

中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T XXXX—202X

锰铁、锰硅合金、金属锰 钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法

Ferromanganese, Ferromanganese-silicon and manganese metal—Determination
of calcium content—Flame atomic absorption spectrometric method

(报批稿)

202X-0X-0X 发布

202X-0X-0X 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：交城义望铁合金有限责任公司、天铁热轧板有限公司、吉铁铁合金有限责任公司、冶金工业信息标准研究院。

本文件主要起草人：刘宪彬、任建胜、褚振全、康国柱、梅忠、徐兆国、周亚青、刘冰、卢春生、张晨。

锰铁、锰硅合金、金属锰 钙含量的测定 火焰原子吸收光谱法

警告——使用本文件的人员应有正规实验室工作的实践经验。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

本文件规定了采用火焰原子吸收光谱法测定锰铁、锰硅合金、金属锰中钙含量。

本文件适用于锰铁、锰硅合金、金属锰中钙含量的测定。测定范围(质量分数): 0.0050%~0.20%。

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 6379.1 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/T 6379.2 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 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 术语和定义

本文件没有需要界定的术语和定义。

4 原理

以硝酸分解试料，以氢氟酸将硅转化为四氟化硅，经高氯酸冒烟除去。在盐酸介质中，以二氯化铈作释放剂抑制干扰，用钙空心阴极灯作光源，于火焰原子吸收光谱仪 422.7 nm 波长处测量吸光度，计算钙含量。

5 试剂

除另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂和符合 GB/T 6682 一级水规定的蒸馏水或去离子水或与其纯度相当的水。

5.1 盐酸， ρ 约 1.19 g/mL。

5.2 硝酸， ρ 约 1.42 g/mL。

5.3 氢氟酸， ρ 约 1.15 g/mL。

5.4 高氯酸， ρ 约 1.67 g/mL。

5.5 过氧化氢， ρ 约 1.13 g/mL。

5.6 盐酸溶液，1+3。

- 5.7 二氯化锶溶液, 60 g/L: 称取 60 g 二氯化锶 ($\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 于 400 mL 烧杯中, 加入适量水溶解, 转移至 1000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。
- 5.8 钙标准溶液, 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$: 称取 0.2497 g 预先在 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 的干燥箱中干燥 1 h 并于干燥器中冷却至室温的高纯碳酸钙 ($w_{\text{CaO}} \geq 99.99\%$) 于 250 mL 烧杯中, 加入 100 mL 水、20 mL 盐酸 (5.1), 加热溶解并煮沸驱尽二氧化碳, 冷却后转移至 1000 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。也可使用有证钙标准溶液配制。
- 5.9 锰溶液, 40 mg/mL: 称取 8.00 g 电解金属锰 ($w_{\text{Ca}} \leq 0.0005\%$ 或已知钙含量) 于 250 mL 烧杯中, 在冷水浴中缓慢加入 40 mL 硝酸 (5.2), 直至反应完全, 取出, 加入 30 mL~40 mL 水, 在电炉上加热至沸分解残渣, 滴加过氧化氢 (5.5) 至红色褪去, 沉淀完全溶解, 再煮沸 3 min, 取下冷却, 转移至 200 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。
- 5.10 铁溶液, 10 mg/mL: 称取 2.00 g 高纯铁 ($w_{\text{Ca}} \leq 0.0005\%$ 或已知钙含量) 于 150 mL 锥形瓶中, 加入 15 mL 盐酸 (5.1), 加热溶解, 滴加硝酸 (5.2) 至溶液澄清, 加入 20 mL 水, 加热驱除棕色氮氧化物, 转移至 200 mL 容量瓶中, 以水稀释至刻度, 混匀。

6 仪器

使用通常的实验室仪器、设备, 除非另有规定, 容量瓶和移液管应分别符合 GB/T 12806、GB/T 12807 和 GB/T 12808 的规定。

6.1 天平, 感量 0.1 mg。

6.2 原子吸收光谱仪, 带有空气-乙炔燃烧器, 附钙空心阴极灯。在仪器最佳工作条件下, 凡能达到下列指标者均可使用:

