

一、工作简况

1. 任务来源

根据工业和信息化部办公厅关于印发2022年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知工信厅科函〔2022〕312号文件要求，行业标准《钨的发射光谱分析方法》的修订工作由崇义章源钨业股份有限公司负责牵头，项目编号2022-1726T-YS，项目完成年限为2024年6月。

2. 项目情况

钨是一种特殊的金属，由于其氧化物三氧化钨只溶于碱、氢氟酸-硝酸体系，因此测量其中的微量元素，比较理想的方法是采用氢氟酸-硝酸溶解后，使用ICP-MS 或者直接使用 GD-MS 测定，ICP-MS 由于检出限高，不能满足产品中低于 5ppm的检测，而且多数元素还存在严重的光谱干扰和基体干扰。采用ICP-MS法测定时，必须使用氢氟酸-硝酸溶解试样，时间周期长，而且钨基体的污染大，成本高，国内较少钨生产企业采用该方法测定。GD-MS 由于高昂的价格企业一般负担不起，而且一般都是用于分析高纯(5N) 或超高纯(6N) 钨材料中的杂质元素时使用。

YS/T559-2009《钨的发射光谱分析方法》自发布以来，已经为行业服务十余年。但随着科学技术的发展和检测方法的创新，该标准使用的检测设备和检测方法的不适应性越来越明显。首先是检测步骤多，过程繁琐，测样效率低下。其次是现标准采用的平面光栅摄谱仪中的平面光栅会产生罗兰鬼线以及多级衍射线间的重叠而出现谱线干扰，从而导致检测结果精确度不高；此外，人工读谱译谱的过程中光会对人的眼睛造成伤害。基于以上原因，近些年来平面光栅摄谱仪因不能适应时代的需求而逐渐被直流电弧直读光谱仪所取代。

钨的发射光谱分析方法经过多年的发展，国内在2000年以前就实现了计算机数据采集和数据分析，国外则更早，株洲硬质合金集团分测中心制取的成套三氧化钨发射光谱行业标准样品就是用计算机数据采集和数据分析定值的，有着较高的准确度。近几年，随着光谱技术的拓展，国内外先后出现了以CCD 为检测器的电弧直读光谱仪，国外仪器厂家有美国利曼公司，国内有杭州聚光和北京瑞利(原北二光)，目前株洲硬质合金集团下属的中国有色金属工业硬质合金质检站，北京有色金属研究总院都购买了美国利曼的电弧直读光谱仪，崇义章源钨业

股份有限公司技术中心(国家级技术中心)和南昌硬质合金有限公司检测中心购买了杭州聚光的电弧直读光谱仪,此外赣州的钨与稀土国家质量监督检验中心、厦门钨业的国家钨材料工程研究技术研究中心、厦门金鹭特种合金有限公司检测中心、潮州翔鹭钨业的广东省钨材料工程技术中心等国内知名钨企业都计划购买电弧直读光谱仪,电弧直读光谱仪已在钨行业普及。

采用直流电弧发射光谱测定钨中杂质元素的含量,由于技术上成熟、制样简单、成本低、分析周期短、光谱干扰少被国内钨企业广泛采用,当引入计算机数据采集和处理系统后,分析准确度、精度都大大提高,检出限由原来的5ppm降低到1ppm,使得传统的直流电弧发射光谱法获得了新生,由原先的半定量分析升级为定量分析。

崇义章源钨业股份有限公司技术中心安装电弧直读光谱仪后,对钨的发射光谱进行了深入的研究,包括检出限的分析,重复性分析,杂质干扰测定等方面,尤其是杂质干扰方面,已经进行了掺碳化钒(<1%)、碳化铬(<1%)碳化钨粉, YG类混合料(钴小于10%), YT类混合料(钛小于15%)的光谱干扰研究,获得了理想的解决方案。本公司对于传统的钨发射光谱方法进行优化,提高分析准确性和适用性,同时利用电弧直读光谱分析方法,将检出限、定量限降低了十倍,工作曲线的拟合系数从原先的0.99提高到0.9995以上,使得定量分析的精确度大大提高。

经交流, YS/T 559-2009《钨的发射光谱分析方法》的第一起草单位自贡硬质合金有限责任公司目前已不使用平面光栅摄谱仪进行钨的杂质元素含量分析,与此同时,该公司也未购置直读光谱仪且短期内也无购置计划,崇义章源钨业股份有限公司作为YS/T 559-2009标准的第二起草单位,特申请修订此标准,在保持原平面光栅摄谱仪的内容不变的基础上加入直读光谱仪的内容,使之更加适应当前钨行业日益严苛的质量控制需求。本标准的制定既是方法技术的进步,也是我国作为一个钨资源大国的迫切需要,彰显了我国国产检测设备以及检测技术方面的进步。

本次修订主要涉及以下方面:

- a) 增加了方法一:直读光谱法(见第4章);
- b) 增加了试样(见5.4);
- c) 修改了试验步骤(见5.5,2009版的第5章)。
- d) 其他编辑性修改

3. 承担单位情况

3.1 崇义章源钨业股份有限公司

崇义章源钨业股份有限公司(以下简称“公司”),位于“世界钨都”——江西省赣州市的崇义县,始创于2000年。公司主要从事钨精矿、仲钨酸铵、氧化钨、钨粉、碳化钨粉、热喷涂粉、硬质合金制品的生产及销售。目前公司拥有6座采矿权矿山、8个探矿权矿区、3个钨冶炼精深加工厂、4家全资子公司、1家控股子公司及2家参股公司,建立了从钨上游探矿、采矿、选矿,中游冶炼、制粉,下游精深加工的一体化生产体系,是国内钨行业拥有完整产业链的厂商之一,于2010年在深交所上市(股票简称:章源钨业,股票代码:002378)。

公司系中国钨业协会主席单位,中国钨业协会硬质合金分会副会长单位。于2008年经江西省科、财、税等部门联合认定为“高新技术企业”,2011年经科技部、国资委和全国总工会联合认定为“第三批国家创新型企业”,2012年经工信部和财政部认定为“国家技术创新示范企业”。2013年公司技术中心被认定为“国家认定企业技术中心”。2015年公司获批人力资源和社会保障部“博士后科研工作站”设站单位。中国工程院、中国地质科学院、中南大学、江西理工大学分别在公司设立了院士工作站、博士后工作站、博士后研究基地、研究生教育创新基地。公司先后通过了ISO9001:2015质量管理体系、ISO14001:2015环境管理体系、ISO45001:2018职业健康安全管理体系、GB/T29490-2013知识产权管理体系、ISO50001:2018能源管理体系认证。

近年来,公司通过加大科研投入,强化科研平台建设,优化科技创新团队等措施,在钨的采、选、冶、加全产业链上均取得长足进步。截至目前,集团共拥有授权专利355件,其中发明专利117件,实用新型专利169件,外观设计69件,主持和参与制定国家标准、行业标准37项,拥有15项省级认定的新产品、新技术、新工艺,承担国家、省级及其他重点重大科技项目30余项,荣获“国家科技进步二等奖”、“江西省科技进步一等奖”等共17项省部级以上科技奖。

公司始终致力于由资源优势向产业优势转化,不断延伸中下游精深加工产业链,产品范围覆盖全产业链,是商务部批准的“钨品国营贸易出口资格企业”。

3.2 株洲硬质合金有限责任公司

株洲硬质合金集团有限公司(以下简称公司)是国家“一五”期间建设的156

项重点工程之一。是五矿集团旗下硬质合金产业的核心成员之一。是有色行业集硬质合金产品的研究、设计、制造、服务于一体的专业化大型国有企业。

公司主要生产金属切削工具、矿山及油田钻探采掘工具、硬质材料、稀有金属粉末等系列产品，硬质合金年产量6000吨以上，是目前国内大型硬质合金生产、科研、经营和出口基地。公司先后被授予全国500家佳经济效益工业企业、企业技术进步奖、国家质量管理奖、全国质量效益型先进企业特别奖单位、中国100家大自营进出口企业等40多项荣誉。公司拥有国内硬质合金行业独有的国家重点实验室、国家首批认证的国家级企业技术中心、国家级分析测试中心以及工业产品(硬质合金及钨制品)质量控制与评价技术实验室。拥有湖南省第一家博士后科研工作站、中国有色金属工业硬质合金质检站及湖南省有色加工材质量监督检验授权站。公司建立了完善的质量管理体系、环境管理体系、职业健康安全管理体系，通过了质量、职业健康安全与环境管理体系认证，并通过了知识产权管理体系认证。公司秉承“世界工具，财富利器”的经营理念，经营管理状态良好。

