



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112834486 A

(43) 申请公布日 2021.05.25

(21) 申请号 202011591070.0

(22) 申请日 2020.12.29

(71) 申请人 河钢股份有限公司

地址 050023 河北省石家庄市体育南大街
385号

(72) 发明人 刘洁 谭胜楠 戚振南 任玲玲
葛晶晶 郭圣洁 禹青霄 杨晓倩
杨慧贤 李宁

(74) 专利代理机构 石家庄冀科专利商标事务所
有限公司 13108

代理人 李桂琴

(51) Int. Cl.

G01N 21/73 (2006.01)

G01N 21/01 (2006.01)

权利要求书2页 说明书14页

(54) 发明名称

一种测定镍基合金中铬元素含量的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种测定镍基合金中铬元素含量的方法,具体测定步骤包括:(1)样品全成分半定量检测;(2)制备样品溶液 $K_{S\ Cr}$; (3)预先测定样品中铬元素;(4)校准溶液的配制;(5)样品分析;(6)试验数据处理。本发明提供的检测方法操作方便、检测准确,大大提高了镍基合金中铬元素含量检测的效率和准确度,同时拓宽了ICP法测定镍基合金中铬元素含量的检测范围,适用于各种牌号的镍基合金中铬元素含量的测定。

1. 一种测定镍基合金中铬元素含量的方法,其特征在于,采用ICP光谱仪基体匹配法进行测定,具体测定步骤为:

(1) 样品全成分半定量检测

采用半定量的方法对样品全成分进行测定,铬元素的质量分数记录为 A_0 ;

(2) 制备样品溶液 K_{sCr}

称取0.10g~0.20g样品于200mL聚四氟乙烯烧杯中,加入1mL~3mL氢氟酸,10mL~20mL盐酸,1mL~2mL硝酸,1mL~2mL磷酸,加热直至样品完全溶解,再加入3mL~5mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min~3min后定容于100mL~200mL的容量瓶中,即得;

(3) 预先测定样品中铬元素含量

a) 配制初级校准溶液 K_{0Cr} :移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使校准溶液中铬元素质量分数为 W_0 , $W_0 = A_0 + (1\% \sim 10\%)$;根据样品全成分半定量检测结果,向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素,使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同;然后向其中加入1mL~2mL磷酸,3mL~5mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min~3min后用水稀释至刻度并摇匀,即得;

b) 制备空白溶液 K_0 :与 K_{0Cr} 配制方法一致,但不加入铬元素标准溶液;

c) 利用ICP光谱仪,测定 K_0 与 K_{0Cr} 的净强度 I_0 与 I_{0Cr} ;

d) 利用ICP光谱仪,测定样品溶液 K_{sCr} 的净强度 I_{sCr} ;

e) 按下列公式计算样品溶液中铬元素的大致百分含量, W_{sCr}

$$W_{sCr} = \frac{I_{sCr}(W_0 - 0)}{I_{0Cr} - I_0}$$

(4) 校准溶液的配制

a) 配制铬元素低标校准溶液 K_{lCr} :移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{lCr} = 70\%W_{sCr} \sim 90\%W_{sCr}$;根据样品全成分半定量检测结果,向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素,使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同;然后向其中加入1mL~2mL磷酸,3mL~5mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min~3min后用水稀释至刻度并摇匀,即得;

b) 配制铬元素高标校准溶液 K_{hCr} :移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{hCr} = 110\%W_{sCr} \sim 130\%W_{sCr}$;根据样品全成分半定量检测结果,向容量瓶中加入样品中质量分数大于5%的元素,使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同;然后向其中加入1mL~2mL磷酸,3mL~5mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min~3min后用水稀释至刻度并摇匀,即得;

(5) 样品分析;

a) 利用ICP光谱仪,测定低标校准溶液 K_{lCr} 在分析谱线的净强度或强度率;

b) 利用ICP光谱仪,测定样品溶液 K_{sCr} 在分析谱线的净强度或强度率;

c) 利用ICP光谱仪,测定高标校准溶液 K_{hCr} 在分析谱线的净强度或强度率;

d) 按这个顺序重复测定3次,分别计算低标校准溶液 K_{lCr} ,样品溶液 K_{sCr} 和高标校准溶液 K_{hCr} 的强度平均值 I_{lCr} 和 I_{sCr} 和 I_{hCr} ;

(6) 试验数据处理。

通过以下方程计算样品中铬元素的质量分数 W_{Cr} ，数值以%表示；

$$W_{Cr} = W_{1Cr} + \frac{(I_{SGr} - I_{1Cr})(W_{hCr} - W_{1Cr})}{(I_{hCr} - I_{1Cr})}。$$

2. 根据权利要求1所述的一种测定镍基合金中铬元素含量的方法，其特征在于：所述步骤(1)样品全成分半定量检测：

- a) 当样品为屑状时，可采用扫描电镜能谱法半定量检测；
- b) 当样品为块状时，可采用直读光谱仪半定量检测；
- c) 当样品为块状时，可采用荧光光谱仪半定量检测。

3. 根据权利要求1所述的一种测定镍基合金中铬元素含量的方法，其特征在于：所述步骤(3)初级校准溶液 K_{0Cr} 中铬元素质量分数 W_0 ：

- a) 当样品中铬元素含量 $A_0 \leq 1\%$ 时， $W_0 = A_0 + (1\% \sim 2\%)$ ；
- b) 当样品中铬元素含量 $1\% < A_0 \leq 10\%$ 时， $W_0 = A_0 + (2\% \sim 5\%)$ ；
- c) 当样品中铬元素含量 $A_0 > 10\%$ 时， $W_0 = A_0 + (5\% \sim 10\%)$ 。

4. 根据权利要求1所述的一种测定镍基合金中铬元素含量的方法，其特征在于：所述步骤(4)铬元素低标校准溶液 K_{1Cr} 、铬元素高标校准溶液 K_{hCr} 中铬元素质量分数 W_{1Cr} 和 W_{hCr} 分别为：