6.2.1 精密度

用最高浓度的标准溶液测量 10 次吸光度, 计算平均值和标准偏差。该标准偏差不应超过平均吸光度值的 1%。用最低浓度的标准溶液 (不是“零”标准溶液) 测量 10 次吸光度, 计算其标准偏差。该标准偏差不应超过最高浓度的标准溶液平均吸光度的 0.5%。

6.2.2 特征浓度

在与测量溶液的基体相一致的溶液中, 钙的特征浓度应不超过 0.193 $\mu\text{g}/\text{mL}$ (推荐特征浓度的 $\pm 20\%$ 范围)。

注: 不同仪器公司产品的特征浓度会有较大区别, 选用的仪器应满足各仪器厂商对元素特征浓度的要求。

6.2.3 校准曲线的线性

将校准曲线按浓度等分成五段, 最高段的吸光度差值与最低段吸光度差值之比, 应不小于 0.70。

7 取样和制样

按照 GB/T 4010 取制样, 试样应能通过 0.125 mm 筛孔。

8 分析步骤

8.1 试料

称取 0.50 g 试样, 精确至 0.0001 g。

8.2 测定次数

独立进行两次测定, 取其平均值。

8.3 空白试验

随同试料做空白试验。

8.4 测定

8.4.1 试料的分解

将试料 (8.1) 置于 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中, 缓慢加入 15 mL 硝酸 (5.2), 滴加适量氢氟酸 (5.3) (金属锰加入 5 滴, 锰铁加入 2 mL, 锰硅合金加入 5 mL), 待剧烈反应停止后, 加入 5 mL 高氯酸 (5.4), 在电炉上低温加热至试料完全分解, 继续加热至开始冒高氯酸烟, 取下稍冷。将溶液转移至 150 mL 锥形瓶中, 再次加热至冒高氯酸烟, 分次滴加 10 滴硝酸 (5.2) 破坏碳化物, 继续加热冒高氯酸烟至粘稠状, 取下稍冷。加入 20 mL 盐酸溶液 (5.6), 煮沸溶解盐类, 取下冷却, 转移至 100 mL 容量瓶中 (若混浊, 以快速滤纸过滤), 加入 10.00 mL 二氯化锶溶液 (5.7), 以水稀释至刻度, 混匀。

8.4.2 测量

将试液于原子吸收光谱仪 422.7 nm 波长处, 用空气-乙炔火焰, 以空白试验溶液 (8.3) 调零, 测量吸光度, 从校准曲线上查出相应的钙含量。

8.5 校准曲线的绘制

分别移取 0、0.25 mL、1.00 mL、2.00 mL、4.00 mL、6.00 mL、8.00 mL、10.00 mL 钙标准溶液 (5.8) 于一组 100 mL 容量瓶中, 各加入 20 mL 盐酸溶液 (5.6)、10.0 mL 锰溶液 (5.9)、10.0 mL 铁溶液 (5.10)、10 mL 二氯化锶溶液 (见 5.7), 以水稀释至刻度, 混匀, 配制系列标准溶液。以空白试验溶液 (8.3) 调零, 按 8.4.2 步骤测量吸光度。以钙的质量浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标绘制校准曲线。

9 结果的计算与表示

钙含量以钙的质量分数 w 计, 数值以%表示, 按式 (1) 计算:

$$w = \frac{\rho \cdot V}{m \times 10^6} \times 100\% \dots\dots\dots (1)$$

式中:

ρ ——自工作曲线上查得的测量溶液中钙的质量浓度, 单位为微克每毫升 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)。

