

JJF

中华人民共和国国家计量技术规范

JJF ××××-××××

轨道交通机车车辆车体 不锈钢多元素含量测试技术规范

Measurement Specification for Multi-Element Content Testing of
Stainless Steel in Rail Transit Locomotive and Vehicle Bodies
(征求意见稿)

20XX-XX-XX 发布

20XX-XX-XX 实施

国家市场监督管理总局 发布

轨道交通机车车辆车体 不锈钢多元素含量测试技术规范

Measurement Specification for Multi-Element
Content Testing of Stainless Steel in Rail
Transit Locomotive and Vehicle Bodies

JJF XXXX—XXXX

归口单位：全国铁路专用计量器具计量技术委员会测试分技术委员会

主要起草单位：中车戚墅堰机车车辆工艺研究所股份有限公司

中车大连机车车辆有限公司

中铁检验认证中心有限公司

参加起草单位：中车南京浦镇车辆有限公司

中车长春轨道客车股份有限公司

本规范委托全国铁路专用计量器具计量技术委员会

测试分技术委员会负责解释

本规范主要起草人：

参加起草人：

目 录

引 言	1
1 范围	1
2 引用文件	1
3 方法提要	1
4 试剂或材料	2
5 仪器设备	5
5.1 常用玻璃量器	5
5.2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪（以下简称光谱仪）	5
6 取样和试样制备	6
7 试验步骤	6
7.1 试样量	6
7.2 空白试验	7
7.3 测定	7
7.4 光谱测量	7
8 试验数据处理	8
9 精密度	9
10 质量控制	10
11 试验报告	10
附录 A 推荐的仪器工作条件及各元素检出限	11

引 言

JJF 1001-2011《通用计量术语及定义》、JJF 1071-2010《国家计量校准规范编写规则》、JJF 1059.1-2012《测量不确定度评定与表示》共同构成支撑本规范制修订工作的基础性系列规范。

本规范为首次发布。

轨道交通机车车辆车体不锈钢多元素含量测试技术规范

1 范围

本规范适用于轨道交通机车车辆车体用不锈钢中硅、锰、磷、钼、铜、铌、钛、钒、铝、镍的测试（其测定元素含量范围见表1），其他成分相近的材料可参考使用。

表1 测定范围

分析元素	含量范围（质量分数）/%
Si	0.01~3.0
Mn	0.01~2.5
P	0.01~0.05
Mo	0.01~5.0
Cu	0.01~1.0
Nb	0.01~2.0
Ti	0.01~0.05
V	0.01~1.0
Al	0.01~1.0
Ni	0.01~20.0

2 引用文件

本规范引用下列文件：

GB/T6379.1 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第1部分：总则与定义

GB/T6379.2 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）第2部分：确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

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

GB/T 20066 钢和铁化学成分测定用试样的取样和制样方法

凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本规范。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本规范。

3 方法提要

试料以盐酸、硝酸、过氧化氢等混合酸溶解，高氯酸冒烟，以混合酸溶解盐类，试液稀释至一定体积，干过滤。在电感耦合等离子体原子发射光谱仪上，于所推荐的波长或其他合

适的波长处测量试液中分析元素的发射光谱强度，由校准曲线计算硅、锰、磷、铬、镍、钼、铜、钴、铌、钛、钒、铝、镍的质量分数。

4 试剂或材料

分析中除另有说明外，在分析过程中只使用分析纯的试剂和符合 GB/T6682 中规定的三级水。

- (1) 高纯铁，质量分数大于 99.9%。
- (2) 盐酸， $\rho = 1.19 \text{ g/mL}$ 。
- (3) 盐酸，1+1。
- (4) 硝酸， $\rho = 1.42 \text{ g/mL}$ 。
- (5) 混合酸，盐酸（2）：硝酸（4）=3：1。
- (6) 氢氟酸， $\rho = 1.15 \text{ g/mL}$ 。
- (7) 过氧化氢，30%。
- (8) 高氯酸， $\rho = 1.67 \text{ g/mL}$ 。
- (9) 硫酸， $\rho = 1.84 \text{ g/mL}$ 。
- (10) 硫酸，1+1。
- (11) 硼酸溶液，4%，称取 4g 硼酸完全溶于 100 mL 水中。
- (12) 酒石酸溶液，20%，称取 20g 酒石酸完全溶于 100 mL 水中。
- (13) 硅标准溶液

