

铁及钢—ICP 发射光谱分析方法—
第 7 部：硼定量方法—
硼酸三甲酯蒸馏分离法

序文

本标准是对 JIS G 1258: 2005 的附件 10 的规定内容，考虑同 JIS G 1258 标准群其他部分的吻合性，加以制定的标准。

1 适用范围

本标准对采用 ICP 发射光谱分析法的钢中所含硼元素定量分析方法中的硼酸三甲酯蒸馏分离法作出规定。本方法适用于硼含有率（质量分离率）为 0.0001%以上 0.010%以下的定量分析。

2 引用标准

下面列出的标准，通过引用到本标准中，成为本标准规定的一部分。这些引用标准适用它们的最新版（含追补）。

JIS G 1258-0	铁及钢-ICP 发射光谱分析方法-第 0 部：一般事项。
JIS K 0050	化学分析方法通则
JIS Z 8402-6	测定方法及测定结果的精确程度（真度及精度）-第 6 部：有关精确值的实用性使用方法。

3 一般事项

定量方法中通用的一般事项按照 JIS G 1258-0 执行。

4 要点

用盐酸和硝酸分解试料，加入硫酸及磷酸，通过加热产生三氧化硫白烟。加入甲醇，以硼酸三甲酯的形态蒸馏硼元素，用氢氧化钠吸收硼酸三甲酯。蒸发并晒干馏出液后，用盐酸溶解盐类，把溶液向 ICP 发射光谱分析装置的氩等离子体喷射，测定硼的发光强度。

注 关于测定发光强度的分析线，JIS G 1258-0 的 5.1 中记有标准群通用规定。本标准中适用的硼分析线有 249.77 nm 等。

5 试剂

试剂按下面所记执行。

注：试剂中，关于标准液，JIS G 1258-0 的 5.3 中记有标准群通用规定。

5.1 盐酸

5.2 盐酸 (1+1)

5.3 硝酸

5.4 硝酸 (1+1)

5.5 硫酸

5.6 磷酸

5.7 氢氧化钠溶液 (8 g/L)

5.8 铁 高纯度铁，已知硼含有率为质量分离率 0.00005% 以下。

5.9 载流气体 氮、氩或干燥空气

5.10 甲醇

5.11 标准硼液原液 (B 100 $\mu\text{g/mL}$) 计量采取 0.5720 g 的硼酸，移入烧杯 (200 mL) 之中，加入约 50 mL 的水进行溶解。利用水把溶液移入容量为 1000 mL 的烧瓶里，用水稀释到标线，把它作为原液。

5.12 标准硼液 A (B 10 $\mu\text{g/mL}$) 每次使用标准硼液原液 (5.11) 时，只用必要数量的水准确地按 10 倍稀释，把它作为标准硼液 A。

5.13 标准硼液 B (B 1 $\mu\text{g/mL}$) 每次使用标准硼液原液 (5.11) 时，只用必要数量的水准确地按 100 倍稀释，把它作为标准硼液 B。

5.14 标准硼液 C (B 0.25 $\mu\text{g/mL}$) 每次使用标准硼液 A (5.12) 时，只用必要数量的水准确地稀释到 40 倍，把它作为标准硼液 C。

6 器具及装置

6.1 硼蒸馏器具

- a) 蒸馏器 由石英玻璃制作的蒸馏烧瓶 (200 mL)、试剂注入管及冷却管组成 (参照图 1)。
- b) 托盘 在相当于 35 mL 的部位印有标志的石英玻璃烧杯 (100 mL)。
- c) 加热器 带磁力搅拌机，可在 15~20 分钟内蒸馏甲醇的加热器。

6.2 ICP 发射光谱分析装置

6.2.1 性能基准

本标准中使用的 ICP 发射光谱分析装置，为满足 6.2.2 中规定的短时间稳定性，必须要选定分析线、励磁条件、测光条件等。

6.2.2 短时间稳定性

使用按照 10 c) 条款调制的检量线用溶液，对每一个硼浓度连续进行 10 次 8.2 中规定的操作，求出 10 个发光强度比，划出各浓度的 10 个平均发光强度比和所加硼元素的关系线，把它作为检量线。利用该检量线，把 10 个各自的发光强度比换算成硼量，又把硼量换算成试料 0.5% 中的含有率 [质量分离率 (%)]。作为短时间稳定性，按照各个浓度得出的 10 个含有率换算值的标准离差，在表中规定的硼含有率和评价基准关系的两个对数图表中图示的关系线中，必须在以含有率换算值的平均值代入硼含有率所得出的平均基准值以下。

