



中华人民共和国国家标准

GB/T 4336—2002
代替 GB/T 4336—1984

碳素钢和中低合金钢 火花源原子发射光谱分析方法 (常规法)

Standard test method for spark discharge atomic emission
spectrometric analysis of carbon and low-Alloy steel
(routine method)

2002-09-11 发布

2003-02-01 实施

中华人民共和国
国家质量监督检验检疫总局 发布

前 言

本标准是对 GB/T 4336—1984《碳素钢和中低合金钢的光电发射光谱分析方法》的修订。

本标准实施之日起,代替 GB/T 4336—1984《碳素钢和中低合金钢的光电发射光谱分析方法》。

本标准此次修订,增加了“2 规范性引用文件”章节,删除了原标准中“5 对电极”、“8 分析样品”等章节,其相关内容分别调整至现标准中“4 仪器”、“5 取样和样品制备”等章节;增加了砷和锡元素含量的测定,加宽了各元素的测定范围;分析样品的直径由“25 mm~60 mm”改为“大于 16 mm”;分析样品的厚度由“10 mm~60 mm”改为“大于 2 mm”;分光计的“焦距:0.75 m~2.0 m,波长范围:170.0 nm~400.0 nm”改为“焦距:0.50 m~1.0 m,波长范围:165.0 nm~511.0 nm”;分析条件中“预燃时间:5 s~40 s,积分时间:5 s~25 s”改为“预燃时间:3 s~20 s,积分时间:3 s~20 s”。

原标准名称为《碳素钢和中低合金钢的光电发射光谱分析方法》,现标准改为《碳素钢和中低合金钢火花源原子发射光谱分析方法(常规法)》。

原标准中“11 允许差”改为现标准“10 精密度”,用“重复性和再现性函数式”代替原标准中“室内和室间允许差”。

本标准由原国家冶金工业局提出。

本标准由全国钢标准化技术委员会归口。

本标准负责起草单位:钢铁研究总院。

本标准主要起草人:陈吉文、杨 栋。

本标准于 1984 年首次发布。

碳素钢和中低合金钢 火花源原子发射光谱分析方法(常规法)

1 范围

本标准规定了用火花源原子发射光谱测定碳素钢和中低合金钢中碳、硅、锰、磷、硫、铬、镍、钨、钼、钒、铝、钛、铜、铈、钴、硼、锆、砷、锡含量的方法。

本方法适用于电炉、感应炉、电渣炉、转炉等铸态或锻轧样品的分析。

本方法可同时测定碳素钢和中低合金钢中的 19 个元素,各元素测定范围列入表 1。

表 1 各元素测定范围

元 素	测定范围(质量分数)/%
C	0.005~1.20
Si	0.005~3.50
Mn	0.003~2.00
P	0.003~0.15
S	0.002~0.070
Cr	0.001~2.50
Ni	0.001~5.00
W	0.005~2.00
Mo	0.005~1.20
V	0.005~0.70
Al	0.001~1.50
Ti	0.001~0.90
Cu	0.005~1.0
Nb	0.005~0.50
Co	0.005~0.40
B	0.000 5~0.010
Zr	0.002~0.16
As	0.002~0.30
Sn	0.002~0.30

2 规范性引用文件

下列文件中的条款通过本标准的引用而成为本标准的条款。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标准,然而,鼓励根据本标准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标准。

GB/T 14203—1993 钢铁及合金光电发射光谱分析法通则

GB/T 6379—1986 测试方法的精密度 通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性

3 原理

将制备好的块状样品作为一个电极,用光源发生器使样品与对电极之间激发发光,并将该光束引入分光室,通过色散元件将光谱分解后,对选定的内标线和分析线的强度进行测量,根据标准样品制作的校准曲线,求出分析样品中待测元素的含量。

4 仪器

火花源原子发射光谱仪主要由以下单元组成。

4.1 激发光源

激发光源应是一个电容放电稳定的光源。

4.2 火花室

火花室应使用氩气保护,火花室直接装在分光计上,有一个氩气冲洗火花架。火花室的氩气路应能置换分析间隙和聚光镜之间光路中的空气,并为分析间隙提供氩气气氛。

4.3 氩气系统

氩气系统主要包括氩气容器、两级压力调节器、气体流量计和能够按照分析条件自动改变氩气流量的时序控制部分。

氩气的纯度及流量对分析测量值有很大的影响,必须保证氩气的纯度不小于99.99%,否则必须使用氩气净化装置,并且氩气的压力和流量必须保持恒定。

4.4 对电极

不同型号的设备使用不同的对电极。一般使用直径为4 mm~7 mm,顶端加工成40°~120°的圆锥钨棒(或银棒),其纯度应大于99%,也可使用直径1 mm的平头钨电极。每个实验室根据具体情况确定更换对电极的时间。

