

ICS 71.040.99  
G 04

# DB51

四川省地方标准

DB51/T 2044—2015

## 高纯度五氧化二钒 杂质元素含量的测定方法

2015 - 09 - 25 发布

2016 - 01 - 01 实施

四川省质量技术监督局 发布



# 目 次

目次 .....	I
前 言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 原理 .....	1
4 试剂和材料 .....	1
5 仪器 .....	1
6 试样 .....	2
7 分析步骤 .....	2
8 分析结果及其表示 .....	4
9 允许差 .....	4
附 录 A（规范性附录） 标准储备溶液制备方法 .....	5
附 录 B（规范性附录） 等离子体原子光谱仪性能试验 .....	8
附 录 C（规范性附录） 推荐分析谱线及仪器工作参数 .....	10

## 前 言

本标准 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由四川省经济和信息化委员会提出并归口。

本标准由四川省质量技术监督局批准。

本标准起草单位：攀钢集团有限公司、国家钒钛制品质量监督检验中心。

本标准主要起草人：成勇、袁金红、杨平、杨新能、肖军、冯宗平、周开著、但娟。

# 高纯度五氧化二钒 杂质元素含量的测定方法

## 1 范围

本标准规定了电感耦合等离子体原子发射光谱法同时测定硅、铝、铈、锆、钨、铁、钼、钴、铬、镍、铜、铅、镉、砷、磷、锰、钙、镁、钛含量。

本标准适用于五氧化二钒中杂质元素硅、铝、铈、锆、钨、铁、钼、钴、铬、镍、铜、铅、镉、砷、磷、锰、钙、镁、钛等19种杂质元素含量的测定，各元素测定范围（质量分数）：0.005%~0.500%。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅所注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶

GB/T 12807 实验室玻璃仪器 分度吸量管

GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管

## 3 原理

试料用盐酸溶解，滤液作为主液留存，残渣经灰化、碳酸钠-硼酸混合熔剂熔融、酸浸取后，所得溶液与主液合并定容。将试液引入电感耦合等离子体原子发射光谱仪，测量各元素相应波长的强度，根据校准曲线的回归方程计算出待测元素的含量。

## 4 试剂和材料

分析中除另有说明外，仅使用认可的优级纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的二级以上蒸馏水或纯度相当的水。

4.1 五氧化二钒， $V_2O_5$  含量不小于 99.99%。

4.2 混合熔剂，无水碳酸钠与硼酸按 1+1 混匀。

4.3 盐酸， $\rho$  1.19 g/mL。

4.4 硝酸， $\rho$  1.42 g/mL。

4.5 盐酸，1+1。

4.6 硝酸，1+1。

4.7 慢速滤纸，定量滤纸。

4.8 标准储备溶液，1 mg/mL。

硅、铝、铈、锆、钨、铁、钼、钴、铬、镍、铜、铅、镉、砷、磷、锰、钙、镁、钛等标准储备溶液，配制方法参见附录 A，也可用有证标准物质。

## 5 仪器

## 5.1 电感耦合等离子体原子发射光谱仪

可以使用任何型号的电感耦合等离子体原子发射光谱仪,根据制造商的建议和实验室定量分析操作来初始调节电感耦合等离子体原子发射光谱仪,并按 7.5.3 优化后,按附录 A 进行性能试验。