表 1 短时间稳定性评价基准值

硼含有率[质量分离率(%)]	0.00010	0.010
评价基准值[质量分离率(%)]	0.00002	0.0002

6.2.3 性能基准的检查频率

性能基准的检查,要设定期限,定期进行。变更分析条件,进行设备检修等,装置状态存在变化的可能性时,必须进行该项检查。

7 试料计量采取量

试料计量采取量为 0.50 g。

8 操作

8.1 试料溶液的调制

试料溶液的调制,按照以下程序进行。

- 计量采取试料,移入硼蒸馏器具(6.1)的蒸馏烧瓶(200 mL)中。
- 加入盐酸 10 mL 及硝酸 5 mL。只用硝酸可以容易分解的试料,只加入硝酸(1+1) 15 mL 也可以。在室温中放置,等到试料不能再分解时,通过加热使试料完全分解。加入磷酸 10 mL 及硫酸 5 mL,继续加热,产生三氧化硫白烟之后,以 290 ± 10 °C 的温度加热 30 分钟,然后冷却到室温。进行温度调节时,在用石英玻璃制作的三角烧瓶(200 mL)中加入磷酸 10 mL 及硫酸 5 mL 后进行加热,在产生硫酸白烟的状态下,一边用温度计确认温度,一边调节温度。
- 硼蒸馏器具的托盘中加入氢氧化钠溶液(8 g/L) 5 mL,使冷却管流出口的前端浸入其中。在装有通过b)项调制得到的试料溶液的蒸馏烧瓶内放入磁力搅拌机的包覆四氟乙烯树脂(PTEE)的转子,组装硼蒸馏器具。使 10°C 以下的冷水通过冷却管。用磁力搅拦机进行搅拌的同时,通过试剂注入管向蒸馏烧瓶内一点一点地加入甲醇 50 mL¹⁾。以托盘中的溶液不会逆流到蒸馏烧瓶内的程度,一边从载流气体送入口吹入载流气体(5.9)的同时,一边用加热器进行加热,使之在 15~20 分钟内馏出 30 mL。托盘中的液量达到约 35 mL 时,停止加热,用甲醇洗净冷却管出口的前端。洗液要和馏出液合在一起。

注 ¹⁾ 作为操作上的注意事项,可以举防止突沸及溶液逆流到托盘里。

- 使用少量甲醇,把馏出液及洗液移入白金盘子(100 号)、PTFE 烧杯(100 mL)或石英玻璃烧杯(100 mL)之中,以不发生沸腾的程度进行加热,使甲醇蒸发,然后继续加热,使之蒸发干透后冷却到室温。
- 加入盐酸(1+1) 10 mL,溶解盐类,用水移入预先按照 JIS K 0050 的附件 5 之 3(全量烧瓶的校正方法)校正过的聚乙烯或用石英玻璃制作的 50 mL 容量烧瓶里,用水稀释到标线。

8.2 发光强度的测定

把通过 8.1 e)项的调制得到的一部分溶液,向 ICP 发射光谱分析装置(6.2)的氩等离子体中喷射,测定硼的发光强度。

9 空白试验

计量采取铁 (5.8) 0.500g, 移入蒸馏烧瓶 (200 mL) 里。然后按照 8.1 的 b)~e) 及 8.2 的程序, 和试料同时进行与试料相同的操作。

10 检量线的绘制

检量线的绘制, 按照以下程序进行。

注: 关于检量线绘制, 在 JIS G 1258-0 的 5.5 中记载了标准群通用规定。

- 按照表 2 中规定的试料中硼含有率的范围, 分别准备 6 个蒸馏烧瓶 (200 mL), 向每个蒸馏烧瓶移入铁 (5.8) 0.500g。
- 按照表 2, 准确加入标准硼液。
- 进行 8.1 的 b)~e) 的操作, 作为检量线用溶液。检量线用溶液, 与试料同时进行调制。
- 按照 8.2 的规定, 测定硼的发光强度。检量线用溶液发光强度的测定, 与试料同时进行。
- 画出各检量线用溶液的发光强度和硼添加量之间的关系线, 作为检量线。

表 2 检查线用溶液的标准硼液添加量

检量线 No.	试料中硼含有率(质量分离率)0.0001% 以上 0.0020%以下		试料中硼含有率(质量分离率)0.0001% 以上 0.0020%以下	
	添加的标准液	添加量	添加的标准液	添加量
1 (Zeromember)		0	标准硼液 A(5.12)	0
2	标准硼液 C(5.14)	2	标准硼液 A(5.12)	1
3	标准硼液 B(5.13)	1	标准硼液 A(5.12)	2
4	标准硼液 B(5.13)	3	标准硼液 A(5.12)	3
5	标准硼液 B(5.13)	6	标准硼液 A(5.12)	4
6	标准硼液 A(5.12)	1	标准硼液 A(5.12)	5

11 检量线的校正

关于所绘制检量线的时效 (经时变化), 准备硼添加量互不相同的 2 个检量线用溶液²⁾, 按照 8.2 测定发光强度, 并进行检量线的校正, 使测得的发光强度的检测量换算值和绘制检量线时的这些溶液的检测量换算值达到一致。但是, 检量线的校正只是在同时调制的试料溶液的测定中, 发生检量线的时效 (经时变化) 时进行。

注²⁾ 比如, 使用检量线用溶液的上限及下限 2 个。

12 计算

把 8.12 及空白试验 (条目 9) 中测得的发光强度, 通过换算成按照条目 10 绘制的检量线或按照条目 11 校正的检量线, 换算成硼量, 然后按照算式 (1) 算出试料中的硼含有率。

注: 关于计算, JIS G 1258-0 的 5.6 中记载了标准群中通用的规定。

$$B = \frac{m_1 - m_2 + m_3}{m_1} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中, B: 试料中的硼含有率[质量分离率 (%)]/

m₁: 试料溶液中硼检测量 (g)。

m_2 : 空白试验液中的硼检测量 (g)
 m_3 : 空白试验时计量采取的铁 (5.8) 中含有的硼量 (g)
 m : 试料计量采取量 (g)

