



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 20127.4—2006

## 钢铁及合金 痕量元素的测定 第4部分：石墨炉原子吸收光谱法 测定铜含量

Steel and alloy—Determination of trace element contents—  
Part 4: Determination of copper content by graphite furnace atomic  
absorption 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  
中国国家标准化管理委员会

发布

## 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-示波极谱法测定锆含量；
- 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锑含量；
- 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 4 部分。

本部分的附录 A、附录 B 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：中国科学院金属研究所、北京航空材料研究院、山东省冶金科学研究院。

本部分主要起草人：刘正、罗倩华。

# 钢铁及合金 痕量元素的测定

## 第4部分:石墨炉原子吸收光谱法

### 测定铜含量

#### 1 范围

本部分规定了用石墨炉原子吸收光谱法测定铜含量的方法。

本部分适用于钢铁及合金中质量分数为 0.000 1%~0.006 0%铜的含量。

#### 2 规范性引用文件

下列标准所包含的条款通过本部分的引用而构成本部分的条款。凡是注日期的引用标准,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标准的最新版本。凡是不注日期的引用标准,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 4470 火焰发射、原子吸收和原子荧光光谱分析术语

GB/T 15337 原子吸收光谱分析法通则

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

试料用适宜比例的盐酸和硝酸的混合酸溶解。将溶液引入电热原子化器,使用背景校正,用原子吸收光谱仪于 324.8 nm 波长处测量铜的吸光度。

#### 4 试剂与材料

除非另有说明,在分析中仅使用确认为优级纯的试剂和二次蒸馏水或去离子水。

4.1 盐酸, $\rho$  约 1.19 g/mL。

4.2 硝酸, $\rho$  约 1.42 g/mL。

4.3 铜标准溶液

4.3.1 铜贮备溶液,1 000.0  $\mu$ g/L。

称取 1.000 0 g 高纯铜(质量分数大于 99.9%),于 100 mL 烧杯中,加 10 mL 硝酸(4.2)和 10 mL 水,加热溶解。待溶解完全后,冷却,将溶液转移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

此贮备溶液 1 mL 含 1 000.0  $\mu$ g 铜。

4.3.2 铜标准溶液 A,100.0  $\mu$ g/mL。

移取 10.00 mL 铜贮备溶液(4.3.1)置于 100 mL 容量瓶中,加 9 mL 硝酸,加水至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 100.0  $\mu$ g 铜。

4.3.3 铜标准溶液 B,10.0  $\mu$ g/mL。

移取 10.0 mL 铜标准溶液 A(4.3.2)置于 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 硝酸,加水至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 10.0  $\mu$ g 铜。

4.3.4 铜标准溶液 C,1.00  $\mu$ g/mL。

移取 10.0 mL 铜标准溶液 B(4.3.3)置于 100 mL 容量瓶中,加 10 mL 硝酸,加水至刻度,混匀。

此溶液 1 mL 含 1.00  $\mu$ g 铜,现用现配。

#### 4.4 镍溶液, 50 mg/mL。

称取 5.00 g 高纯镍(质量分数大于 99.99%)于 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 硝酸(4.2),加热溶解,溶解完全后,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,混匀。

#### 4.5 铁溶液, 50 mg/mL。

称取 5.00 g 高纯铁(质量分数大于 99.98%,铜含量小于 0.000 5%)于 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 盐酸(4.1)和 20 mL 水,缓慢加热溶解,溶解完全后,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,混匀。

#### 4.6 钴溶液, 50 mg/mL。

称取 5.00 g 高纯钴(质量分数大于 99.99%)于 100 mL 烧杯中,加入 30 mL 硝酸(4.2),加热溶解,溶解完全后,冷却至室温,移入 100 mL 容量瓶中,加水至刻度,混匀。

### 5 仪器与设备

#### 5.1 原子吸收光谱仪

配有自动进样器(5  $\mu$ L~200  $\mu$ L)、背景校正系统和高速记录仪或联机读取装置。

铜空心阴极灯,热解涂层石墨管或平台石墨管。

仪器经 7.3.3.2 最佳化后,仪器性能指标须符合 5.1.1~5.1.4 的要求。

##### 5.1.1 灵敏度最低要求

基体溶液中铜的特征量应小于 5.0 pg。

##### 5.1.2 最小精密度

校准曲线的最大浓度校准溶液测量 10 次,其吸收值的标准偏差不得超过该溶液的平均吸收值的 10%;校准曲线最小浓度校准溶液(不是零校准溶液)测量 10 次,其吸收值的标准偏差不得高于最大浓度校准溶液的平均吸收值的 4%。