a) 硅储备溶液，1000 $\mu\text{g/mL}$ ，亦可使用有证标准物质。

称取 1.0696 g 二氧化硅（质量分数大于 99.9%，预先经 1000℃灼烧 1 h 后，置于干燥器中，冷却至室温），置于加有 6 g 无水碳酸钠的铂坩埚中，搅拌均匀，上面再覆盖 2~3 g 无水碳酸钠，先将铂坩埚于低温处加热，再置于 950 °C 高温处加热熔融至透明，继续加热熔融 3 min，取出，冷却。移入盛有冷水的聚四氟乙烯烧杯中浸取，低温加热熔块至完全溶解。取出坩埚，仔细洗净，冷却至室温，将溶液移入 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀，贮于聚丙烯瓶中。此溶液 1 mL 含 1000.0 μg 硅。

b) 硅标准溶液，100.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

将 10.00 mL 硅储备液移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含

100.0 μg 硅。

(14) 锰标准溶液

a) 锰贮备溶液, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 亦可使用有证标准物质。

称取 1000 g 电解锰 (质量分数大于 99.9%, 预先用硝酸 (1+3) 洗净表面氧化膜, 再放在无水乙醇中洗 (4~5 次), 取出放在干燥器中贮存 12 h 以上) 置于 500 mL 烧杯中, 加入 50 mL 硝酸 (1+3), 加热溶解, 煮沸驱尽氮氧化物, 取下冷却至室温, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 1 000.0 μg 锰。

b) 锰标准溶液, 100.0 $\mu\text{g/mL}$

将 10.00 mL 锰贮备溶液移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 100.0 μg 锰。

(15) 磷标准溶液

a) 磷储备溶液, 1 000 $\mu\text{g/mL}$, 亦可使用有证标准物质。

称取 4.3936 g 基准磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) (预先经 105℃ 烘 1 h, 置于干燥器中, 冷却至室温), 置于 500 mL 烧杯中, 用适量水溶解, 煮沸, 冷却, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。

此溶液 1 mL 含 1000.0 μg 磷。

b) 磷标准溶液, 100.0 $\mu\text{g/mL}$ 。

将 10.00 mL 磷储备液移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 100.0 μg 磷。

(16) 铬标准溶液, 1000 $\mu\text{g/mL}$, 亦可使用有证标准物质。

称取 2.83 g 基准重铬酸钾 (预先经 120℃ 烘 2 h~3 h, 置于干燥器中, 冷却至室温), 置于 500 mL 烧杯中, 用适量水溶解, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 1000.0 μg 铬。

(17) 镍标准溶液 1000 $\mu\text{g/mL}$, 亦可使用有证标准物质。

称取 1.0000 g 纯镍 (质量分数大于 99.9%), 置于 500 mL 烧杯中, 加 50 mL 硝酸 (1+1), 加热溶解后, 冷却至室温, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 1000.0 μg 镍。

(18) 钼标准溶液 1 000 $\mu\text{g/mL}$, 亦可使用有证标准物质。

称取 1.84 g 钼酸铵 $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ ，置于 500 mL 烧杯中，加水溶解后，移入 1 000 mL 容量瓶中，稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1 000.0 μg 钼。

(19) 铜标准溶液

a) 铜贮备溶液，1000 $\mu\text{g/mL}$ ，亦可使用有证标准物质。

称取 1.000 g 纯铜（质量分数大于 99.9%），置于 500 mL 烧杯中，加入 20 mL 硝酸（4），加热溶解。冷却，移至 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1000.0 μg 铜。

b) 铜标准溶液，100.0 $\mu\text{g/mL}$

将 10.00 mL 铜贮备溶液移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100.0 μg 铜。

(20) 钒标准溶液

a) 钒贮备溶液，1000 $\mu\text{g/mL}$ ，亦可使用有证标准物质。

称取 1.7852 g 五氧化二钒（质量分数大于 99.9%，预先在 110℃ 烘 4 h 后，置于干燥器中，冷却至室温），置于 500 mL 烧杯中，加入 30 mL 盐酸（2），滴加过氧化氢（6）加热溶解，煮沸，冷却至室温，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1000.0 μg 钒。

b) 钒标准溶液，100.0 $\mu\text{g/mL}$

将 10.00 mL 钒贮备溶液移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100.0 μg 钒。