公司累计获得授权专利400余项，其中，发明专利140余项。累计承担了行业120项以上国行标制修订，公司先后获得国家级科技奖项6项，省级科技奖项40余项。

3.3 湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司

湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司(以下简称“郴州钨”)是本项目负责起草单位，公司隶属于五矿集团旗下中钨高新材料股份有限公司。郴州钨是一家管理手段科学、技术和装备精良、质量检测体系完善的新型工业企业。作为目前世界最大的钨冶炼企业，生产规模为年产APT13000吨，以上，主要产销APT、氧化钨、钨粉、碳化钨等系列钨制品，主持参与多项钨制品、钨精矿分析方法、钨制品化学分析方法。

3.4 厦门虹鹭钨钼工业有限公司

厦门虹鹭钨钼工业有限公司作为国内知名的钨钼材料及粉末制品制造商，占据了70%的钨丝市场份额，是跨国公司飞利浦、通用电气、欧司朗等大型企业的钨钼材料主要供应商，为全球客户提供最具竞争力的钨钼材料及粉末冶金制品。厦门虹鹭注重钨钼制品的开发研究，是钨丝国家标准的起草者。目前公司主

要生产高品质钨钼材料及粉末冶金制品，主要产品包括高纯钨粉、板材、棒材、丝材、钨坩埚、钼坩埚、钨聚合物、高温热场材料、CVD 钨制品，被广泛应用于电光源及电真空、半导体及电子技术、航空航天及汽车工业、机械制造及焊接、工业窑炉、3C 及医疗等领域。

3.5 自贡硬质合金有限责任公司

自贡硬质合金有限责任公司始建于1965年的三线建设时期，是中国自主创建的第一家大型硬质合金和钨钼制品生产企业，是五矿集团旗下硬质合金及钨钼产业的核心成员之一。公司在职员工约3000多人，现有总资产20多亿元，拥有100多项科研成果和国家级重点新产品，获得授权有效专利100多项。公司通过了 ISO9001 :2000 质量体系、ISO14001 环境管理体系、OHSAS18001 职业安全健康体系认证，检测体系获得了中国合格评定国家认可委员会 (CNAS) 认可，计量控制体系获得国家ISO10012 测量管理体系认证。

公司中心检测室检测项目涉及钨、钼制品、硬质合金及硬面材料化学成分、物理力学性能和金相组织结构等方面，共有200多项企业标准检测方法、30几项国家标准检测方法、10几项ASTM 标准检测方法应用于生产分析。中心有先进大型仪器设备二十几台，全部用于生产研发分析，为公司从原料选购到成品出库提供了大量的检测数据支持。公司中心检测室有一支经验丰富的检测技术队伍，检测技术人员为现场理化、金相物理检测提供了较强的技术支撑，具有标准制修订起草经历，曾主编修订两项行业标准，主编修制订两项国家标准，起草200多项企业标准用于生产研发分析。

3.6 赣州虹飞钨钼材料有限公司

赣州虹飞钨钼材料有限公司创立于1998年7月，由厦门钨业股份有限公司与原赣州钨钼材料厂合资组建。公司地处江西省赣州市章贡区经济开发区，是一家长期从事钨钼制品的研发、生产和销售的国家高新技术企业。公司拥有纯钨制品、特种钨丝、稀土钨电极3大系列产品；具备年产初级产品5000吨，深加工产品3000吨的生产能力。公司建有省级企业技术中心，现拥有32项专利，其中发明专利5项。公司相继承担了二十余项国家、省、市、区钨钼精深加工项目，其中3个项目获批科技部创新基金项目，1个项目获得了工信部稀土产业升级专项支持。

3.7江西省钨与稀土产品质量监督检验中心

江西省钨与稀土产品质量监督检验中心于2007年6月经国家质检总局批准筹建，2008年建成，2009年投入运行，2010年10月正式通过国家质检总局和国家认监委验收，是全国唯一的钨与稀土产品质量监督国家级法定技术机构，直属于江西省市场监督管理局，是独立公正的第三方检测机构。中心现有员工76人，其中博士1人，在读博士3人，硕士16人，设备原值达到7000万，包括GD-MS、ICP-MS/MS、XRD、SEM、XRF、TG-QMS、GC-MS、ICP-OES、激光粒度仪等一批具有国际先进的大型仪器设备。中心主要职能是开展钨与稀土等有色金属矿产品检验、地质实验测试、环境监测与检验、检测技术培训和有色金属领域内科学技术研究、开发与推广以及标准研究与制定等工作。目前，中心通过CNAS认证的检测能力有4大类、50种类别、452个参数，通过省级CMA认证的检测能力有7大类、79种类别、956个参数，产品检测范围从钨、稀土等几十种有色金属原矿及前端初级产品，一直延伸至产业链的后端下游产品。中心参与了我国首批1个稀土国际标准的标准制定，以及2个稀土国家标准外文版翻译校核工作；主导制定稀土有色行业等国家标准6项、行业标准5项、省地方标准7项；参与制定国家和行业标准32项。

3.8赣州冶研所检测技术服务有限公司

赣州冶研所检测技术服务有限公司前身为赣州有色冶金研究所分析中心，正式成立于2022年12月，其前身赣研所是新中国冶金系统最早成立的三个科研院所之一，现隶属于整合后的江西钨业控股集团有限公司，并承担江西钨业控股集团有限公司技术中心和博士后科研工作站运行和管理的工作职责。赣研所是一家集采矿、选矿、冶金、材料、环保、设备制造、自动化等多个专业，以有色金属、黑色金属和非金属为综合性研究主体，重点研发和推广钨、稀土、钽铌等有色金属资源采、选、冶、二次资源综合利用、节能环保、自动化新工艺、新技术和新设备以及非煤矿山工程设计、节能评估、安全检测、职业卫生以及有色金属产品分析检测、咨询等服务的综合性科研院所。赣州冶研所检测技术服务有限公司按照试验报告提供的方法对统一样品进行了分析，提供了精密度数据。

3.9西安汉唐分析检测有限公司

西安汉唐分析检测有限公司是西北有色金属研究院下属专门从事金属材料

检验检测业务的第三方检验检测机构，公司检验检测业务最早可追溯到1965年，具有近60年检验检测行业技术能力和经验积累，参与国际/国家/行业/地方标准制修订200余项。

3.10宁夏东方钨业股份有限公司

宁夏东方钨业股份有限公司，是中国有色矿业集团有限公司成员单位。公司成立于1999年4月30日，是我国钨钼材料生产研发的龙头企业，产品广泛应用于电子、通讯、航空、航天、冶金、石油、化工、体育、医疗、原子能、太阳能等领域。公司主导产品电容器级钨粉、钨丝在品种、规格、质量上均居钨电容器行业之首，与美英德日韩等多个国家钨电容器制造商建立了长期稳定的合作关系。

分析检测中心是宁夏东方钨业股份有限公司下设的专门分析检测机构，承担着公司生产的电容器级钨粉、冶金级钨粉、钨丝、钨钼钛金属及其加工制品等几十种产品的化学元素、气体元素以及电性检测、力学以及物性分析检测任务，检测中心拥有ICP-MS质谱仪、ICP-OES光谱仪、直流电弧光谱仪、原子吸收光谱仪、X荧光光谱仪、氧氮氢碳硫气体分析仪等几十台大型分析检测仪器设备。

4 参编单位及主要起草人工作情况

整个标准起草过程中各参编单位给予了大力支持帮助。由崇义章源钨业股份有限公司与株洲硬质合金集团、湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司、厦门虹鹭钨钼工业有限公司、自贡硬质合金有限责任公司、赣州虹飞钨钼材料有限公司、江西省钨与稀土产品质量监督检验中心(江西省钨与稀土研究院)赣州冶研所检测技术服务有限公司、西安汉唐分析检测有限公司、宁夏东方钨业股份有限公司等单位一起提供标准样品的数据验证。

标准主要起草人及分工见下表。

表1标准主要起草人及分工

序号	起草人	分工
1	徐国钻、龚斌、侯贵琼、王培	负责全过程的标准编制、协调工作
2	钟志强、唐险英、汤瑾、柴朝晖	负责标准审核、协调工作
3	张欣、张云霞、魏宏楠、罗燕生	负责调研、验证、标准起草
4	苏奕照、何翔、温	协助收集文件中产品情况调研，客户使用情况等资料收集

	晓玉、张仁惠、凌春福、颜晓华	
5	邹玉春、刘雷雷、许宁辉、石象	协助文件方案中技术资料讨论，数据收集

5主要工作过程

(1) 预研阶段

2020年8月-2021年10月，由崇义章源钨业股份有限公司标准小组对YS/T 559-2009《钨的发射光谱分析方法》标准进行了考察研究，发现该标准方法中很多操作已经不合时宜，亟需进行标准的修订和更新。进一步的了解了国内检测及市场应用情况，并开展现场实验验证，与企业技术人员、客户讨论了标准的技术要求。根据上述情况，整理并编制形成了YS/T559-20xx《钨的发射光谱分析方法》的标准项目建议书、标准草案及标准立项说明等材料。