### 5.1.1 分析谱线

不指定特殊的分析谱线,推荐使用的分析谱线及其背景校正位置列于附录 B 中的表 B.1。在使用时,应根据仪器特点仔细检查谱线的背景校正位置以及光谱干扰情况。

### 5.1.2 实际分辨率

计算每条使用的分析谱线的带宽,带宽应小于 0.03 nm

### 5.1.3 短期稳定性

较短时间内连续测量待测元素的校准曲线的最高浓度的绝对强度或相对强度 11 次,计算测量的绝对强度或相对强度的相对标准偏差不应超过 0.5 %。

### 5.1.4 长期稳定性

每隔 20 分钟测量待测元素的校准曲线的最高浓度的绝对强度或相对强度 11 次,计算测量的绝对强度或相对强度的相对标准偏差不应超过 1 %。

### 5.1.5 校准曲线的线性

校准曲线的线性通过计算相关系数进行检查,相关系数必须大于 0.999。

## 5.2 容量瓶、移液管、吸量管

分别符合 GB/T 12806、GB/T 12807 和 GB/T 12808 的规定。

## 6 试样

试样应通过 0.125 mm 的筛孔,在 105 °C ± 5 °C 烘 1 h,置于干燥器中冷却至室温。

## 7 分析步骤

### 7.1 试料量

称取 0.50 g 试样,准确至 0.000 1 g。

### 7.2 测定次数

同一试样,应独立称取 2~4 份试料进行测定。

注:“独立”是指在同一实验室,由同一操作员使用相同的设备、按相同的测试方法,在短时间内对同一被测对象独立进行测试。

### 7.3 空白试验

随同试料做空白试验,所用试剂须取自同一试剂瓶。

### 7.4 验证试验

随同试样分析同类型标准样品。

### 7.5 测定

#### 7.5.1 试液的制备

7.5.1.1 将试料(7.1)置于250 mL锥形瓶中,以少量水冲洗瓶壁和湿润分散试料后,加入20 mL盐酸(4.6),10 mL硝酸(4.7),于电热板上高温消解试料至基本完全,然后低温加热浓缩溶液至体积约20 mL,取下趁热用慢速滤纸(4.8)过滤于100 mL容量瓶,以90℃以上热水约40 mL,少量多次冲洗瓶壁及残渣至洗净。

7.5.1.2 将残渣连同滤纸置于铂金坩埚中,放入马弗炉内低温灰化完全,加入0.5 g混合熔剂(4.3)并搅拌均匀后,于马弗炉内950℃高温下熔融20分钟。取出冷却后加入10 mL盐酸(4.4)煮沸浸取熔块,以热水洗净铂金坩埚,浸取及洗涤溶液转移至原收集滤液的100 mL容量瓶中,以水定容,混匀。

## 7.5.2 校准曲线系列溶液的制备

称取0.500 0 g高纯五氧化二钒(4.1)6份,分别置于250 mL锥形瓶中,按照7.5.1要求制备基体匹配溶液,根据表2规定的校准曲线系列溶液的浓度,分别加入相应的单元素标准储备溶液(4.8)逐级稀释制备的标准溶液,定容,配制成校准曲线系列溶液。

表1 校准曲线系列溶液

序号	硅、铝、铈、锆、钨、铁、钼、钴、铬、镍、铜、铅、镉、砷、磷、锰、钙、镁、钛			
	标准溶液		校准曲线系列溶液	
	稀释后的浓度, $\mu\text{g/mL}$	加入的体积, mL	浓度, $\mu\text{g/mL}$	对应的质量分数, %
1	0	0.00	0.00	0.000
2	10	2.50	0.25	0.005
3	10	5.00	0.50	0.010
4	100	2.50	2.50	0.050
5	100	5.00	5.00	0.100
6	1000	2.50	25.00	0.500

注:根据生产实际可以调整曲线各点浓度及曲线点数,但曲线点数不少于5点。

## 7.5.3 仪器的准备和确认

7.5.3.1 开启等离子体光谱仪及其附属设备,点燃等离子体,进行测量前至少稳定运行30 min。

7.5.3.2 参照设置待测元素分析谱线等检测参数(参见附录C表C.1),以及设定等离子体原子发射光谱仪工作条件(参见附录C表C.2)。

7.5.3.3 检查5.1.2~5.1.4中的各项仪器性能指标。

## 7.5.4 校准曲线的绘制

仪器稳定后,依次测量校准曲线系列溶液(7.5.2)中各元素在分析线处的光谱强度,每次测量之间吸入水冲洗,试液至少应重复测量3次。以光谱强度I为横坐标,待测元素浓度为纵坐标绘制校准曲线。计算回归方程及相关系数,各元素的线性相关系数必须符合5.1.5要求。

