

YB

中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T XXXX—XXXX

磷铁 磷、硅、锰、钛含量的测定 电感耦合
等离子体原子发射光谱法

Ferrophosphorus—Determination of phosphorus, silicon, manganese, titanium
content—The inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric method

(报批稿)

XXXX—XX—XX 发布

XXXX—XX—XX 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本文件按照GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国钢铁工业协会提出。

本文件由全国生铁及铁合金标准化技术委员会（SAC/TC318）归口。

本文件起草单位：武汉钢铁有限公司、黄石市产品质量监督检验所、福建三钢闽光股份有限公司、青岛博正检验技术有限公司、河北津西国际贸易有限公司、内蒙古清蒙新材料有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本文件主要起草人：李杰、张穗忠、余卫华、李浩、于录军、廖凯、夏念平、江卫国、郑凤、伍玉根、李京霖、简卫宁、周郑、安军伟、卢文琪、叶小爽、陈刚、张春兰、张亚村、范玉。

磷铁 磷、硅、锰、钛含量的测定

电感耦合等离子体原子发射光谱法

警示—使用本文件的人员应有正规实验室工作实践经验。本文件并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施，并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本文件规定了采用电感耦合等离子体原子发射光谱法测定磷、硅、锰和钛的含量。本文件适用于磷铁中磷、硅、锰和钛含量的测定，各成分测定范围（质量分数）见表1。

表1 测定范围

成分	测定范围（质量分数），%
P	10.00%~30.00
Si	0.050%~4.00
Mn	0.050%~4.00
Ti	0.050%~4.00

2 规范性引用文件

下列文件中的内容通过文中的规范性引用而构成本文件必不可少的条款。其中，注日期的引用文件，仅该日期对应的版本适用于本文件；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 4010 铁合金化学分析用试样的采取和制备
- 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

试料以氢氧化钠和过氧化钠混合熔剂熔融分解，以水浸取熔块，试液经酸化后稀释至一定体积，利用电感耦合等离子体原子发射光谱仪，在选定的测定条件下，测量各元素的光谱强度，由校准曲线回归方程计算磷、硅、锰和钛的含量。

4 试剂或材料

分析中除另有说明外，仅使用认可的分析纯试剂和符合 GB/T 6682 规定的一级蒸馏水或其它纯度相当的水。

- 4.1 氢氧化钠，固体。
- 4.2 过氧化钠，固体。
- 4.3 高纯铁，纯度大于 99.98%，硅、磷、锰、钛含量已知。
- 4.4 盐酸，优级纯， ρ 1.19 g/mL。

4.5 盐酸，5+95。

4.6 磷标准溶液，1.000 mg/mL。

称取4.393 6 g磷酸二氢钾（质量分数>99.99%，预先经105℃±5℃干燥2 h，并于干燥器中冷却至室温）于250 mL烧杯中，加水溶解后移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此标准溶液1 mL含1.000 mg磷。

4.7 硅标准溶液

4.7.1 硅储备液，1.000 mg/mL。

称取2.1393 g高纯二氧化硅（质量分数>99.99%，经1 100℃±50℃灼烧1 h，并于干燥器中冷却至室温），置于加有6 g无水碳酸钠（优级纯）的铂坩埚中，搅拌均匀，再覆盖4 g无水碳酸钠（优级纯），盖上坩埚盖，并留一缝隙，于高温炉中1 050±20℃熔融15 min，取出，冷却至室温。在聚丙烯或聚四氟乙烯烧杯中，以100 mL水低温加热浸取，冷却至室温，移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。立即转移至聚丙烯或聚四氟乙烯瓶中密封储存。此储备液1 mL含1.000 mg硅。

4.7.2 硅标准溶液，100 μg/mL。

移取20.00 mL硅储备液（见4.7.1）于200 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。立即转移至聚丙烯或聚四氟乙烯瓶中密封储存。此标准溶液1 mL含100 μg硅。

4.8 锰标准溶液

4.8.1 锰储备液，1.000 mg/mL。称取1.000 0 g金属锰（质量分数>99.95%，预先用硝酸（1+3）溶解表面氧化物，用水洗净后，再用无水乙醇洗涤三至四次，室温晾干）于250 mL烧杯中，加50 mL硝酸（1+3），加热溶解，煮沸驱尽氮氧化物，冷却至室温，移入1 000 mL容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1.000 mg锰。