(2) 立项阶段

1) 2021年11月，崇义章源钨业股份有限公司确定向全国有色金属标准化委员会提交YS/T 559-20xx《钨的发射光谱分析方法》的标准项目建议书、标准草案及标准立项说明等材料，全体委员会论证结论为同意标准修订申报。

2) 2022年11月，工业和信息化部办公厅关于印发2022年第三批行业标准制修订和外文版项目计划的通知工信厅科函〔2022〕312号文件要求，《钨的发射光谱分析方法》修订工作由崇义章源钨业股份有限公司负责牵头，项目编号2022-1726T-YS，项目完成年限为2024年。

(3) 修订阶段

1) 2022年11月，崇义章源钨业股份有限公司接到《钨的发射光谱分析方法》标准的修订任务后，立即组织相关技术人员成立了标准编制组，进行了相关资料的查询与收集工作，制订了工作计划和进度安排。

2) 2022年12月~2023年3月，编制组对需要修订的部分和参与修订机构进行沟通交流，并对产品的可相关性能进行了初步的试验工作，对数据进行了对比分析。

3) 2023年4月，对相关资料进行了分析和总结，并对产品分类和化学成分等相关问题进行核实，经修改，形成了本标准的征求意见稿和编制说明。

(4) 征求意见阶段

2023年8月21日，由全国有色金属标准化技术委员会主持，在贵阳市召开了

本标准讨论会。来自国标(北京)检验认证有限公司等二十多家单位对标准进行了充分细致的讨论，标准制定工作组根据讨论的意见和建议进行修改，形成了本标准送审稿和征求意见汇总表并提交标委会对标准进行审查。

同时全国有色金属标准化技术委员会通过工作群、邮件向委员单位征求意见，并将征求意见资料在www.cnsmq.com 网站上挂网。征求意见的单位主要包括生产、经销、使用、科研、检验等单位以及科研院校，征求意见单位广泛且具有代表性，征求意见时间大于2个月。标准制定工作组对收集的意见进行标准意见汇总处理表，标准制定组根据内容进行修改，形成标准送审稿。

(5) 审查阶段

2024年3月18日，由全国有色金属标准化技术委员会主持，在浙江温州召开了本标准的审定会。

(6) 报批阶段

二、标准的修订原则、主要内容与论据

1. 符合性：本着与时俱进、切合实际、合理利用资源、促进科技进步、促进产业升级与产品结构调整、满足市场需要和供需双方公平受益、获取最大社会综合效益的基本原则。文件严格按照 GB/T1.1-2020《标准化工作导则一第1部分：标准化文件的结构和起草规则》、GB/T20001.4-2015《标准编写规则第4部分：试验方法标准》、GB/T6379.2-2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

2. 合理性：反映当前国内各相关企业的生产检测技术水平，宜于应用，经济上合理。

3. 先进性：本文件涉及的内容，技术水平不低于当前国内先进水平。通过本标准的制定，促进国内外生产企业和相关行业的技术进步以及钨资源的检测起到积极作用。

三、文件主要内容的确定依据及主要试验验证情况

该方法的条件验证试验由崇义章源钨业股份有限公司和湖南柿竹园有色金属有限责任公司郴州钨制品分公司共同完成，采用三氧化钨发射光谱标准样品 YSS001-1996 进行验证，验证结果如下。

1. 样品选择

试验中所用的标准样品由株洲硬质合金集团制取的成套三氧化钨发射光谱

标准样品 YSS001-1996, 其各成份含量见表2。

实验验证样品选择以下具有代表性样品, 样品由崇义章源钨业股份有限公司提供, 分别是:

- 1) 高纯度、杂质元素含量低的三氧化钨样品: WO_3 ;
- 2) 个别元素较高的碳化钨粉样品: WC (粉末粒度为30Hm)。

以上两个样品经过充分混匀并通过多次检验确保其具有代表性, 其各成份含量见表3。

表 2 标准样品

质量分数/%

元素/点序	1#	2#	3#	4#	5#
Al	0.00043	0.0011	0.0027	0.0068	0.0166
As	0.00076	0.0018	0.0046	0.0114	0.0281
Bi	0.000071	0.00018	0.00042	0.00099	0.0025
Ca	0.00047	0.0011	0.0027	0.0069	0.0171
Cd	0.000064	0.00018	0.00046	0.0012	0.0028
Co	0.00043	0.0010	0.0027	0.0070	0.0170
Cr	0.00042	0.0010	0.0026	0.0063	0.0163
Cu	0.000089	0.00022	0.00054	0.0014	0.0035
Fe	0.00043	0.0010	0.0025	0.0065	0.0160
Mg	0.00029	0.00066	0.0017	0.0040	0.0102
Mn	0.00045	0.0011	0.0028	0.0070	0.0174
Mo	0.0018	0.0045	0.0114	0.0280	0.0686
Ni	0.00025	0.00061	0.0016	0.0039	0.0099
Pb	0.000098	0.00026	0.00062	0.0014	0.0041
Sb	0.00047	0.0012	0.0031	0.0073	0.0179
Si	0.00042	0.0012	0.0030	0.0060	0.0148

Sn	0.000079	0.00016	0.00037	0.00094	0.0022
Ti	0.00044	0.0010	0.0026	0.0067	0.0169

V	0.00038	0.00093	0.0025	0.0066	0.0166
---	---------	---------	--------	--------	--------

表 3 实验样品

质量分数/%

元素/样品	WO ₃	WC
Al	<0.0004	<0.0005
As	<0.0008	<0.0008
Bi	<0.0001	<0.0001
Ca	<0.0005	<0.0006
Cd	<0.0001	<0.0001
Co	<0.0004	5
Cr	<0.0004	31
Cu	<0.0001	<0.0001
Fe	<0.0005	31
Mg	<0.0003	<0.0003
Mn	<0.0005	<0.0005
Mo	<0.0018	<0.0018
Ni	<0.0003	10
Pb	<0.0001	<0.0001
Sb	<0.0005	<0.0006
Si	<0.0005	<0.0006
Sn	<0.0001	<0.0001
Ti	<0.0004	<0.0005
V	<0.0004	<0.0005