- a) 当样品中铬元素含量 $A_0 \leq 1\%$ 时， $W_{1Cr} = 70\%W_{SCr} \sim 75\%W_{SCr}$ ； $W_{hCr} = 125\%W_{SCr} \sim 130\%W_{SCr}$ ；
- b) 当样品中铬元素含量 $1\% < A_0 \leq 10\%$ 时， $W_{1Cr} = 75\%W_{SCr} \sim 80\%W_{SCr}$ ； $W_{hCr} = 120\%W_{SCr} \sim 125\%W_{SCr}$ ；
- c) 当样品中铬元素含量 $A_0 > 10\%$ 时， $W_{1Cr} = 80\%W_{SCr} \sim 90\%W_{SCr}$ ； $W_{hCr} = 110\%W_{SCr} \sim 120\%W_{SCr}$ 。

一种测定镍基合金中铬元素含量的方法

技术领域

[0001] 本发明属于冶金材料分析技术领域,尤其是一种测定镍基合金中铬元素含量的方法。

背景技术

[0002] 镍基合金主要由Ni、Cr、Mo、Fe等主元素构成,不同的合金元素对镍基合金各项性能具有一定的影响,因此,对镍基合金中各元素的准确定值非常关键。

[0003] 目前,对镍基合金铬元素的定值检测标准是:YS/T539.4-2009镍基合金粉化学分析方法第4部分:铬量的测定过硫酸铵氧化滴定法,其检测范围是2%~30%。该检测标准需要对样品用酸溶解,在硫酸-磷酸介质中,以硝酸银为催化剂,用过硫酸铵氧化等步骤,检测步骤繁琐、检测周期长。同时检测范围也不能完全覆盖目前常用镍基合金中钨元素的含量范围。同时也有常规法可以快速测定镍基合金中的铬元素,即,GB/T 36164-2018高合金钢多元素含量的测定X射线荧光光谱法(常规法),其中铬元素检测范围是10%~25%。常规法检测速度快,但是检测检测精度及准确度较低。其检测范围也不能完全覆盖目前常用镍基合金中钨元素的含量范围。

[0004] 关于ICP光谱法,具有线性范围宽、检测限低、干扰少且易排除等优点,相关技术人员也有采用ICP光谱法检测镍基合金中铬元素的,但是铬元素的检测范围一般小于25%。相似的检测标准有:GB/T 24585-2009镍铁磷、锰、铬、铜、钴和硅含量的测定电感耦合等离子体原子发射光谱法,其中铬元素检测范围是0.05%~1.0%,检测范围太窄,均不能满足目前镍基合金中铬含量的检测范围。

[0005] 本发明应用ICP光谱仪基体匹配法对镍基合金中铬元素进行精准控制,大大提高了镍基合金中铬元素含量检测的效率和准确度,同时拓宽了ICP法测定镍基合金中铬元素含量的检测范围,适用于各种牌号的镍基合金中铬元素含量的测定。

发明内容

[0006] 本发明要解决的技术问题是提供一种测定镍基合金中铬元素含量的方法。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明所采取的技术方案是:

[0008] 一种测定镍基合金中铬元素含量的方法,其采用ICP光谱仪基体匹配法进行测定,具体测定步骤为:

[0009] (1) 样品全成分半定量检测

[0010] 采用半定量的方法对样品全成分进行测定,铬元素的质量分数记录为 A_0 ;

[0011] (2) 制备样品溶液 $K_{S_{Cr}}$

[0012] 称取0.10g~0.20g样品于200mL聚四氟乙烯烧杯中,加入1mL~3mL氢氟酸,10mL~20mL盐酸,1mL~2mL硝酸,1mL~2mL磷酸,加热直至样品完全溶解,再加入3mL~5mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min~3min后定容于100mL~200mL的容量瓶中,即得;

[0013] (3) 预先测定样品中铬元素含量

[0014] a) 配制初级校准溶液 $K_{0\text{Cr}}$: 移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中, 使校准溶液中铬元素质量分数为 W_0 , $W_0 = A_0 + (1\% \sim 10\%)$; 根据样品全成分半定量检测结果, 向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素, 使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同; 然后向其中加入1mL~2mL磷酸, 3mL~5mL高氯酸, 加热至高氯酸开始冒烟, 继续冒烟2min~3min后用水稀释至刻度并摇匀, 即得;

[0015] b) 制备空白溶液 K_0 : 与 $K_{0\text{Cr}}$ 配制方法一致, 但不加入铬元素标准溶液;

[0016] c) 利用ICP光谱仪, 测定 K_0 与 $K_{0\text{Cr}}$ 的净强度 I_0 与 $I_{0\text{Cr}}$;

[0017] d) 利用ICP光谱仪, 测定样品溶液 $K_{\text{S Cr}}$ 的净强度 $I_{\text{S Cr}}$;

[0018] e) 按下列公式计算样品溶液中铬元素的大致百分含量, $W_{\text{S Cr}}$

$$[0019] \quad W_{\text{S Cr}} = \frac{I_{\text{S Cr}}(W_0 - 0)}{I_{0\text{Cr}} - I_0}$$

[0020] (4) 校准溶液的配制

[0021] a) 配制铬元素低标校准溶液 $K_{\text{l Cr}}$: 移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中, 使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{\text{l Cr}} = 70\%W_{\text{S Cr}} \sim 90\%W_{\text{S Cr}}$; 根据样品全成分半定量检测结果, 向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素, 使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同; 然后向其中加入1mL~2mL磷酸, 3mL~5mL高氯酸, 加热至高氯酸开始冒烟, 继续冒烟2min~3min后用水稀释至刻度并摇匀, 即得;

[0022] b) 配制铬元素高标校准溶液 $K_{\text{h Cr}}$: 移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中, 使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{\text{h Cr}} = 110\%W_{\text{S Cr}} \sim 130\%W_{\text{S Cr}}$; 根据样品全成分半定量检测结果, 向容量瓶中加入样品中质量分数大于5%的元素, 使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同; 然后向其中加入1mL~2mL磷酸, 3mL~5mL高氯酸, 加热至高氯酸开始冒烟, 继续冒烟2min~3min后用水稀释至刻度并摇匀, 即得;

[0023] (5) 样品分析;

[0024] a) 利用ICP光谱仪, 测定低标校准溶液 $K_{\text{l Cr}}$ 在分析谱线的净强度或强度率;

