

# 高频感应燃烧红外吸收法测定铁硅硼 非晶合金薄带中碳

刘攀<sup>1</sup>, 张毅<sup>1</sup>, 常国梁<sup>1</sup>, 张欣耀<sup>1,2</sup>

(1. 中国船舶重工集团公司第七二五研究所(洛阳船舶材料研究所), 河南洛阳 471023;

2. 河南省船舶及海工装备结构材料技术与应用重点实验室, 河南洛阳 471023)

**摘要:** 碳对铁硅硼非晶合金薄带的性能有重要影响。讨论了高频感应燃烧红外吸收法测定铁硅硼非晶合金薄带中碳含量的方法, 优化了样品尺寸、称样量、助熔剂等关键参数。确定的最佳工作条件如下: 将铁硅硼非晶合金薄带剪切为尺寸不大于 5 mm × 5 mm 的碎片; 称取 0.2 g 样品于陶瓷坩埚中, 按照 0.2 g 锡-0.4 g 铁-1.7 g 钨, 或 0.2 g 锡-1.7 g 钨的顺序加入多元混合助熔剂; 采用钢铁标准样品校准仪器。结果表明: 样品尺寸对测定结果有显著影响, 较大的样品尺寸会导致测定值偏低; 称样量, 助熔剂种类、用量及加入顺序对测定结果有轻微影响。采用 0.2 g 锡-0.4 g 铁-1.7 g 钨作助熔剂时, 方法空白值为  $(22 \pm 9.7) \mu\text{g/g}$  ( $n=10$ ), 检出限为 0.003%, 定量限为 0.010%。采用 0.2 g 锡-1.7 g 钨作助熔剂时, 方法空白值为  $(4.4 \pm 6.7) \mu\text{g/g}$  ( $n=10$ ), 检出限为 0.002%, 定量限为 0.007%。综上, 实验方法的定量限为 0.007%~0.010%。将实验方法用于铁硅硼非晶合金薄带实际样品分析, 结果的相对标准偏差 (RSD,  $n=8$ ) 小于 3.5%, 加标回收率为 90%~107%。

**关键词:** 铁硅硼; 非晶合金; 薄带; 碳; 高频感应燃烧; 红外吸收法; 样品尺寸

中图分类号: O659.2; TG115.3<sup>+</sup>3

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)09-0024-07

材料、信息、能源是现代社会的三大支柱。非晶合金(或称为金属玻璃)是连接上述三大支柱的一种战略新兴材料, 在国防、电子信息、能源等高新技术领域有着重要的应用价值与潜力, 近年来逐步迈入商业化应用的新时代。其中, 铁硅硼非晶合金是以铁、硅、硼为基本组分, 用急速冷却等特殊工艺使内部原子呈现无序化排列的合金。受非晶形成能力的限制, 一般以细丝、薄带等低维材料形态存在。铁硅硼非晶合金具有高饱和磁感应强度、高磁导率、低矫顽力和低功率损耗等特点, 可应用于电网、电子、航空等领域, 是制造各类高频变压器、电源开关、感应器、记录磁头、噪声滤波器等关键构件的重要材料<sup>[1-4]</sup>。

硅、硼、碳及过渡性金属元素等成分对铁硅硼非晶合金薄带的性能有重要影响。GB/T 19345—2003《非晶纳米晶软磁合金带材》<sup>[3]</sup>(已被 GB/T 19345.1—2017<sup>[5]</sup>、GB/T 19345.2—2017<sup>[6]</sup>所替代)推荐采用 GB/T 223《钢铁化学分析方法》(如光度

法、滴定法、重量法)测定铁、硅、硼、碳、磷、铬、钒、铜、钴、镍、钼、铌等化学成分。针对传统湿法分析方法无法满足现代实际检验需求(尤其是检测效率)的现状, 相关机构和学者陆续报道了火花源原子发射光谱法或 X 射线荧光光谱法测定铁、硅、硼的方法<sup>[7-8]</sup>, 并在探索性构建电感耦合等离子体原子发射光谱法测定硅、硼、磷及过渡性金属元素的方法体系。关于碳元素的测定, 除 GB/T 19345—2003 推荐采用 GB/T 223.71—1997《钢铁及合金化学分析方法 管式炉内燃烧后重量法测定碳含量》<sup>[9]</sup>外, 国内外鲜见其他方法的公开报道。