13 容许偏差

容许偏差如表 3 所示。

表 3 容许偏差

硼定量值的平均值 [质量分离率 (%)]	并行容许偏差 [质量分离率 (%)]	室内再现容许偏差 [质量分离率 (%)]	室与室之间再现容许偏差 [质量分离率 (%)]
0.0001 以上 0.010 以下	$f(n) \times$ [0.014 1 $\times$ (B) + 0.000 014]	$f(n) \times$ [0.019 5 $\times$ (B) + 0.000 017]	$f(n) \times$ [0.028 3 $\times$ (B) + 0.000 033]
容许偏差计算公式中的 $f(n)$ 值, 如 JIS Z 8402-6 的表 1 所示。N 值属于并行容许偏差时为并行分析次数, 属于室内再现容许偏差时为同一个分析室内的分析次数, 属于室与室之间容许偏差时为参与分析的分析室数。而且, (B) 是求出容许偏差的硼定量值平均值[质量分离率 (%)]。			

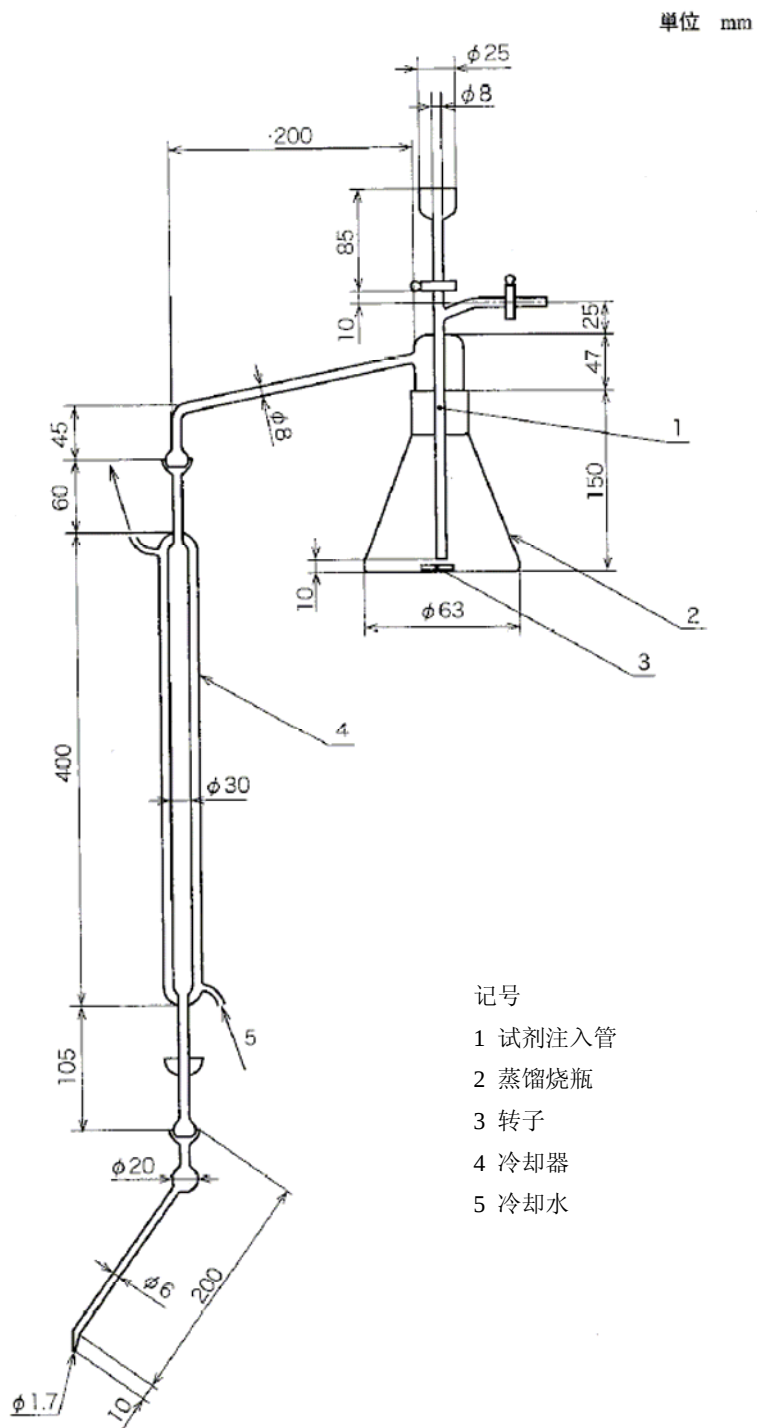


图1 蒸馏器举例

JIS G 1258-7:2007

铁及钢-ICP 发射光谱分析方法-

第 7 部: 硼定量法-硼酸三甲酯蒸馏分离法

说明

本说明是说明正文中规定的事项及其相关事项的文件, 而不是规定的一部分。

本说明是由财团法人日本规格协会编辑发行的, 有关说明的询问, 请与财团法人日本规格协会联系。

1 制定的宗旨

本标准是对主要采用 ICP 发射光谱分析方法进行的微量域硼的定量法作出规定的文件, 通过把 ICP 发射光谱分析法作为 JIS 分析法来采用, 借以实现分析作业的高效化、省力化为目的制定的。

