

中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T ××××-××××

氮化硅铁 钙、铝、铬、锰、钛、磷含量的测定
电感耦合等离子体原子发射光谱法

Ferrosilicon nitride—Determination of calcium, aluminium, chromium, manganese, titanium, phosphorus contents—The inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric method

(报批稿)

××××-××-××发布

××××-××-××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：武汉钢铁股份有限公司、黄石市产品质量监督检验所、德阳市产品质量监督检验所、鄂尔多斯市西金矿冶有限公司、鞍钢股份有限公司、天津精一仪器仪表有限公司、冶金工业信息标准研究院。

本文件主要起草人：李杰、于录军、余卫华、张穗忠、李洁、康人木、夏念平、郑凤、黄琼、寇勇勇、周郑、卢文琪、熊力、陈健、谢东、张春兰、张杰、马宁、卢春生、张晨。

氮化硅铁 钙、铝、铬、锰、钛、磷含量的测定

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的实践经验。本文件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钙、铝、铬、锰、钛和磷的含量。

本文件适用于氮化硅铁中钙、铝、铬、锰、钛和磷含量的测定。钙、铝、铬和锰的测定范围（质量分数）：0.010%~2.00%，钛和磷的测定范围（质量分数）：0.010%~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 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

样品在压力消解罐中经硝酸、氢氟酸加热溶解后，冒高氯酸烟驱尽氟，以稀盐酸溶解盐类后，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，由校准曲线计算各元素的含量。

5 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 规定的二级水或其它纯度相当的水。

- 5.1 高纯铁，质量分数 $\geq 99.98\%$ ，其中钙、铝、铬、锰、钛和磷的含量小于 30 $\mu\text{g/g}$ 。
- 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 盐酸, ρ 约 1.19 g/mL。

5.6 钙标准溶液。

5.6.1 钙储备液, 1.000 mg/mL。

称取 2.497 4 g 高纯碳酸钙(质量分数>99.99%, 预先经 105 °C~110 °C 干燥至恒重), 置于 250 mL 的烧杯中, 加约 100 mL 的水, 盖上表面皿。缓慢加入 20 mL 盐酸(1+1)至碳酸钙溶解, 加热煮沸驱尽二氧化碳, 取下, 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 钙。

5.6.2 钙标准溶液, 50.0 μ g/mL。

移取 25.00 mL 钙储备液(见 5.6.1)于 500 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 盐酸(见 5.5), 用水稀释至刻度, 混匀。此标准溶液 1 mL 含 50.0 μ g 钙。

5.7 铝标准溶液。

5.7.1 铝储备液, 1.000 mg/mL。

称取 1.000 0 g 纯铝(质量分数>99.95%, 预先用砂纸除去表面氧化膜)于 250 mL 塑料杯中, 加 30 mL 氢氧化钠溶液(200 g/L), 在沸水浴上加热溶解完全。加 100 mL 水, 滴加盐酸(1+1)至出现白色沉淀再完全消失并过量 20 mL, 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 mg 铝。

5.7.2 铝标准溶液, 50.0 μ g/mL。

移取 25.00 mL 铝储备液(见 5.7.1)于 500 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 盐酸(见 5.5), 用水稀释至刻度, 混匀。此标准溶液 1 mL 含 50.0 μ g 铝。

5.8 铬标准溶液。

5.8.1 铬储备液, 1.000 mg/mL。

称取 1.000 0 g 金属铬(质量分数>99.95%)于 250 mL 烧杯中, 加入 50 mL 盐酸(1+1), 加热溶解, 取下, 冷却至室温, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 混匀。此储备液 1 mL 含 1.000 mg 铬。

5.8.2 铬标准溶液, 50.0 μ g/mL。

移取 25.00 mL 铬储备液(见 5.8.1)于 500 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 盐酸(见 5.5), 用水稀释至刻度, 混匀。此标准溶液 1 mL 含 50.0 μ g 铬。

5.9 锰标准溶液。

5.9.1 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, 取下, 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。

5.9.2 锰标准溶液, 50.0 μ g/mL。

移取 25.00 mL 锰储备液(见 5.9.1)于 500 mL 容量瓶中, 加入 20 mL 盐酸(见 5.5), 用水稀释至刻度, 混匀。此标准溶液 1 mL 含 50.0 μ g 锰。