高频感应燃烧红外吸收法是现行无机固体材料碳硫分析的常规方法<sup>[10-12]</sup>, 在钢铁<sup>[13]</sup>、钕铁硼<sup>[14]</sup>、硅钢<sup>[15]</sup>、硅铁<sup>[16]</sup>、硼铁<sup>[17]</sup>、工业硅<sup>[18]</sup>等相关材料的碳含量测定中得到了成熟的应用。本文采用钢铁标准样品建立仪器校准系数, 通过优化样品尺寸、样品称样量、助熔剂种类及用量与加入顺序等方法参数, 建立了高频感应燃烧红外吸收法测定铁硅硼非晶合

收稿日期: 2019-12-09

作者简介: 刘攀(1989—), 男, 工程师, 大学本科, 从事无机分析化学、冶金材料测试、数据统计分析及实验室管理工作;  
E-mail: LIUPAN\_LP@163.com

金薄带中碳含量的分析方法。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

CS-800 碳硫分析仪(德国 ELTRA 公司),工作条件:氧气减压阀设定为 0.25 MPa;氧气流量为 180 L/h;最大、最小分析时间分别为 60、30 s;比较电平为 20 mV。CP64 电子分析天平(德国 Sartorius 公司): $d=0.1\text{ mg}$ ;称量勺(1 勺约 1.7 g 钨)。

### 1.2 材料和样品

#### 1.2.1 材料

陶瓷坩埚、坩埚盖(醴陵市茶山万财坩埚瓷业有限公司):使用前于箱式高温炉中经 1000 °C 灼烧 4~6 h,随炉冷却至室温,取出、保存于干燥器中备用;氧气(洛阳能量工贸有限公司): $V/V\geq 99.5\%$ 。

钨粒(NCS150001),批次为 NCS2019-(11-17);粒度为 0.4~1.0 mm,纯度不小于 99.5%, $w(\text{C})\leq 0.0008\%$ ;锡粒(NCS150005),批次为 NCS20180128;粒度为 0.4~1.2 mm,纯度不小于 99.9%, $w(\text{C})\leq 0.0008\%$ ;铁粒(NCS150006),批次为 NCS20150127: $w(\text{C})\leq 0.0020\%$ 。上述助熔剂均购于钢研纳克检测技术股份有限公司。

#### 1.2.2 标准样品(CRM)

仪器单点校准用标准样品:易切削钢 YSB C 11111b-99(钢铁研究总院,国家钢铁材料测试中心), $w(\text{C})=0.092\%$ ,标准不确定度  $u=0.004\%$ ;系数验证用标准样品:纯铁 GSB 03-1670-2004(山东省冶金科学研究院标准样品研究所), $w(\text{C})=0.012\%$ ,标准差  $s=0.002\%$ ;工业纯铁 GBW 01404a(太钢(集团)有限公司钢铁研究所): $w(\text{C})=0.027\%$ ,标准差  $s=0.003\%$ ;碳硫分析用钢铁标样(牌号不明)YSB C 11140a-2011(钢铁研究总院分析测试研究所,钢研纳克检测技术有限公司): $w(\text{C})=0.041\%$ ,标准差  $s=0.002\%$ ;10 # 钢 YSB C 11102a-93(冶金工业部钢铁研究总院): $w(\text{C})=0.127\%$ ,标准差  $s=0.003\%$ ;加标试验用标准样品:易切削钢 YSB C 11111b-99、YSB C 11140a-2011。

#### 1.2.3 试验样品

铁硅硼非晶合金薄带样品,厚度约 25  $\mu\text{m}$ ,有磁性。其中,1#、2#牌号为 1K101, $w(\text{Si})=8\%\sim 10\%$ , $w(\text{B})=12\%\sim 14\%$ ;3#~5# 主要成分: $w(\text{Si})=3\%\sim 6\%$ , $w(\text{B})=1\%\sim 3\%$ , $w(\text{M})\leq 10\%$ ,M 为铜、镍、铌、钴等过渡金属元素。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品制备

佩戴手套,用剪刀将铁硅硼非晶合金薄带剪切为尺寸不大于 5 mm×5 mm 的小碎片,留用待测。必要时,用丙酮或乙醇清洗、微热干燥。

#### 1.3.2 仪器校准

(1)测定 1.7 g 钨助熔剂的系统空白,按信号峰的积分面积予以扣除。(2)称取 0.3 g 钢铁标准样品,加入 1.7 g 钨助熔剂,采用单标准点校准程序确定仪器校准系数。系统空白和标准样品至少平行测定 3 次。