2 制定的详细经过

JIS G 1258 (铁及钢-电感耦合等离子发射光谱分析方法) 经过了以下制定和修改过程。

a) JIS G 1258:1989 以含铁率 92%以上的试料为对象, 规定硅、锰、磷、镍、铬、钼、铜、钒、钴、钛、铝等 11 种成分的定量法。

b) 规定 JIS G 1258:1999 附件 1~6。

附件 1 (规定) 对钢-硅、锰、磷、镍、铬、钼、铜、钒、钴、钛及铝的定量方法 JIS G 1258: 1989, 除记载光谱线重叠修正系数的求法之外, 不作技术变更的情况下作出规定的标准。

附件 2 (规定) 钢-锰定量方法 ISO 10278: 1995 (Steel-Determination of manganese content-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method) 的翻译标准。

附件 3 (规定) 铁及钢-镍、铜及钴定量方法-一般事项及试料的分解 ISO 13898-1:1997 (Steel and iron-Determination of nickel,copper and cobalt contents-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method-Part 1: General requirements and sample dissolution) 的翻译标准。

附件 4 (规定) 铁及钢-镍定量方法 ISO 13898-2: 1997 (Steel and iron-Determination of nickel,copper and cobalt contents -Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method-Part 2:Determination of nickel content) 的翻译标准。

附件 5 (规定) 铁及钢-铜定量方法 ISO 13898-3: 1997 (Steel and iron-Determination of nickel,copper and cobalt contents -Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method-Part 3:Determination of nickel content) 的翻译标准。

附件 6 (规定) 铁及钢-钴定量方法 ISO 13898-4: 1997 (Steel and iron-Determination of nickel,copper and cobalt contents -Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method-Part 4:Determination of cobalt content) 的翻译标准。

c) 规定 JIS G 1258 (追补 1): 2000 附件 7~9。

附件 7 (规定) 对钢-锰、镍、铬、钼、铜、钨、钒、钴、钛及铌定量方法把高合金钢为止作为对象, 对采用硫酸、磷酸分解方法的 10 种成分定量法作出规定。

附件 8 (规定) 对钢-硅、锰、磷、镍、铬、钼、铜、钒、钴、钛及铝的定量方法 (2) 把高合金钢为止作为对象, 对采用分解碳酸钠熔融方法的 11 种成分定量法作出规定。

附件 9 (规定) 铁及钢-铌定量方法 把 JIS G 1237: 1997 附件 3 中规定的“电感耦合等离子发射光谱分析方法”作为 JIS G 1258 的附件转记。

d) 规定 JIS G 1258 (追补 2): 2005 附件 10。

附件 10 (规定) 钢-硼定量方法 规定采用蒸馏分离法的微量域硼的定量方法。

这次, 因为又有了修改的必要性, 在社团法人日本钢铁联盟标准化中心钢材规格研究会 F02.03 领域审议了修正案。审议中认为, 作为标准的样式, 过去的附件样式不能和最新的标准表样式相吻合, 因此, 决定把 JIS G 1258 作为标准群, 把以附件形式规定的内容作为各个个别标准进行制定。

本标准是把 JIS G 1258 (追补 2): 2005 附件 5 的内容作为个别标准加以制定的标准。把有关附件 10 制定经过的 JIS G 1258 (追补 2): 2005 说明的记载转记如下。

“关于钢中的硼, 比如 JIS G 3129 (铁塔用高拉力钢材) 中, 把含有率规定为 0.0002% 以下, 作为熔融镀锌裂缝敏感性当量, 计算时把 1 ppm 的 B 量看作与 0.042% 的 C 量相当, 要求分析报告的位数把微量域高精度分析到 ppm 以下的位数。现行标准中, JIS G 1227 (铁及钢-硼定量方法) 中规定硼酸甲醇蒸馏分离姜黄素 (Curcumin) 光吸收测量光度法等, 但是这些方法对呈色试剂的调制及呈色时间都有一些限制, 要求操作熟练。因此, 很多人希望在社团法人日本钢铁联盟标准化中心钢材规格研究会 F02.03 (分析领域) (以下简称 F02.03) 中, 作为硼的定量方法, 适用熟练程度方面的要求不太高的电感耦合等离子发射光谱分析方法 (以下简称为 ICP 发射光谱分析方法)。

这样, 于平成 14 (2002) 年 4 月在 F02.03 内设置了承担标准起草工作的工作小组 (B-ICP-JIS 起草 WG) (以下简称 WG)。WG 对株式会社工艺检索等各所的现行法进行调查^{(3)、(4)}, 起草分析法草案, 并通过 2 次联合实验, 确定分析法操作细目、装置性能基准及容许偏差, 向 F02.03 提交了分析方案材料。”

这次制定个别标准时, 对过去的内容作了结合一部分分析作业实际状态的技术变更、用语及样式方面谋求标准群和其他标准相吻合的更改。

另外, 尽管不属于更改部分, 但是对于检量线的绘制问题, 明确记载与试料同时进行。同时进行检量线溶液的调制一事, 在其它的分析法中属于通常的操作, 但是 ICP 发射光谱分析中一般没有必要同时进行。不过, 本标准中规定的分析法中, 不是收获率为 100% 的恒量, 而是随实验条件发生变化, 因此规定和试料同时进行。