4.5 分光计

一般分光计的一级光谱线色散的倒数应小于0.6 nm/mm,焦距为0.5 m~1.0 m,波长范围为165.0 nm~511.0 nm,分光计的真空度应在3 Pa以下工作,或充高纯氮气,惰性气体保护(纯度不低于99.999%)。

4.6 测光系统

测光系统应包括接收信号的光电转换检测器、积分器、直接或间接记录积分器上电压的测量单元和为所需要的时序而提供的必要的开关电路装置。

5 取样和样品制备

5.1 取样

分析样品应保证均匀、无缩孔和裂纹,铸态样品的制取应将钢水注入规定的模具中,用铝脱氧时,脱氧剂含量不应超过0.35%,钢材取样应选取具有代表性部位。

5.2 样品的制备

从模具中取出的样品,一般在高度方向的下端1/3处截取样品,未经切割的样品,其表面必须去掉1 mm的厚度。切割设备采用装有树脂切割片的切割机。

通常要求分析样品的直径大于16 mm,厚度大于2 mm,并保证样品表面平整、洁净。研磨设备可采用砂轮、砂纸磨盘或砂带研磨机,亦可采用铣床等加工。

标准样品和分析样品应在同一条件下研磨,不得过热。

注:选择不同的研磨材料可能对相关的痕量元素检测带来影响。

6 标准样品和再校准样品

6.1 标准样品

标准样品是为日常分析绘制校准曲线所需的有证参比物质。所选用标准样品中各分析元素含量须有适当的梯度。

6.2 再校准样品

由于仪器状态的变化,导致测定结果的偏离,为直接利用原始校准曲线,求出准确结果,用两个样品对仪器进行标准化,这种样品称为再校准样品。该样品必须是非常均匀的,且被校准元素含量分别取每个元素校准曲线上限和下限附近的含量。它可以从标准样品中选出,也可以专门冶炼。

7 仪器的准备

放置光谱仪的实验室应防震、洁净,一般室内温度应保持在 $20\text{C}\sim 30\text{C}$,在同一个再校准周期室内温度变化不超过 5C ,相对湿度应小于 80% 。

7.1 电源

为保证仪器的稳定性,电源电压变化小于 10% ,频率变化小于 2% ,保证交流电源为正弦波。根据仪器使用要求,配备专用地线。

7.2 激发光源

为使激发光源电器部分工作稳定,开始工作前应使其有适当的通电时间。

用电压调节器或稳压器设备将供电电压调整到仪器所要求的数值。

7.3 对电极

对电极需定期清理、更换并用定距规调整分析间隙的距离,使其保持正常工作状态。

7.4 光学系统

聚光镜必须定期清理,定期校正入射狭缝位置。

7.5 测光系统

停机后,重新开机,一般应保证通电时间不小于 8h ,使测光系统工作稳定。

通过制作预燃曲线选择分析元素的适当预燃时间。积分时间是以分析精度为基础进行实验确定的。

8 分析条件和分析步骤

8.1 分析条件

本标准推荐的分析条件见表2、分析线与内标线列入表3中。

表2 分析条件

项 目	内 容
分析间隙	$3\text{ mm}\sim 6\text{ mm}$
火花室控制气氛	氩气,纯度不低于 99.99%
氩气流量	冲洗: $6\text{ L}/\text{min}\sim 15\text{ L}/\text{min}$ 积分: $2.5\text{ L}/\text{min}\sim 7\text{ L}/\text{min}$ 静止: $0.5\text{ L}/\text{min}\sim 1\text{ L}/\text{min}$
预燃时间	$3\text{ s}\sim 20\text{ s}$
积分时间	$3\text{ s}\sim 20\text{ s}$
放电形式	预燃期高能放电,积分期低能放电