##### 5.1.3 检出限

测量 11 次基体溶液,计算吸光度的标准偏差  $\sigma$ ,按  $3\sigma$  计算出铜的检出限应低于 0.5 ng/mL。

##### 5.1.4 校准曲线的线性

将校准曲线按浓度等分成五段,最高段吸光度的差值与最低段吸光度的差值之比应不小于 0.7。

#### 5.2 所有玻璃仪器应为硬质硼玻璃材料。

### 6 取制样

按 GB/T 20066 或适当的国家标准取样制。

### 7 分析步骤

#### 7.1 试料量

根据试样中铜的含量称取试样量,精确至 0.1 mg。

a) 铜含量在 0.000 1%~0.001 0%,称取 0.40 g;

b) 铜含量在 >0.001 0%~0.006 0%,称取 0.10 g。

#### 7.2 空白试验

随同试料做空白试验,空白试验溶液中铜的浓度不大于 5 ng/mL。

#### 7.3 测定

##### 7.3.1 试样溶液制备

将试料(7.1)置于 100 mL 烧杯中,加入 10 mL 适宜比例的盐酸和硝酸的混合酸,盖上表面皿,加热溶解。试料完全溶解后,加热赶尽氮氧化物,冷却至室温,转移至 100 mL 容量瓶中(注 1),用水稀释至刻度,混匀。

注 1: 供参考,考虑到仪器灵敏度差异,为适应校准曲线线性,试液定容体积可扩大 1 倍。

### 7.3.2 校准溶液的制备

#### 7.3.2.1 铜含量在 0.000 1%~0.001 0%范围内的校准溶液

在 6 个 50 mL 容量瓶(注 1)中分别加入 4.0 mL 镍溶液(4.4)(注 2),分别加入 0(注 3)、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50 mL 铜标准溶液 C(4.3.4),用水稀释至刻度,混匀。

#### 7.3.2.2 铜含量在 >0.001 0%~0.006 0%范围内的校准溶液

在 7 个 50 mL 容量瓶(注 1)中分别加入 1.0 mL 镍溶液(4.4)(注 2),分别加入 0(注 3)、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00 mL 铜标准溶液 C(4.3.4),用水稀释至刻度,混匀。

注 2: 若样品为镍基合金,采用镍溶液(4.4)作校准溶液的基体;若样品为铁基合金,采用铁溶液(4.5)作校准溶液的基体;若样品为钴基合金,采用钴溶液(4.6)作校准溶液的基体。

注 3: 未加铜标准溶液的校准溶液称为零校准溶液。

### 7.3.3 测量

#### 7.3.3.1 原子吸收光谱仪的调节

原子吸收光谱仪设置参照表 1。

表 1 原子吸收光谱仪设置

元素	特性
灯的种类	铜空心阴极灯
波长	324.8 nm
灯电流	按厂商推荐值
通带宽度	按厂商推荐值
背景校正方式	使用氘灯校正或塞曼效应校正
信号采集方式	峰高或峰面积

#### 7.3.3.2 原子吸收光谱仪及电热原子化器的最佳化

按照仪器说明书设置仪器参数并校准原子化器;按照厂商推荐值或保证仪器精度、灵敏度和适应校准曲线线性前提下确定原子化器的最佳参数及进样体积。

原子吸收光谱仪进行清零并设置基线。

空烧原子化器,运行升温程序以检查零点稳定性,重复操作,确保基线稳定。通过注入试料溶液确定光谱干扰和非光谱干扰,确定背景校正方式,并进一步优化原子化器的升温程序。升温程序可参考附录 A。

使用新石墨管测定之前先按测定所用的升温程序空烧 10 次以上。

估算 5.1.1 至 5.1.4 条的仪器性能指标,确保仪器适于测定。

#### 7.3.3.3 吸光度测量

使用自动进样器,根据仪器响应值向原子化器中注入一定体积的试液(注 4)。

注 4: 注入原子化器的溶液体积根据灵敏度、基体干扰和线性范围确定,在 10  $\mu$ L ~ 50  $\mu$ L 之间。

每份溶液测量 3 次,使用背景校正方式,用峰高方式或峰面积方式记录吸光度读数。所测量吸光度数值,根据其大小排列( $X_1 < X_2 < X_3$ ),用 Dixon 方法检验最小值  $X_1$  与最大值  $X_3$  之间是否离群,即  $(X_3 - X_2)/(X_3 - X_1)$  或  $(X_2 - X_1)/(X_3 - X_1)$ 。