#### 1.3.3 样品分析

(1)测定多元混合助熔剂的空白值,按信号峰的积分面积予以扣除。空白值至少平行测定 3 次。(2)准确称取 0.2 g(精确至 0.0001 g,下同)待测样品碎片于坩埚中,加入多元混合助熔剂,盖上坩埚盖,按仪器说明书测定碳含量。空白试验应与待测样品所用助熔剂保持一致。除非特殊说明,多元混合助熔剂为 0.2 g 锡-0.4 g 铁-1.7 g 钨,铁的加入量误差应控制在 $\pm 0.02\text{ g}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品尺寸

考察样品尺寸对高频感应燃烧红外吸收法测定 1#、2#、5# 样品中碳元素的影响。按 1.3.1 将样品制备为尺寸不大于 5 mm×5 mm 的小碎片;将样品随机剪切为面积大于 10 mm×10 mm(部分达 15 mm×15 mm)的(不规则)大碎片作为对照组。按 1.3 实验方法测定两组碎片,结果列于表 1。

由表 1 可见,样品尺寸对测定结果有显著影响。尺寸较大时,碳容易释放不完全,造成测定值偏低约 0.01%,且相对标准偏差(RSD)提高约 5 倍、精密度变差。这可能是因为铁硅硼非晶合金薄带碎片轻薄、松散,堆积密度小,在坩埚中难压实;当样品尺寸大时,堆积密度显著降低,呈蓬松状置于坩埚中,助熔剂颗粒因重力漏滑至底层,无法接触中上层样品碎片,未能完全发挥助熔效果;同时,样品熔融时易发生喷溅,这也会造成碳释放不完全或样品损失。为确保样品熔融完全、碳释放完全,实验选择将铁硅硼薄带样品剪切为碎片,尺寸不大于 5 mm×5 mm。

### 2.2 称样量

根据文献[10]可知,高频感应燃烧红外吸收法测定钢铁中碳含量的常规称样量为 0.1~0.5 g。如前文所述,铁硅硼非晶合金薄带碎片堆积密度小,称

表 1 样品尺寸对铁硅硼非晶合金薄带中碳测定值的影响

Table 1 Effect of sample size on analytical results of carbon in Fe-Si-B amorphous alloy strip

样品编号 Sample No.	尺寸 Size	测定值 Found w/%	平均值 Mean w/%	极差 Range w/%	相对标准 偏差 RSD (n=7~9)/%	熔体 Melt	信号峰 Signal peak
1#	小碎片	0.066,0.067,0.066,0.066,0.064,0.064,0.064,0.065	0.065	0.004	2.0	正常	近正态,平滑
	大碎片	0.045,0.052,0.057,0.059,0.062,0.052,0.056	0.054	0.017	10.5	偶有喷溅	近正态,平滑
2#	小碎片	0.081,0.079,0.081,0.081,0.080,0.080,0.079,0.078	0.080	0.003	1.4	正常	近正态,平滑
	大碎片	0.060,0.068,0.062,0.071,0.071,0.062,0.074,0.062,0.065	0.066	0.014	7.7	偶有喷溅	近正态,平滑
5#	小碎片	0.101*,0.101*,0.098*,0.097*,0.095*,0.099*,0.100*,0.096*	0.098	0.006	2.1	偶见凹坑	近正态,平滑
	大碎片	0.098,0.100,0.080,0.095,0.081,0.092*,0.094*	0.091	0.020	8.8	偶有喷溅	近正态,平滑

注:\*表示混合助熔剂为0.2g锡-1.7g钨。

样量大于0.3g时,样品和助熔剂的堆积体积约占坩埚容积的1/3及以上。为避免样品喷溅影响碳的释放及助熔剂效果,限定称样量在0.3g以内。

以2#样品为例,在0.05~0.3g范围内,按0.05g增幅步长研究称样量对铁硅硼非晶合金薄带中碳含量测定的影响,结果见表2。由表2可见,称样量对测定结果的影响较小。在0.05~0.25g范围内,熔体正常,信号峰平滑、近似正态,碳释放较完

全,测定结果的相对标准偏差为1.3%~5.1%,精密度较好。需注意,称样量为0.25g,坩埚内壁易出现红色喷溅物。称样量为0.3g时,熔体中心易出现凹坑,峰形逐渐展宽,偶有不良数据,精密度变差;推测系待测碎片堆积体积大,在熔融时发生喷溅,导致碳释放不完全、不及时,造成结果偏低。综合考虑称量误差、样品代表性等因素,建议称样量应控制在0.1~0.25g之间,最佳称样量为0.2g。