表 3 推荐的内标线和分析线

元 素	波 长/nm	可能干扰的元素
Fe	271.4(内标线) 187.7(内标线)	
C	193.09 165.81	Al,Mo,Co
P	177.49 178.28	Cu,Mn,Ni Ni,Cr,Al
S	180.7	Ni,Mn
Si	181.69 212.41 251.61 288.16	Ti,V,Mo C,Nb Ti,V,Mo Mo,Cr,W,Al
Mn	192.12 293.30	Cr,Si
Ni	218.49 231.60	Cr
Cr	206.54 267.71 286.25 298.91	Si
Mo	202.03 277.53 281.61 386.41	Mn,Ni Mn
V	214.09 290.88 311.07 311.67 310.22	Al
Ti	190.86 324.19 334.90 337.28	
Al	186.27 199.05 308.21 396.15	Mo
Cu	211.20 224.26 327.39	Cr,Ni

表 3(续)

元 素	波长/nm	可能干扰的元素
W	202.99	Ni
	209.86	
	220.44	
	400.87	
B	182.59	S
	182.64	
Co	228.61	
	258.03	
	345.35	
Nb	210.94	
	319.49	
Zr	179.00	
	339.19	
	343.82	
As	197.26	
	228.81	
	234.98	
Sn	189.99	
	317.50	
	326.23	

8.2 分析步骤

8.2.1 分析工作前,先激发一块样品 2 次~5 次,确保仪器稳定,使仪器处于最佳工作状态。

8.2.2 校准曲线的制作:在所选定的工作条件下,激发一系列标准样品,每个样品至少激发 3 次,以每个待测元素相对强度平均值和标准样品中该元素的浓度值绘制校准曲线。

8.2.3 每天应用再校准样品对仪器进行校准,校准的间隔时间取决于仪器的稳定性。

8.2.4 按 8.2.2 选定的工作条件激发标准样品和分析样品,每个样品至少激发 2 次~3 次,取平均值。

9 分析结果的计算

根据分析线对的相对强度,从校准曲线上求出分析元素的含量。

待测元素的分析结果,应在校准曲线所用的一系列标准样品的含量范围内。

10 精密度

本标准的精密度是 2000 年选择 6 个水平由 7 个实验室共同试验结果按 GB/T 6379 统计确定的,精密度见表 4。

表 4 精密度

元素	水平范围(质量分数)/%	重复性 r	再现性 R
C	0.03~0.7	$r=0.052\ 6m+0.004\ 4$	$R=0.051\ 7m+0.012\ 6$
Si	0.06~0.7	$\lg r=0.553\ 9\lg m-1.646\ 7$	$R=0.051\ 4m+0.007\ 0$
Mn	0.1~2.0	$r=0.029\ 7m+0.001\ 6$	$\lg R=0.514\ 9\lg m-1.300\ 2$
P	0.004~0.07	$r=0.064\ 2m+0.000\ 5$	$R=0.103\ 0m+0.001$

表 4(续)

元素	水平范围(质量分数)/%	重复性 r	再现性 R
S	0.002~0.06	$r=0.077m+0.0014$	$R=0.1269m+0.0025$
Cr	0.1~2.0	$r=0.0203m+0.0072$	$R=0.0409m+0.0094$
Ni	0.1~2.0	$r=0.0275m+0.0035$	$R=0.0377m+0.008$
Mo	0.1~1.2	$\lg r=0.794\lg m-1.4475$	$R=0.0712m-0.0002$
Cu	0.08~1.0	$\lg r=0.7671\lg m-1.3943$	$\lg R=0.7901\lg m-1.2413$
W	0.1~1.6	$\lg r=0.8183\lg m-1.3594$	$R=0.081m-0.0024$
V	0.04~0.7	$r=0.026m+0.0015$	$R=0.0406m+0.0049$
Ti	0.01~0.9	$\lg r=0.6024\lg m-1.6285$	$\lg R=0.5851\lg m-1.3745$
Al	0.009~1.5	$\lg r=0.5404\lg m-1.6747$	$\lg R=0.5997\lg m-1.3815$
Nb	0.02~0.4	$r=0.0152m+0.0041$	$R=0.028m+0.0074$
B	0.001~0.01	$r=0.0131m+0.0002$	$\lg R=0.4113\lg m-2.1129$
Co	0.03~0.4	$r=0.0283m+0.0041$	$\lg R=0.4568\lg m-1.4292$
As	0.007~0.2	$r=0.0355m+0.0008$	$\lg R=0.5361\lg m-1.4782$
Zr	0.003~0.16	$\lg r=0.68\lg m-1.5095$	$\lg R=0.7957\lg m-1.054$
Sn	0.005~0.10	$r=0.0275m+0.0007$	$\lg R=0.619\lg m-1.4741$

如果两个独立测试结果之间的差值超过表 4 中所列精密函数式计算的重复性或再现性数值,则认为这两个结果是可疑的。