2. 测定范围的确定

因直读光谱仪生产的厂家不同，进口和国产仪器本身的灵敏度和精确度也不同，所使用的标准物质也有所不同，故不对测定范围进行修改，参照原发射光谱标准的测定范围，见表4。

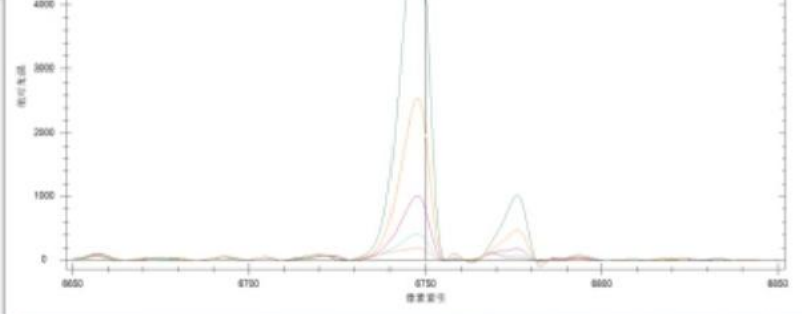
表4 测定范围

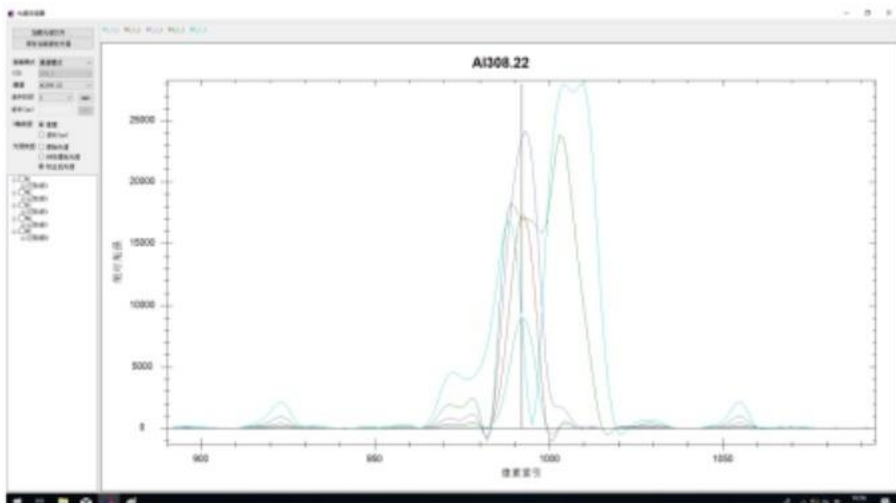
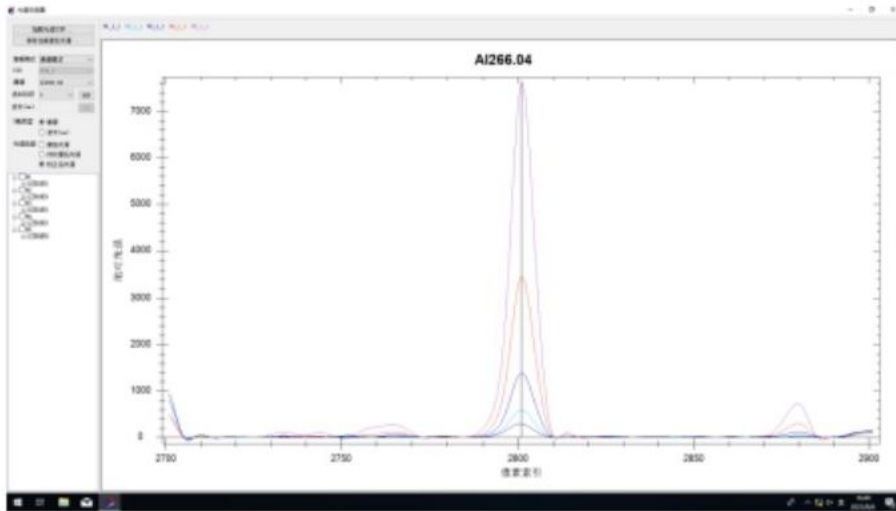
元素	测定范围/%	元素	测定范围/%
铁	0.0003~0.020	砷	0.00005~0.020
硅	0.0004~0.020	铅	0.00005~0.0024
铝	0.0002~0.010	铋	0.00005~0.0024
锰	0.0002~0.010	锡	0.00005~0.0024
镁	0.00015~0.010	锑	0.00025~0.010
镍	0.00015~0.010	铜	0.00003~0.0070
钛	0.00025~0.015	铬	0.00025~0.015
钒	0.00025~0.015	钙	0.0004~0.015
钴	0.00025~0.015	钼	0.0010~0.050
镉	0.00005~0.0030		

3. 分析线的选择

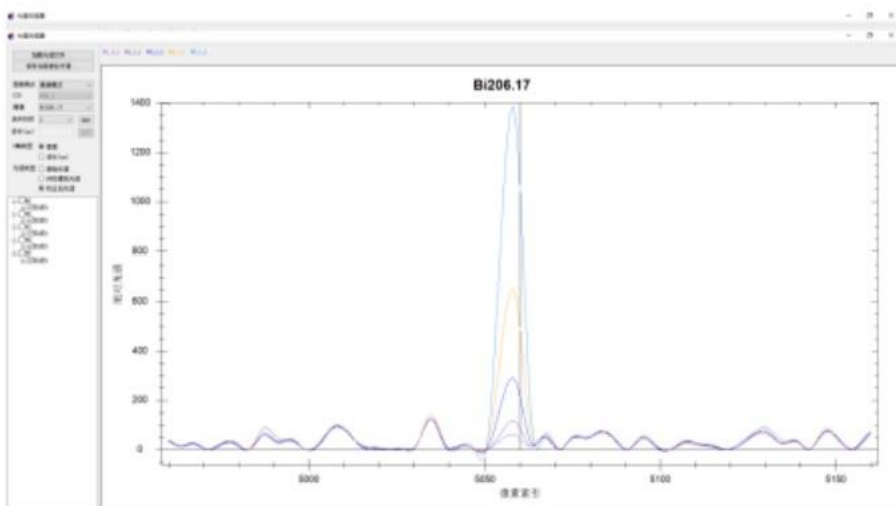
由于钨基体的谱线非常丰富，故在选择直读光谱仪的分析线时，应选择自吸小、展宽较小、其他元素干扰小等特点的分析线，如今直读光谱仪都有自带内标、自动扣背景的功能，所以在选择分析线的时候更加方便明朗，可根据标准样品光谱图形判定所选谱线是否合适，主要通过分析光谱的强度，峰形以及干扰情况来判定，现通过五个标准样品的光谱图来确定各元素分析线，见如下系列图。

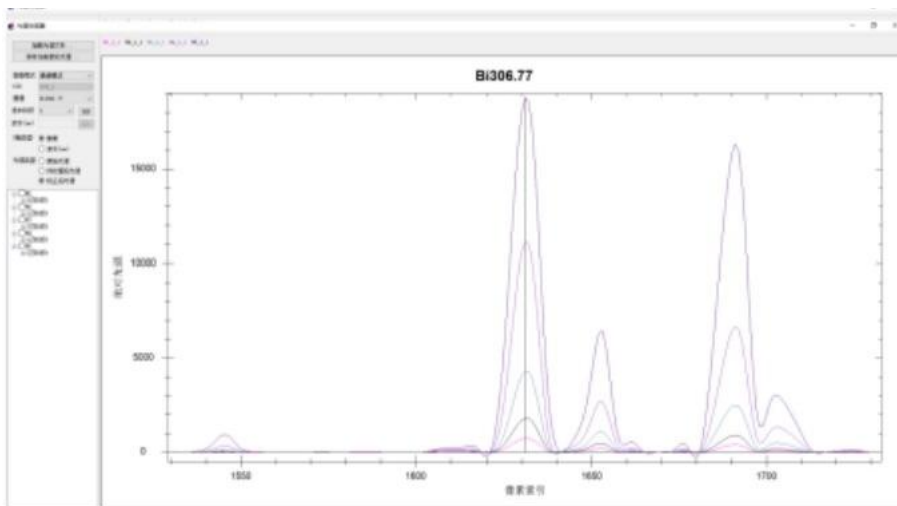
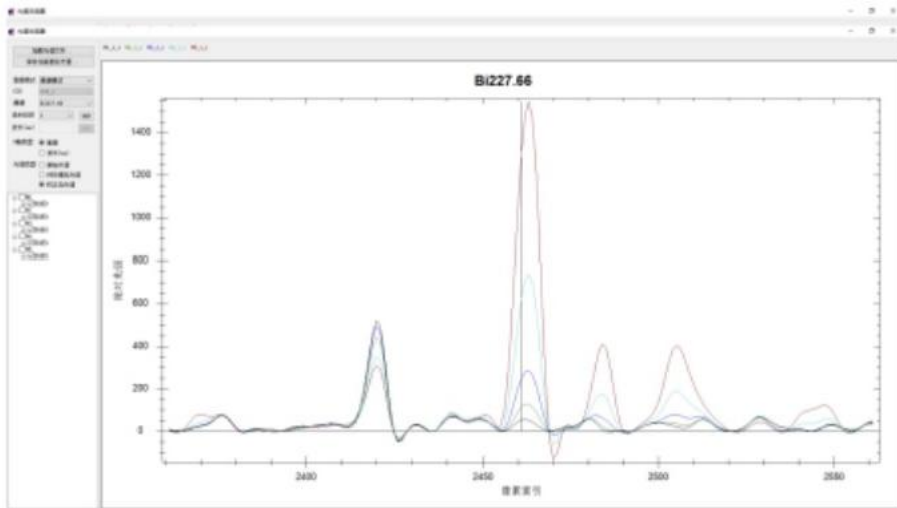
e.