表 2 称样量对铁硅硼非晶合金薄带 2# 样品碎片中碳测定值的影响

Table 2 Effect of sample mass on analytical results of carbon in 2# sample chip of Fe-Si-B amorphous alloy strip

称样量 Sample mass/mg		测定值 Found w/%	平均值 Mean w/%	极差 Range w/%	RSD (n=6)/ %	熔体 Melt	信号峰 Signal peak
设计 Design value	实际 Practical value						
50	57±9	0.082,0.084,0.084,0.078,0.073,0.080	0.080	0.011	5.1	正常	平滑、近似正态
100	104±10	0.078,0.077,0.082,0.079,0.080,0.081	0.079	0.005	2.3	正常	平滑、近似正态
150	143±6	0.076,0.086,0.076,0.080,0.078,0.080	0.080	0.010	4.5	正常	平滑、近似正态
200	200±10	0.081,0.079,0.081,0.080,0.079,0.078	0.080	0.003	1.4	正常	平滑、近似正态
250	246±4	0.080,0.077,0.079,0.078,0.080,0.080	0.079	0.003	1.3	有喷溅物	平滑、近似正态
300	305±13	0.063,0.075,0.078,0.080,0.079,0.080	0.076	0.017	8.5	中心有凹坑	展宽

### 2.3 助熔剂

钨、铁、锡是高频感应燃烧红外吸收法的常用助熔剂<sup>[19]</sup>。根据无机材料碳硫分析的200项试验的统计结果<sup>[10-11]</sup>,近半样品所用钨助熔剂的最佳用量为1.5~1.8g(约1勺),故本文将钨粒设定为1勺称样量(1.7g)。在此基础上,重点研究了不同助熔剂种类、用量及加入顺序对2#样品中碳含量测定的影响,结果列于表3和表4。表3、表4中的数据已分别扣除不同种类及用量的助熔剂(尤其是铁)引入的空白值。

由表3可知,助熔剂的种类对测定结果(碳释放率、精密度)有轻微影响,具体表现如下:(1)仅使用钨助熔剂时,熔体出现凹坑,峰形扁宽,峰高仅有正常值的1/2至2/3,尾部拖尾,偶见有连贯性凸起小峰。(2)使用铁-钨二元助熔剂时,峰形底部展宽,偶

有轻微拖尾。(3)使用锡-钨二元助熔剂时,信号峰平滑、近似正态,测定结果较一致,精密度较好;多数熔体正常,但部分熔体出现凹坑,测定值高低与熔体是否有凹坑未发现显著性关系。(4)使用锡-铁-钨三元助熔剂时,熔体正常、光滑,信号峰平滑、近似正态,测定结果较一致,精密度较好。

在锡-钨二元助熔剂,或锡-铁-钨三元助熔剂的基础上,进一步探讨了锡、铁用量的影响。结果表明:(1)锡的最佳用量均为0.2g。(2)铁用量在0.2~0.5g范围内,熔体正常、平滑,无凹坑;但用量为0.5g时,坩埚四壁有喷溅物。根据表3给出的试验结果及相对标准偏差,不加铁,或铁量在0.2~0.4g范围内均能得到较好的测定结果,其用量的影响较为有限。综上关于助熔剂种类、用量的试验分析,优选多元混合助熔剂组合为0.2g锡-0.4g铁-1.7g钨,

表 3 助熔剂种类及用量对铁硅硼非晶合金薄带 2# 样品中碳测定值的影响

Table 3 Effect of flux type and mass on analytical results of carbon in 2# sample of Fe-Si-B amorphous alloy strip