V ——测量溶液的体积, 单位为毫升 (mL)。

m ——试料的质量, 单位为克 (g)。

计算结果按 GB/T 8170 修约, 保留两位有效数字。

10 精密度

本文件的精密度是按照 GB/T 6379.1 的规定, 选择 8 个水平, 在 8 个实验室间, 每个实验室对每个水平独立测定 5 次, 对测定数据按照 GB/T 6379.2 进行统计分析确定。精密度见表 1, 公式中的 m 表示钙含量, 计算结果均保留两位有效数字, 第三位有效数字按零舍、非零入的原则处理。两次独立分析结果的差值如果大于 r , 则按附录 A 中的试样分析结果接受程序处理。精密度原始数据见附录 B。

表 1 精密度

元素	含量 (质量分数) /%	重复性限 r /%	再现性限 R /%
钙	0.0050~0.20	$r = 0.0987m + 0.0023$	$R = 0.1252m + 0.0024$

11 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- 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) 试样本身必要的详细说明；
- e) 分析结果；
- f) 标准样品名称和结果；
- g) 测定过程中存在的任何异常特性和在本文件中没有规定的可能对试样或标准样品的分析结果产生影响的任何操作。

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

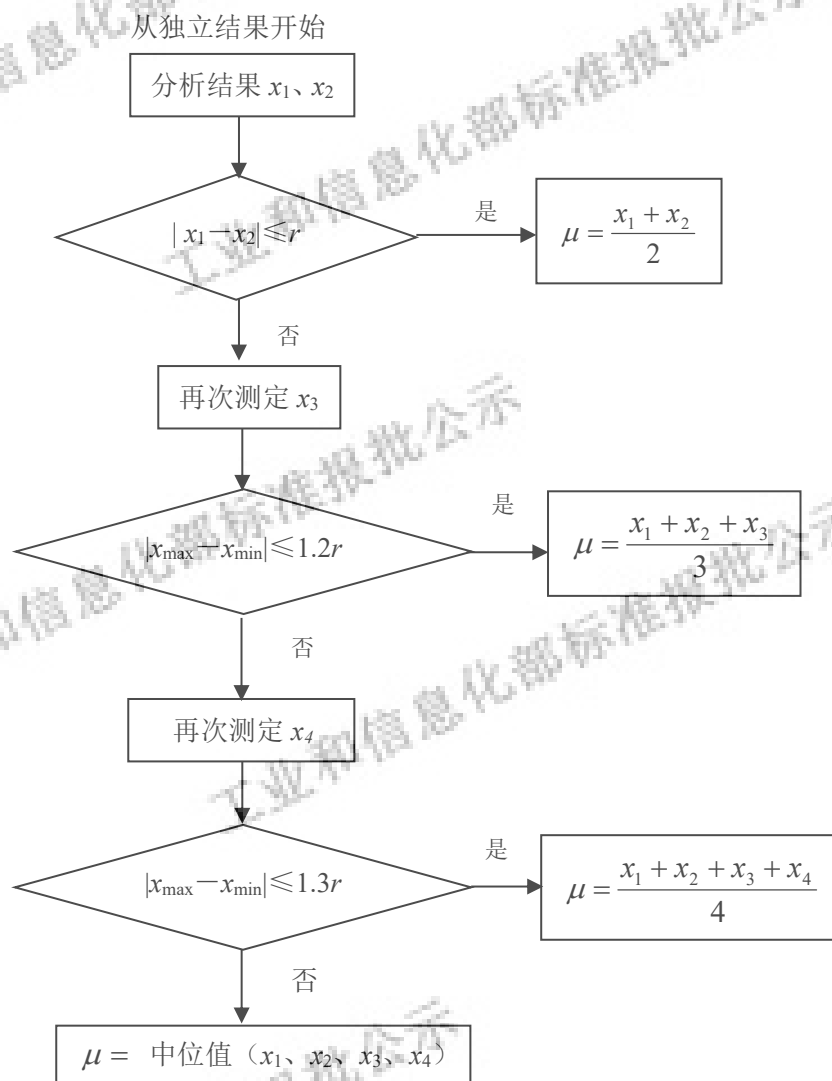
工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

附录 A
(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A.1所示。



图A.1 试样分析结果接受程序流程图

附录B

(资料性)