3 适用范围

因为在求出本标准容许偏差的联合实验结果中, 使室与室之间精度的标准离差达到约 20% 的硼含有率为质量分离率 0.0001%, 而且在短时间稳定性实验结果中, 硼含有率质量分离率 0.0005% 时的标准离差 (σ) 约为质量分离率 0.00001%, 所以, 从如果取 10σ, 质量分离率为 0.0001% 的两点出发, 把本法的定量下限规定为质量分离率 0.0001%。

4 规定项目的内容

各规定项目的补充说明、规定的理由及规定内容的根据等，如下面所示。各个细分记号中记载的编号是标准正文的条款及条款细目。

- a) 4 要点 硼的ICP发射光谱分析法中通常使用的分析线 249.773 nm有铁的光谱线的重叠，试料溶液的直接测定中由于存在铁的妨碍，微量域的定量变得困难，所以有必要从铁分离出硼。作为铁中分离硼的方法，已经在JIS G 1227⁽⁵⁾中规定了“硼酸甲醇蒸馏分离法”。因此，应用这个蒸馏方法，规定了ICP发射光谱分析方法中调制测定溶液的定量方法。
- b) 5 试剂 硼从试剂混入的问题，需要引起充分的注意。事前检查要使用的试剂类的空白试验值，尽可能使用空白试验值低的试剂。即便是同一批货的试剂，试剂瓶之间的空白试验值有时也不相同，所以在一次分析中使用的试剂类，要防止使用不同试剂瓶的试剂。

另外，市面有销售贴有“硼定量用”标识的盐酸、硝酸、硫酸、磷酸及甲醇。

- c) 5.8 铁 要选用硼含有率低的铁，比如目前有属于日本钢铁认证标准物质（JSS）的高纯度铁系列产品。
- d) 6.1 硼蒸馏器具 硼蒸馏器具因事业所而有不同，代表性的例子是从JIS G 1227⁽⁵⁾引用过来的。实现硼的蒸馏和甲醇的蒸发一体化，借以达到操作迅速化为目的的装置，如果能够满足正文条款 13（容许偏差）的室内并行容许偏差及室内再现容许偏差的都可以使用。
- e) 6.2 ICP 发射光谱分析装置

- 1) 因为ICP发射光谱分析方法随装置测定条件的不同，其分析精度也不一样，所以有必要设定恰当的测定条件。装置的性能基准中有稳定性、感度等标准，但是发射光谱分析中如果没有感度指标，就很难确定标准。因此，决定把分析精度本身作为指标来使用，把短时间内（喷射同一溶液的同时）连续反复测定 10 次的定量值标准偏差作为指标，确定为短时间稳定性的标准（关于长时间的变动，采用能够按照正文条款 11（检量线的校正）处理的方法，没有制定标准）。关于短时间稳定性问题，经过联合实验⁽⁸⁾得出了说明表 1 的结果。把全部分析站中得出的各个硼含有率和标准离差的关系在两个对数图表上绘图，求出连接标准离差最大值的线（说明图 1），作为装置性能基准的指标⁽⁹⁾。

和其它成分相比，硼在喷雾室内停留的时间长。为满足性能基准，最好在确定条件时注意到这一点。

- 2) 关于装置性能基准的检查频率，本标准中规定为“要设定期限，定期进行”，这不是绝对的指标，而且考虑对到了因为每个分析室的使用频率不同，难以制定标准这一点。所以，可以考虑每个分析室装置的使用频率和装置的特性等作出决定。
- f) 8.1 试料溶液的调制
- 1) 试料的计量采取量、试料的分解方法、加热温度等，不管是哪一个都把JIS G 1227⁽⁵⁾附件 2 的“硼酸甲醇蒸馏分离姜黄素光吸收测量光度法⁽¹⁾”作为依据，但是规定了可以适用单独使用硝酸的试料分解方法，并加了注¹⁾。也有报告¹⁰⁾指出，通过减少硝酸使用量，可以防止添加甲醇时发生的突沸现象，但是因为存在硼的析出物形态不能充分分解的担忧，所以还是采用了原法中规定的硫酸量。

2) 关于硼的蒸馏和测定溶液的调制, 也有报告指出, 单独用水溶解蒸发干透的盐类, 也能进行测定的报告⁽¹⁰⁾。但是因为有ICP发射光谱分析装置的溶液喷雾系统发生腐蚀的担忧, 所以规定用盐酸酸性溶液进行测定。而且还有把最后的液量规定为 25 mL, 借以提高感度的提案, 但是考虑到使用自动取样器时会发生液量不足的情况, 所以规定稀释到 50 mL。

- g) 8.2 发光强度的测定 在现行法的调查阶段, 还没有一个实施强度比较法的分析站, 而且内标准元素的选择上还有许多不明确的地方, 因此规定发光强度的测定只使用发光强度法。而且也没有一个使用 249.773 nm 以外分析线的分析站。但是关于分析线, 正象 JIS G 1258-0 的 5.4 中所规定的那样, 如果能满足短期稳定性、室内并行容许偏差及室内再现容许偏差, 也可以使用其它的分析线。使用 249.773 nm 以外的分析线时, 虽然试料溶液中不含有其它的金属成分, 但是要注意其中含有分解酸的成分磷和硫黄。

因为硼在喷雾室内停留的时间比其它成分长, 所以最好是把清洗时间及预备喷雾的时间设得比通常长一些之后进行测定。而且在测定各试料溶液的发光强度时, 最好也要测定洗液的发光强度, 使其强度降到稳定状态的强度, 确认前试料溶液的影响已经消失。