助熔剂 种类及用量 Flux type and mass	测定值 Found w/%	平均值 Mean w/%	极差 Range w/%	RSD (n=3~8)/ %	熔体 Melt	信号峰 Signal peak
1.7 g 钨	0.080,0.078,0.082,0.074	0.078	0.008	4.3	凹坑不平	扁宽、拖尾, 尾部见小峰
0.3 g 铁-1.7 g 钨	0.082,0.080,0.078	0.080	0.004	2.3	正常	略扁宽、轻拖尾
0.1 g 锡-1.7 g 钨	0.079,0.079,0.079	0.079	0.001	0.50	偶见凹坑	平滑、近似正态
0.2 g 锡-1.7 g 钨	0.082,0.080,0.081,0.082 0.076,0.077,0.079,0.079	0.080	0.006	2.6	偶见凹坑	平滑、近似正态
0.3 g 锡-1.7 g 钨	0.081,0.080,0.079,0.078,0.079,0.075	0.079	0.006	2.7	偶见凹坑	平滑、近似正态
0.2 g 锡-0.1 g 铁-1.7 g 钨	0.077,0.078,0.077	0.077	0.001	0.80	正常	平滑、近似正态
0.2 g 锡-0.2 g 铁-1.7 g 钨	0.078,0.080,0.079	0.079	0.002	1.3	正常	平滑、近似正态
0.2 g 锡-0.3 g 铁-1.7 g 钨	0.079,0.081,0.078,0.078,0.079	0.079	0.003	1.5	正常	平滑、近似正态
0.2 g 锡-0.4 g 铁-1.7 g 钨	0.081,0.083,0.082,0.079 0.081,0.080,0.084,0.080	0.081	0.004	1.9	正常	平滑、近似正态
0.2 g 锡-0.5 g 铁-1.7 g 钨	0.079,0.084,0.080	0.081	0.005	3.2	轻微喷溅	平滑、近似正态
0.1 g 锡-0.4 g 铁-1.7 g 钨	0.079,0.076,0.074	0.076	0.006	3.8	正常	平滑、近似正态
0.3 g 锡-0.4 g 铁-1.7 g 钨	0.079,0.080,0.078	0.079	0.001	0.90	正常	平滑、近似正态

其次为 0.2 g 锡-1.7 g 钨。

表 4 探讨了助熔剂、样品的加入顺序对测定结果有影响。结果表明:锡-样-钨的加入顺序对碳的测定有造成异常偏低的风险,怀疑是底部的锡熔融生

成氧化锡粉后阻碍了铁硅硼非晶合金薄带碎片在微区的充分熔融和碳的完全释放。综上,最佳顺序如下:称取待测铁硅硼非晶合金薄带碎片于坩埚中,再准确依次称入多元混合助熔剂。

表 4 助熔剂、样品加入顺序对铁硅硼非晶合金薄带 2# 样品中碳测定值的影响

Table 4 Effect of the addition order of flux and sample on analytical results of carbon in 2# sample of Fe-Si-B amorphous alloy strip

助熔剂、样品加入顺序 Addition order of flux and sample	测定值(n=3~8) Found w/%	平均值 Mean w/%	极差 Range w/%	RSD/ %	熔体 Melt	信号峰 Signal peak
0.2 g 样-0.2 g 锡-1.7 g 钨	0.082,0.080,0.081,0.082 0.076,0.077,0.079,0.079	0.080	0.006	2.6	偶见凹坑	平滑、近似正态
0.2 g 锡-0.2 g 样-1.7 g 钨	0.082,0.084,0.080,0.068	0.079	0.016	9.2	凹坑,锡灰	偶见多峰
0.2 g 锡-0.4 g 铁-0.2 g 样-1.7 g 钨	0.076,0.078,0.077	0.077	0.001	1.0	正常	平滑、近似正态
1.7 g 钨-0.2 g 样-0.2 g 锡-0.4 g 铁	0.078,0.079,0.077	0.078	0.001	0.80	正常	平滑、近似正态
0.2 g 样-0.2 g 锡-0.4 g 铁-1.7 g 钨	0.080,0.079,0.078	0.079	0.002	1.2	正常	平滑、近似正态
0.2 g 锡-0.4 g 铁-1.7 g 钨-0.2 g 样	0.076,0.077,0.079	0.077	0.003	1.8	正常	平滑、近似正态
0.2 g 样-0.2 g 锡-0.4 g 铁-1.7 g 钨, 持坩埚振荡二次	0.077,0.078,0.079	0.077	0.002	1.3	正常	平滑、近似正态

## 2.4 检出限与定量限

样品标称质量以 0.20 g 计,按 1.3.3 实验方法测定多元混合助熔剂的方法空白值(已预先扣除 1.7 g 钨助熔剂的系统空白),并按空白值标准偏差的 3 倍和 10 倍分别计算方法的检出限和定量限<sup>[20]</sup>。采用 0.2 g 锡-0.4 g 铁-1.7 g 钨作助熔剂时,方法空白值为(22±9.7) μg/g(n=10),检出限为 0.003%,定量限为 0.010%。采用 0.2 g 锡-1.7 g 钨作助熔剂时,方法空白值为(4.4±6.7) μg/g(n=10),检出限为

0.002%,定量限为 0.007%。综上,实验方法的定量限为 0.007%~0.010%。

## 2.5 仪器校准

铁硅硼非晶合金薄带属于铁基材料,故选择钢铁标准样品校准仪器。采用易切削钢标准样品 YSB C 11111b-99 基于单标准点校准程序确定仪器的校准系数。采用系列不同材质、成分、碳含量的钢铁标准样品验证校准系数的准确性,结果列于表 5。