(21) 钛标准溶液

a) 钛贮备溶液，1 000 $\mu\text{g/mL}$ ，亦可使用有证标准物质。

称取 1.000 g 电解钛（质量分数大于 99.9%），置于 500 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 5 mL 氢氟酸，立即滴加 2 mL 硝酸（4），加热溶解，冷却，加入 20 mL 硫酸煮沸驱尽氮氧化物，取下冷却至室温，移入 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 1000.0 μg 钛。

b) 钛标准溶液，100.0 $\mu\text{g/mL}$

将 10.00 mL 钛贮备溶液移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液 1 mL 含 100.0 μg 钛。

(22) 铝标准溶液

a) 铝贮备溶液, 1 000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 亦可使用有证标准物质。

称取 17.59g 硫酸铝钾 ($\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), 置于 500 mL 烧杯中, 溶于水, 加入 10 mL 硫酸溶液 (25%), 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 1000.0 μg 铝。

b) 铝标准溶液, 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 铝贮备溶液移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 100.0 μg 铝。

(23) 铈标准溶液

a) 铈贮备溶液, 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$, 亦可使用有证标准物质。

称取 1.4305 g 经乳钵研细的五氧化二铈和 4 g 粉末状的焦硫酸钾, 二者分层放入石英坩埚中, 于 600℃ 加热熔融, 冷却, 加 20 mL 酒石酸溶液 (150 g/L), 加热溶解, 冷却, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 1000.0 μg 铈。

b) 铈标准溶液, 100.0 $\mu\text{g}/\text{mL}$

将 10.00 mL 铈贮备溶液移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此溶液 1 mL 含 100.0 μg 铈。

5 仪器设备

5.1 常用玻璃量器

标线移液管、分度移液管、单刻度容量瓶、钢铁量瓶, 符合 GB/T12806、GB/T12807 和 GB/T12808 的规定。

5.2 电感耦合等离子体原子发射光谱仪 (以下简称光谱仪)

5.2.1 光谱仪的分析线

本规范不指定特殊的分析线, 在使用时, 应仔细检查谱线的干扰情况, 根据仪器及试样的特性选择合适的谱线, 表 2 为推荐使用的分析线。

表 2 推荐的分析谱线

分析元素	分析线/nm	可能的干扰元素
Si	251.611	Mo
	288.158	Cr

Mn	257.610 259.372	- Mo
P	177.434 178.222	Cu Mo
Mo	202.032 203.846	Fe V, Mn
Cu	224.700 324.754	Ni Mo
Nb	309.417 269.706	V Co, Fe
Ti	336.122 334.188	Ni Mo, V
V	309.310 311.070	Fe Mn, Ti
Al	309.271 394.401	V Mo

5.2.2 短期稳定性

测定十次每个元素浓度最高的校准溶液的绝对强度或强度比，计算其标准偏差，相对标准偏差应小于 0.9%。

5.2.3 长期稳定性

测定三次每个元素浓度最高的校准溶液的绝对强度或强度比的平均值，计算七个平均值的标准偏差，绝对强度法相对标准偏差小于 1.8%。

5.2.4 检出限

仪器检出限见附录 A。

5.2.5 标准曲线的线性

标准曲线的线性通过计算相关系数进行检查，相关系数应不小于 0.9990。

6 取样和试样制备

按 GB/T20066 取样制样，且干燥密封保存。

7 试验步骤

7.1 试样量

称取 0.1 g 试样，精确至 0.0001 g；平行测定两次。

7.2 空白试验

称取 20 mg 高纯铬、10 mg 高纯镍，70 mg 高纯铁，随同试料做空白试验。

7.3 测定

7.3.1 试样溶液的制备

1) 试样中碳含量小于 0.10%，硅含量小于 1.0%时硅、锰、磷、钼、铜、钴、钛、钒、铝的测定。

称取试样 0.1 g，精确至 0.0001 g，将试样置于 100 mL 钢铁量瓶中，加盐酸（2）5mL，逐滴加入过氧化氢（7）5 mL，待剧烈反应停止后，缓慢加热至试样完全溶解，于高温加热至过氧化氢完全分解，冷却至室温，加水稀释至刻度，摇匀，干过滤，滤液待测。

