

铁和钢—ICP 发射光谱分析方法—

第 4 部：铌含量方法—硫酸磷酸分解法或

酸分解·二硫酸钾熔化法

Iron and steel —ICP atomic emission method—

Part4: Determination of niobium content—Dissolution in phosphoric and sulfuric acids
or Dissolution in acids and fusion with potassium disulfate

序文：

本标准是在 JIS G1258: 2005 附件 9 的基础上，进行了部分的技术更改，并且与 JIS G1258 标准群的其它部分整合后制定而成。

1、 适用范围

本标准根据 ICP 发射光谱分析法，规定了铁及钢中铌的含有率方法中的硫酸、磷酸分解法和酸分解·二硫酸钾熔化法。以上所有方法适用于铌的含有定量（质量比）都在 0.001%以上 2.5%以下。

2、 引用标准

以下为本标准引用的标准，这些标准构成了本标准的一部分。这些引用的标准均采用了其最新版本（包括增补内容）。

JIS G 1258-0 铁及钢—ICP 发射光谱分析方法—第 0 部：一般事项

JIS Z 8402-6 测定方法及测定结果的精确度（可靠性和精度）第 6 部：精确度相关数值的实际使用方法。

3、 一般事项

定量方法的共同一般事项依据 JIS G 1258-0。

4、 要点

用王水分解试样，加入硫酸及磷酸，加热后冒出三氧化硫的白烟。放冷后，加入 L (+) 一酒石酸及盐酸溶解盐类物质。或者，用盐酸和硝酸的混合酸分解试样，加入 L (+) 一酒石酸后过滤溶液，用二硫酸钾溶化残渣与滤液混合。添加内标准元素¹⁾ 钇，将溶液喷在 ICP 发射光谱分析装置的氩等离子中，测定铌和钇的分析线发光强度，计算出铌与钇的发光强度比。

标注 关于测定发光强度的分析线的规定，记载在 JIS G1258-0 5.1 标准群的共同

规定中。分析线举例，铌 309.42nm, 313.08nm 及 319.50nm, 钽 371.03nm。
注1) 内标准元素及添加量在 JIS G 1258-0 5.2 标准群共同规定中记载。

5 试剂

试剂如下。

5.1 盐酸

5.2 盐酸 (2+100)

5.3 硝酸

5.4 氢氟酸

5.5 硫酸 (1+1)

5.6 王水 (盐酸 3, 硝酸 1)

5.7 混合酸 A (硫酸 2, 磷酸 2, 水 6)

5.8 混合酸 B (盐酸 1, 硝酸 1, 水 2)

5.9 铁 高纯度铁, 不含铌或铌的含量低, 已知事项

5.10 过氧化氢

5.11 过氧化氢 (1+100)

5.12 二硫酸钾

5.13 L(+)-酒石酸溶液 (200g/L)

5.14 草酸溶液 水溶解 35 g 草酸二水化合物, 溶液 1L

5.15 钇溶液 (Y 1mg/mL) 量取 1.270g 三氧化二钇 (质量比 99.9% 以上) 移入烧杯 (200mL) 中, 加入 10 mL 盐酸 (1+1) 稳定加热分解。冷却到常温后, 将溶液移入 1000 mL 全量烧瓶中, 用水将溶液稀释到标准线。

5.16 铌标准溶液 A (Nb 1mg/mL) 量取 0.5000g 移入白金皿 (100 号), 盖上白金盖。加入 10 mL 氢氟酸及硝酸数滴, 加热分解。用水清洗白金盖下面并去掉白金盖, 加入 10mL 硫酸 (1+1), 稳定加热, 使其产生三氧化硫的白烟 3~5 分钟²⁾。放冷后, 一边用水冷却, 一边加入 100mL 过氧化氢 (1+100) 溶解盐类物质。冷却到常温后, 用过氧化氢 (1+100) 将溶液移入 500mL 全量烧瓶中, 用过氧化氢 (1+100) 稀释到标准线。

注2) 操作注意点: 加热过强, 产生白烟的时间过长, 会导致盐类物质不溶解的现象。

5.17 铌标准溶液 B (Nb 100ug/mL) 仅将铌标准溶液 A (5.16) 的必需量, 用过氧化氢 (1+100) 正确地稀释 100 倍得到铌标准溶液 B。该溶液每逢使用时调制。

6 ICP 发射光谱分析装置

6.1 性能基准

本标准中用的放射光谱分析装置, 分析线必须全部满足下列性能基准, 以选择激发条件、测光条件。

a) 定量下限区域短时稳定性 量取 0.500g 铁 (5.9) 移入烧杯 (200mL), 添加 1.0mL

用过氧化氢（1+100）正确稀释 20 倍的铌标准溶液 B（5.17）的溶液（Nb 5 μ g/mL）[相当钢中铌含量（质量比）的 0.001%]后，盖上表面皿。接下来，试样溶液调制如按照 8.1a) 进行时，按照 8.1a) 中的 2)～5) 的顺序进行，如按照 8.1b) 进行时，按照 8.1b) 中 2)～7) 的顺序进行，连续进行 10 次 8.2 的操作求出 10 个铌的发射强度比。用根据 11 条作成的检量线将 10 个铌发射强度比换算成铌量，然后将铌量换算成 0.5g 试样中铌的含有率[质量比（%）]。作为定量下限区域短时稳定性，得到的 10 个含有率换算数值的标准偏差必须在 0.005%（定量下限区域稳定性评价的基准值）质量比以下。