由表 5 可见,在 0.013%~0.13% 范围内,倚倚

表 5 钢铁标准样品中碳的测定结果

Table 5 Determination results of carbon in steel certified reference materials

标准样品 CRM	测定值( $n=6\sim 8$ ) Found $w/\%$	平均值 Mean $w/\%$	标准差 $s$ $w/\%$	极差 Range $w/\%$	认定值 Certified $w/\%$	偏倚 Bias $w/\%$
GSB 03-1670-2004	0.012,0.013,0.014,0.012,0.013,0.012	0.013	0.001	0.002	0.012±0.002	+0.001
GBW 01404a	0.026,0.027,0.026,0.027,0.026,0.026,0.025	0.026	0.001	0.002	0.027±0.003	-0.001
YSB C 11140a-2011	0.041,0.040,0.041,0.040,0.039,0.040,0.041,0.041	0.040	0.001	0.002	0.041±0.002	-0.001
YSB C 11111b-99	0.092,0.092,0.093,0.092,0.092,0.090	0.092	0.001	0.003	0.092±0.004	0.000
YSB C 11102a-93	0.130,0.128,0.124,0.132,0.132,0.132	0.130	0.003	0.008	0.127±0.003	+0.003

不大于 0.003%，测定结果在认定值的扩展不确定度（两倍标准差）范围内。以碳的信号峰积分面积( $V \cdot s$ )为纵坐标,以碳的质量(系样品量和认定值的乘积, $\mu\text{g}$ )为横坐标,上述系列钢铁标准样品的线性回归方程为  $y=0.341x-0.322$ ,相关系数  $r=0.998$ ,线性关系较好。上述结果表明,采用钢铁标准样品基于单标准点校准程序确定的校准系数准确、可靠。

钢铁标准样品的标称质量按 0.3 g 计,上述验证

用标准样品中碳的质量为 36~381  $\mu\text{g}$ ,完全覆盖本文条件优化及精密度和回收率试验范围,保障了实验数据具有良好的溯源性。

### 2.6 精密度试验

按照实验方法,对铁硅硼非晶合金薄带实际样品进行重复性试验,结果见表 6。由表 6 可见,在碳质量分数为 0.05%~0.10% 范围内,分析结果的相对标准偏差( $n=8$ )均小于 3.5%。

表 6 铁硅硼非晶合金薄带实际样品中碳的分析结果

Table 6 Determination results of carbon in actual samples of Fe-Si-B amorphous alloy strip

样品编号 Sample No.	测定值 Found $w/\%$	平均值 Mean $w/\%$	极差 Range $w/\%$	RSD ( $n=8$ )/%
1 #	0.066,0.067,0.066,0.066,0.064,0.064,0.064,0.065	0.065	0.004	2.0
2 #	0.081,0.079,0.081,0.081,0.080,0.080,0.079,0.078 0.082*,0.080*,0.081*,0.082*,0.076*,0.077*,0.079*,0.079*	0.080	0.003 0.006	1.4 2.6
3 #	0.075,0.078,0.080,0.082,0.078,0.081,0.081,0.078	0.079	0.007	2.9
4 #	0.057*,0.053*,0.056*,0.056*,0.058*,0.055*,0.053,0.057	0.056	0.005	3.4
5 #	0.101*,0.101*,0.098*,0.097*,0.095*,0.099*,0.100*,0.096*	0.098	0.006	2.1

注:\* 表示混合助熔剂为 0.2 g 锡-1.7 g 钨。

### 2.7 加标回收试验

对表 6 中 1#、2#、5# 样品进行加标回收试验。准确称取 0.08~0.15 g 样品,并输入样品质量,再准确加

入 0.10~0.35 g 钢铁标准样品 YSB C 11111b-99、YSB C 11140a-2011,加入三元混合助熔剂,按 1.3.3 测定加标混合物的碳含量。回收率试验结果列于表 7。

表 7 铁硅硼非晶合金薄带实际样品的加标回收试验结果

Table 7 Recovery test results of carbon in actual samples of Fe-Si-B amorphous alloy strip