[0025] b) 利用ICP光谱仪, 测定样品溶液 $K_{\text{S Cr}}$ 在分析谱线的净强度或强度率;

[0026] c) 利用ICP光谱仪, 测定高标校准溶液 $K_{\text{h Cr}}$ 在分析谱线的净强度或强度率;

[0027] d) 按这个顺序重复测定3次, 分别计算低标校准溶液 $K_{\text{l Cr}}$, 样品溶液 $K_{\text{S Cr}}$ 和高标校准溶液 $K_{\text{h Cr}}$ 的强度平均值 $I_{\text{l Cr}}$ 和 $I_{\text{S Cr}}$ 和 $I_{\text{h Cr}}$ 。

[0028] (6) 试验数据处理。

[0029] 通过以下方程计算样品中铬元素的质量分数 W_{Cr} , 数值以%表示;

$$[0030] \quad W_{\text{Cr}} = W_{\text{l Cr}} + \frac{(I_{\text{S Cr}} - I_{\text{l Cr}})(W_{\text{h Cr}} - W_{\text{l Cr}})}{(I_{\text{h Cr}} - I_{\text{l Cr}})}$$

[0031] 具体地, 本发明所述的一种测定镍基合金中铬元素含量的方法, 其中: 所述步骤(1)样品全成分半定量检测中:

[0032] a) 当样品为屑状时, 可采用扫描电镜能谱法半定量检测;

[0033] b) 当样品为块状时, 可采用直读光谱仪半定量检测;

[0034] c) 当样品为块状时, 可采用荧光光谱仪半定量检测。

[0035] 具体地,本发明所述的一种测定镍基合金中铬元素含量的方法,其中:所述步骤(3)校准溶液 $K_{0,Cr}$ 中铬元素质量分数 W_0 :

[0036] a) 当样品中铬元素含量 $A_0 \leq 1\%$ 时, $W_0 = A_0 + (1\% \sim 2\%)$;

[0037] b) 当样品中铬元素含量 $1\% < A_0 \leq 10\%$ 时, $W_0 = A_0 + (2\% \sim 5\%)$;

[0038] c) 当样品中铬元素含量 $A_0 > 10\%$ 时, $W_0 = A_0 + (5\% \sim 10\%)$ 。

[0039] 具体地,本发明所述的一种测定镍基合金中铬元素含量的方法,其中:所述步骤(4)铬元素低标校准溶液 $K_{l,Cr}$ 、铬元素高标校准溶液 $K_{h,Cr}$ 中铬元素质量分数 $W_{l,Cr}$ 和 $W_{h,Cr}$ 分别为:

[0040] a) 当样品中铬元素含量 $A_0 \leq 1\%$ 时, $W_{l,Cr} = 70\%W_{S,Cr} \sim 75\%W_{S,Cr}$, $W_{h,Cr} = 125\%W_{S,Cr} \sim 130\%W_{S,Cr}$;

[0041] b) 当样品中铬元素含量 $1\% < A_0 \leq 10\%$ 时, $W_{l,Cr} = 75\%W_{S,Cr} \sim 80\%W_{S,Cr}$, $W_{h,Cr} = 120\%W_{S,Cr} \sim 125\%W_{S,Cr}$;

[0042] c) 当样品中铬元素含量 $A_0 > 10\%$ 时, $W_{l,Cr} = 80\%W_{S,Cr} \sim 90\%W_{S,Cr}$, $W_{h,Cr} = 110\%W_{S,Cr} \sim 120\%W_{S,Cr}$ 。

[0043] 本发明创造性的提供了一种测定镍基合金中铬元素含量的方法,本发明方法适用于各种牌号的镍基合金中铬元素含量的测定。本发明提供的检测方法操作方便、检测准确,大大提高了镍基合金中铬元素含量检测的效率和准确度,同时拓宽了ICP法测定镍基合金中铬元素含量的检测范围,适用于各种牌号的镍基合金中铬元素含量的测定。

具体实施方式

[0044] 实施例1:测定镍基合金待测样品1中铬元素的含量。

[0045] 1、样品全成分半定量检测;

[0046] 待测样品1为屑状样品,采用扫描电镜能谱法对样品全成分进行半定量测定,成分见下表1。

[0047] 表1样品半定量全成分(%)

元素	Cr	Ni	Fe	Co	Nb	Cu	Mn	Mo	Al
样品1	0.12	60.38	1.57	0.1	0.1	33	2.13	0.1	1.65

[0049] 从检测结果可看出 A_0 为0.12%。

[0050] 2、制备样品溶液 $K_{S,Cr}$

[0051] 称取0.20g样品于200mL聚四氟乙烯烧杯中,加入1mL氢氟酸,20mL盐酸,2mL硝酸,1mL磷酸,加热直至样品完全溶解,再加入3mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min后定容于100mL的容量瓶中。

[0052] 3、预先测定样品中铬元素含量

[0053] a) 配制初级校准溶液 $K_{0,Cr}$:移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使校准溶液中铬元素质量分数 $W_0 = 0.12\% + 1.88\%$;根据样品全成分半定量检测结果,向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素,使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同,全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:60.38%,Fe:1.57%,Cu:33%,Mn:2.13%,Al:1.65%;然后向其中加入1mL磷酸,3mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀,即得;

- [0054] b) 制备空白溶液 K_0 ,与校准溶液 $K_{0\text{Cr}}$ 制备方法一致,但不加入铬标准溶液;
 [0055] c) 利用ICP光谱仪,测定 K_0 与 $K_{0\text{Cr}}$ 的净强度 I_0 为37.1, $I_{0\text{Cr}}$ 为195285.0;
 [0056] d) 利用ICP光谱仪,测定样品溶液的净强度 $I_{\text{S Cr}}$ 为13539.6;
 [0057] e) 按下列公式计算样品溶液中铬元素的大致百分含量:

$$[0058] \quad W_{\text{S Cr}} = \frac{I_{\text{S Cr}}(W_0 - 0)}{I_{0\text{Cr}} - I_0}$$

[0059] 通过计算得出 $W_{\text{S Cr}}$ 为0.139%。

[0060] 4、校准溶液的配置;