b) **定量上限区域短时稳定性** 量取 0.500g 铁（5.9）移入烧杯（200mL），添加 12.5 mL 铌标准溶液 A（5.16）[相当钢中铌含量（质量比）的 2.50%]后，盖上表面皿。接下来，试样溶液调制如按照 8.1a) 进行时，按照 8.1a) 中的 2)～5) 的顺序进行，如按照 8.1b) 进行时，按照 8.1b) 中 2)～7) 的顺序进行，连续进行 10 次 8.2 的操作求出 10 个铌的发射强度比。用根据 11 条作成的检量线将 10 个铌发射强度比换算成铌量，然后将铌量换算成 0.5g 试样中铌的含有率[质量比（%）]。作为定量上限区域短时稳定性，得到的 10 个含有率换算数值的标准偏差必须在 0.015%（定量上限区域稳定性评价的基准值）质量比以下。

6.2 性能基准调查频度

根据分析条件的变更，检修等，装置的状态可能会发生变化，所以性能基准调查必须决定一个期限定期进行。

7 试样的量取

试样的量取量为 0.50g。

8、操作

8.1 试样溶液的调制

试样溶液的调制，按下列顺序任选其一进行。

a) 依据硫酸磷酸分解法调制

- 1) 量取试样移入烧杯（200 mL），盖上表面皿。
- 2) 加入 15 mL 王水（5.6），加入分解后，加入 20.0 mL 混酸 A。
- 3) 用水洗净表面皿下面，去掉表面皿，持续加热浓缩，产生三氧化硫的白烟 4，5 分钟后，放置冷却。试样中硅的含有率为质量比 5% 以上时，在产生三氧化硫白烟前加入 3 mL 氢氟酸。或者，当确认有未分解的碳化物存在时，稍微放冷后，加入 5 mL 硝酸，使其再产生 2，3 分钟三氧化硫的白烟。
- 4) 加入 10 mL L(+)-酒石酸溶液（5.13）及 10 mL 盐酸，稳定加热溶解盐类物质。
- 5) 冷却到常温后正确加入 10 mL 内标准元素钇溶液（5.15），用盐酸（2+100）将溶液移入 100 mL 的全量烧瓶中，用盐酸（2+100）稀释到标准线。

b) 根据酸分解·二硫酸钾溶化法调制

- 1) 量取试样移入烧杯（200 mL），盖上表面皿。
- 2) 加入 25 mL 混合酸 B(5.8)，稳定加热分解，持续加热释放出氮氧化合物等后放冷。

- 3) 加入 10 mL L(+)-酒石酸溶液 (5.10), 用盐酸清洗表面皿的下面, 去掉表面皿。
- 4) 加入少量的滤纸浆搅拌, 将不溶解物质用滤纸 (5 种 C) 过滤, 用带有橡胶的玻璃棒擦落在烧杯壁上的残存, 并将其移到滤纸上, 用 40~60℃ 的盐酸及温水洗净滤纸, 直至看不到滤纸上氯化铁 (III) 的黄色。用烧杯收集滤液以及洗液。保存残渣。
- 5) 加热滤液及洗液将其浓缩到 40 mL, 冷却到 40℃³⁾。添加 2 mL 的过氧化氢溶解生成的铈沉淀, 作为主溶液保存。如铈沉淀溶解不完全时, 追加过氧化氢, 达到完全溶解。
注³⁾ 添加过氧化氢时, 如果溶液温度过高, 会导致过氧化氢分解, 从而导致铈沉淀溶解不完全。
- 6) 将步骤 4) 保存的残渣和滤纸一起移入白金坩锅 (30 号) 中, 加热干燥, 低温加热至滤纸灰化后, 加强热。冷却后滴入 2, 3 滴硫酸 (1+1) 湿润, 加入 5~7 mL 氢氟酸, 稳定加热, 使其挥发出二氧化硅, 再加热到 400℃ 以下⁴⁾ 使其挥发出硫酸。冷却后, 加入 1.0g 二硫酸钾, 盖上白金盖, 缓慢加热, 随着温度的上升, 残渣加热带暗红热状态直至溶化。冷却后, 往坩锅内加入 15mL 草酸溶液 (5.14), 稳定加热, 溶解溶化生成物, 然后将溶液与步骤 5) 保存的主溶液混合。
注⁴⁾ 加热温度注意点, 超过 400℃ 加热, 会达到铈的飞溅点。
- 7) 冷却到常温后, 正确地加入 10mL 的内标准元素钇溶液 (5.15), 用盐酸 (2+100) 将溶液移入 100mL 的全量烧瓶中, 用盐酸 (2+100) 稀释到标准线。

8.2 发射强度的测定

将 8.1a)5) 或 8.1b)7) 得到的溶液的一部分喷雾在 ICP 发射光谱分析装置 (6 条) 的亚等离子中, 同时测定铈以及内标准元素¹⁾ 钇的发射强度, 求得铈与钇的发射强度比。

如发现溶液中有二氧化硅的沉淀时, 用干滤纸 (5 种 C) 过滤, 然后喷雾在亚等离子中。

9 空试验

量取 0.500g 铁 (5.9) 移入烧杯 (200mL)。之后, 按照 8.1a) 中的 2)~5) 的顺序或者 8.1b) 中 2)~7) 的顺序, 以及 8.2 的顺序进行, 和试样同时进行相同的操作。