精密度实验原始数据

钙元素的精密度实验原始数据见表 B. 1。

表B.1 钙元素的精密度实验原始数据

实验室 i	水平 j							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0.0060	0.0260	0.0562	0.0806	0.0977	0.142	0.183	0.203
	0.0053	0.0267	0.0546	0.0764	0.0986	0.138	0.176	0.189
	0.0060	0.0290	0.0587	0.0769	0.0948	0.136	0.176	0.193
	0.0076	0.0285	0.0580	0.0775	0.102	0.149	0.164	0.196
	0.0053	0.0302	0.0550	0.0752	0.101	0.147	0.168	0.187
2	0.0069	0.0307	0.0546	0.0799	0.0933	0.142	0.165	0.186
	0.0069	0.0282	0.0580	0.0804	0.0978	0.143	0.166	0.188
	0.0078	0.0306	0.0568	0.0788	0.0985	0.156	0.167	0.206
	0.0052	0.0313	0.0551	0.0741	0.102	0.157	0.173	0.185
	0.0052	0.0315	0.0558	0.0786	0.101	0.146	0.176	0.199
3	0.0066	0.0301	0.0541	0.0757	0.0904	0.150	0.173	0.193
	0.0056	0.0347	0.0571	0.0778	0.0882	0.157	0.172	0.199
	0.0066	0.0356	0.0609	0.0752	0.0867	0.152	0.166	0.198
	0.0058	0.0289	0.0603	0.0769	0.0899	0.147	0.175	0.199
	0.0054	0.0294	0.0556	0.0787	0.0923	0.144	0.167	0.192
4	0.0058	0.0290	0.0575	0.0699	0.103	0.151	0.178	0.205
	0.0053	0.0289	0.0570	0.0748	0.0971	0.158	0.188	0.194
	0.0057	0.0285	0.0567	0.0750	0.0988	0.146	0.198	0.201
	0.0065	0.0279	0.0574	0.0768	0.0989	0.139	0.171	0.210
	0.0051	0.0299	0.0561	0.0760	0.0999	0.148	0.177	0.192
5	0.0065	0.0293	0.0522	0.0747	0.104	0.129	0.175	0.186
	0.0074	0.0245	0.0666	0.0855	0.0982	0.142	0.191	0.190
	0.0065	0.0293	0.0522	0.0747	0.104	0.129	0.175	0.186
	0.0094	0.0267	0.0598	0.0885	0.122	0.145	0.188	0.193
	0.0070	0.0281	0.0579	0.0863	0.105	0.137	0.190	0.196
6	0.0054	0.0269	0.0530	0.0730	0.0957	0.133	0.175	0.190
	0.0051	0.0268	0.0570	0.0728	0.0981	0.138	0.179	0.188
	0.0062	0.0271	0.0533	0.0736	0.0951	0.136	0.174	0.189
	0.0055	0.0274	0.0545	0.0766	0.0996	0.135	0.178	0.189
	0.0053	0.0271	0.0551	0.0728	0.0968	0.133	0.175	0.187
7	0.0055	0.0286	0.0642	0.0865	0.0989	0.158	0.171	0.198
	0.0062	0.0291	0.0587	0.0802	0.0914	0.158	0.190	0.196
	0.0058	0.0297	0.0647	0.0808	0.110	0.135	0.168	0.185
	0.0075	0.0300	0.0586	0.0773	0.0995	0.140	0.167	0.195
	0.0052	0.0300	0.0529	0.0840	0.0981	0.130	0.179	0.183
8	0.0055	0.0273	0.0568	0.0783	0.0981	0.144	0.173	0.193
	0.0061	0.0294	0.0574	0.0791	0.0976	0.143	0.172	0.191
	0.0055	0.0302	0.0591	0.0774	0.0978	0.142	0.173	0.193
	0.0055	0.0285	0.0574	0.0768	0.0987	0.144	0.177	0.191
	0.0065	0.0267	0.0569	0.0784	0.0977	0.146	0.177	0.194

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示

工业和信息化部标准报批公示