- h) 10 检量线的绘制 如果采用光吸收测量光度法, 通过蒸馏得到的硼回收率为 93%, 因此规定检量线的绘制采用和分析试料相同的操作。为提高微量分析精度, 按照硼含有率, 以两个水准绘制检量线。

正如前面所述, 因为蒸馏回收率不是 100%, 而是随调制条件发生变动, 所以规定检量线溶液的调制和试料同时进行。而且, 溶液的测定也和试料同时进行。

- i) 11 检量线的校正 关于检量线校正具体程序的例子, JIS G 1258-1~JIS G 1258-3 的说明“检量线校正”项中有记载, 可以参照。
- j) 13 容许偏差 按照联合实验要领^{[6]、[8]}, 实施了确定容许偏差的联合实验。实验方法规定, 和 ISO/TC17/SC1 (钢/化学分析) 一样, 第一天并行、分析 2 次, 第二天进行无并行分析的 1 次分析, 共进行 3 次分析。参加联合试验的各分析站的装置及使用条件^[11]如说明表 2 所示, 得出的联合实验结果^[11]如说明表 3 及说明表 4 所示。说明表 3 及说明表 4 中记载了按照 JIS Z 8402-3 附件 C 进行的分析所得出的各种精度值。对所得精度和含有率的关系, 按照 JIS Z 8402-2 容许偏差计算方法进行分析, 求出了相关函数。关于所得精度和含有率之间到底存在 JIS Z 8402 的哪一种函数关系的问题, 对原始数据和对数数据中到底哪一方的相关系数比较高的问题进行判断的结果, 决定不采用对数, 而是采用原始数据关系式, 并在正文的表 3 中作了记载。作为联合实验结果的各试料精度值和所得相关函数式的线, 如说明图 2 所示。说明图 2 中一并记载了现行硼定量方法 (JIS G 1227) 的室与室之间精度关系线。这个方法优于 JIS G 1227 的附件 4 (姜黄素光吸收测量光度法), 而且和附件 2 (硼酸甲醇蒸馏分离姜黄素光吸收测量光度法) 相比, 图中可以看出 10 μ g/g 以上浓度的条件下, 可以得出优良的精度。

5 悬案事项

提出了关于把定量下限扩大到质量分离率 0.00005% 的要求, 这是下一次修改中需要探讨研究的课题。

说明表 1-短期稳定性

单位: $\mu\text{g/g}$

分析站	B:0 μg 的短期稳定性		B:0.25 μg 的短期稳定性		B:3 μg 的短期稳定性		B:10 μg 的短期稳定性		B:30 μg 的短期稳定性		B:50 μg 的短期稳定性	
	钢中含有率平均值	反复测定精度	钢中含有率平均值	反复测定精度	钢中含有率平均值	反复测定精度	钢中含有率平均值	反复测定精度	钢中含有率平均值	反复测定精度	钢中含有率平均值	反复测定精度
L ₁	-0.03	0.057	0.55	0.045	6.02	0.096	19.87	0.458	60.98	1.71	100.83	1.344
L ₂	0.04	0.022	0.62	0.056	5.32	0.117	15.60	0.672	59.65	0.380	95.11	1.683
L ₃	-0.16	0.045	0.55	0.063	6.16	0.072	19.55	0.135	59.80	0.672	100.12	0.883
L ₄	0.02	0.092	0.63	0.098	5.58	0.114	18.33	0.232	59.29	0.421	100.64	0.730
L ₅	0.001	0.30	-0.15	0.27	5.77	0.20	20.00	0.24	62.04	0.46	107.44	0.35
L ₆	0.25	0.10	0.80	0.11	5.86	0.09	19.68	0.15	61.23	0.60	99.58	0.40
L ₇	0.00	-	0.70	0.107	6.17	0.083	19.63	0.096	60.08	0.116	100.34	0.162
L ₈	0.00	-	0.54	0.086	5.81	0.109	20.20	0.161	58.71	0.226	100.85	0.378
L ₉	-0.001	0.14	0.35	0.12	6.19	0.18	21.56	0.32	61.98	1.07	103.56	1.89
L ₁₀	0.00	-	0.41	0.049	5.56	0.060	20.12	0.106	61.01	0.184	101.08	0.330