10 共存成分的光谱重叠系数

预先调查共同成分 j 的发射光谱和铈分析线的重叠情况。有重叠的情况时, 按下列步骤求出光谱重叠补偿系数 L_j 。

注: 关于共同成分的光谱重合系数, JIS G 1258-0 的 5.4 标准群的规定中记载。

- a) 按照 11 条的步骤作成铈含有率 (质量比) 0~0.20% 的检量线。
- b) 阶段性地添加共存成分 j 到 3 基准或 4 基准, 将与铁共存成分 j 的二元系溶液 (铁的质量为加上共同成分的质量合计为 0.500g。), 按照 8.1a) 或 8.1b) 的步骤进行和试样相同的操作调制后, 进行 8.2 的操作。

- c) 根据 b)得到的发射强度比,用 a)作成的检量线求出表观铈的量,根据这个量换算出试样中表观铈的含有率[质量比(%)] ΔNb 的数值。
- d) 二元系溶液的共存成分 j 在试样中含有率 M_j [质量比(%)]的值设为 X ,对应的 ΔNb [质量比(%)]设为 Y ,求出两者的一次方程式 ($Y=aX+b$) 中系数 a 及 b 的值。
- e) 将 d)中求得的 a 作为铈对应的共存元素 j 的光谱重叠补偿系数 L_j 。

11 检量线的作成

检量线按下列步骤作成。检量线用的溶液虽然按照与试样同样的步骤调制,但可以不与试样溶液同步进行。进行检量线校正时,发射强度的测定也可以不与试样同时进行。

注: 关于检量线的作成,在 JIS G1258-0 的 5.5 标准群的共通规定中记载。

- a) 表 1 规定的每个试样中铈含有率范围内准备 7 个烧杯(200mL),量取 0.500g 铁(5.9)移入每个烧杯中。
- b) 按照表 1 正确加入铈标准溶液。
- c) 按照按照 8.1a)中的 2) ~5) 或者 8.1b)中 2) ~7) 调制检量线用溶液,按照 8.2 的顺序求出各检量线用溶液的发射强度比。
- d) 把各检量线用溶液的发射强度比与添加的铈量间的关系作成关系线,此关系线为检量线。

表 1—检量线溶液的标准溶液的添加量

单位 mL		
试样中铈含油率 [质量比（%）]	使用铈标准溶液	铈标准溶液添加量
0.001 以上 0.20 以下	铈标准溶液 B（5.17）	0 ^{a)} , 0.5, 2, 4, 6, 8, 10
0.20 以上 2.50 以下	铈标准溶液 A（5.16）	0 ^{a)} , 1, 2, 4, 7, 10, 12.5
注 ^{a)} 0 项		

12 检量线的校正

测定试样溶液的发光强度比时,作成的检量线发生历时变化时,要准备铈添加量不同的两个检查线用溶液⁵⁾,根据 8.2 测定发光强度比,为了使得到的发射强度比检出量换算值与检量线作成时这些溶液的检出量换算值一致,而校正检出线。

注⁵⁾ 比如用检出线溶液的上限与下限两种。

13 计算

计算按照下列步骤进行。

注: 关于计算, JIS G 1258-0 的 5.6 标准群的共同规定中记载。

- a) **未补偿含有率的计算** 将 8.2 及空试验 (9 条) 得到的发射强度比,用 11 条作成的检量线或 12 条校正的检量线换算出铈的量,根据算式 (1) 算出试样中未补偿铈的含有率。

$$Nb' = \frac{m_1 - m_2 + m_3}{m} \times 100 \dots\dots\dots(1)$$

这里，Nb': 试样中的铌的未补偿含有率[质量比(%)]

m₁ : 试样溶液中铌的检出量 (g)

m₂ : 空试验溶液中铌的检出量(g)

m₃ : 空试验量取铁(5.9)中的铌的量 (g)

m : 试样的量取量 (g)

b) 定量值的计算 根据 a)得到未补偿含有率 (Nb'), 10 条 e)求得的光谱重叠补偿系数 (L_j), 以及用其它办法或 ICP 发射光谱分析方法得到的共存成分的含有率 (W_j), 按照算式 (2) 计算试样中铌的含有率。

$$Nb = Nb' - \sum (L_j \times W_j) \dots \dots \dots (2)$$

这里, Nb : 试样中铌的含有率[质量比(%)]

Nb': a)得到未补偿含有率[质量比(%)]

L_j : 10 条 e)求得的共存成分 j 的光谱重叠补偿系数

W_j : 试样中共存成分 j 的含有率[质量比(%)]

14 容许偏差

容许偏差如表 2 所示

表 2—容许偏差

试样溶液调制方法	铌定量值的平均值 [质量比(%)]	室内再现容许偏差 [质量比(%)]	室间再现容许偏差 [质量比(%)]
硫酸磷酸分解法	0.001 以上 2.5 以下	$f(n) \times [0.0085 \times (Nb) + 0.0002]$	$f(n) \times [0.0184 \times (Nb) + 0.0002]$
酸分解·二硫酸钾溶 化法	0.001 以上 2.5 以下	$f(n) \times [0.0125 \times (Nb) + 0.0003]$	$f(n) \times [0.0244 \times (Nb) + 0.0007]$
容许偏差计算式中的 f(n)的值根据 JIS Z 8402-6 中表 1 (容许范围的系数)。室内再现容许偏差时, N 的值为同一分析室内所做的分析次数, 室间再现容许偏差时, N 的值为与分析相关的分析室的数量。此外, (Nb) 为求得容许偏差铌定量值的平均值[质量比(%)]。 注: 此容许偏差为, 用铌含有率(质量比)在 0.004%以上 2.3%以下的试样, 进行共同的实验, 从所得结果中求得的值。			