## 7.5.5 试液的测量

与7.5.4相同的条件下,将空白试液(7.3)和待测试液(7.5.1.2)依次导入电感耦合等离子体原子发射光谱仪,分别测定各待测元素在选定的分析线处的光谱强度,每次测量之间吸入1+5盐酸溶液冲洗,试液至少应重复测量3次。

## 8 分析结果及其表示

### 8.1 结果计算

根据试液的光谱强度值从校准曲线的回归方程中分别计算各自的浓度值,按式(1)计算被测元素  $M$  的含量,以质量百分数表示:

$$W_M = \frac{(c - c_0) \times V \times 10^{-6}}{m} \times 100 \quad (1)$$

式中:

$W_M$ ——待测元素含量,质量百分数(%);

$c$ ——试液中待测元素浓度值,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$c_0$ ——空白试液中待测元素浓度值,单位为微克每毫升( $\mu\text{g/mL}$ );

$V$ ——被测试液的体积,单位为毫升( $\text{mL}$ );

$m$ ——试料质量,单位为克( $\text{g}$ )。

### 8.2 最终分析结果

同一试样两次测定结果的差值如不大于允许差,取其算术平均值作为分析结果,否则进行第三次测定;如三次测定结果的极差值不大于1.2倍允许差,取三次测定结果的算术平均值作为分析结果,否则进行第四次测定;四次测定结果的极差值如不大于1.3倍允许差,取四次测定结果的算术平均值作为分析结果,否则应查明原因重新分析。

分析结果应按GB/T 8170 的规定修约至与允许差小数相同位数。

## 9 允许差

同一试样的两个分析结果的差值不大于表2所列允许差。

表2 允许差

质量分数: %

含量	允许差
0.005~0.010	0.003
>0.010~0.050	0.005
>0.050~0.100	0.010
>0.100~0.250	0.020
>0.250~0.500	0.030



**附 录 A**  
**(规范性附录)**  
**标准储备溶液制备方法**

**A.1 铌标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.4035 g的含量不小于99.99%的 $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (预先经105 °C灼烧1小时,置于干燥器中,冷却至室温)置于铂金坩埚中,加入20 mL氢氟酸,缓慢加热至溶解完全。冷却后加入40 mL硫酸,蒸发至冒三氧化硫白烟,取下冷却,移入1 L容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

**A.2 锆标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取3.5330 g的含量不小于99.99%的 $\text{ZrOCl}_2$ 置于500 mL烧杯中,加入盐酸(4.3) 20 mL,缓慢加热至溶解完全,取下冷却,移入1 L容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

**A.3 钨标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.7941 g的含量不小于99.99%的纯 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 置于500 mL烧杯中加入水溶解完全,取下冷却,移入1 L容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

**A.4 硅标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取2.1392 g的含量不小于99.99%的 $\text{SiO}_2$ (预先经1000 °C灼烧1小时,置于干燥器中,冷却至室温),置于加有3 g无水碳酸钠的铂金坩埚中,搅拌均匀,上面再覆盖(1 g~2 g)无水碳酸钠,先置于马弗炉内低温加热,然后升温至950 °C高温熔融至透明,继续加热熔融3 min~5 min,取出、冷却。移入盛有冷水的聚四氟乙烯烧杯中浸取,低温加热至熔块完全溶解。取出坩埚,仔细洗净,冷却至室温,将溶液转移到1 L容量瓶中用水稀释至刻度,混匀,贮存于聚四氟乙烯试剂瓶中。

**A.5 铝标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.0000 g的含量不小于99.99%的金属铝粉置于500 mL烧杯中,加入100 mL 盐酸(4.5的)加热至溶解完全,取下冷却,移入1 L容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

**A.6 铁标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.0000 g的含量不小于99.99%的金属铁粉置于500 mL烧杯中,加入100 mL 盐酸(4.5)加热至溶解完全,取下冷却,移入1 L容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

**A.7 钼标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取2.0425 g的含量不小于99.99%的 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 置于500 mL烧杯中,加入水溶解完全,转移到1 L容量瓶,并以水稀释至刻度,混匀。