说明表 2-各站所联合实验时的装置使用条件

项目	分析站	L ₁	L ₂	L ₃	L ₄		L ₅		L ₆	L ₇	L ₈	L ₉	L ₁₀
					20 $\mu\text{g/g}$ 以上	20 $\mu\text{g/g}$ 以下	20 $\mu\text{g/g}$ 以上	20 $\mu\text{g/g}$ 以下					
装置规格	装置生产厂家	岛津	日立	岛津	岛津	岛津	岛津	日本 JA	岛津	岛津	岛津	岛津	岛津
	型式	ICPS-2000	ICPS-2000	ICPS-8000	ICPS-1000III	ICPS-8000	ICPS-1000IV	IRIS-AdRF	ICPS-1000III	ICPS-8100	ICPS-8000	ICPS-2000	ICPS-8100
	吹管型式	三重结构型	三重结构型	三重结构型	三重结构型	三重结构型	三重结构型	三重结构型	三重结构型	三重结构型	三重结构型	三重结构型	三重结构型
	雾化器型式	同轴型	同轴型	同轴型	同轴型	同轴型	同轴型	同轴型	同轴型	同轴型	同轴型	同轴型	同轴型
	分光部结构	真空型	常压型	真空型	真空型	真空型	真空型	真空型	真空型	真空型	真空型	真空型	真空型
	光学系统结构	①	①	①	①	①	①	②	①	①	①	③	①
	① Zernitor namounting												
	② 中阶梯交叉分散(echelle cross)												
	③ 帕邢隆型												
	入射狭缝(μm)	20	30	20	20	20	20	50	20	20	20	20	20
分析条件	出口狭缝(μm)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	焦点距离(m)	1	0.75	1	1	1	1	0.381	1	1	1	1	1
	逆线分散(nm/mm)(*:分解能)	0.22	0.49	0.15	0.22	0.15	0.22	<0.01*	0.22	0.17	0.15	0.46	0.15
	测定波长(nm)	249.773	249.773	249.773	249.773	249.773	249.773	249.773	249.773	249.773	249.773	249.773	249.773
	等离子输出(KW)	1.2	1.6	1.2	1.2	1.2	1.2	1.15	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	等离子频率(MHz)	27.120	27.120	27.120	27.120	27.120	27.120	27.120	27.120	27.120	27.120	27.120	27.120
	等离子气体流量(L/min)	1.2	0.5	1.2	1.2	1.2	1.2	15(含冷却介质)	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
	载流气体流量(L/min)	1.0	0.5	1.2	1.0	0.7	1.0	20PSI	1.0	0.7	1.0	1.0	0.7
	冷却气体流量(L/min)	14	12	14	14	14	14	15(含等离子体)	14	15	14	14	14
	测光位置(线卷上部)(mm)	15	15	15	15	15	15	15	15	11	15	15	11
试剂类	吸上去的量(mL/min)	2.0	不控制	2.2(微量 0.7)	6	0.7	2	1.6	3.6	0.7	2.5	2.8	1
	预吸时间(Sec)	30(微量 40)	40	30	30	100	40	40	60	60	30	60	60
	积分时间(Sec)	10	10	10	15	15	5	15	20	15	5	15	12
	盐酸(①特级,②B 分析用)	②	①	①	①	①	①	①	①	②	②	①	①
	硝酸(①特级,②B 分析用)	②	①	①	②	②	①	①	①	②	②	①	①
	硫酸(①特级,②B 分析用)	②	①	电子材料用	①	①	①	①	①	有害金属用	②	①	①
	磷酸(①特级,②B 分析用)	②	①	②	①	②	①	①	②	②	②	①	①
	甲醇(①特级,②B 分析用)	②	①	②	①	①	②	②	②	②	②	①	①