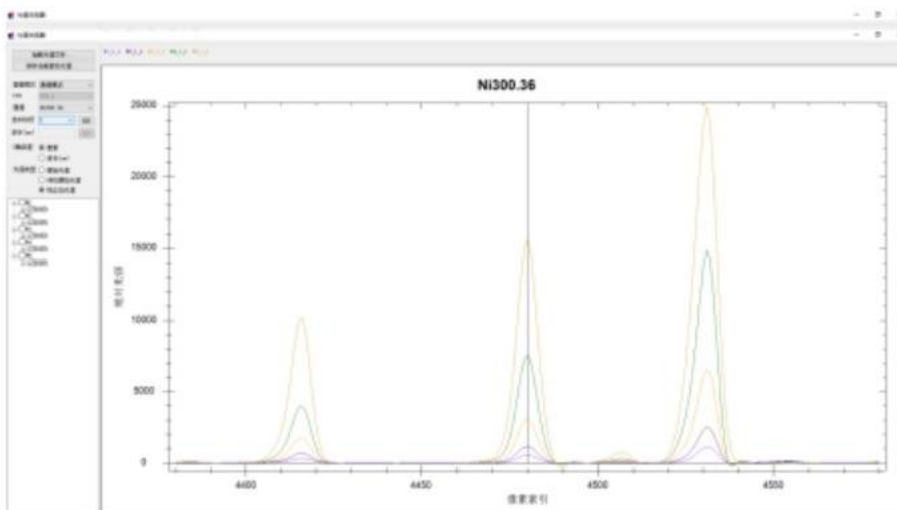


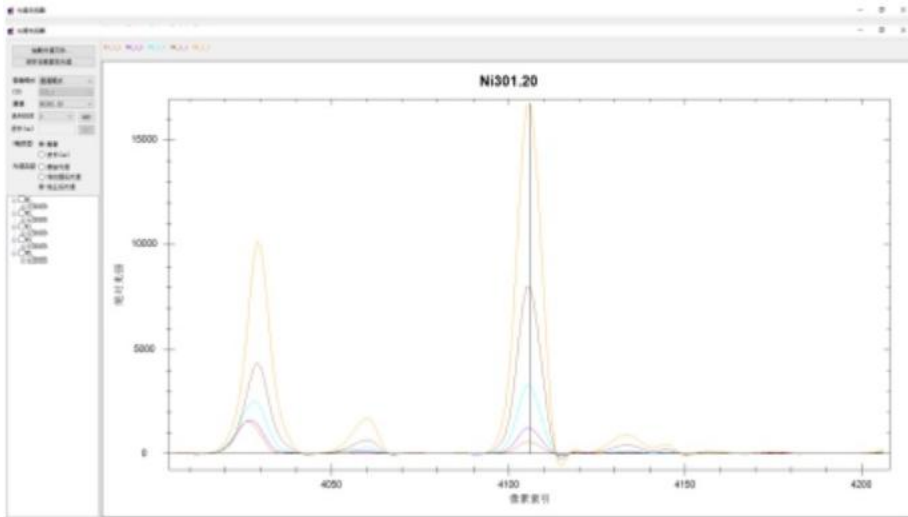
以上三图为Al 的三条谱线，对比发现，在266.04nm时强度明显，干扰少，故选择Al元素的分析线为266.04nm。



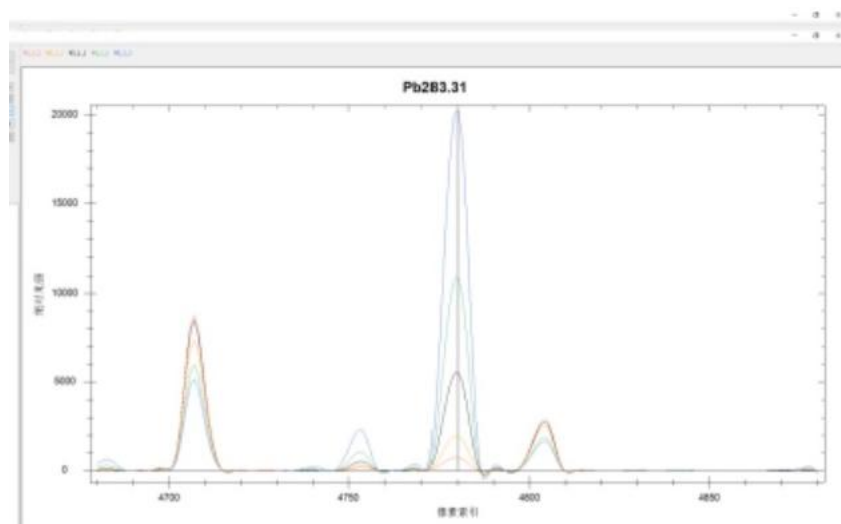
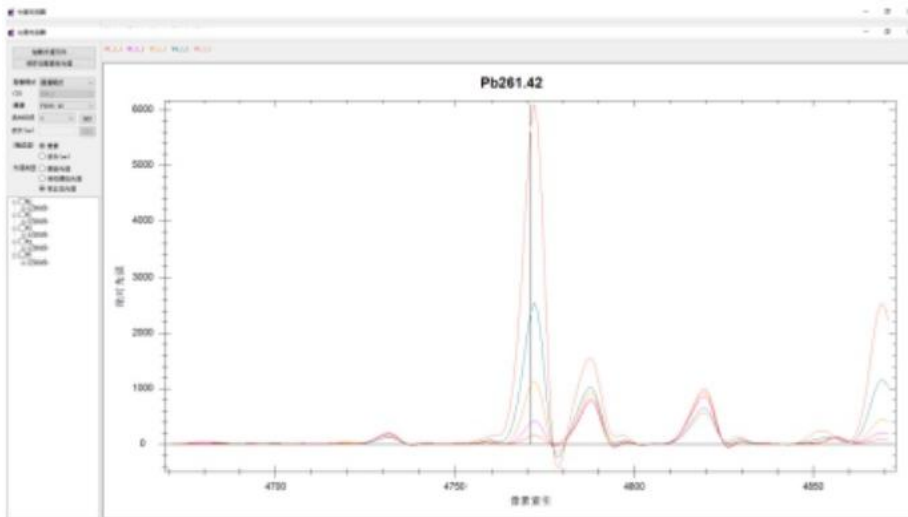


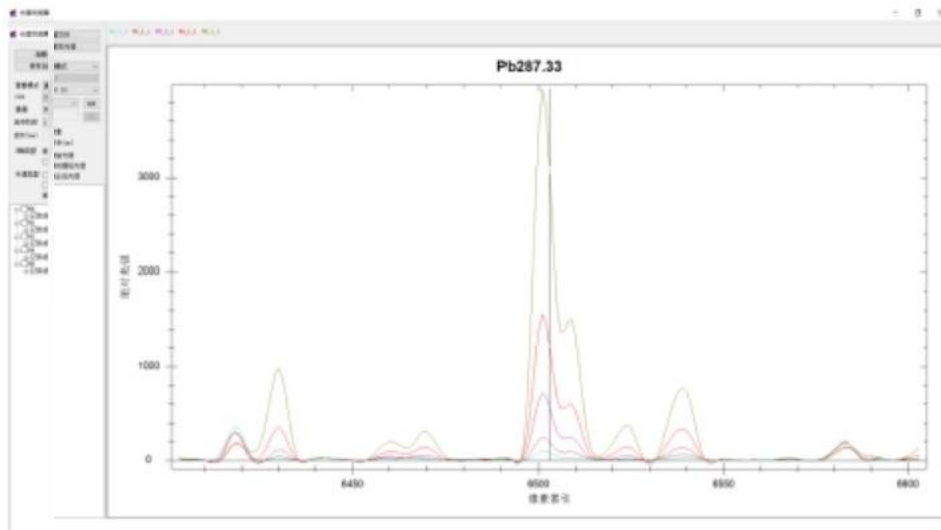
以上三图为 Bi元素的三条谱线，对比可得在306.77nm时强度明显，干扰少，故选择 Bi元素的分析线为306.77nm。