**A.8 钴标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.0000 g的含量不小于99.99%的金属钴粉置于500 mL烧杯中,加入50 mL 硝酸(4.6的)加热溶解完全,取下冷却,移入1 L容量瓶中,用水稀释至刻度,混匀。

**A. 9 铬标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.0000 g的含量不小于99.99%的金属铬粉置于500 mL烧杯中, 加入100 mL 盐酸(4.5)加热溶解完全, 取下冷却, 移入1 L容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

**A. 10 镍标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.0000 g的含量不小于99.99%的金属镍粉置于500 mL烧杯中, 加入50 mL 硝酸(4.6)加热溶解完全, 取下冷却, 移入1 L容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

**A. 11 铜标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.0000 g的含量不小于99.99%的金属铜粉置于500 mL烧杯中, 加入50 mL 硝酸(4.6)加热溶解完全, 取下冷却, 移入1 L容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

**A. 12 铅标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.0000 g的含量不小于99.99%的金属铅粉置于500 mL烧杯中, 加入50 mL 硝酸(4.6)加热溶解完全, 取下冷却, 移入1 L容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

**A. 13 镉标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.0000 g的含量不小于99.99%的金属镉粉置于500 mL烧杯中, 加入50 mL 硝酸(4.6)加热溶解完全, 取下冷却, 移入1 L容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

**A. 14 砷标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.0000 g的含量不小于99.99%的砷粉置于500 mL烧杯中, 加入50 mL 硝酸(2+1)低温加热溶解完全, 取下冷却, 移入1 L容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

**A. 15 磷标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取4.3936 g的含量不小于99.99%的纯磷酸二氢钾( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) (预先经105 °C灼烧1小时, 置于干燥器中, 冷却至室温)置于500 mL烧杯中, 加入适量水加热煮沸溶解完全, 取下冷却, 移入1 L容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

**A. 16 锰标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.0000 g的含量不小于99.99%的金属锰粉于500 mL烧杯中, 加入50 mL 硝酸(1+2)加热溶解完全, 煮沸驱尽氮氧化物, 取下冷却, 移入1 L容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

**A. 17 钙标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.4000 g的含量不小于99.99%的氧化钙( $\text{CaO}$ )于500 mL烧杯中, 加入100 mL盐酸(4.5)加热溶解完全, 取下冷却, 移入1 L容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

**A. 18 镁标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.0000 g的含量不小于99.99%的金属镁粉于500 mL烧杯中, 加入100 mL盐酸(4.5)加热溶解完全, 取取下冷却, 移入1 L容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

**A. 19 钛标准储备溶液, 1 mg/mL**

准确称取1.000 0 g的含量不小于99.99%的金属钛粉于500 mL聚四氟乙烯烧杯中，加入5 mL氢氟酸和5 mL硝酸加热溶解完全，冷却后加入20 mL硫酸低温加热蒸发至冒硫酸烟，冷却至室温后用稀硫酸（5+95）转移到1 L容量瓶，并稀释至刻度，混匀。

**附 录 B**  
(规范性附录)  
**等离子体原子光谱仪性能试验**

**B.1 目的**

**B.1.1** 本附录中给出的性能试验目的在于使用不同类型的仪器对等离子体原子光谱仪的性能进行适当的测定，允许不同的仪器使用不同的操作条件，但等离子体原子光谱仪最终能产生一致的结果。

**B.1.2** 整个性能试验步骤用三个基本参数考核：检测限（DL），背景等效浓度（BEC）和短期精密度（RSD）。

注：对于试样溶液中元素浓度高于5000×DL，RSD是唯一的需要评价的性能参数。

**B.1.3** 需要试验的元素列入表B.1。

**表B.1 建议的检测限**

元 素	波长 (nm)	DL (μg /mL)
Mg	280.270	≤0.07
Ca	317.933	≤0.07
Mn	293.930	≤0.07
Fe	240.488	≤0.07
P	178.284	≤0.07
As	189.042	≤0.07
Cd	214.438	≤0.07
Pb	220.353	≤0.07
Cu	324.754	≤0.07
Ni	231.604	≤0.07
Cr	267.716	≤0.07
Co	238.892	≤0.07
Mo	204.598	≤0.07
Al	396.152	≤0.07
Si	251.611	≤0.07
W	207.911	≤0.07
Zr	339.198	≤0.07
Nb	316.498	≤0.07
Ti	334.941	≤0.07