[0061] a) 配制铬元素低标校准溶液 $K_{\text{l Cr}}$:移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{\text{l Cr}} = 70\%W_{\text{S Cr}} = 0.097\%$;根据样品全成分半定量检测结果,向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素,使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同,全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:60.38%,Fe:1.57%,Cu:33%,Mn:2.13%,Al:1.65%;然后向其中加入1mL磷酸,3mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀,即得;

[0062] b) 配制铬元素高标校准溶液 $K_{\text{h Cr}}$:移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{\text{h Cr}} = 130\%W_{\text{S Cr}} = 0.181\%$;根据样品全成分半定量检测结果,向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素,使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同,全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:60.38%,Fe:1.57%,Cu:33%,Mn:2.13%,Al:1.65%;然后向其中加入1mL磷酸,3mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀,即得;

[0063] 5、样品分析;

[0064] a) 利用ICP光谱仪,测定低标校准溶液 $K_{\text{l Cr}}$ 在分析谱线的净强度;

[0065] b) 利用ICP光谱仪,测定样品溶液 $K_{\text{S Cr}}$ 在分析谱线的净强度;;

[0066] c) 利用ICP光谱仪,测定高标校准溶液 $K_{\text{h Cr}}$ 在分析谱线的净强度;;

[0067] d) 按这个顺序重复测定3次,分别计算校准溶液 $K_{\text{l Cr}}$,样品溶液 $K_{\text{S Cr}}$ 和校准溶液 $K_{\text{h Cr}}$ 的强度平均值 $I_{\text{l Cr}}$ 和 $I_{\text{S Cr}}$ 和 $I_{\text{h Cr}}$ 。

[0068] 表2校准溶液及样品净强度(c/s)

[0069]

检测次数	低标校准溶液 $K_{\text{l Cr}}$	样品溶液 $K_{\text{S Cr}}$	高标校准溶液 $K_{\text{h Cr}}$
1	9678.1	13523.5	17409.4
2	9653.6	13547.1	17445.2
3	9644.9	13552.4	17429.8
平均值	9658.9	13541.0	17428.1

[0070] 6、试验数据处理。

[0071] 通过以下方程计算样品中铬元素的质量分数 W_{Cr} ,数值以%表示;

$$[0072] \quad W_{Cr} = W_{ICr} + \frac{(I_{SGr} - I_{ICr})(W_{hGr} - W_{ICr})}{(I_{hGr} - I_{ICr})}$$

[0073] 通过计算得出 W_{Cr} 为0.139%。

[0074] 7、精密度试验

[0075] 将样品1按照相同的方法,平行测量11次,其结果的测定值及相对标准偏差(RSD)见表3。

[0076] 表3精密度试验结果(%)

元素	测定值	平均值	RSD
Cr	0.139, 0.141, 0.141, 0.139, 0.134, 0.142, 0.137, 0.135, 0.143, 0.138, 0.137	0.139	2.07

[0078] 8、准确度试验

[0079] 选取一个铬含量与待测样品中主含量元素相近的标准样品212X4002,按照相同的方法进行测量,其结果的认证值及测定值见表4。

[0080] 表4准确度试验结果(%)

标准样品编号	元素	认证值	测定值
212X4002	Cr	0.084	0.082

[0082] 实施例2:测定镍基合金待测样品2中铬元素的含量。

[0083] 1、样品全成分半定量检测;

[0084] 待测样品2为块状样品,采用直读光谱法对样品全成分进行半定量测定,成分见下表5。

[0085] 表5样品半定量全成分(%)

元素	Cr	Ni	Fe	Mo	Nb	Cu	Mn	Co	Al
样品2	1.94	67.19	1.08	26.43	0.21	0.01	0.48	0.13	0.45

[0087] 从检测结果可看出 A_0 为1.94%。

[0088] 2、制备样品溶液 $K_{S Cr}$

[0089] 将待测样品2按照制样要求进行钻屑取样,称取0.15g样品于200mL聚四氟乙烯烧杯中,加入2mL氢氟酸,15mL盐酸,2mL硝酸,2mL磷酸,加热直至样品完全溶解,再加入4mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min后定容于100mL的容量瓶中。

[0090] 3、预先测定样品中铬元素含量

[0091] a) 配制初级校准溶液 $K_{0 Cr}$:移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使校准溶液中铬元素质量分数 $W_0 = 1.94\% + 3.06\%$;根据样品全成分半定量检测结果,向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素,使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同,全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:67.19%,Fe:1.08%,Mo:26.43%;然后向其中加入2mL磷酸,4mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀,即得;

[0092] b) 制备空白溶液 K_0 ,与校准溶液 $K_{0 Cr}$ 制备方法一致,但不加入铬标准溶液;

[0093] c) 利用ICP光谱仪,测定 K_0 与 $K_{0 Cr}$ 的净强度 I_0 为53.2, $I_{0 Cr}$ 为482010.2;

[0094] d) 利用ICP光谱仪,测定样品溶液的净强度 $I_{S\text{Cr}}$ 为194474.4;

[0095] e) 按下列公式计算样品溶液中铬元素的大致百分含量:

$$[0096] \quad W_{sCr} = \frac{I_{sCr}(W_0 - 0)}{I_{0Cr} - I_0}$$

[0097] 通过计算得出 $W_{S\text{Cr}}$ 为2.02%。

[0098] 4、校准溶液的配制;

[0099] a) 配制铬元素低标校准溶液 $K_{l\text{Cr}}$:移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{l\text{Cr}} = 75\%W_{S\text{Cr}} = 1.515\%$;根据样品全成分半定量检测结果,向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素,使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同,全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:67.19%,Fe:1.08%,Mo:26.43%;然后向其中加入2mL磷酸,4mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀,即得;

[0100] b) 配制铬元素高标校准溶液 $K_{h\text{Cr}}$:移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{h\text{Cr}} = 125\%W_{S\text{Cr}} = 2.525\%$;根据样品全成分半定量检测结果,向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素,使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同,全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:67.19%,Fe:1.08%,Mo:26.43%;然后向其中加入2mL磷酸,4mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀,即得;

[0101] 5、样品分析;

[0102] a) 利用ICP光谱仪,测定低标校准溶液 $K_{l,\text{Cr}}$ 在分析谱线的净强度;

[0103] b) 利用ICP光谱仪,测定样品溶液 $K_{S,\text{Cr}}$ 在分析谱线的净强度;