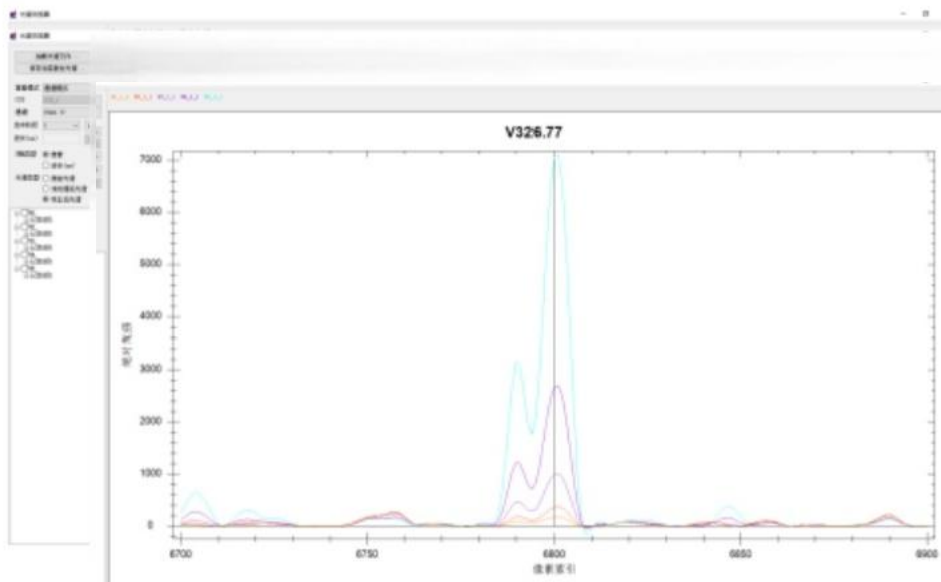
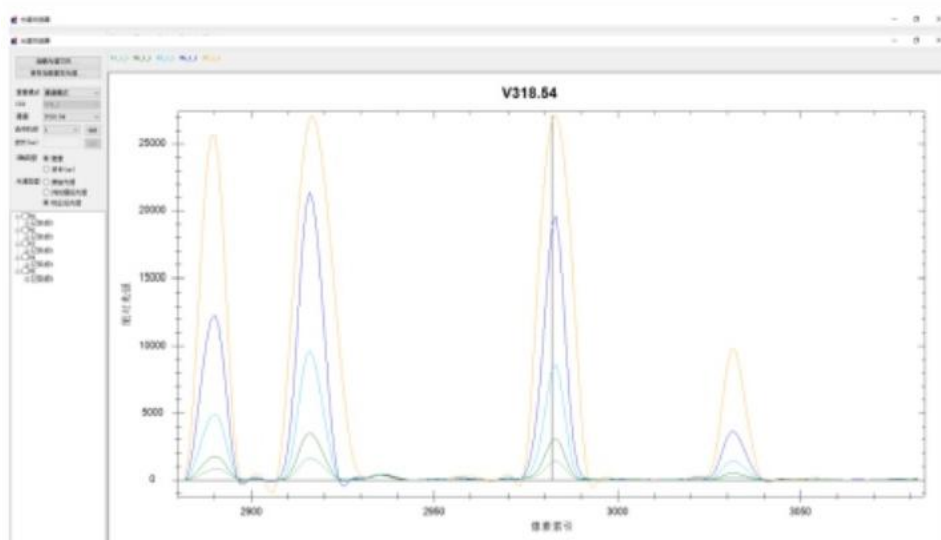
以上两图为Ni元素比较相近的两条谱线图，两条谱线强度都可以，但仔细对比发现，300.36nm时的干扰比301.20nm的略小，故选择Ni元素的分析线为300.36nm。





以上三图为 Pb 元素的三条谱线，对比可得在283.31nm时强度明显，干扰少，故选择

Pb元素的分析线为283.31nm。



以上两图为v元素的两条谱线，对比可得在318.54nm时强度明显，干扰少，故选择v元素的分析线为318.54nm。

通过以上方法分别对其他元素进行多方面综合判定，对各元素推荐波长如下表5。

表5分析线

元素	分析线/nm	测定范围/%
Al	266.04	0.0002~0.010
As	234.98	0.0005~0.020
Bi	306.69	0.00005~0.0020
Ca	317.93	0.0004~0.020
Cd	228.80	0.00005~0.0003
	326.10	0.0003~0.0030
Co	339.54	0.00025~0.015
Cr	284.33	0.00025~0.015
Cu	327.39	0.00003~0.0005
	282.44	0.0005~0.0070
Fe	295.39	0.0003~0.020
Mg	277.98	0.00015~0.010
Mn	293.31	0.0002~0.010
Mo	313.26	0.0010~0.050
Ni	300.36	0.00015~0.010
Pb	283.31	0.00005~0.0020
Sb	259.81	0.00025~0.010
Si	251.43	0.0004~0.020
Sn	284.00	0.00005~0.0020
Ti	324.20	0.00025~0.015

v	318.54	0.00025~0.015
---	--------	---------------

4. 缓冲剂的选择

光谱缓冲剂是在发射光谱分析中，同时加入到试样中以降低干扰的添加物。光栅摄谱仪所使用的旧缓冲剂为石墨碳粉、氟化钠、碳酸钠、氧化锌、氧化镓、氧化锆，直读光谱仪所选用的新缓冲剂为95%石墨碳粉、5%碳酸锂，其中加入

石墨碳粉可以使易挥发的三氧化钨(沸点1750℃, 850℃显著升华)转化为极难挥发的碳化钨(沸点6000℃), 抑制基体元素的蒸发, 减少基体干扰, 碳酸锂可以稳定弧焰, 促进杂质元素的蒸发。 实验选择标准样品2#、3#以及两个实验样品, 按照实验步骤分析, 结果见表6。

表6缓冲剂选择实验

质量分数/%

缓冲剂 元素/点序	旧缓冲剂				新缓冲剂			
	2#	3#	WO ₃	WC	2#	3#	WO ₃	WC
Al	0.0010	0.0027	<0.0004	<0.0005	0.0011	0.0027	<0.0004	<0.0005
As	0.0018	0.0045	<0.0008	<0.0008	0.0018	0.0046	<0.0008	<0.0008
Bi	0.00018	0.00045	<0.0001	<0.0001	0.00018	0.00044	<0.0001	<0.0001
Ca	0.0011	0.0027	<0.0005	<0.0006	0.0011	0.0027	<0.0005	<0.0006
Cd	0.00020	0.00049	<0.0001	<0.0001	0.00019	0.00047	<0.0001	<0.0001
Co	0.0010	0.0027	<0.0004	0.0005	0.0010	0.0027	<0.0004	0.0005
Cr	0.0010	0.0026	<0.0004	0.0031	0.0010	0.0026	<0.0004	0.0030
Cu	0.00028	0.00056	<0.0001	<0.0001	0.00026	0.00054	<0.0001	<0.0001
Fe	0.0010	0.0025	<0.0005	0.0032	0.0010	0.0025	<0.0005	0.0031
Mg	0.00070	0.0017	<0.0003	<0.0003	0.00071	0.0017	<0.0003	<0.0003
Mn	0.0011	0.0028	<0.0005	<0.0005	0.0011	0.0028	<0.0005	<0.0005
Mo	0.0046	0.0115	<0.0018	<0.0018	0.0045	0.0114	<0.0018	<0.0018
Ni	0.00065	0.0016	<0.0003	10	0.00066	0.0016	<0.0003	10
Pb	0.00029	0.00064	<0.0001	<0.0001	0.00027	0.00063	<0.0001	<0.0001
Sb	0.0013	0.0031	<0.0005	<0.0006	0.0012	0.0031	<0.0005	<0.0006
Si	0.0012	0.0031	<0.0005	<0.0006	0.0012	0.0030	<0.0005	<0.0006
Sn	0.00018	0.00035	<0.0001	<0.0001	0.00019	0.00037	<0.0001	<0.0001

Ti	0.0010	0.0026	<0.0004	<0.0005	0.0010	0.0026	<0.0004	<0.0005
V	0.00099	0.0025	<0.0004	<0.0005	0.00096	0.0025	<0.0004	<0.0005

由表6可见，使用两种缓冲剂均能满足检测要求，且新缓冲剂简单易配制，

故可选用石墨碳粉95%+碳酸锂5%为缓冲剂

5. 试样蒸发稳定性的提高

样品的起弧和激发过程中，经常发生试样从电极中飞溅出来，影响分析结果的准确性。在电极装满试样后，滴加蔗糖溶液并烘干，使粉末样品黏结起来，减少了起弧的喷溅，在样品中形成一个孔穴，激发时样品不与弧焰直接接触，而通过电极的热传导作用使试样升温，样品激发时形成熔珠不会冒出电极端，减少了电弧的游离，提高了分析结果的准确性。分别对两个实验样品进行滴加蔗糖溶液实验，分别连续测定11次，结果见表7。

表7试样稳定性实验

样品	实验情况	分析结果
WO ₃	按照实验步骤制样后未滴加蔗糖溶液连续测定11次	有1份样品飞溅，结果无效
	按照实验步骤制样后滴加一滴蔗糖溶液连续测定11次	无样品飞溅，结果满意
WC	按照实验步骤制样后未滴加蔗糖溶液连续测定11次	有3份样品飞溅，结果无效
	按照实验步骤制样后滴加一滴蔗糖溶液连续测定11次	无样品飞溅，结果满意

由表7可见，滴入蔗糖溶液后可以减少样品飞溅的情况发生，特别是对于粉末粒度大的样品，必要时需加入一滴蔗糖溶液。

6. 检出限和定量限

以缓冲剂为空白，重复测定11次，以3倍标准偏差计算检出限，10倍标准偏差计算定量限，各元素检出限和定量限统计结果见表8。

表8检出限和定量限

元素	SD	检出限	定量限	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
M	0.037	0.11	0.37	0.14	0.15	0.14	0.105	0.08	0.05	0.05	0.08	0.14	0.13	0.11
g	39	22	39	65	65	90	6	54	52	59	40	30	60	22
Al	0.058	0.17	0.58	2.37	2.31	2.48	2.351	2.34	2.35	2.30	2.39	2.31	2.46	2.35
	12	44	12	06	29	3	7	27	46	40	59	74	11	00