4.8.2 锰标准溶液，100 μg/mL。

移取20.00 mL锰储备液（见4.8.1）于200 mL容量瓶中，加入10 mL盐酸（见4.4），用水稀释至刻度，混匀。此标准溶液1 mL含100 μg锰。

4.9 钛标准溶液

4.9.1 钛储备液，1.000 mg/mL。称取1.000 g金属钛或海绵钛（质量分数>99.9%），于100 mL铂皿中，加10 mL氢氟酸和20 mL硫酸（1+1）溶解，加热蒸发至冒硫酸烟，用水冲洗铂皿，继续加热至冒硫酸烟使氟驱尽。冷却至室温，加约50 mL水溶解盐类，移入1000 mL容量瓶中，用硫酸（1+9）洗净铂皿，洗液并入于容量瓶中，并用硫酸（1+9）稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1.000 mg钛。

4.9.2 钛标准溶液，100 μg/mL。

移取20.00 mL钛储备液（见4.9.1）于200 mL容量瓶中，加入10 mL硫酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀。此标准溶液1 mL含100 μg钛。

5 仪器设备

5.1 除非另有规定，所用容量瓶应符合 GB/T 12806 中 A 级容量允差的规定，吸量管应符合 GB/T 12807 和 GB/T 12808 中 A 级容量允差的规定。

5.2 铁坩埚，容积为 30 mL，硅、磷、锰、钛含量小于 0.02%。

5.3 高温炉，温度适于控制在 400℃~1 200℃，控温精度为±20℃。

5.4 电感耦合等离子体原子发射光谱仪（以下简称 ICP 光谱仪）

可以使用任何型号的 ICP 光谱仪，只要该仪器满足各元素检出限（DL）≤0.05 μg/mL、短期精度（RSDN）≤1.0%的性能要求。试料溶液中元素浓度高于 5 000×DL 时，只需要满足短期精度这一性能参数要求。检出限（DL）、短期精度（RSDN）的性能试验，按照附录 A 的方法进行。

本方法不对分析谱线作限制性的规定，推荐采用表 1 的分析谱线，这些谱线不受基体元素明显干扰。

也可采用其它分析谱线。在采用这些分析谱线（包括推荐分析谱线）之前，应仔细评价光谱干扰、背景等，如果不能满足建议的性能参数，表明可能有干扰。

表1 推荐的分析线

元素	波长 nm
P	178.287
	213.618
Si	212.412
	251.612
Mn	257.611
	260.569
Ti	334.941
	336.121

6 取样和制样

按照 GB/T 4010 中的方法进行取样和制样。样品粒度不大于 0.088 mm。

7 试验步骤

7.1 样品量

称取 0.200 0 g 试样，准确至 0.000 1 g。

7.2 测定次数

对同一试样，至少平行测定两次。

7.3 空白试验

称取 0.140 0 g 高纯铁（见 4.3）代替样品，随同样品进行空白试验。

7.4 测定

7.4.1 样品分解

将样品（见 7.1）置于已盛有 2.0 g 氢氧化钠（见 4.1）的铁坩埚（见 5.2）中，在电炉上加热除去水分，再覆盖 2.0 g 过氧化钠（见 4.2），低温烘烤至焦黄色后，于约 450 °C 的高温炉（见 5.3）中熔融 30 min，冷却，用水洗净坩埚外表面底部。将坩埚置于预先加入 50 mL 热水的 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加热浸取熔块，取出坩埚，用盐酸（见 4.5）洗净坩埚外壁，再用盐酸（见 4.5）冲洗坩埚内壁，然后用 3 mL 盐酸（见 4.4）分 2~3 次清洗坩埚内壁，最后以水洗净坩埚，向试液中加入 35 mL 盐酸（见 4.4），低温加热至溶液澄清，取下，冷却至室温，将试液移入 250 mL 容量瓶中，以水稀释至刻度，混匀。可采用内标法测定，采用内标法测定时，在样品溶液稀释定容前定量加入内标元素，推荐使用硼或钪作为内标元素，也可采用其它元素作为内标。

7.4.2 校准曲线溶液的制备

在 7 份空白样品中（见 7.3），按照 7.4.1 随同样品操作，在加水稀释至刻度前按表 2 加入各元素标准溶液，得到校准曲线溶液。如采用内标法测定，校准曲线溶液定容前需定量加入内标元素。

表2 推荐的较准曲线溶液配制方法

序号		1	2	3	4	5	6	7
磷	加入磷标准溶液（见 4.6.1）体积 /mL	60.00	50.00	45.00	40.00	30.00	25.00	20.00