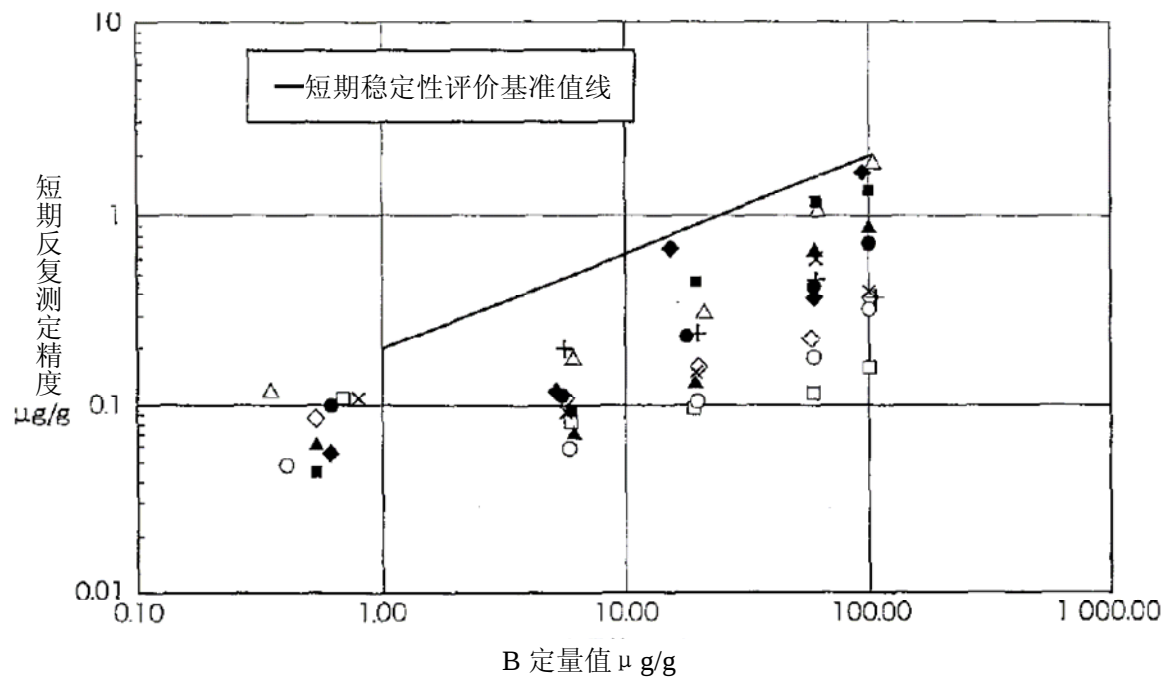
说明 11

根据著作权法, 禁止擅自复制、转载等。

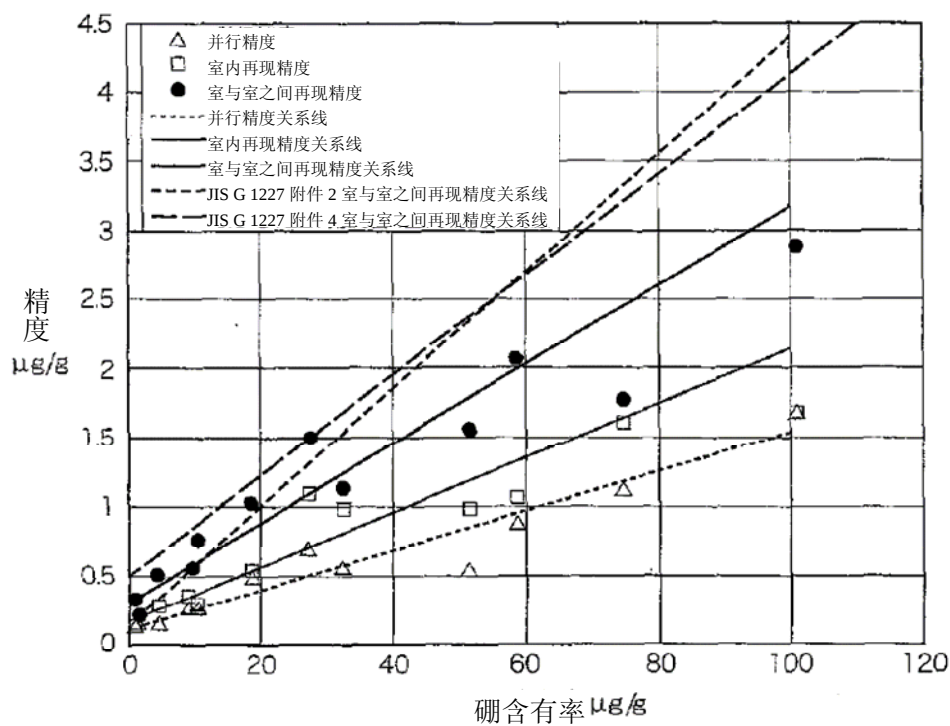
说明表 4 联合实验结果(B:20 μ g/g 以上)

单位: μ g/g

试料	B-7 [NIST 362] 认证值 25		B-8 [JSS 173-3] 认证值 33		B-9 [JSS 174-3] 认证值 53		B-10 [NIST 348a] 认证值 55		B-11 [JSS 174-7] 认证值 75		B-12 [JSS 175-7] 认证值 102	
	Day1	Day2	Day1	Day2	Day1	Day2	Day1	Day2	Day1	Day2	Day1	Day2
分析站 L ₁	28.32	28.21	32.10	31.81	49.68	50.33	55.89	56.40	75.37	72.78	103.78	102.57
	28.52		32.31		49.68		56.32		76.84		103.70	
L ₂	25.64	25.78	34.06	34.18	52.02	52.92	56.14	55.52	76.86	73.33	98.16	100.65
	25.41		33.78		53.26		56.60		75.99		99.11	
L ₃	26.65	27.11	34.55	31.06	51.88	48.63	61.62	60.11	76.71	71.65	102.59	103.32
	28.83		32.53		52.23		62.28		75.83		103.14	
L ₄	27.99	28.73	33.49	33.28	53.46	52.44	60.33	59.98	77.20	76.15	103.16	102.86
	29.08		32.93		53.30		62.37		73.83		107.12	
L ₅	27.07	24.83	31.09	30.75	50.62	50.31	57.03	57.78	72.90	71.34	96.50	97.33
	25.85		31.21		50.16		58.23		70.30		100.77	
L ₆	26.93	30.11	33.15	34.69	52.17	51.02	58.11	60.31	75.51	74.92	97.34	98.16
	27.42		32.56		52.07		57.60		76.54		99.49	
L ₇	27.23	28.78	31.49	33.19	50.02	51.14	60.83	60.28	74.97	74.88	104.32	102.00
	28.05		30.67		51.67		60.60		75.87		103.93	
L ₈	29.43	29.68	32.88	31.57	52.39	52.82	58.77	60.34	76.31	75.37	104.44	105.57
	30.02		32.05		53.19		61.58		75.85		100.36	
L ₉	27.78	24.89	32.44	33.66	53.97	55.26	57.09	60.04	75.19	75.92	99.22	95.59
	27.94		31.95		53.02		58.21		75.73		99.45	
L ₁₀	26.38	26.38	31.94	31.61	50.42	50.63	58.08	57.62	76.61	76.01	101.30	101.38
	27.48		32.02		50.64		58.37		75.37		101.55	
平均值	27.551		32.500		51.712		58.814		75.071		101.295	
反复测定精度 室内再现精度	0.708		0.570		0.558		0.894		1.134		1.683	
	1.112		0.976		0.977		1.059		1.599		1.683	
室与室之间 再现精度	1.509		1.140		1.556		2.060		1.771		2.892	



说明图 1-短期稳定性调查联合实验结果



说明图 2-硼含有率-精度关系图