Si	0.199	0.59	1.99	1.93	1.70	2.00	1.812	1.75	1.55	1.91	1.99	1.86	2.34	1.88
	79	94	79	75	81	50	8	64	61	14	68	99	06	78
C	0.021	0.06	0.21	0.12	0.13	0.15	0.099	0.10	0.08	0.08	0.11	0.10	0.11	0.08
a	84	55	84	11	23	68	87	97	66	43	56	85	03	52

Ti	0.041 43	0.12 43	0.41 43	2.04 50	1.99 04	1.97 34	2.037 0	1.98 30	1.95 83	1.97 14	2.06 60	1.98 97	1.92 42	2.01 2
V	0.029 17	0.08 75	0.29 17	1.95 00	1.93 54	1.93 86	1.937 8	1.92 78	1.93 91	1.92 94	1.90 69	1.93 50	2.01 81	1.90 98
Cr	0.133 40	0.40 02	1.33 40	1.08 19	1.09 07	1.48 42	1.073 0	1.09 09	1.06 36	1.03 33	1.27 32	1.11 25	1.10 02	1.24 25
M n	0.038 00	0.11 40	0.38 00	1.05 07	0.95 66	0.96 14	0.925 0	0.95 82	0.93 50	0.93 14	0.99 47	0.93 05	0.97 68	0.99 86
Fe	0.304 73	0.91 42	3.04 73	1.47 55	1.49 01	2.41 41	1.437 1	1.50 30	1.45 60	1.57 45	1.59 03	1.78 23	2.04 43	1.77 65
C o	0.026 37	0.07 91	0.26 37	1.72 81	1.73 14	1.74 70	1.708	1.75 84	1.77 02	1.68 42	1.70 93	1.75 44	1.74 60	1.70 99
Ni	0.136 82	0.41 05	1.36 82	0.49 87	0.85 91	0.45 18	0.749 2	0.50 41	0.73 41	0.45 25	0.57 86	0.50 26	0.53 67	0.65 68
C u	0.008 83	0.02 65	0.08 83	0.72 85	0.72 92	0.72 85	0.746 4	0.72 85	0.72 96	0.72 94	0.72 86	0.73 04	0.72 86	0.70 72
A s	0.245 39	0.73 62	2.45 39	1.34 57	0.99 42	1.20 98	0.921 9	1.13 50	0.96 16	1.01 44	0.57 06	1.20 15	1.51 19	1.11 34
M o	0.486 46	1.45 94	4.86 46	8.45 87	7.21 70	7.10 09	6.977 4	7.80 40	7.68 10	7.13 06	7.72 06	7.15 49	7.89 52	8.13 56
C d	0.016 57	0.04 97	0.16 57	0.49 24	0.48 85	0.48 57	0.490 5	0.49 46	0.49 68	0.48 65	0.46 79	0.48 36	0.43 86	0.47 68

S n	0.015 59	0.04 68	0.15 59	0.22 40	0.21 65	0.22 99	0.226 4	0.22 38	0.26 55	0.22 47	0.19 92	0.22 47	0.22 19	0.22 10
S b	0.106 97	0.32 09	1.06 97	2.23 00	1.97 78	2.06 79	2.040 0	2.12 71	2.03 84	2.03 85	2.26 67	1.94 11	1.93 56	2.09 85
P b	0.011 19	0.03 36	0.11 19	0.34 48	0.32 57	0.33 52	0.331 0	0.32 62	0.31 35	0.32 58	0.30 15	0.32 59	0.32 95	0.32 13
Bi	0.007	0.02	0.07	0.35	0.34	0.34	0.352	0.34	0.35	0.35	0.36	0.35	0.34	0.33

	43	23	43	00	82	55	1	69	13	43	64	06	25	69
--	----	----	----	----	----	----	---	----	----	----	----	----	----	----

7. 精密度的测定

(1) 按分析步骤对标准样品的五个点和WC 实验样品分别测定11次，统计其平均值和 RSD，结果见下列表。

表9标准样品1#精密度

元素	测定值(%)	平均值(%)	RSD(%)
Al	0.00043、0.00043、0.00038、0.00042、0.00042、0.00041、 0.00043、0.00039、0.00040、0.00041、0.00041	0.00041	3.60
As	0.00078、0.00076、0.00072、0.00080、0.00077、0.00079、 0.00077、0.00079、0.00078、0.00075、0.00078	0.00077	2.75
Bi	0.000066、0.000072、0.000068、0.000070、0.000067、0.000071、 0.000073、0.000069、0.000075、0.000075、0.000075	0.000071	4.41
Ca	0.00042、0.00045、0.00044、0.00045、0.00040、0.00043、 0.00045、0.00046、0.00042、0.00047、0.00046	0.00044	4.58
Cd	0.000055、0.00005、0.000056、0.000053、0.000055、0.000058、 0.000054、0.000057、0.000058、0.000052、0.000052	0.000055	4.58
Co	0.00038、0.00037、0.00037、0.00038、0.00040、0.00039、 0.00037、0.00038、0.00040、0.00041、0.00039	0.00039	3.39
Cr	0.00046、0.00048、0.00046、0.00045、0.00049、0.00047、 0.00043、0.00045、0.00046、0.00048、0.0005	0.00047	4.12
Cu	0.000096、0.00010、0.000089、0.00011、0.000096、0.000098、 0.000095、0.00010、0.000099、0.000095、0.000099	0.000098	4.97
Fe	0.00038、0.00035、0.00036、0.00036、0.00036、0.00037、 0.00038、0.00035、0.00038、0.00037、0.00039	0.00037	3.44
Mg	0.00021、0.00023、0.00025、0.00023、0.00024、0.00025、 0.00023、0.00024、0.00023、0.00023、0.00024	0.00023	4.59
Mn	0.00046、0.00047、0.00049、0.00048、0.00048、0.00046、 0.00045、0.00044、0.00048、0.00046、0.00047	0.00047	3.04
Mo	0.00182、0.00178、0.0018、0.00179、0.0018、0.00185、0.00172、 0.00188、0.00173、0.00175、0.00174	0.0018	2.69

Ni	0.00023、0.00024、0.00023、0.00023、0.00025、0.00021、 0.00024、0.00023、0.00024、0.00022、0.00023	0.00023	4.44
Pb	0.000086、0.000089、0.000088、0.000089、0.000093、0.000090、 0.000086、0.000088、0.000092、0.000090、0.000089	0.000089	2.32
Sb	0.00052、0.00053、0.00049、0.00049、0.00046、0.00048、 0.00052、0.00051、0.00053、0.00049、0.00048	0.00050	4.43
Si	0.00049、0.00046、0.00048、0.00049、0.00049、0.00043、 0.00044、0.00045、0.00046、0.00046、0.00047	0.00047	4.23
Sn	0.000068、0.000069、0.000066、0.000070、0.000068、0.000066、 0.000068、0.000069、0.000068、0.000069、0.000068	0.000068	1.71
Ti	0.00040、0.00039、0.00043、0.00041、0.00042、0.00042、	0.00041	2.96

	0.00042、0.00041、0.00043、0.00042、0.00040		
V	0.00035、0.00036、0.00037、0.00036、0.00035、0.00036、 0.00036、0.00036、0.00037、0.00038、0.00038	0.00036	2.69

表10 标准样品2#精密度

元素	测定值(%)	平均值(%)	RSD(%)
Al	0.00102、0.00105、0.00106、0.00112、0.00110、0.00113、 0.00109、0.00100、0.00108、0.00111、0.00108	0.00108	3.62
As	0.00186、0.00185、0.00184、0.00185、0.00181、0.00177、 0.00176、0.00177、0.00175、0.00173、0.00175	0.00179	2.56
Bi	0.000176、0.000172、0.000176、0.000177、0.000182、0.000183、 0.000179、0.000176、0.000186、0.000185、0.000186	0.00018	2.55
Ca	0.00112、0.00105、0.00106、0.00112、0.00110、0.00113、 0.00109、0.00100、0.00108、0.00111、0.00108	0.00109	3.34
Cd	0.000175、0.000172、0.000176、0.000177、0.000180、0.000183、 0.000179、0.000176、0.000186、0.000181、0.000186	0.00018	2.41
Co	0.00108、0.00108、0.00108、0.00106、0.00105、0.00106、 0.00107、0.00103、0.00102、0.00105、0.00103	0.00106	1.95
Cr	0.00100、0.00098、0.00092、0.00095、0.00096、0.00093、 0.00094、0.00099、0.00095、0.00098、0.00095	0.00096	2.53
Cu	0.000253、0.000262、0.000256、0.000264、0.000258、0.000264、 0.000253、0.000265、0.000256、0.000261、0.000259	0.00026	1.60
Fe	0.00098、0.00098、0.00092、0.00095、0.00096、0.00093、 0.00094、0.00099、0.00095、0.00096、0.00095	0.00096	2.16
Mg	0.00072、0.00076、0.00075、0.00073、0.00072、0.00074、 0.00069、0.00075、0.00073、0.00078、0.00070	0.00073	3.40
Mn	0.0012、0.00116、0.00119、0.00113、0.00116、0.00118、0.00119、 0.00114、0.00121、0.00118、0.00117	0.00117	2.00
Mo	0.00462、0.00459、0.00463、0.00452、0.00462、0.00457、 0.00463、0.00451、0.00452、0.00465、0.00459	0.00460	1.04