[0104] c) 利用ICP光谱仪,测定高标校准溶液 $K_{h,\text{Cr}}$ 在分析谱线的净强度;

[0105] d) 按这个顺序重复测定3次,分别计算校准溶液 $K_{l\text{Cr}}$,样品溶液 $K_{S\text{Cr}}$ 和校准溶液 $K_{h\text{Cr}}$ 的强度平均值 $I_{l\text{Cr}}$ 和 $I_{S\text{Cr}}$ 和 $I_{h\text{Cr}}$ 。

[0106] 表6校准溶液及样品净强度(c/s)

[0107]

检测次数	低标校准溶液 $K_{l\text{Cr}}$	样品溶液 $K_{S\text{Cr}}$	高标校准溶液 $K_{h\text{Cr}}$
1	150496.3	194493.5	233112.6
2	150467.1	194469.2	233131.2
3	150484.9	194477.8	233105.1
平均值	150482.8	194480.2	233116.3

[0108] 6、试验数据处理。

[0109] 通过以下方程计算铬元素的质量分数 W_{Cr} ,数值以%表示;

$$[0110] \quad W_{Cr} = W_{lCr} + \frac{(I_{SG} - I_{lCr})(W_{hCr} - W_{lCr})}{(I_{hCr} - I_{lCr})}$$

[0111] 通过计算得出 W_{Cr} 为2.05%。

[0112] 7、精密度试验

[0113] 将待测样品2按照相同的方法,平行测量11次,其结果的测定值及相对标准偏差

(RSD) 见表7。

[0114] 表7精密度试验结果(%)

元素	测定值	平均值	RSD
Cr	2.05, 2.06, 2.08, 2.10, 2.03, 2.06, 2.01, 2.06, 2.04, 2.02, 2.01	2.05	1.40

[0116] 8、准确度试验

[0117] 选取一个铬含量与待测样品中主含量元素相近的标准样品IARM 257A,按照相同的方法进行测量,其结果的认证值及测定值见表8。

[0118] 表8准确度试验结果(%)

标准样品编号	元素	认证值	测定值
IARM 257A	Cr	1.57	1.59

[0120] 实施例3:测定镍基合金待测样品3中铬元素的含量。

[0121] 1、样品全成分半定量检测;

[0122] 待测样品3为块状样品,采用X荧光光谱法对样品全成分进行半定量测定,成分见下表9。

[0123] 表9样品半定量全成分(%)

元素	Cr	Ni	Fe	Mo	Ti	Cu	Mn	Co	Al
样品3	7.56	65.78	0.36	3.07	5.51	0.03	0.13	13.79	3.56

[0125] 从检测结果可看出 A_0 为7.56%。

[0126] 2、样品溶解条件的确定;

[0127] 将待测样品3按照制样要求进行钻屑取样,称取0.20g样品于200mL聚四氟乙烯烧杯中,加入1mL氢氟酸,20mL盐酸,2mL硝酸,1mL磷酸,加热直至样品完全溶解,再加入3mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟。继续冒烟3min后定容于100mL的容量瓶中。

[0128] 3、预先测定样品中铬元素含量

[0129] a) 配制初级校准溶液 $K_{0\text{Cr}}$:移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使校准溶液中铬元素质量分数 $W_0=7.56\%+2.44\%$;根据样品全成分半定量检测结果,向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素,使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同,全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:65.78%,Mo:3.07%,Ti:5.51%,Co:13.79,Al:3.056;然后向其中加入1mL磷酸,3mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟3min后用水稀释至刻度并摇匀,即得;

[0130] b) 制备空白溶液 K_0 ,与校准溶液 $K_{0\text{Cr}}$ 制备方法一致,但不加入铬标准溶液;

[0131] c) 利用ICP光谱仪,测定 K_0 与 $K_{0\text{Cr}}$ 的净强度 I_0 为43.1, $I_{0\text{Cr}}$ 为901773.6;

[0132] d) 利用ICP光谱仪,测定样品溶液的净强度 $I_{S\text{Cr}}$ 为720156.3;

[0133] e) 按下列公式计算样品溶液中铬元素的大致百分含量:

$$[0134] \quad W_{S\text{Cr}} = \frac{I_{S\text{Cr}}(W_0 - 0)}{I_{0\text{Cr}} - I_0}$$

[0135] 通过计算得出 $W_{S\text{Cr}}$ 为7.99%。

[0136] 4、校准溶液的配制；

[0137] a) 配制铬元素低标校准溶液 $K_{l, Cr}$ ：移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中，使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{l, Cr} = 78\% W_{S, Cr} = 6.23\%$ ；根据样品全成分半定量检测结果，向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素，使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同，全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:65.78%，Mo:3.07%，Ti:5.51%，Co:13.79，Al:3056；然后向其中加入1mL磷酸，3mL高氯酸，加热至高氯酸开始冒烟，继续冒烟3min后用水稀释至刻度并摇匀，即得；

[0138] b) 配制铬元素高标校准溶液 $K_{h, Cr}$ ：移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中，使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{h, Cr} = 123\% W_{S, Cr} = 9.83\%$ ；根据样品全成分半定量检测结果，向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素，使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同，全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:65.78%，Mo:3.07%，Ti:5.51%，Co:13.79，Al:3056；然后向其中加入1mL磷酸，3mL高氯酸，加热至高氯酸开始冒烟，继续冒烟3min后用水稀释至刻度并摇匀，即得；

[0139] 5、样品分析；

[0140] a) 利用ICP光谱仪，测定低标校准溶液 $K_{l, Cr}$ 在分析谱线的净强度；

[0141] b) 利用ICP光谱仪，测定样品溶液 $K_{S, Cr}$ 在分析谱线的净强度；

[0142] c) 利用ICP光谱仪，测定高标校准溶液 $K_{h, Cr}$ 在分析谱线的净强度；

[0143] d) 按这个顺序重复测定3次，分别计算校准溶液 $K_{l, Cr}$ ，样品溶液 $K_{S, Cr}$ 和校准溶液 $K_{h, Cr}$ 的强度平均值 $I_{l, Cr}$ 和 $I_{S, Cr}$ 和 $I_{h, Cr}$ 。

