修订版均不适用于本部分,然而,鼓励根据本部分达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本部分。

GB/T 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法

GB/T 6379(所有部分) 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)

3 原理

试料用盐酸、硝酸分解。加入硫酸磷酸混合酸冒烟,并络合钨、钼、铌、钽等易水解元素。加入硫脲-抗坏血酸混合溶液将砷(V)还原为砷(III),并抑制镍、钴、铜等元素的干扰。用硼氢化钾作还原剂,还原生成砷化氢,由载气(氩气)带入石英原子化器中原子化,在特制砷空心阴极灯的发射光激发下产生原子荧光,测量其原子荧光强度。

4 试剂

除非另有说明,在分析中仅使用优级纯的试剂和二次蒸馏水或相当纯度的水。

- 4.1 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL。
- 4.2 盐酸, 1+4, 以盐酸(ρ 约 1.19 g/mL)稀释。
- 4.3 硝酸, ρ 约 1.42 g/mL。
- 4.4 硫酸, ρ 约 1.84 g/mL。
- 4.5 磷酸, ρ 约 1.69 g/mL。
- 4.6 氢溴酸, ρ 约 1.49 g/mL。
- 4.7 硫酸磷酸混合酸(硫酸+磷酸+水), 1+1+2。

于 300 mL 烧杯中加入 20 mL 水,边搅拌边加入 120 mL 硫酸(4.4)及 120 mL 磷酸(4.5),冷却至室温。边搅拌边加入 20 mL 氢溴酸(4.6),加热蒸发至冒硫酸白烟,取下,冷却至室温,重复上述操作 2~3 次。用少量水吹洗表面皿及杯壁,加热蒸发至冒硫酸白烟,重复吹水及冒烟操作 2~3 次。于 1 000 mL 烧杯中加入 200 mL 水,边搅拌边加入 200 mL 上述提纯的硫酸磷酸混合酸,冷却至室温,移入塑料瓶中备用。

- 4.8 硫脲-抗坏血酸混合溶液,分析纯。

分别称取 25 g 硫脲及 25 g 抗坏血酸,用 100 mL 盐酸(4.2)溶解并稀释至 500 mL,用时现配。

- 4.9 还原剂

- 4.9.1 硼氢化钾溶液 A, 7 g/L。

称取 3.5 g 硼氢化钾,置于塑料烧杯中,溶于 500 mL 0.5 g/L 的氢氧化钾溶液中,用时现配。

4.9.2 硼氢化钾溶液 B, 20 g/L。

称取 10 g 硼氢化钾, 置于塑料烧杯中, 溶于 500 mL 0.5 g/L 的氢氧化钾溶液中, 用时现配。

4.10 砷标准溶液

4.10.1 砷储备液, 100.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

称取 0.132 0 g 预先在 105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1 h 的三氧化二砷(质量分数为 99.99 % 以上), 置于 300 mL 烧杯中, 加 15 mL 盐酸(4.1)和 5 mL 硝酸(4.3), 加热溶解, 蒸发至近干。加 100 mL 盐酸(4.1)溶解盐类, 冷却, 移入 1 000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此储备液 1 mL 含 100.0 μg 砷。

4.10.2 砷标准溶液 A, 5.00 $\mu\text{g/mL}$ 。

移取 10.00 mL 砷储备液(4.10.1)置于 200 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 5.00 μg 砷。

4.10.3 砷标准溶液 B, 0.500 $\mu\text{g/mL}$ 。

移取 10.00 mL 砷标准溶液 A(4.10.2), 置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 0.500 μg 砷。

4.10.4 砷标准溶液 C, 0.050 $\mu\text{g/mL}$ 。

移取 10.00 mL 砷标准溶液 B(4.10.3), 置于 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 0.050 μg 砷。

5 仪器与设备

非色散原子荧光光谱仪, 备有氢化物发生器、加液器或流动注射进样装置、砷特制空心阴极灯。所用非色散原子荧光光谱仪应达到下列指标。

5.1 稳定性

30 min 内的零漂 $\leq 5\%$, 瞬时噪声 $\leq 3\%$ 。

5.2 检出限: $\leq 0.3\text{ ng/mL}$;

5.3 工作曲线的线性

工作曲线在 0~0.06 $\mu\text{g/mL}$ 范围内, 相关系数应 ≥ 0.995 。

6 制取样

按 GB/T 20066 或适当的国家标准取制样。

7 分析步骤

7.1 试料量

按表 1 规定称取试料量, 精确至 0.1 mg。

表 1 称取试料量, 砷标准溶液编号

砷的质量分数/%	试料量/g	砷标准溶液编号
0.000 05~0.000 50	0.50	4.10.4
$>0.000 50\sim 0.005 0$	0.50	4.10.3
$>0.005 0\sim 0.010$	0.25	4.10.3

7.2 空白试验

随同试料作空白试验。

7.3 测定

7.3.1 试料处理

将试料置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(4.1)及 2 mL 硝酸(4.3),于低温电炉上加热溶解。待试料溶解完全后,取下稍冷,加 5 mL 硫酸磷酸混合酸(4.7),加热蒸发至冒硫酸白烟。取下冷却至室温。加 10 mL 水,低温加热溶解盐类。取下,冷却至室温,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

7.3.2 试样溶液的分取及试剂的加入

移取 10.00 mL 试液(7.3.1)置于 50 mL 容量瓶中,加 5 mL 盐酸(4.1),混匀,加 25 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液(4.8),混匀。室温放置 30 min(室温小于 15℃时,置于 30℃水浴中保温 20 min),用水稀释至刻度,混匀。