样品编号 Sample No.	称样量 Sample mass/mg	本底量 Background value/ $\mu\text{g}$	标准样品 编号 CRM No.	标样称样量 CRM mass/ mg	加标量 Added/ $\mu\text{g}$	测定总量 Total found/ $\mu\text{g}$	回收率 Recovery/ %
1 #	151.3	98.7	YSB C 11111b-99	106.8	98.3	187.2	90
	107.7	70.3	YSB C 11140a-2011	237.7	97.5	163.5	96
	75.0	49.0	YSB C 11140a-2011	220.6	90.4	143.4	104
	131.0	85.5	YSB C 11140a-2011	180.7	74.1	159.6	100
2 #	100.1	79.9	YSB C 11111b-99	129.4	119.0	194.8	96
	85.5	68.2	YSB C 11140a-2011	266.3	109.2	168.3	92
	82.0	65.4	YSB C 11111b-99	346.5	318.8	357.3	92
5 #	117.9	115.9	YSB C 11140a-2011	155.8	63.9	181.8	103
	109.6	107.7	YSB C 11140a-2011	151.7	62.2	174.0	107
	117.5	115.5	YSB C 11111b-99	183.4	168.7	267.3	90

### 3 结语

本文建立了高频感应燃烧红外吸收法测定铁硅硼非晶合金薄带中碳含量的分析方法,初步满足了该产品生产和科研检测需求。限于产品种类,尚未对 0.05% 以下或 0.1% 以上碳质量分数的铁硅硼非晶合金薄带及其他成分的铁基非晶合金的适用性进行充分的验证。鉴于非晶合金成分的复杂性及硅、硼对高频感应燃烧红外吸收法测定碳的不利影响<sup>[21]</sup>,未来将继续开展方法的适用性验证工作。

### 参考文献:

[1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 25446—2010 油浸式非晶合金铁心配电变压器技术参数和要求[S].北京:中国标准出版社,2010.

[2] 中华人民共和国国家市场监督管理总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 22072—2018 干式非晶合金铁心配电变压器技术参数和要求[S].北京:中国标准出版社,2018.

[3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局.GB/T 19345—2003 非晶纳米晶软磁合金带材(已作废)[S].北京:中国标准出版社,2003.

[4] 黄伟兵,朱正吼,杨操兵,等.Fe/FeSiB 磁粉芯软磁性能研究[J].功能材料,2010,41(11):2010-2013.  
HUANG Wei-bing,ZHU Zheng-hou,YANG Cao-bing, et al.Study on the soft magnetic property of Fe/FeSiB magnetic core[J].Journal of Functional Materials,2010,41(11):2010-2013.

[5] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 19345.1—2017 非晶纳米晶合金 第 1 部分:铁基非晶软磁合金带材[S].北京:中国标准出版社,2017.

[6] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,国家标准化管理委员会.GB/T 19345.2—2017 非晶纳米晶合金 第 2 部分:铁基纳米晶软磁合金带材[S].北京:中国标准出版社,2017.

[7] 赵涛,缪红.火花源原子发射光谱法测定铁基非晶合金中高含量硅和硼[J].冶金分析,2016,36(4):34-38.  
ZHAO Tao,MIAO Hong.Determination of high content silicon and boron in Fe-based amorphous alloy with spark source atomic emission spectrometry[J].Metallurgical Analysis,2016,36(4):34-38.

[8] 王瑶,李艳萍,冯圣雅,等.X 射线荧光光谱法快速测定 FeSiB 非晶合金薄带中硅、硼、铁[J].中国无机分析化学,2015,5(4):56-59.  
WANG Yao,LI Yan-ping,FENG Sheng-ya, et al.Rapid

determination of silicon, boron and iron in FeSiB amorphous alloy film by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2015,5(4):56-59.

[9] 国家技术监督局.GB/T 223.71—1997 钢铁及合金化学分析方法 管式炉内燃烧后重量法测定碳含量[S].北京:中国标准出版社,1997.

[10] 刘攀,唐伟,张斌彬,等.高频感应燃烧-红外吸收法在分析金属材料中碳、硫的应用[J].理化检验:化学分册,2016,52(1):109-118.  
LIU Pan,TANG Wei,ZHANG Bin-bin, et al.Application of high frequency induction combustion-infrared absorption spectroscopy for analysis of carbon or sulfur in metal materials[J].Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis,2016,52(1):109-118.

[11] 刘攀,唐伟,张斌彬,等.高频感应燃烧-红外吸收光谱法在分析无机非金属样品中碳、硫的应用[J].理化检验:化学分册,2016,52(4):487-496.  
LIU Pan,TANG Wei,ZHANG Bin-bin, et al.Application of high frequency induction combustion-infrared absorption spectrometry to the determination of carbon or sulfur in inorganic non-metal samples[J].Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis,2016,52(4):487-496.