[0144] 表10校准溶液及样品净强度(c/s)

[0145]	检测次数	低标校准溶液 $K_{l, Cr}$	样品溶液 $K_{S, Cr}$	高标校准溶液 $K_{h, Cr}$
	1	567328.5	720156.3	895377.5
[0146]	2	567614.8	720372.6	895618.9
	3	567934.2	720419.7	895761.4
	平均值	567625.8	720316.2	895585.9

[0147] 6、试验数据处理。

[0148] 通过以下方程计算铬元素的质量分数 W_{Cr} ，数值以%表示；

$$[0149] \quad W_{Cr} = W_{l, Cr} + \frac{(I_{S, Cr} - I_{l, Cr})(W_{h, Cr} - W_{l, Cr})}{(I_{h, Cr} - I_{l, Cr})}$$

[0150] 通过计算得出 W_{Cr} 为7.91%。

[0151] 7、精密度试验

[0152] 将待测样品2按照相同的方法，平行测量11次，其结果的测定值及相对标准偏差(RSD)见表11。

[0153] 表11精密度试验结果(%)

元素	测定值	平均值	RSD
[0154] Cr	7.95, 7.81, 7.85, 7.96, 7.92, 7.88, 7.93, 7.90, 7.96, 7.99, 7.89	7.91	0.67

[0155] 8、准确度试验

[0156] 选取一个铬含量与待测样品中主含量元素相近的标准样品210X 11979,按照相同的方法进行测量,其结果的认证值及测定值见表12。

[0157] 表12准确度试验结果(%)

标准样品编号	元素	认证值	测定值
210X 11979	Cr	8.07	8.10

[0159] 实施例4:测定镍基合金待测样品4中铬元素的含量。

[0160] 1、样品全成分半定量检测;

[0161] 待测样品4为屑状样品,采用扫描电镜能谱法对样品全成分进行半定量测定,成分见下表13。

[0162] 表13样品半定量全成分(%)

元素	Cr	Ni	Fe	Mo	Nb	Cu	Mn	Co	Al
样品4	10.91	42.78	37.16	5.07	0.01	0.01	0.05	0.02	0.22

[0164] 从检测结果可看出 A_0 为10.91%。

[0165] 2、样品溶解条件的确定;

[0166] 称取0.15g样品于200mL聚四氟乙烯烧杯中,加入2mL氢氟酸,15mL盐酸,2mL硝酸,2mL磷酸,加热直至样品完全溶解,再加入4mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟。继续冒烟2min后定容于100mL的容量瓶中。

[0167] 3、预先测定样品中铬元素含量

[0168] a) 配制初级校准溶液 K_0 Cr: 移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使校准溶液中铬元素质量分数 $W_0 = 10.91\% + 9.09\%$;根据样品全成分半定量检测结果,向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素,使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同,全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:42.78%,Fe:37.16%,Mo:5.07%;然后向其中加入2mL磷酸,4mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀,即得;

[0169] b) 制备空白溶液 K_0 ,与校准溶液 K_0 Cr制备方法一致,但不加入铬标准溶液;

[0170] c) 利用ICP光谱仪,测定 K_0 与 K_0 Cr的净强度 I_0 为46.6, I_{0Cr} 为1786886.7;

[0171] d) 利用ICP光谱仪,测定样品溶液的净强度 I_{sCr} 为1015401.2;

[0172] e) 按下列公式计算样品溶液中铬元素的大致百分含量:

$$[0173] \quad W_{sCr} = \frac{I_{sCr}(W_0 - 0)}{I_{0Cr} - I_0}$$

[0174] 通过计算得出 W_{sCr} 为11.36%。

[0175] 4、校准溶液的配制;

[0176] a) 配制铬元素低标校准溶液 K_1 Cr: 移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使

校准溶液中铬元素质量分数 $W_{l\text{Cr}}=80\%W_{S\text{Cr}}=9.088\%$ ；根据样品全成分半定量检测结果，向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素，使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同，全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:42.78%，Fe:37.16%，Mo:5.07%；然后向其中加入2mL磷酸，4mL高氯酸，加热至高氯酸开始冒烟，继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀，即得；

[0177] b) 配制铬元素高标校准溶液 $K_{h\text{Cr}}$ ：移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中，使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{h\text{Cr}}=120\%W_{S\text{Cr}}=13.632\%$ ；根据样品全成分半定量检测结果，向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素，使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同，全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:42.78%，Fe:37.16%，Mo:5.07%；然后向其中加入2mL磷酸，4mL高氯酸，加热至高氯酸开始冒烟，继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀，即得；

[0178] 5、样品分析；

[0179] a) 利用ICP光谱仪，测定低标校准溶液 $K_{l\text{Cr}}$ 在分析谱线的净强度；

[0180] b) 利用ICP光谱仪，测定样品溶液 $K_{S\text{Cr}}$ 在分析谱线的净强度；

[0181] c) 利用ICP光谱仪，测定高标校准溶液 $K_{h\text{Cr}}$ 在分析谱线的净强度；

[0182] d) 按这个顺序重复测定3次，分别计算校准溶液 $K_{l\text{Cr}}$ ，样品溶液 $K_{S\text{Cr}}$ 和校准溶液 $K_{h\text{Cr}}$ 的强度平均值 $I_{l\text{Cr}}$ 和 $I_{S\text{Cr}}$ 和 $I_{h\text{Cr}}$ 。

[0183] 表14校准溶液及样品净强度(c/s)

检测次数	低标校准溶液 $K_{l\text{Cr}}$	样品溶液 $K_{S\text{Cr}}$	高标校准溶液 $K_{h\text{Cr}}$
1	804506.6	1015436.1	1255481.6
2	804545.1	1015478.4	1255462.4
3	804506.6	1015483.5	1255459.7
平均值	804519.4	1015466.0	1255467.9

[0185] 6、试验数据处理。

[0186] 通过以下方程计算铬元素的质量分数 W_{Cr} ，数值以%表示；

$$[0187] \quad W_{\text{Cr}} = W_{l\text{Cr}} + \frac{(I_{S\text{Cr}} - I_{l\text{Cr}})(W_{h\text{Cr}} - W_{l\text{Cr}})}{(I_{h\text{Cr}} - I_{l\text{Cr}})}$$