7.3.3 荧光强度测量

开机后至少预热 20 min,设定灯电流及负高压并使仪器最优化,使仪器满足 5.1~5.3 性能要求,适于测量。将试液和还原剂溶液¹⁾导入氢化物发生器的反应池中,依次测量空白溶液及试样溶液中砷的原子荧光强度。试样溶液中砷的原子荧光强度减去空白溶液中砷的原子荧光强度即为净荧光强度,由校准曲线上查出砷的质量。

7.4 校准曲线的绘制

7.4.1 基体溶液的制备

按表 1 规定称取试料量,置于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 盐酸(4.1)及 2 mL 硝酸(4.3),于低温电炉上加热溶解。待试料溶解完全后,取下稍冷,加 5 mL 硫酸磷酸混合酸(4.7),加热蒸发至冒硫酸白烟。取下冷却至室温,用少量水吹洗表面皿及杯壁,加入 2 mL 氢溴酸(4.6),混匀,加热蒸发至冒硫酸白烟,用少量水吹洗表面皿及杯壁,重复吹水及冒烟操作 1 次。取下冷却至室温,加 10 mL 水,低温加热溶解盐类。取下,冷却至室温,转移至 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

7.4.2 校准曲线

按表 1 分别移取 0.0、5.0、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 mL 砷标准溶液(4.10.3 或 4.10.4)于 7 个 50 mL 容量瓶中,分别加入 10.00 mL 基体溶液(7.4.1),加 5 mL 盐酸(4.1),混匀,加 25 mL 硫脲-抗坏血酸混合溶液(4.8),混匀。室温放置 30 min(室温小于 15℃时,置于 30℃水浴中保温 20 min),用水稀释至刻度,混匀。

按 7.3.3 款由低含量到高含量的顺序测量校准溶液中砷的原子荧光强度,分别减去零校准溶液的砷的原子荧光强度得净原子荧光强度。以砷的质量(μg)为横坐标,净原子荧光强度为纵坐标,绘制校准曲线。

8 结果计算

砷含量以质量分数 w_{As} 计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_{\text{As}} = \frac{m_1 \times V \times 10^{-6}}{m_0 \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

V_1 ——分取试液体积的数值,单位为毫升(mL);

V ——试液总体积的数值,单位为毫升(mL);

m_1 ——由工作曲线查得的砷的质量的数值,单位为微克(μg);

m_0 ——试料的质量的数值,单位为克(g)。

分析结果保留 2 位有效数字。

1) 间断法为硼氢化钾溶液 A(4.9.1),断续流动法为硼氢化钾溶液 B(4.9.2)。

9 精密度

本部分的精密度数据是在 2003 年由 6 个实验室对砷含量的 4 个水平进行共同试验所确定的。按照 GB/T 6379 的规定各实验室对砷含量的每个水平测定 4 次完成的。各实验室报出的原始数据(测定值)见附录 A(资料性附录)。原始数据按照 GB/T 6379 进行统计分析,精密度见表 2。

表 2 精密度

砷含量(质量分数)/%	重复性限 r	再现性限 R
0.000 05~0.010	$\lg r = -1.491\ 8 + 0.743\ 9 \lg m$	$\lg R = -1.845\ 2 + 0.596\ 5 \lg m$

重复性限 r 、再现性限 R 按以上表 2 给出的方程求得。

式中: m 是两个测定值的平均值,单位为%(质量分数)。

在重复性条件下,获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于重复性限 r ,大于重复性限 r 的情况以不超过 5%为前提;

在再现性条件下,获得的两次独立测试结果的绝对差值不大于再现性限 R ,大于再现性限 R 的情况以不超过 5%为前提。

10 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 识别样品、实验室和试验日期所需的全部资料;
- 参考本部分所用的方法;
- 试验结果及表示;
- 试验中观察到的异常现象;
- 任何本部分中未规定的操作,或任何可能影响结果的操作。

附 录 A
(资料性附录)

氢化物发生-原子荧光光谱法测定砷的精密度的试验原始数据

表 A. 1

实验室	砷含量(质量分数)/%			
	水平 1	水平 2	水平 3	水平 4
1	0.00069	0.0019	0.0027	0.0076
	0.00068	0.0020	0.0026	0.0073
	0.00067	0.0016	0.0023	0.0070
	0.00070	0.0015	0.0022	0.0071
2	0.00065	0.0014	0.0028	0.0072
	0.00063	0.0017	0.0024	0.0070
	0.00068	0.0016	0.0025	0.0075
	0.00069	0.0020	0.0026	0.0074
3	0.00066	0.0017	0.0028	0.0075
	0.00064	0.0016	0.0027	0.0072
	0.00060	0.0018	0.0025	0.0076
	0.00054	0.0017	0.0023	0.0073
4	0.00061	0.0017	0.0026	0.0074
	0.00063	0.0018	0.0026	0.0075
	0.00051	0.0016	0.0024	0.0070
	0.00054	0.0017	0.0025	0.0072
5	0.00066	0.0016	0.0026	0.0072
	0.00063	0.0019	0.0025	0.0076
	0.00065	0.0017	0.0026	0.0072
	0.00067	0.0017	0.0025	0.0076
6	0.00062	0.0018	0.0025	0.0075
	0.00062	0.0017	0.0024	0.0070
	0.00062	0.0018	0.0025	0.0070
	0.00063	0.0019	0.0025	0.0072