	溶液中磷元素浓度 / ($\mu\text{g/mL}$)	240	200	180	160	120	100	80.0
	相应试料中磷元素含量 / %	30.0	25.0	22.5	20.0	15.0	12.5	10.0
硅	加入硅标准溶液 (见 4.7.2) 体积 (mL)	1.00	2.00	4.00	/	/	/	/
	加入硅标准溶液 (见 4.7.1) 体积 (mL)	/	/	/	1.00	2.00	4.00	8.00
	溶液中硅元素浓度 / ($\mu\text{g/mL}$)	0.40	0.80	1.60	4.00	8.00	16.0	32.0
	相应试料中硅元素含量 / %	0.050	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	4.00
锰	加入锰标准溶液 (见 4.8.2) 体积 (mL)	1.00	2.00	4.00	/	/	/	/
	加入锰标准溶液 (见 4.8.1) 体积 (mL)	/	/	/	1.00	2.00	4.00	8.00
	溶液中锰元素浓度 / ($\mu\text{g/mL}$)	0.40	0.80	1.60	4.00	8.00	16.0	32.0
	相应试料中锰元素含量 / %	0.050	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	4.00
钛	加入钛标准溶液 (见 4.9.2) 体积 (mL)	1.00	2.00	4.00	/	/	/	/
	加入钛标准溶液 (见 4.9.1) 体积 (mL)	/	/	/	1.00	2.00	4.00	8.00
	溶液中钛元素浓度 / ($\mu\text{g/mL}$)	0.40	0.80	1.60	4.00	8.00	16.0	32.0
	相应试料中钛元素含量 / %	0.050	0.100	0.200	0.500	1.00	2.00	4.00

7.4.3 光谱仪的调节

启动 ICP 光谱仪 (见 5.4), 检查仪器状态, 开启点火键, 点火后确认仪器运行参数在确定范围内, 雾化系统及等离子火焰工作正常, 稳定 30 min 以上。

按照仪器操作说明使仪器优化, 选择合适的分析条件, 准备用于校准曲线绘制、测量及统计计算等软件。

7.4.4 测量

7.4.4.1 校准曲线

在 ICP 光谱仪 (见 5.4) 上测量各校准曲线溶液的光谱强度, 在每次吸入溶液之间吸入去离子水, 至少重复测量 2 次, 取两个读数的平均值。以被测元素浓度 ($\mu\text{g/mL}$) 为横坐标, 光谱强度为纵坐标作图, 以最小二乘法作线性回归, 得到校准曲线。计算相关系数, 相关系数应大于 0.999。如采用内标法, 以待测元素光谱强度和内标元素光谱强度的比值为纵坐标。

7.4.4.2 试验溶液

在 ICP 光谱仪 (见 5.4) 上测量空白溶液和试料溶液的光谱强度, 在每次吸入溶液之间吸入去离子水。至少重复测量 2 次, 取两个读数的平均值, 由校准曲线计算出各元素的含量, 以 $\mu\text{g/mL}$ 表示。

8 分析结果的计算和表示

按式 (1) 计算试料中各元素含量 w (质量分数), 数值以 % 表示

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

式中:

c —试料溶液中分析元素的浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

c_0 —空白溶液中分析元素的浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g/mL}$);

V —试料溶液的总容积, 单位为毫升 (mL);

m —试料的质量, 单位为克 (g)。

分析结果按 GB/T 8170 的规定进行修约。

9 允许差

如两次独立分析结果之差不大于表 3 所示允许差，则取算术平均值作为分析结果，如果两次独立分析结果之差大于表 3 所列允许差，则按照附录 B 的规定确定分析结果。

表 3 允许差 % (质量分数)

元素	含量	允许差
磷	10.00~20.00	0.40
	>20.00~30.00	0.50
硅、锰、钛	0.050~0.10	0.005
	>0.10~0.50	0.02
	>0.50~1.00	0.04
	>1.00~2.00	0.06
	>2.00~3.00	0.08
	>3.00~4.00	0.15

10 试验报告

试验报告应包括下列信息：

- a) 测试实验室名称和地址；
- b) 试验报告发布日期；
- c) 本文件的编号；
- d) 遵守本文件的程度；
- e) 试样本身必要的详细说明；
- f) 分析结果及其表示；
- g) 测定过程中存在的任何异常现象和本文件中没有规定的可能对试料的分析结果产生影响的任何操作。

附录 A (规范性)

电感耦合等离子体光谱仪性能试验

A.1 目的

本附录中给出的性能试验目的在于使用不同类型仪器对等离子体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,但等离子体光谱仪最终能产生一致的结果。

整个性能试验步骤用三个基本参数考核:检出限(DL)、背景等效浓度(BEC)、短期精密度(RSDN)

注:试样溶液中元素浓度高于 $5000 \times DL$ 时,只需要满足RSDN这一性能参数要求。

A.2 定义

A.2.1 检出限(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。

A.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物的质量浓度;是对给定波长灵敏度的度量。

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

A.3 校准溶液

应制备三个基体铁含量相当的基体溶液和所有需要试验的元素浓度等级为 $0 \times DL$ (空白), $10 \times DL$ 和 $1000 \times DL$ 的校准溶液。