[0188] 通过计算得出 W_{Cr} 为11.21%。

[0189] 7、精密度试验

[0190] 将待测样品2按照相同的方法，平行测量11次，其结果的测定值及相对标准偏差(RSD)见表15。

[0191] 表15精密度试验结果(%)

元素	测定值	平均值	RSD
Cr	11.22, 11.24, 11.19, 11.23, 11.22, 11.21, 11.21, 11.18, 11.21, 11.21, 11.22	11.21	0.15

[0193] 8、准确度试验

[0194] 选取一个铬含量与待测样品中主含量元素相近的标准样品BCS/SS-CRM387/1，按

照相同的方法进行测量,其结果的认证值及测定值见表16。

[0195] 表16准确度试验结果(%)

标准样品编号	元素	认证值	测定值
BCS/SS-CRM 387/1	Cr	11.35	11.39

[0197] 实施例5:测定镍基合金待测样品5中铬元素的含量。

[0198] 1、样品全成分半定量检测;

[0199] 待测样品5为块状样品,采用直读光谱法对样品全成分进行半定量测定,成分见下表17。

[0200] 表17样品半定量全成分(%)

元素	Cr	Ni	Fe	Mo	Nb	Cu	Mn	Co	Al
样品5	18.56	53.13	18.15	2.94	5.16	0.64	0.13	0.38	0.62

[0202] 从检测结果可看出 A_0 为18.56%。

[0203] 2、样品溶解条件的确定;

[0204] 将待测样品5按照制样要求进行钻屑取样,称取0.10g样品于200mL聚四氟乙烯烧杯中,加入1mL氢氟酸,10mL盐酸,1mL硝酸,1mL磷酸,加热直至样品完全溶解,再加入3mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟。继续冒烟2min后定容于100mL的容量瓶中。

[0205] 3、预先测定样品中铬元素含量

[0206] a) 配制初级校准溶液 $K_{0\text{Cr}}$:移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使校准溶液中铬元素质量分数 $W_0 = 18.56\% + 6.44\%$;根据样品全成分半定量检测结果,向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素,使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同,全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:53.13%,Fe:18.15%,Mo:2.94%,Nb:5.16%;然后向其中加入1mL磷酸,3mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀,即得;

[0207] b) 制备空白溶液 K_0 ,与校准溶液 $K_{0\text{Cr}}$ 制备方法一致,但不加入铬标准溶液;

[0208] c) 利用ICP光谱仪,测定 K_0 与 $K_{0\text{Cr}}$ 的净强度 I_0 为51.2, $I_{0\text{Cr}}$ 为2233867.1;

[0209] d) 利用ICP光谱仪,测定样品溶液的净强度 $I_{S\text{Cr}}$ 为1693620.2;

[0210] e) 按下列公式计算样品溶液中铬元素的大致百分含量:

$$[0211] \quad W_{s\text{Cr}} = \frac{I_{s\text{Cr}}(W_0 - 0)}{I_{0\text{Cr}} - I_0}$$

[0212] 通过计算得出 $W_{S\text{Cr}}$ 为18.95%。

[0213] 4、校准溶液的配制;

[0214] a) 配制铬元素低标校准溶液 $K_{1\text{Cr}}$:移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{1\text{Cr}} = 90\%W_{S\text{Cr}} = 17.055\%$;根据样品全成分半定量检测结果,向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素,使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同,全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:53.13%,Fe:18.15%,Mo:2.94%,Nb:5.16%;然后向其中加入1mL磷酸,3mL高氯酸,加热至高氯酸开始冒烟,继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀,即得;

[0215] b) 配制铬元素高标校准溶液 $K_{h\text{Cr}}$:移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中,使

校准溶液中铬元素质量分数 $W_{h\text{Cr}}=110\%W_{S\text{Cr}}=20.845\%$ ；根据样品全成分半定量检测结果，向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素，使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同，全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:53.13%，Fe:18.15%，Mo:2.94%，Nb:5.16%；然后向其中加入1mL磷酸，3mL高氯酸，加热至高氯酸开始冒烟，继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀，即得；

[0216] 5、样品分析；

[0217] a) 利用ICP光谱仪，测定校准溶液 $K_{l\text{Cr}}$ 在分析谱线的净强度；

[0218] b) 利用ICP光谱仪，测定样品溶液 $K_{S\text{Cr}}$ 在分析谱线的净强度；

[0219] c) 利用ICP光谱仪，测定校准溶液 $K_{h\text{Cr}}$ 在分析谱线的净强度；

[0220] d) 按这个顺序重复测定3次，分别计算校准溶液 $K_{l\text{Cr}}$ ，样品溶液 $K_{S\text{Cr}}$ 和校准溶液 $K_{h\text{Cr}}$ 的强度平均值 $I_{l\text{Cr}}$ 和 $I_{S\text{Cr}}$ 和 $I_{h\text{Cr}}$ 。

[0221] 表18校准溶液及样品净强度(c/s)

[0222]

检测次数	低标校准溶液 $K_{l\text{Cr}}$	样品溶液 $K_{S\text{Cr}}$	高标校准溶液 $K_{h\text{Cr}}$
1	1520458.3	1693620.2	1881150.5
2	1523152.6	1694156.3	1884219.2
3	1524897.4	1696814.8	1883319.4
平均值	1522836.1	1694863.8	1882896.4

[0223] 6、试验数据处理。

[0224] 通过以下方程计算铬元素的质量分数 W_{Cr} ，数值以%表示；

$$[0225] \quad W_{Cr} = W_{lCr} + \frac{(I_{SGr} - I_{lCr})(W_{hGr} - W_{lCr})}{(I_{hGr} - I_{lCr})}$$

[0226] 通过计算得出 W_{Cr} 为18.86%。

[0227] 7、精密度试验

[0228] 将待测样品5按照相同的方法，平行测量11次，其结果的测定值及相对标准偏差(RSD)见表19。

[0229] 表19精密度试验结果(%)

元素	测定值	平均值	RSD
Cr	18.86, 18.73, 18.91, 18.88, 18.81, 18.96, 11.72, 18.93, 18.69, 18.68, 18.92	18.83	0.56