JIS G1258-4:2007

铁和钢—ICP 发射光谱分析方法—

第 4 部：铌含量方法—

硫酸磷酸分解法或酸分解·二硫酸钾熔化法

说 明

本说明是对标准主体规定的事项，以及与其相关事项的说明，不是本标准的一部分。

本说明是由财团法人日本标准协会编集·发行的，如对本说明有疑问，请与财团法人日本标准协会联系确认。

1 制定的宗旨

本标准根据 ICP 发射光谱分析方法，规定了钢添加分析频度高的铌的含量法，利用化学方法的高信赖性，把容易操作的 ICP 发射光谱分析方法作为 JIS 分析方法，以分析作业的效率化·省力化为目的制定该标准。

2 制定的经过

JIS G 1258（铁及钢—感应结合等离子发射光谱分析方法）经过下列的制定·改编。

a) **JIS G1258:1989** 以铁含有率 92 % 以上试样为对象，规定了 Si, Mn, P, Ni, Cr, Mo, Cu, V, Co, Ti, Al 共 11 种成分的定量法。

b) JIS G1258:1999 附件 1-6 的规定

附件 1（规定） 除了记载了光谱重叠补偿系数的求得方法以外，对 JIS G1258:1989 钢—硅，锰，磷，镍，铬，钼，铜，钒，铌，钛，及铝定量法没进行其它技术变更。

附件 2（规定）钢—锰定量方法 ISO 10278:1995 的翻译标准。（Steel-Determination of manganese content-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method）

附件 3（规定）铁及钢—镍，铜及钴定量方法—一般事项及试样的分解 ISO1389-1:1997 的翻译版本（Steel and iron-Determination of nickel, copper and cobalt contents-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method-part1: General requirements and sample dissolution）

附件 4（规定）铁及钢—镍定量方法 ISO1389-2:1997 的翻译版本（Steel and iron-Determination of nickel, copper and cobalt contents-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method-part2: Determination of nickel content）

附件 5（规定）铁及钢—铜定量方法 ISO1389-3:1997 的翻译版本（Steel and iron-Determination of nickel, copper and cobalt contents-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method-part3: Determination of copper content）

附件 6（规定）铁及钢—钴定量方法 ISO1389-4:1997 的翻译版本（Steel and iron-

解 1

Determination of nickel, copper and cobalt contents-Inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method-part4: Determination of cobalt content)

c) JIS G1258(追加 1): 2000 附件 7~9 的规定

附件 7(规定) 钢—锰, 镍, 铬, 钼, 铜, 钒, 钴, 钛及铌定量法 以高合金钢为对象, 根据硫酸磷酸分解法, 规定了上述 10 种成分的定量法。

附件 8(规定) 钢—硅, 锰, 磷, 镍, 铬, 钼, 铜, 钒, 钴, 钛及铝定量法 (2) 以高合金钢为对象, 根据酸分解及碳酸钠溶化, 规定了上述 11 种成分的定量法。

附件 9(规定) 铁及钢—铌定量方法 将 JIS G 1237:1997 附件 3 规定的“感应结合等离子发射光谱分析方法”作为 JIS G1258 的附件转载。

d) JIS G 1258(追加): 2005 附件 10 规定

附件 10(规定) 钢—硼定量方法 根据蒸馏分离法, 规定了微量硼定量法。

这次, 有必要再次修正, 社团法人日本钢铁联盟标准化中心钢材标准研究会 F02.03 部门审议了修改方案。审议判定在标准的样式方面, 不能将原有的附件样式整合成最新的标准票样式, 决定将 JIS G1258 作为标准群, 把各附件规定的内容, 分别制定成独立的标准。

本标准就是将 JIS G 1258(追加 1): 2000 的附件 9 的内容作为了一个独立的标准制定而成的。附件 9 的制定经过在 JIS G 1258(追加 1)的说明部分中作了介绍, 下面转载。

“附件 9(规定)是 社团法人日本钢铁协会共同研究会钢铁分析部化学分析分科会铌 ICP 发射光谱分析研究工作组研讨的方法, 1997 年修改 JIS G 1237(铁及钢—铌定量方法)时, 作为标准。此次, 修改 JIS G 1258, 将 ICP 发射光谱分析法移项、总结为一个标准体系。”

此次, 作为一个独立的标准, 相对于以前的规定内容, 参照一部分分析作业的实际, 进行了技术变更, 以及在术语和样式上与标准群的其它部分进行了整合。

作为本标准与 JIS G 1258(追加 1): 2000 的附件 9 的技术变更点, 除了 JIS G-0 规定的标准共通规定以外, 还有如下变更点。

一 为与标准群的其它标准整合, 变更了试样分解法的名称。

王水分解法 → 硫酸磷酸分解法

混合酸分解法 → 酸分解·二硫酸钾溶化法

一 关于容许偏差方面, 重新检验了算式的形式以及数值。硫酸磷酸分解法(旧名称: 王水分解法)的容许偏差酸式方面, 根据含有率范围将其区分开来, 通过重新检验, 形成一体化。