Ni	0.000692、0.000654、0.000682、0.000635、0.000652、0.000658、 0.000685、0.000675、0.000672、0.000654、0.000655	0.00066	2.49
Pb	0.000282、0.000265、0.000292、0.000286、0.000289、0.000276、 0.000284、0.000281、0.000273、0.000269、0.000276	0.00028	2.86
Sb	0.00132、0.00126、0.00128、0.00129、0.00123、0.00131、 0.00124、0.00131、0.00126、0.00127、0.00120	0.00127	2.79
Si	0.00116、0.00119、0.00112、0.00114、0.00116、0.00121、 0.00113、0.00117、0.00111、0.00112、0.00115	0.00115	2.58
Sn	0.000154、0.000166、0.000165、0.000155、0.000163、0.000166、 0.000156、0.000156、0.000172、0.000169、0.000168	0.00016	3.73
Ti	0.00096、0.00098、0.00092、0.00096、0.00094、0.00101、 0.00102、0.00095、0.00096、0.00094、0.00092	0.00096	3.23

V	0.00102、0.00100、0.00098、0.00092、0.00097、0.00103、 0.00099、0.00105、0.00104、0.00099、0.00098	0.00100	3.53
---	---------------------------------------------------------------------------------------------	---------	------

表11 标准样品3#精密度

元素	测定值(%)	平均值(%)	RSD(%)
Al	0.00265、0.00266、0.00275、0.00266、0.00263、0.00272、 0.00266、0.00277、0.00265、0.00266、0.00271	0.00268	1.64
As	0.00452、0.00446、0.00453、0.00455、0.00443、0.00444、 0.00448、0.00442、0.00452、0.00451、0.00455	0.00449	1.02
Bi	0.000433、0.00044、0.000436、0.000438、0.000441、0.000432、 0.000436、0.000431、0.000433、0.000435、0.000432	0.00044	0.74
Ca	0.00276、0.00277、0.00278、0.00277、0.00269、0.00279、 0.00275、0.00277、0.00276、0.00273、0.00279	0.00276	1.00
Cd	0.000482、0.000469、0.000472、0.000468、0.000477、0.000488、 0.000465、0.000492、0.000483、0.000487、0.000488	0.00048	1.88
Co	0.00276、0.00276、0.00278、0.00277、0.00269、0.00269、 0.00275、0.00277、0.00276、0.00273、0.00275	0.00275	1.07
Cr	0.00255、0.00256、0.00249、0.00245、0.00256、0.00253、 0.00255、0.00258、0.00249、0.00256、0.00251	0.00253	1.51
Cu	0.000523、0.000525、0.000532、0.000528、0.000516、0.000528、 0.000508、0.000526、0.00054、0.000536、0.000518	0.00053	1.66
Fe	0.00238、0.00242、0.00242、0.00235、0.00246、0.00236、 0.00241、0.00246、0.00238、0.00245、0.00246	0.00241	1.63
Mg	0.00178、0.00182、0.00181、0.00176、0.00179、0.00177、 0.00183、0.00185、0.00179、0.00176、0.00177	0.00179	1.60
Mn	0.00282、0.0028、0.00279、0.00278、0.00277、0.00285、0.00283、 0.00284、0.00282、0.00281、0.00276	0.00281	0.99
Mo	0.0113、0.0116、0.0115、0.0116、0.0116、0.0115、0.0113、 0.0114、0.0115、0.0112、0.0116	0.01150	1.19
Ni	0.00162、0.00163、0.00162、0.00159、0.00158、0.00161、 0.00157、0.00155、0.00163、0.00156、0.00158	0.00159	1.72

Pb	0.00063、0.00064、0.00062、0.00065、0.00062、0.00063、 0.00064、0.00064、0.00062、0.00065、0.00065	0.00064	1.82
Sb	0.00321、0.00312、0.00316、0.00318、0.00321、0.00321、 0.00322、0.00319、0.00317、0.00315、0.00311	0.00318	1.13
Si	0.00311、0.00312、0.00314、0.00305、0.00312、0.00302、 0.00309、0.00301、0.00305、0.00304、0.0031	0.00308	1.39
Sn	0.00036、0.00036、0.00035、0.00036、0.00035、0.00035、 0.00034、0.00036、0.00035、0.00035、0.00036	0.00035	1.82
Ti	0.00256、0.00258、0.00257、0.00253、0.00261、0.00254、 0.00265、0.00263、0.00259、0.00255、0.00256	0.00258	1.40
V	0.00244、0.00245、0.00245、0.00252、0.00249、0.00248、	0.00248	1.38

	0.00248、0.00247、0.00246、0.00253、0.00255		
--	-----------------------------------------	--	--

表12 标准样品4#精密度

元素	测定值(%)	平均值(%)	RSD(%)
Al	0.00677、0.00673、0.00666、0.00673、0.00672、0.00674、 0.00679、0.00673、0.00679、0.00674、0.00689	0.00675	0.82
As	0.0112、0.0113、0.0112、0.0115、0.0114、0.0113、0.0111、 0.0112、0.0113、0.0113、0.0114	0.01129	0.96
Bi	0.00096、0.00093、0.00092、0.00093、0.00095、0.00092、 0.00091、0.00092、0.00092、0.00095、0.00094	0.00093	1.64
Ca	0.00699、0.00695、0.00702、0.00705、0.00712、0.00706、 0.00701、0.00698、0.00692、0.00705、0.00712	0.00702	0.87
Cd	0.00121、0.00126、0.00125、0.00121、0.00124、0.00122、 0.00124、0.00124、0.00125、0.00126、0.00121	0.00124	1.52
Co	0.00693、0.00695、0.00702、0.00703、0.00699、0.00692、 0.00711、0.00706、0.00705、0.00697、0.00711	0.00701	0.91
Cr	0.00618、0.00621、0.00628、0.00623、0.00617、0.00625、 0.00629、0.00625、0.00625、0.00631、0.00628	0.00625	0.68
Cu	0.00138、0.00136、0.00136、0.00135、0.00136、0.00142、 0.00137、0.00141、0.00136、0.00138、0.00139	0.00138	1.56
Fe	0.00633、0.00642、0.00638、0.00639、0.00645、0.00642、 0.00644、0.00632、0.00647、0.00649、0.00651	0.00642	0.91
Mg	0.00392、0.00395、0.00389、0.00395、0.00397、0.00402、 0.00395、0.00398、0.00392、0.00391、0.00401	0.00395	0.99
Mn	0.00695、0.00695、0.00706、0.00703、0.00699、0.00698、 0.00711、0.00706、0.00705、0.00697、0.00711	0.00702	0.80
Mo	0.0278、0.0282、0.0281、0.0284、0.0282、0.0283、0.0276、 0.0276、0.0281、0.0284、0.0283	0.0281	1.00
Ni	0.00382、0.00379、0.00381、0.00386、0.00386、0.00385、 0.00388、0.00391、0.00387、0.00382、0.00381	0.00384	0.90

Pb	0.00142、0.00141、0.00136、0.00138、0.00135、0.00136、 0.00138、0.00138、0.00139、0.00132、0.00135	0.00137	1.99
Sb	0.00706、0.00715、0.00724、0.00716、0.00718、0.00713、 0.00725、0.00719、0.00708、0.00712、0.00714	0.00715	0.79
Si	0.00613、0.00615、0.00621、0.00614、0.00616、0.00623、 0.00622、0.00618、0.00609、0.00617、0.00606	0.00616	0.82
Sn	0.000896、0.000895、0.000909、0.000894、0.000899、0.000916、 0.000911、0.000896、0.000907、0.000912、0.000905	0.00090	0.83
Ti	0.00661、0.00659、0.00658、0.00655、0.00669、0.00672、 0.00654、0.00651、0.00667、0.00663、0.00664	0.00661	0.95
V	0.00664、0.00655、0.00662、0.00652、0.00671、0.00669、 0.00668、0.00663、0.00665、0.00658、0.00651	0.00662	0.98

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。
如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/995242111241011131>