5.10 钛标准溶液。

5.10.1 钛储备液, 1.000 mg/mL。

称取 1.000 0 g 金属钛或海绵钛(质量分数>99.9%), 于 100 mL 铂皿中, 加入 10 mL 氢氟酸(见 5.3)和 20 mL 硫酸(1+1), 待剧烈反应停止, 加热蒸发至冒硫酸烟, 取下, 稍冷, 用水冲洗铂皿, 继续加热至冒硫酸烟驱尽氟, 取下, 冷却至室温。加约 50 mL 水微微加热溶解盐类, 取下, 冷却至室温, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用硫酸(5+95)洗净铂皿, 洗液并

入于容量瓶中，并用硫酸（5+95）稀释至刻度，混匀。此溶液1 mL含1.000 mg钛。

5.10.2 钛标准溶液，50.0 μg/mL。

移取 25.00 mL 钛储备液（见 5.10.1）于 500 mL 容量瓶中，加入 50 mL 硫酸（1+1），用水稀释至刻度，混匀。此标准溶液 1 mL 含 50.0 μg 钛。

5.11 磷标准溶液。

5.11.1 磷储备液，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。此储备液1 mL含1.000 mg磷。

5.11.2 磷标准溶液，50.0 μg/mL。

移取 25.00 mL 磷储备液（见 5.11.1）于 500 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。此标准溶液 1 mL 含 50.0 μg 磷。

6 仪器设备

6.1 除非另有规定，所用容量瓶应符合 GB/T 12806 的规定，移液管应符合 GB/T 12807 和 GB/T 12808 的规定。

6.2 压力消解罐，不锈钢材质配有聚四氟乙烯内罐，容积约 50 mL。最高适用温度高于 200 ℃，最高适用压力大于 3 MPa。

6.3 干燥箱，温度适于控制在 100 ℃~250 ℃，控温精度为±5 ℃。

6.4 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，仪器应满足各元素检测限（DL）≤0.05 μg/mL、短期精度（RSDN）≤1.0%的性能要求。样品溶液中元素浓度高于 5 000×DL 时，只需要满足 RSDN 这一性能参数要求。检测限（DL）、短期精度（RSDN）的性能试验，按照附录 A 的方法进行。

推荐采用表 1 的分析谱线，这些谱线不受基体元素的明显干扰。本方法不对分析谱线作限制性的规定，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，必须仔细评价光谱干扰、背景等，如果不能满足建议的性能参数，表明可能存在干扰。

表 1 推荐的分析谱线

元素	波长 /nm
Ca	315.887
	317.933
Al	308.215
	309.271
Cr	283.563
	284.325
Mn	257.611
	260.569
Ti	334.941
	336.121
P	177.495
	213.618

7 取样和制样

按照 GB/T 4010 中的方法取样和制样。试样粒度不大于 0.074 mm。

8 试验步骤

8.1 试样量

称取 0.50 g 样品，准确至 0.000 1 g。

8.2 测定次数

对同一试样，至少平行测定两次。

8.3 空白试验

称取 0.100 0 g 高纯铁（见 5.1）代替试样，随同样品进行空白试验。

8.4 测定

8.4.1 试样分解

将试样（见 8.1）置于压力消解罐（见 6.2）内罐中，加入 5 mL 硝酸（见 5.2），10 mL 氢氟酸（见 5.3），静置，待剧烈反应停止，加盖装入外罐中并拧紧。小心将压力消解罐放入干燥箱（见 6.3）中，于 160 °C 下加热 8 h，取出，冷却至室温。打开消解罐，将溶液完全转移至 250 mL 聚四氟乙烯烧杯中，加入 5 mL 高氯酸（见 5.4），加热冒高氯酸烟至近干，取下，冷却。用少量水冲洗杯壁，再加入 5 mL 高氯酸（见 5.4），加热冒高氯酸烟至近干，取下，冷却。加入 5 mL 盐酸（见 5.5），30 mL 水，加热溶解盐类。取下，冷却至室温，移入 100 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度，混匀。

8.4.2 校准曲线溶液的制备

在 7 份空白样品中（见 8.3），按照 8.4.1 随同试样操作，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。