[关于共同试验结果, 按照 JIS Z8402-2:1999“测定方法及测定结果的精确度(信赖度及精度)一第 2 部分: 求得标准测定方法的并行精度以及再现精度的基本方法”的顺序解析, 算出容许偏差公式中的系数。这个数值是按照 JIS Z 8402 的旧版定义·计算式求得的。]

关于检量线的作成, 虽然不是变更点, 但已明确表明叶可以不和试样并行进行。

3 审议中作为特殊问题保留的事项

在本标准审议中, 没有作为特殊问题而保留的事项。

解 2

4 适用范围

JIS G1258-2 中虽然规定了铌的定量,但本标准的方法定量下限低,特别是低浓度时,具有高信赖性。关于试样分解方法,虽然硫酸磷酸分解法在操作性上要优越,但考虑到其它成分的定量的发展性,所以记述了 2 种方法。

5 规定项目内容

各规定项目的补充说明,规定的理由,内容的根据等如下所述。下列各条内容中记载的号码均为标准主体中的条目号码及条目明细。

- a) **2 引用标准** 由于 JIS G 1258-0 引用了 JIS G1201,又因为 JIS G1201 引用了 JIS K 0050 及 JIS K 0116,所以本标准虽然引用了 JIS G1201、JIS K 0050、JIS K 0116,但在本标准中没有记载。
- b) **4 要旨 注** 这里所记载的分析线是求分析精度共同实验中用的分析线^[3]。
- c) **5.16 铌标准溶液** 铌溶液的调制方法除标准中规定的以外,还可以用王水分解金属铌,三氧化硫白烟处理后,用酒石酸溶液溶解盐酸的办法。但是,有的意见认为这种调制的办法太难,此外,采用硫酸磷酸分解法时,三氧化硫白烟处理时,也存在由于酒石酸发生分解而不能使用的问题。鉴于此,我们研讨了用过氧化氢溶解三氧化硫白烟处理后盐类物质物质方法的稳定性,结果,稳定性可以维持 180 天,所以采用这种方法^{[1],[2]}。
- d) **6.1 性能基准 ICP 分析方法**,由于装置的测定条件导致分析精度不同,为了设定适当的测定条件,规定是必要的。作为装置的性能基准,稳定性,敏感度都要考虑,但是,在发射光谱分析中,没有像关于敏感度,吸光光度方法的吸光度这样的绝对指标,所以很难定基准。所以把分析精度作为指标使用,短时重复测定时,把以铌定量值的标准偏差为指标的短时稳定性当作基准。长时间变动时,依据 12 条(检量线的校正)处理,没定基准。
- e) **6.1a)定量下限区域短时间稳定性** 定量下限区域方面,标准偏差容许的上限(质量比 0.0005%)是以共同实验结果^[3]平均值(说明表 1)的 3 倍为基准的。考虑到分析报告值的最小单位数而决定的。
- f) **6.1b)定量上限区域短时间稳定性** 定量上限区域方面,标准偏差容许的上限(质量比 0.015%)是共同实验结果^[3]平均值(说明表 1)的 3 倍。
- g) **6.2 性能基准的调查频度** 所谓的“决定期限定期进行”,意思为这并不是绝对性的指标,因为每个分析室使用装置的频率不同很难指定一个基准,所以,考虑到每个分析室装置使用的频率,特点而制定的
- h) **8.1 试样溶液的调制** 试样溶液的调制方法,规定了用王水分解试样,硫酸及磷酸处理后,用酒石酸及盐酸溶解盐类物质的硫酸磷酸分解法,以及用盐酸和硝酸的混合酸分解试样,添加酒石酸后,用二硫酸钾处理过滤残渣,与滤液混合的酸分解·二硫酸钾溶化法两种方法。这两种方法适用于所有的低合金钢,不锈钢,工具钢,耐热钢等几乎所有的钢试样,但是含有钨的钢采用前者王水分解的方法更加有利。

溶液的调制方法,我们强烈希望能有一种调制方法使得即便溶液长时间的保存,铌也不会发生水分解。所以对硫酸磷酸分解法、酸分解·二硫酸钾溶化法的防止铌水分解法,分析精度等进行了研讨,结果,虽然硫酸磷酸分解法在操作性上有

解 3

优势，但是在溶液长时间稳定性和分析精度上，两者几乎差不多，所以考虑到各所的实际情况，决定采用上述两种方法。

- i) **8.1 a)根据硫酸磷酸分解法调制** 试验确认铌的氯磺苯酚S吸光光度调制法，溶液调制30分钟后，开始水分解^[1]。这个程度的稳定时间不够，所以研究添加防水解剂及其添加量，结果，当铌含有率为1.5%以上时，添加防水解剂效果甚微，而并用酒石酸与磷酸（试样分解后添加的混合酸中的磷酸）效果明显，添加4mL磷酸，试样溶液的稳定性可以保持8天以上。这个时间，足够作精度测定^{[2],[5]}。三氧化硫的白烟处理，是为了炭化铌的完全分解^[6]。虽然有报告^[4]称在三酸化硫白烟产生前加氢氟酸能达到分解炭化铌的效果并已得到证实，但是效果甚微，一般试样没有必要添加^[1]。用盐酸（2+100）也是防止铌水溶解的一种方法，如用水稀释会引起铌的水分解。
- j) **8.1 b) 依据酸分解·二硫酸钾溶化法调制** 试验确认混合酸（盐酸1，硝酸1，水2）调制方法，在调制过程中水解，开始生成铌的沉淀^[1]。为了防止水解，我们研究实施了在试样分解后，立刻添加作为防水解剂的酒石酸及柠檬酸这一方法，但没有得到充分的防止效果^[2]。此外，将铌的沉淀过滤后，在浓缩滤液及洗液的时候，铌再次发生水解，因此，为溶解铌的沉淀和防止水解，研究添加了过氧化氢，结果效果明显。添加2mL过氧化氢，试样溶液的稳定性可以保持8天以上。足够作精度测定^{[2],[5]}。