[0232] 8、准确度试验

[0233] 选取一个铬含量与待测样品中主含量元素相近的标准样品BS 718D，按照相同的方法进行测量，其结果的认证值及测定值见表20。

[0234] 表20准确度试验结果(%)

标准样品编号	元素	认证值	测定值
BS 718D	Cr	18.32	18.26

[0236] 实施例6:测定镍基合金待测样品6中铬元素的含量。

[0237] 1、样品全成分半定量检测；

[0238] 待测样品6为块状样品，采用X荧光光谱法对样品全成分进行半定量测定，成分见下表13。

[0239] 表21样品半定量全成分(%)

元素	Cr	Ni	Fe	Mo	Nb	Cu	Mn	Si	C
样品3	31.36	45.12	19.01	0.01	1.01	0.01	1.57	1.16	0.39

[0241] 从检测结果可看出 A_0 为31.36%。

[0242] 2、制备样品溶液 $K_{S_{Cr}}$

[0243] 称取0.10g样品于200mL聚四氟乙烯烧杯中，加入3mL氢氟酸，10mL盐酸，2mL硝酸，2mL磷酸，加热直至样品完全溶解，再加入5mL高氯酸，加热至高氯酸开始冒烟，继续冒烟2min后定容于100mL的容量瓶中。

[0244] 3、预先测定样品中铬元素；

[0245] a) 配制初级校准溶液 $K_{0_{Cr}}$ ：移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中，使校准溶液中铬元素质量分数 $W_0 = 31.36\% + 8.64\%$ ；根据样品全成分半定量检测结果，向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素，使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同，全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:45.12%，Fe:19.01%，Nb:1.01%，Mn:1.57%，Si:1.16%；然后向其中加入2mL磷酸，5mL高氯酸，加热至高氯酸开始冒烟，继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀，即得；

[0246] b) 制备空白溶液 K_0 ，与校准溶液 $K_{0_{Cr}}$ 制备方法一致，但不加入铬标准溶液；

[0247] c) 利用ICP光谱仪，测定 K_0 与 $K_{0_{Cr}}$ 的净强度 I_0 为52.3， $I_{0_{Cr}}$ 为3642384.5；

[0248] d) 利用ICP光谱仪，测定样品溶液的净强度 $I_{S_{Cr}}$ 为2822847.2；

[0249] e) 按下列公式计算样品溶液中铬元素的大致百分含量：

$$[0250] \quad W_{s_{Cr}} = \frac{I_{s_{Cr}}(W_0 - 0)}{I_{0_{Cr}} - I_0}$$

[0251] 通过计算得出 $W_{S_{Cr}}$ 为31.00%。

[0252] 4、校准溶液的配制；

[0253] a) 配制铬元素低标校准溶液 $K_{1, Cr}$ ：移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中，使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{1, Cr} = 90\% W_{S_{Cr}} = 27.90\%$ ；根据样品全成分半定量检测结果，向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素，使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同，全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:42.78%，Fe:37.16%，Mo:5.07%；然后向其中加入2mL磷酸，5mL高氯酸，加热至高氯酸开始冒烟，继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀，即得；

[0254] b) 配制铬元素高标校准溶液 $K_{h, Cr}$ ：移取一定量的铬元素标准溶液于容量瓶中，使校准溶液中铬元素质量分数 $W_{h, Cr} = 110\% W_{S_{Cr}} = 34.10\%$ ；根据样品全成分半定量检测结果，向容量瓶中加入样品中质量分数大于1%的元素，使各元素在铬元素校准溶液中的质量分数与步骤(1)检测结果相同，全成分半定量检测结果显示样品中质量分数大于1%的元素及其质量分数分别为Ni:42.78%，Fe:37.16%，Mo:5.07%；然后向其中加入2mL磷酸，5mL高氯酸，加热至高氯酸开始冒烟，继续冒烟2min后用水稀释至刻度并摇匀，即得；

[0255] 5、样品分析

[0256] a) 利用ICP光谱仪,测定低标校准溶液 $K_{l,Cr}$ 在分析谱线的净强度;

[0257] b) 利用ICP光谱仪,测定样品溶液 $K_{s,Cr}$ 在分析谱线的净强度;

[0258] c) 利用ICP光谱仪,测定高标校准溶液 $K_{h,Cr}$ 在分析谱线的净强度;

[0259] d) 按这个顺序重复测定3次,分别计算校准溶液 $K_{l,Cr}$,样品溶液 $K_{s,Cr}$ 和校准溶液 $K_{h,Cr}$ 的强度平均值 $I_{l,Cr}$ 和 $I_{s,Cr}$ 和 $I_{h,Cr}$ 。

[0260] 表22校准溶液及样品净强度(c/s)

[0261]

检测次数	低标校准溶液 $K_{l,Cr}$	样品溶液 $K_{s,Cr}$	高标校准溶液 $K_{h,Cr}$
1	2549668.4	2822791.4	3114273.5
2	2549704.6	2822847.2	3114312.3
3	2549697.3	2822879.5	3114297.8
平均值	2549690.1	2822839.4	3114294.5

[0262] 6、试验数据处理

[0263] 通过以下方程计算铬元素的质量分数 W_{Cr} ,数值以%表示;

$$[0264] \quad W_{Cr} = W_{lCr} + \frac{(I_{sCr} - I_{lCr})(W_{hCr} - W_{lCr})}{(I_{hCr} - I_{lCr})}$$

[0265] 通过计算得出 W_{Cr} 为30.90%。

[0266] 7、精密度试验

[0267] 将待测样品6按照相同的方法,平行测量11次,其结果的测定值及相对标准偏差(RSD)见表23。

[0268] 表23精密度试验结果(%)

元素	测定值	平均值	RSD
Cr	30.90, 30.79, 30.61, 30.83, 30.78, 30.87, 30.42, 30.61, 30.43, 30.88, 30.59	30.70	0.58

[0270] 8、准确度试验

[0271] 选取一个铬含量与待测样品中主含量元素相近的标准样品NH35-45Mic,按照相同的方法进行测量,其结果的认证值及测定值见表24。

[0272] 表24准确度试验结果(%)

[0273]

标准样品编号	元素	认证值	测定值
NH35-45Mic	Cr	33.59	33.47

[0274]