2) 试样中碳含量大于 0.10%时锰、磷、钼、铜、钴、钛、钒、铝的测定。

称取试样 0.1g，精确至 0.0001g，将试样置于 100mL 钢铁量瓶中，加混合酸（5）10mL，缓慢加热至试样完全溶解（若试样未完全溶解滴加几滴氢氟酸（6），此时不能进行铝的测试），加入高氯酸（8）5.0 mL，高温加热冒白烟至瓶口约 0.5 min，然后冷却至室温，加水稀释至刻度，摇匀，干过滤，滤液待测。

3) 试样中硅含量大于 1.0%时硅的测定。

称取 0.1 g 试样，精确至 0.0001 g，将试样置于 100 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加混合酸（5）10 mL，缓慢加热溶解，冷却至室温后滴加氢氟酸（6）0.5 mL，静置 30 min，加入硼酸溶液（11）20 mL，将溶液定容于 100 mL 塑料容量瓶中，摇匀，干过滤，滤液待测。

4) 试样中铌含量的测定。

称取试样 0.1 g，精确至 0.0001 g，将试样置于 100 mL 钢铁量瓶中，加混合酸（5）10 mL，缓慢加热至试样完全溶解〔若试样未完全溶解滴加几滴氢氟酸（6）〕，加入硫酸（9）2.5 mL，高温加热至出现白烟时取下，稍冷，加入盐酸（3）10mL，酒石酸（12）5 mL，高温加热至沸腾，冷却至室温，将溶液定容于 100 mL 容量瓶中，摇匀，干过滤，滤液待测。

7.3.2 校准曲线溶液的制备

称取 0.1000g 高纯铁（1）6 份于 100 mL 钢铁量瓶中，按 7.3.1 中 1 步骤将其溶解，冷却至室温，按表 3 或表 4 加入被测元素的标准溶液，加水稀释至刻度，摇匀待测。

7.4 光谱测量

7.4.1 仪器的最优化

表 3 制作校准曲线的标准溶液系列一

分析元素	标准溶液质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	加入标准溶液的体积/mL						相应试样中元素含量 (质量分数) /%
Si	100	0	0.2	0.5	1	2	5	0.01~0.20
Mn	100	0	0.2	0.5	1	2	5	0.01~0.20
P	100	0	0.2	0.5	1	2	5	0.01~0.05
Mo	100	0	0.2	0.5	1	2	5	0.01~0.20
Cu	100	0	0.2	0.5	1	2	5	0.01~0.20
Nb	100	0	0.2	0.5	1	2	5	0.01~0.20
Ti	100	0	0.2	0.5	1	2	5	0.01~0.05
V	100	0	0.2	0.5	1	2	5	0.01~0.20
Al	100	0	0.2	0.5	1	2	5	0.01~0.20

表 4 制作校准曲线的标准溶液系列二

分析元素	标准溶液质量浓度 ($\mu\text{g/mL}$)	加入标准溶液的体积/mL						相应试样中元素含量 (质量分数) /%
Si	1000	0	0.2	0.5	1	2	5	0.20~3.0
Mn	1000	0	0.2	0.5	1	2	5	0.20~2.50
P	100	0	0.2	0.5	1	2	5	0.01~0.05
Mo	1000	0	0.2	0.5	1	2	5	0.20~4.0
Cu	1000	0	0.2	0.5	1	2	5	0.20~1.0
Nb	1000	0	0.2	0.5	1	2	5	0.20~2.0
Ti	100	0	0.2	0.5	1	2	5	0.01~0.05
V	1000	0	0.2	0.5	1	2	5	0.20~1.0
Al	1000	0	0.2	0.5	1	2	5	0.20~1.0

开启仪器，点火，在测量前预热仪器 30 min。对仪器工作条件进行优化，设置测定参数（见附录 A）。

7.4.2 校准曲线的绘制

待仪器稳定后，在各元素合适的分析波长处（见表 2），按照校准溶液序号由低浓度到高浓度的顺序测量其发射强度。以净强度为纵坐标，被测元素的质量浓度（ $\mu\text{g/mL}$ ）为横坐标做线性回归，计算相关系数，应满足 5.2.5 的规定。