如果超过400℃，铌就会从白金坩锅底部剥离飞溅，因为定量值很少，所以注明了规定在400℃以下的语句。另外，用盐酸（2+100）也是防止铌水溶解的一种方法，如用水稀释会引起铌的水分解。

- k) **8.2 发射强度测定** 关于内标准要素的种类以及用量，如标准本体注¹⁾记载在JIS G 1258-0的5.2中规定，本标准本体虽然规定钇，但也可以用铈，此外，关于添加量，本内容规定了浓度、用量，但是也可以变更。
- l) **10 共存成分的光谱重合系数** 光谱的重合补偿系数，如解说表2^[3]所示，因为装置的不同，重合补偿系数也不同，所以有必要测定每台装置求得。
- m) **11 检量线的作成** 关于检量线的作成，JIS G 1258-0记载了各种共同的规定，请参照。此外也请参照JIS G 1258-0的说明部分。

检量线，应用范围越窄分析精度越好，所以将铌的含有率范围分为两部分。只用一条检量线在定量下限附近定量时，对高浓度侧的测定误差的影响会很大。

检量线的作成，用其它的分析法，溶液的调制及测定要与试样同时进行，这是惯例，但ICP发射法因为是多元素同时分析，所以作成检量线的试样数也很多，每个试样的分析都要进行溶液调制和测定的话效率很低。所以调制与试样分开进行也可以，由于使用过的试剂产生污染物的影响，依据空实验进行补偿。此外，有关测定校正检量线，可以省略与试样同时进行。本标准中，定量成分只有1种，为了和其它标准操作吻合，所以决定检量线作成可以不与试样同时进行。

- n) **12 检量线的校正** 检量线的校正的具体步骤的实例，在JIS G1258-1~3解说中检量线校正的项目中记载，请参照。

解 4

- o) **13 计算** 因为以检量线溶液为基准, 空实验的得到的元素量也可能为负值。此外, 在通常状态时, 共同元素的光谱线的重叠补偿量, 补偿界限为定量值容许误差的 10 倍。其它的光谱线的重合影响时, 每次都要严密地求证补偿系数, 进行补偿等特别操作, 必须确认分析值的信赖性。
- p) **14 容许偏差** 计算出标准本体表 2 所示的容许偏差的共同实验结果, 如解说表 3 以及表 4 所示。本体表 2 中表示的容许偏差公式的值是根据关于得到共同实验结果, JIS Z 8301-2:1999 计算容许偏差方法求得的关系式的数值。因为解析结果没有分层次, 所以, 所有的方法作为 1 条关系线式。

解说表 1—定量上下限区域短时稳定性的共同试验结果 (标准偏差) ^[3]

单位: 质量比 (%)

分析室	硫酸磷 酸分解法		酸分解・二硫酸 钾熔解 法	
	定量下限域(質量比 0.001%)精度	定量上限域(質量比 2.50%)精度	定量下限域(質量比 0.001%)精度	定量上限域(質量比 2.50%)精度
L ₁	0.001 40*	0.005 8	0.000 01	0.009 3
L ₂	0.000 07	0.007 7	0.000 07	0.013 6
L ₃	0.000 37	0.000 9	0.000 61*	0.000 8
L ₄	0.000 25	0.012 4	0.000 13	0.007 5
L ₅	0.000 11	0.006 8	0.000 19	0.003 1
L ₆	0.000 10	0.000 6	0.000 20	0.001 6
L ₇	0.000 20	0.005 1	0.000 20	0.005 6
L ₈	0.000 04	0.001 4	0.000 06	0.002 1
L ₉	0.000 18	0.030 7*	0.000 16	0.023 2*
L ₁₀	0.000 06	0.005 7	0.000 04	0.004 2
L ₁₁	0.000 16	0.001 1	0.000 11	0.001 6
平均值	0.000 154	0.004 75	0.000 117	0.004 93

注* 舍弃检测的舍弃值 (危险率 5%)

解 5

依据著作法, 禁止无故复制, 转载等。

解说表 2—铌分析线的光谱重合补偿系数的共同实验结果^[3]