若比值低于 0.970,取 3 次测定值的平均值;若比值高于 0.970,舍去离群值,取剩余两数的平均值。

在测量完高含量样品后运行空烧程序,检查是否有记忆效应。若有必要,重新设置零点及基线。

以试样溶液和空白试验溶液的吸光度差值,在铜的校准曲线上查出铜的浓度。

#### 7.3.4 校准曲线的绘制

按浓度由低到高顺序,依照 7.3.3.3 测量校准溶液吸光度。

以铜浓度为横坐标,以校准溶液吸光度平均值和零校准溶液吸光度的平均值的差值为纵坐标绘制

校准曲线。

8 结果计算

铜含量以质量分数  $w_{\text{Cu}}$  计,数值以%表示,按式(1)计算:

$$w_{\text{Cu}} = \frac{\rho_{\text{Cu}} \times V \times 10^{-9}}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

式中:

$\rho_{\text{Cu}}$ ——在校准曲线上查得试液中铜的浓度的数值,单位为纳克/毫升( $\text{ng/mL}$ );

$V$ ——试液体积的数值,单位为毫升( $\text{mL}$ );

$m$ ——试料质量的数值,单位为克( $\text{g}$ )。

分析结果保留 2 位有效数字。

9 精密度

本部分的精密度数据是在 2003 年由 5 个实验室对铜含量的 3 个水平进行共同试验所确定的。按照 GB/T 6379 的规定各实验室对铜含量的每个水平测定 6 次完成的。各实验室报出的原始数据(测定值)见附录 B(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

铜含量(质量分数)/%	重复性限 $r$	再现性限 $R$
0.000 1~0.001 0	0.000 15	0.000 26
0.001 0~0.003 0	0.000 38	0.000 51
0.003 0~0.006 0	0.000 49	0.000 73

在以上表 1 给出的范围内,重复性限  $r$ 、再现性限  $R$  采用线性内插法求得。

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:

- a) 识别样品、实验室和试验日期所需的全部资料;
- b) 参考本部分所用的方法;
- c) 试验结果及表示;
- d) 试验中观察到的异常现象;
- e) 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)  
供参考的原子化器升温程序

表 A. 1

步 骤	温度/℃	时间/s	加热模式	氩气流量	数据采集
蒸 发	150	15	线性	通气	否
干 燥	250	10	线性	通气	否
灰 化	800	10	线性	通气	否
	800	15	垂直	通气	否
	800	3	垂直	不通气	否
原子化	2 300	2	垂直	不通气	是
净 化	2 700	2	垂直	通气	否

**附 录 B**  
(资料性附录)

**石墨炉原子吸收光谱法测定铜含量的精密度试验原始数据**

**表 B. 1**

实验室	铜含量(质量分数)/%		
	0.0001~0.0010	0.0010~0.0030	0.0030~0.0060
1	0.000501	0.00211	0.00510
	0.000553	0.00222	0.00530
	0.000430	0.00217	0.00508
	0.000505	0.00224	0.00529
	0.000341	0.00218	0.00516
	0.000452	0.00228	0.00509
2	0.000541	0.00228	0.00540
	0.000531	0.00235	0.00545
	0.000682	0.00208	0.00511
	0.000702	0.00224	0.00523
	0.000620	0.00216	0.00529
	0.000602	0.00214	0.00500
3	0.000446	0.00190	0.00535
	0.000476	0.00204	0.00528
	0.000455	0.00183	0.00566
	0.000473	0.00182	0.00553
	0.000494	0.00188	0.00547
	0.000484	0.00192	0.00559
4	0.000409	0.00216	0.00556
	0.000426	0.00223	0.00558
	0.000449	0.00232	0.00523
	0.000452	0.00203	0.00538
	0.000443	0.00236	0.00578
	0.000447	0.00204	0.00570
5	0.000479	0.00194	0.00502
	0.000460	0.00206	0.00480
	0.000455	0.00202	0.00488
	0.000452	0.00258	0.00500
	0.000430	0.00212	0.00520
	0.000308	0.00202	0.00540



中 华 人 民 共 和 国  
国 家 标 准  
钢铁及合金 痕量元素的测定  
第4部分:石墨炉原子吸收光谱法  
测定铜含量

GB/T 20127.4—2006

\*

中国标准出版社出版发行  
北京复兴门外三里河北街16号  
邮政编码:100045

网址 [www.bzcbbs.com](http://www.bzcbbs.com)

电话:68523946 68517548

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷  
各地新华书店经销

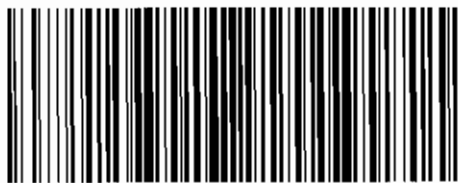
\*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 14 千字  
2006年8月第一版 2006年8月第一次印刷

\*

书号:155066·1-27783 定价 10.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换  
版权专有 侵权必究  
举报电话:(010)68533533



GB/T 20127.4-2006