制备校准溶液的DL值可以是实验室值或是估计值。

A.4 程序

该程序用于每一试验元素的操作。

应按制造商的建议和实验室的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。

按式(A.1)计算分析曲线的斜率:

$$M = C_2 / (I_2 - I_b) \quad \text{-----} \quad (\text{A.1})$$

式中:

M—分析曲线的斜率;

C_2 —第二个参比溶液的浓度,比检测限高一级;

I_2 —第二个参比溶液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;

按式(A.2)计算检测元素检出限(DL):

$$DL=3S_0M \quad (A.2)$$

式中：

DL—检测限，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）；

S_0 —是 10 次空白强度读数的标准偏差；

按式（A.3）计算背景等效浓度 BEC：

$$BEC=M I_b \quad (A.3)$$

式中：

BEC—背景等效浓度，单位为微克每毫升（ $\mu\text{g}/\text{mL}$ ）。

从原始平均强度（ X_3 ）与空白平均强度 X_b 的差值按式（A.4）计算参比溶液 3（DL 的 1000 倍）的净平均强度（ IN_3 ）。

$$IN_3=I_3 - I_b \quad (A.4)$$

式中：

IN_3 —溶液 3（DL 的 1000 倍）的净平均强度。

$RSDN_{\min}$ —元素浓度为 $1000 \times DL$ 参比溶液 3 的估计值。

按式（A.5）计算参比溶液 3（ $1000 \times DL$ ）的净强度相对标准偏差。

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

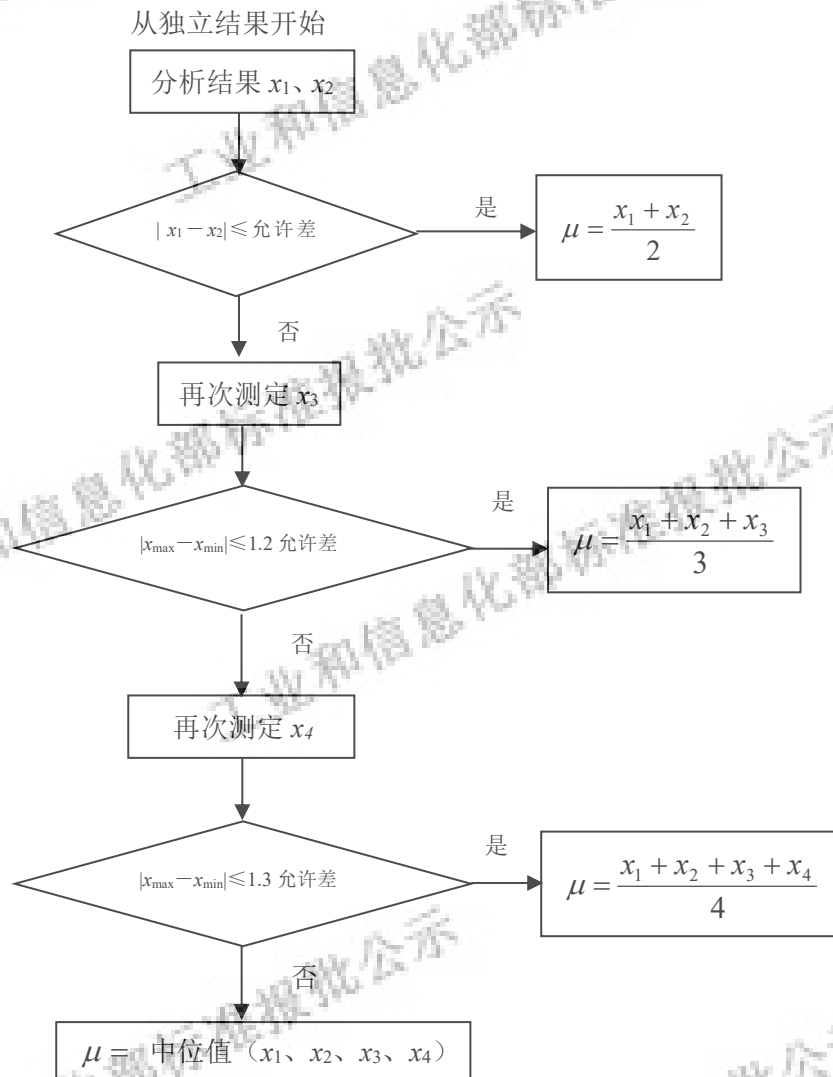
式中：

S_3 —参比溶液 3 的 10 次强度读数的标准偏差。

附录 B
(规范性)

试样分析结果接受程序流程图

试样分析结果接受程序流程图如图B.1所示。



图B.1 试样分析结果接受程序流程图