Nb分析線 nm	共存元素	分析室数	測定装置		补偿系数 (質量比%) / (質量比%)	
			装置名	逆線分散	硫酸磷酸分解法	酸分解・二硫酸 钾熔解法
309.42	Cr	2	ICPS-1000	0.22	0.000 015	0.000 023
	V	2	ICPS-1000	0.22	0.059 79	0.071 61
313.08	Cr	4	JA96-963	0.53	0.000 57	0.000 60
	Mo	4	JA96-963	0.53	0.000 21	0.000 13
	V	4	JA96-963	0.53	0.002 60	0.002 68
	Ti	4	JA96-963	0.53	0.089 25	0.090 51
	Ta	4	JA96-963	0.53	0.001 32	0.000 51
319.5	Mn	1	P-5200	0.29	<0.000 01	0.000 008
	Ni	1	P-5200	0.29	<0.000 01	0.000 028
	Cr	1	P-5200	0.29	0.000 020	0.000 027
		3	ICPV1014S	0.46	0.000 029	—
		6	ICPV-1000	0.46	0.000 08	—
		7	JY-48V	0.46	0.000 05	0.000 19
		8	ICPV-1012	0.46	0.000 02	0.000 03
		11	ICPV-1000	0.46	—	0.000 051
	Mo	1	P-5200	0.29	0.000 07	0.000 092
		3	ICPV1014S	0.46	0.000 18	—
		5	GVM-1000P	0.46	0.000 343	0.000 316
		6	ICPV-1000	0.46	0.000 27	0.000 48
		8	PCPV-1012	0.46	0.000 08	0.000 10
		11	ICPV-1000	0.46	0.000 460	0.000 263
	Cu	1	P-5200	0.29	<0.000 03	0.000 020
		3	ICPV1014S	0.46	0.000 066	—
		6	ICPV-1000	0.46	—	0.000 56
		8	ICPV-1012	0.46	0.000 54	0.000 49
	W	1	P-5200	0.29	<0.000 03	0.000 020
		8	ICPV-1012	0.46	0.000 05	0.000 03

解 6

依据著作法，禁止无故复制，转载等。

解说表 2—铌分析线的光谱重合补偿系数的共同实验结果^[3] (续)

Nb 分析线 nm	共存元素	分析室数	测定装置		校正系数 (质量分率%) / (质量分率%)	
			装置名	逆线分散	硫酸 磷酸 分解法	酸分解・二硫酸 钾熔解法
319.50	V	1	P-5200	0.29	0.000 12	0.000 10
		3	ICPV1014S	0.46	0.000 051	—
		5	GVM-1000P	0.46	0.000 270	0.000 239
		7	JY-48V	0.46	0.000 45	—
		8	ICPV-1012	0.46	0.000 16	0.000 14
		11	ICPV-1000	0.46	0.000 247	0.000 206
	Co	1	P-5200	0.29	0.000 02	0.000 060
		3	ICPV1014S	0.46	—	0.000 20
	Ti	1	P-5200	0.29	<0.000 2	0.000 27
		6	ICPV-1000	0.46	—	0.001 45
		7	JY-48V	0.46	0.000 42	—
		8	ICPV-1012	0.46	0.000 12	0.000 29
		11	ICPV-1000	0.46	—	0.000 639
	Zr	1	P-5200	0.29	<0.000 2	0.000 10
		10	ICPS-2000	0.22	0.000 50	0.000 70
	Ta	1	P-5200	0.29	0.001 03	0.001 38
		5	GVM-1000P	0.46	0.001 749	0.001 465
		6	ICPV-1000	0.46	0.001 4	—
		8	ICPV-1012	0.46	0.000 44	—
		11	ICPV-1000	0.46	0.001 899	0.002 242
	Fe	1	P-5200	0.29	0.000 015	0.000 139

解 7

依据著作法，禁止无故复制，转载等。

解说表 3—铌感应结合等离子发射光谱分析方法（硫酸磷酸分析法）的共同实验结果^[3]

单位：质量比%

分析室	試料	Nb-1	Nb-2	Nb-3	Nb-4	Nb-5	Nb-6	Nb-7	Nb-8	Nb-9	Nb-10
		纯铁	溶制铁	溶制铁	溶制铁	碳钢	溶制铁	不锈钢	不锈钢	不锈钢	不锈钢
L ₁		0.004 7	0.010 3	0.053	0.115	0.154	0.211	0.481	1.05	1.46	2.23
		0.004 6	0.010 4	0.053	0.116	0.152	0.211	0.481	1.05	1.46	2.24
L ₂		0.005 5	0.010 8**	0.054	0.131**	0.155	0.220	0.498	1.08	1.48	2.27
		0.005 5	0.011 6	0.053	0.134	0.154	0.222	0.505	1.06	1.47	2.24
L ₃		0.005 9	0.010 5	0.055	0.119	0.156	0.208	0.504	1.13**	1.58**	2.41
		0.004 4	0.010 3	0.054	0.119	0.157	0.209	0.502	1.14	1.58	2.43
L ₄		0.005 2	0.010 5	0.053	0.119	0.155	0.216	0.495	1.07	1.47	2.17
		0.004 6	0.009 9	0.053	0.116	0.152	0.215	0.491	1.07	1.47	2.28
L ₅		0.005 1	0.010 6	0.053	0.115	0.153	0.211	0.482	1.03	1.44	2.21
		0.004 8	0.010 2	0.052	0.113	0.151	0.206	0.478	1.02	1.43	2.20
L ₆		0.004 8	0.011 0	0.054	0.119	0.155	0.213	0.493	1.08	1.50	2.34
		0.004 6	0.010 5	0.054	0.119	0.155	0.215	0.492	1.07	1.49	2.39
L ₇		0.002 3*	0.010 6	0.053	0.123	0.149	0.214	0.489	1.06	1.48	2.17
		0.003 8	0.009 9	0.054	0.120	0.156	0.216	0.492	1.06	1.48	2.16
L ₈		0.004 9	0.010 5	0.052	0.116	0.153	0.218	0.493	1.08	1.50	2.29
		0.004 6	0.010 3	0.053	0.116	0.154	0.213	0.490	1.07	1.49	2.28
L ₉		0.004 8	0.010 4	0.052	0.115	0.152	0.215	0.486	1.07	1.48	2.29
		0.004 9	0.010 7	0.054	0.121	0.157	0.214	0.491	1.07	1.49	2.31
L ₁₁		0.004 5	0.010 0	0.053	0.117	0.155	0.217	0.489	1.07	1.49	2.21
		0.004 2	0.009 7	0.054	0.121	0.158	0.222	0.496	1.08	1.51	2.29
L ₁₂		0.004 9	0.010 3	0.053	0.116	0.153	0.219	0.483	1.06	1.47	2.26
		0.004 7	0.010 3	0.053	0.116	0.153	0.218	0.489	1.06	1.49	2.24
平均值		0.004 96	0.010 35	0.053 3	0.117 6	0.154 0	0.214 7	0.491	1.052	1.478	2.273
室内精度		0.000 219	0.000 276	0.000 67	0.001 94	0.002 16	0.002 15	0.003 12	0.004 5	0.008 1	0.023 9
室间再现精度		0.000 392	0.000 304	0.000 77	0.002 53	0.002 16	0.004 40	0.007 50	0.015 8	0.020 1	0.076 4