7.4.3 待测溶液的测定

将 7.3.1 中 1~4 中制备的待测溶液于光谱仪上进行发射强度的测量。

8 试验数据处理

根据校准曲线（7.3.2），将试液的净强度转化为相应被测元素的质量浓度，以 $\mu\text{g/mL}$ ，表示。被测元素的含量以质量分数 ω_M 计，数值以%表示，按式（1）计算：

$$\omega_M = \frac{(\rho_M - \rho_0) \times V}{m \times 10^6} \times 100 \quad (1)$$

式中：

ω_M ——待测元素的含量，%；

ρ_M ——试液中待测元素浓度的数值， $\mu\text{g/mL}$ ；

ρ_0 ——空白溶液中待测元素浓度的数值， $\mu\text{g/mL}$ ；

V ——试液体积的数值， mL ；

m ——试料量， g 。

9 精密度

本规范的精密度数据是由 5 个实验室对不锈钢中 9 个元素的 5 个水平进行测定。按照 GB/T6379.1 规定的重复性条件下对每个水平的元素含量进行 3 次测试。

按照 GB/T6379.2，对得到的结果进行统计处理，各元素的含量与试验结果的重复性限 r 和再现性限 R 的函数关系式汇总于表 5。

表 5 精密度数据

元素	含量范围（质量分数） /%	重复性限 r	再现性限 R
Si	0.01~3.0	$\lg r = 0.5006 \lg m - 2.1018$	$\lg R = 0.6393 \lg m - 1.5068$
Mn	0.01~2.5	$\lg r = 0.8049 \lg m - 2.0737$	$\lg R = 0.7268 \lg m - 1.7284$
P	0.01~0.05	$r = 0.01430m + 0.0001824$	$R = 0.03969m + 0.0000164$
Mo	0.01~4.0	$\lg r = 0.6584 \lg m - 2.1291$	$\lg R = 1.0941 \lg m - 1.4312$
Cu	0.01~1.0	$r = 0.004443m + 0.000220$	$R = 0.02013m + 0.001446$
Nb	0.01~2.0	$\lg r = 0.6466 \lg m - 2.2051$	$R = 0.009809m + 0.001843$
Ti	0.01~0.05	$r = 0.01214m + 0.000307$	$R = 0.02330m + 0.001485$
V	0.01~1.0	$r = 0.01027m - 0.000041$	$R = 0.04261 + 0.000951$
Al	0.01~1.0	$r = 0.004936m + 0.000923$	$R = 0.02388m + 0.000968$

重复性限 r 、再现性限 R 按表 4 给出的方程求得。

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 质量控制

使用有证标准物质或标准样品进行质量控制。如无法获得合适的标准物质或标准样品，也可使用控制样品、方法比对等方法进行质量控制。标准物质或标准样品也应按照 7.3.1 步骤制备。

11 试验报告

试验报告应当包括下列内容：

- a) 识别样品、实验室和试验日期所需的全部材料；
- b) 执行标准编号；
- c) 结果及其表示；
- d) 测定中发现的异常现象；
- e) 对结果可能已产生影响的本标准中未作规定的各种操作或任选的操作。

附录A

推荐的仪器工作条件及各元素检出限

A.1 设备及工作条件

电感耦合等离子体原子发射光谱仪，型号：Thermo iCAP6300。仪器设置参数（推荐）见表 A.1。

表 A.1 仪器设置参数

参数	设定值
高频发生器功率	1.15 kW
等离子体气流量	15 L/min
辅助气流量	0.5 L/min
雾化气流量	0.7 L/min
样品提升量	1.5 L/min
蠕动泵速率	70 r/min
观测高度	12.0 mm
读数方式	峰高法

A.2 各元素的检出限

表 A.2 各元素的分析线及检出限

元素	波长/nm	检出限/（mg/L）
Si	251.611	0.0417
	288.158	0.054
Mn	257.610	0.0021
	259.372	0.0054
P	177.434	0.0141
	178.222	0.0498
Mo	202.032	0.051
	203.846	0.0498
Cu	224.700	0.0060
	324.754	0.0021
Nb	309.417	0.0042
	269.706	0.0078
Ti	336.122	0.0009
	334.188	0.0012
V	309.310	0.0021
	311.070	0.0012
Al	309.271	0.0258
	394.401	0.0228

JJF XXXX-XXXX