表 2 推荐的校准曲线溶液配制方法

序号		1	2	3	4	5	6	7
钙	加入钙储备溶液（见 5.6.1）体积（mL）	/	/	/	1.00	2.00	5.00	10.00
	加入钙标准溶液（见 5.6.2）体积（mL）	1.00	5.00	10.00	/	/	/	/
	溶液中钙元素浓度 / $\mu\text{g/mL}$	0.50	2.50	5.00	10.0	20.0	50.0	100
	相应样品中钙元素含量 /%	0.01	0.05	0.10	0.20	0.40	1.00	2.00
铝	加入铝储备溶液（见 5.7.1）体积（mL）	/	/	/	1.00	2.00	5.00	10.00
	加入铝标准溶液（见 5.7.2）体积（mL）	1.00	5.00	10.00	/	/	/	/
	溶液中铝元素浓度 / $\mu\text{g/mL}$	0.50	2.50	5.00	10.0	20.0	50.0	100
	相应样品中铝元素含量 /%	0.01	0.05	0.10	0.20	0.40	1.00	2.00
铬	加入铬储备溶液（见 5.8.1）体积（mL）	10.00	5.00	2.00	1.00	/	/	/
	加入铬标准溶液（见 5.8.2）体积（mL）	/	/	/	/	10.00	5.00	1.00
	溶液中铬元素浓度 / $\mu\text{g/mL}$	100	50.0	20.0	10.0	5.00	2.50	0.50
	相应样品中铬元素含量 /%	2.00	1.00	0.40	0.20	0.10	0.05	0.01
锰	加入锰储备溶液（见 5.9.1）体积（mL）	10.00	5.00	2.00	1.00	/	/	/
	加入锰标准溶液（见 5.9.2）体积（mL）	/	/	/	/	10.00	5.00	1.00
	溶液中锰元素浓度 / $\mu\text{g/mL}$	100	50.0	20.0	10.0	5.00	2.50	0.50
	相应样品中锰元素含量 /%	2.00	1.00	0.40	0.20	0.10	0.05	0.01

钛	加入钛标准溶液（见 5.10.2）体积（mL）	20.00	15.00	10.00	5.00	2.00	1.00	/
	溶液中钛元素浓度 / $\mu\text{g/mL}$	10.0	7.50	5.00	2.50	1.00	0.50	/
	相应样品中钛元素含量 /%	0.20	0.15	0.10	0.05	0.02	0.01	/
磷	加入磷标准溶液（见 5.11.2）体积（mL）	1.00	2.00	5.00	10.00	15.00	20.00	/
	溶液中磷元素浓度 / $\mu\text{g/mL}$	0.50	1.00	2.50	5.00	7.50	10.0	/
	相应样品中磷元素含量 /%	0.01	0.02	0.05	0.10	0.15	0.20	/

8.4.3 光谱仪的调节

启动 ICP 光谱仪（见 6.4），检查仪器状态，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、测量及计算的软件。

8.4.4 测量

8.4.4.1 校准曲线

在 ICP 光谱仪（见 6.4）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。

8.4.4.2 试样溶液

在 ICP 光谱仪（见 6.4）上测量空白溶液和试样溶液的光谱强度，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。

9 分析结果的计算和表示

9.1 结果的计算

按式（1）计算试样中各元素含量 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：

- w —分析元素的质量分数，%；
- c —试样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 —试样溶液的总体积，单位为毫升（mL）；
- m —试样的质量，单位为克（g）。

9.2 结果的表示

同一试样两次独立分析结果差值的绝对值不大于实验室内允许差，则取算术平均值作为分析结果。如果两次独立分析结果差值的绝对值大于实验室内允许差，则按照附录 B 的规定追加测量次数并确定分析结果。

数值修约按 GB/T 8170 的规定执行。

10 允许差

分析结果的差值应不大于表 3 所列允许差。

表 3 允许差

% (质量分数)

元素	含量	允许差
钙、铝、铬、锰	0.010~0.050	0.003
	>0.050~0.10	0.01
	>0.10~0.50	0.02
	>0.50~1.00	0.04
	>1.00~2.00	0.06
钛、磷	0.010~0.050	0.003
	>0.050~0.10	0.01
	>0.10~0.20	0.02

11 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样品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

本附录应用以下定义:

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。

使用式(A.1)计算分析曲线的斜率:

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

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;

使用式(A.2)计算检测元素检出限(DL):

$$DL=3S_bM \text{----- (A.2)}$$

式中:

DL—检测限，单位为微克每毫升（ug/mL）；

S_b—是 10 次空白强度读数的标准偏差；

使用式（A.3）计算背景等效浓度 BEC：

$$BEC = M I_b \text{-----} \quad (\text{A.3})$$

式中：

BEC—背景等效浓度，单位为微克每毫升（ug/mL）。

从原始平均强度（ \bar{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（ I_{N3} ）。

$$I_{N3} = I_3 - I_b \text{-----} \quad (\text{A.4})$$

式中：

I_{N3} 是溶液 3（DL 的 1000 倍）的净平均强度。

RSDN_{min} 是元素浓度为 1000×DL 参比溶液 3 的估计值。

使用式（A.5）计算参比溶液 3(1000×DL)的净强度相对标准偏差。

$$RSDN_{\min} = \frac{\sqrt{(S_3^2 + S_b^2)}}{I_{N3}} \times 100 \text{-----} \quad (\text{A.5})$$

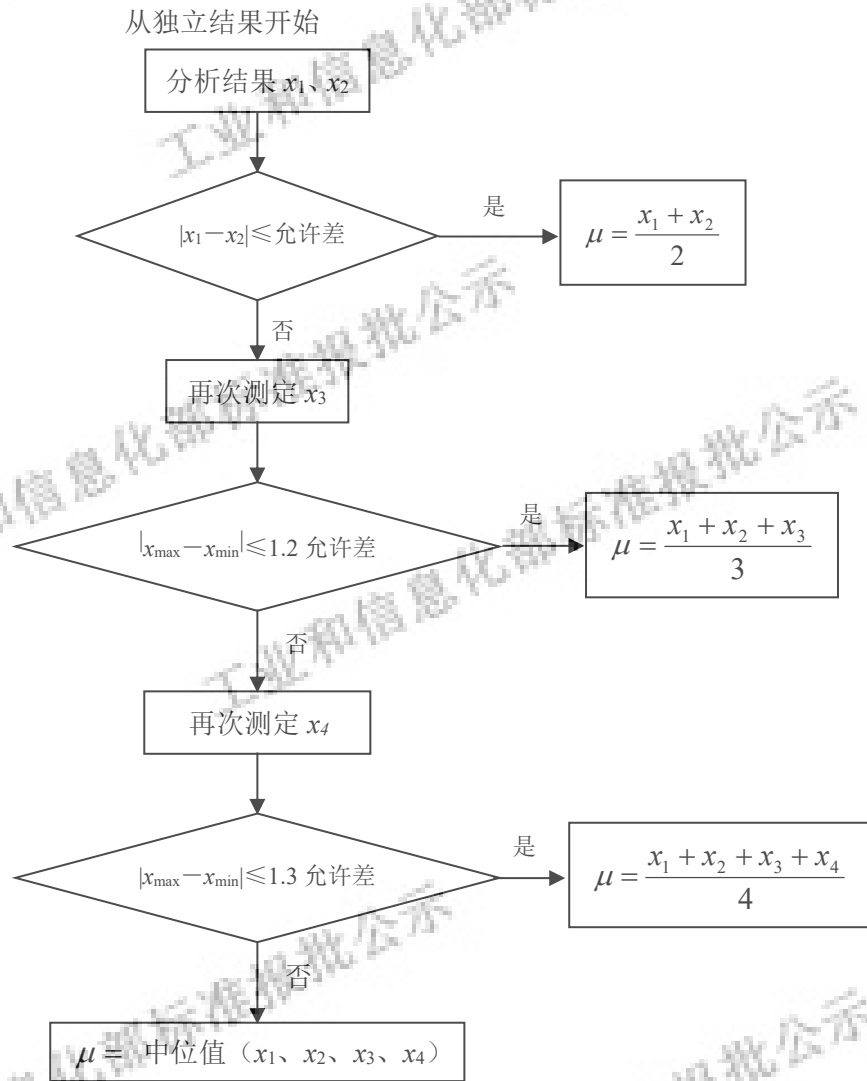
式中：

S₃ 是参比溶液 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