注：* D_4R 检定舍弃值

** Grubbs 检定舍弃值

解 8

依据著作法，禁止无故复制，转载等。

解说表 3—铌感应结合等离子发射光谱分析方法（酸分解·二硫酸钾溶化法）的共同实验结果^[3]

单位：质量比%

試料 分析室	Nb-1 純鉄	Nb-2 溶製鋼	Nb-3 溶製鋼	Nb-4 溶製鋼	Nb-5 炭素鋼	Nb-6 溶製鋼	Nb-7 不銹鋼	Nb-8 不銹鋼	Nb-9 不銹鋼	Nb-10 不銹鋼
L ₁	0.003 9 0.004 0	0.010 2 0.010 0	0.051 0.051	0.116 0.114	0.151 0.149	0.209 0.209	0.482 0.481	1.06 1.07	1.44 1.44	2.19 2.19
L ₂	0.002 4 0.002 0	0.008 5 0.008 8	0.049 0.050	0.122 0.125	0.142 0.142	0.207 0.200	0.455** 0.444	0.95 0.96	1.31** 1.32	2.02* 1.88
L ₃	0.003 1 0.003 3	0.008 9 0.009 9	0.050 0.052	0.107 0.115	0.134 0.145	0.225 0.221	0.487 0.483	1.07 1.03	1.39 1.42	2.29 2.33
L ₄	0.003 4 0.003 5	0.011 9 0.011 2	0.054 0.052	0.118 0.119	0.149 0.146	0.210 0.204	0.471 0.483	0.99* 1.06	1.42 1.42	2.26 2.26
L ₅	0.003 4 0.003 0	0.010 5 0.010 0	0.052 0.052	0.115 0.115	0.151 0.150	0.213 0.213	0.470 0.470	1.01 1.00	1.40 1.39	2.19 2.20
L ₆	0.003 6 0.004 7	0.010 7 0.011 4	0.054 0.054	0.112 0.119	0.147 0.143	0.205 0.208	0.485 0.496	1.04 1.04	1.47 1.48	2.22 2.22
L ₇	0.004 3 0.003 8	0.013 2 0.012 2	0.054 0.052	0.120 0.119	0.147 0.142	0.213 0.212	0.474 0.457	0.99 1.00	1.41 1.42	2.15 2.09
L ₈	0.003 6 0.004 0	0.010 8 0.011 0	0.051 0.053	0.115 0.113	0.143 0.146	0.209 0.208	0.483 0.482	1.06 1.06	1.43 1.44	2.17 2.15
L ₉	0.004 6 0.005 0	0.010 3 0.011 4	0.053 0.052	0.113 0.116	0.151 0.150	0.214 0.207	0.495 0.478	1.05 1.06	1.48 1.46	2.23 2.23
L ₁₀	0.003 7 0.003 6	0.009 9 0.010 7	0.051 0.053	0.117 0.118	0.148 0.144	0.218 0.220	0.478 0.464	0.99 0.95	1.44 1.40	2.30 2.23
L ₁₁	0.003 5 0.003 6	0.010 5 0.010 6	0.052 0.052	0.115 0.114	0.146 0.145	0.206 0.209	0.486 0.480	1.04 1.04	1.42 1.42	2.20 2.19
平均值	0.003 73	0.010 57	0.052 1	0.116 2	0.146 6	0.210 9	0.479 3	1.024	1.430	2.221
室内精度	0.000 283	0.000 489	0.000 90	0.002 55	0.002 02	0.002 81	0.007 39	0.013 6	0.012 9	0.023 1
室間再現精度	0.000 821	0.001 121	0.001 39	0.003 80	0.003 25	0.006 07	0.009 56	0.040 6	0.027 6	0.062 2

注：* D_4R 检定舍弃值

** Grubbs 检定舍弃值

解 9

依据著作法，禁止无故复制，转载等。