**B.2 说明**

B.2.1 检测限 (DL): 当元素产生最小浓度信号时, 可以认为超出了任何带有一定规定等级的伪背景信号; 另一方面, 元素浓度产生信号是背景水平值标准偏差的三倍。

B.2.2 背景等效浓度 (BEC): 是产生与背景强度值相等的净强度相当于分析元素的浓度; 是对给定波长灵敏度的度量。

B.2.3 短期精密度 (RSD): 在测定条件下所得仪器的一系列读数的相对标准偏差。

### B.3 背景等效浓度和检测限

B.3.1 制备3份溶液, 含待测元素浓度分别为: 0浓度水平, 10倍检测限, 1000倍检测限。这些溶液含有与待测样品相似浓度的酸、基体元素。

B.3.2 制备参比溶液的检测限可以是实验室值或是表B.1中给出的估计值。

B.3.3 应按制造商的建议和实验室定量分析的实践经验对等离子体光谱仪进行最初的调节。吸入空白液并取10次强度读数。对另外两种参比溶液重复此操作。

B.3.4 按式(B.1)计算分析曲线的斜率。

$$M = C_2 / (I_2 - I_b) \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

$M$ ——分析曲线的斜率;

$C_2$ ——10倍检测限溶液的浓度, 单位:  $\mu\text{g/mL}$ ;

$I_2$ ——10倍检测限溶液10次原始强度读数的平均值;

$I_b$ ——空白溶液10次强度读数的平均值。

B.3.5 按式(B.2)计算检测限(DL), 单位:  $\mu\text{g/mL}$ 。

$$D_L = 3S_b M \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

$S_b$ ——10次空白强度读数的标准偏差。

B.3.6 按式(B.3)计算背景等效浓度(BEC)。

$$BEC = M \times I_b \dots\dots\dots (B.3)$$

式中:

$BEC$ ——背景等效浓度, 单位:  $\mu\text{g/mL}$ 。

B.3.7 按式(B.4)从原始平均强度( $I_3$ )与空白平均强度 $I_b$ 的差值来计算1000倍检测限溶液的净平均强度( $IN_3$ )。

$$IN_3 = I_3 - I_b \dots\dots\dots (B.4)$$

式中:

$I_3$ ——是1000倍检测限溶液净平均强度。

B.3.8 按式(B.5)计算1000倍检测限溶液的净强度相对标准偏差。

$$RSDN_{min} = \frac{\sqrt{(S_3^2 + S_b^2)}}{IN_3} \times 100 \dots\dots\dots (B.5)$$

式中:

$S_3$ ——1000倍检测限溶液的10次强度读数的标准偏差;

$RSDN_{min}$ ——元素浓度为 $1000 \times DL$ 溶液的估计值。

附 录 C  
(规范性附录)  
推荐分析谱线及仪器工作参数

C.1 推荐分析谱线及仪器工作参数

表C.1 分析谱线

元素	波长 (nm)	元素	波长 (nm)	元素	波长 (nm)	元素	波长 (nm)
Mg	280.270	Ca	317.933	Mn	293.930	Fe	240.488
P	178.284	As	189.042	Cd	214.438	Pb	220.353
Cu	324.754	Ni	231.604	Cr	267.716	Co	238.892
Mo	204.598	Al	396.152	Si	251.611	W	207.911
Zr	339.198	Nb	316.498	Ti	334.941	/	/

表C.2 最佳光谱仪工作参数

RF 功率 (W)	观测高度 (mm)	辅助气流量 (L/min)	泵速 (rpm)	积分时间(s)		雾化器压力 (MPa)
				>260 nm	<260 nm	
1150	11.5	1.0	60	20	25	0.254