[12] 刘攀,杜米芳,唐伟,等.无机固体样品中碳的分析方法综述[J].分析仪器,2018(4):8-15.  
LIU Pan,DU Mi-fang,TANG Wei, et al.Review of methods for analysis of carbon in inorganic solid samples[J].Analytical Instrumentation,2018(4):8-15.

[13] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 20123-2006/ISO 15350:2000 IDT 钢铁总碳硫含量的测定 高频感应炉燃烧后红外吸收法(常规方法)[S].北京:中国标准出版社,2006.

[14] 张志刚,李晓春.高频红外吸收法测定钕铁硼中的碳[J].稀土,2001,22(2):50-52.  
ZHANG Zhi-gang,LI Xiao-chun.Determination of carbon in NdFeB alloy by high-frequency infra-red absorption method[J].Chinese Rare Earths,2001,22(2):50-52.

[15] 董珍萍,徐仁启.用 CCS-140 型高频红外碳硫分析仪测定硅钢中微量碳和硫[J].理化检验:化学分册(Physical Testing and Chemical Analysis Part B:Chemical Analysis),1996,32(3):174.

[16] 中华人民共和国国家市场监督管理总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 4333.10—2019 硅铁碳含量的测定 红外线吸收法[S].北京:中国标准出版社,2019.

[17] 赵丽丽.高频燃烧红外线吸收法测定硼铁中碳含量[J].化学工程与装备(Cheical Engineering & Equipment),

2013(2):178-180.

- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.GB/T 14849.6—2014 工业硅化学分析方法 第6部分:碳含量的测定 红外吸收法[S].北京:中国标准出版社,2014.
- [19] 李广杰,杨柳,杨大蔚.助熔剂在碳硫分析中的使用[C]//2012 国际冶金及材料分析测试学术报告会(CCATM 2012)论文集.北京:中国金属学会,2012.
- [20] 刘攀,唐伟.高频感应燃烧红外吸收法测定焊接药剂中硫含量[J].冶金分析,2017,37(11):64-68.

LIU Pan,TANG Wei.Determination of sulfur in welding flux by high frequency combustion infrared absorption method[J].Metallurgical Analysis,2017,37(11):64-68.

- [21] 任维萍.硅对高频燃烧红外吸收法测定高硅样品中碳和硫的影响[J].冶金分析,2019,39(3):21-25.
- REN Wei-ping.Influence of silicon on determination of carbon and sulphur in high silicon sample by high frequency combustion infrared absorption method[J].Metallurgical Analysis,2019,39(3):21-25.

## Determination of carbon in iron-silicon-boron amorphous alloy strip by high frequency induction combustion infrared absorption method

LIU Pan<sup>1</sup>,ZHANG Yi<sup>1</sup>,CHANG Guo-liang<sup>1</sup>,ZHANG Xin-yao<sup>1,2</sup>

(1. Luoyang Ship Material Research Institute, Luoyang 471023, China;2. Henan Key Laboratory of Technology and Application of Structural Materials for Ship and Marine Equipment, Luoyang 471023, China)

**Abstract:** Carbon has an important effect on the properties of iron-silicon-boron amorphous alloy strip. The determination of carbon content in iron-silicon-boron amorphous alloy strip by the high frequency induction combustion infrared absorption method was studied. The key parameters such as sample size, sample mass and flux were optimized. The optimum experimental conditions were obtained as follows: the iron-silicon-boron amorphous alloy strip sample was cut in chips with size less than 5 mm×5 mm; 0.2 g of sample was weighed and transferred into ceramic crucible, then multiple fluxes were added (0.2 g of tin-0.4 g of iron-1.7 g of tungsten, or 0.2 g of tin-1.7 g of tungsten); the instrument was calibrated using certified reference materials of steel. The results showed that the sample size had a significant effect on the analysis results, and larger sample size would lead to lower determination values. The sample mass, as well as the type, dosage and addition sequence of flux had a slight effect on the analysis results. When 0.2 g of tin-0.4 g of iron-1.7 g of tungsten were used as flux, the blank value of method was  $(22 \pm 9.7) \mu\text{g/g}$  ( $n=10$ ). The limit of detection was 0.003%, and the limit of quantification was 0.010%. When 0.2 g of tin-1.7 g of tungsten were used as flux, the blank value of method was  $(4.4 \pm 6.7) \mu\text{g/g}$  ( $n=10$ ). The limit of detection was 0.002%, and the limit of quantitation was 0.007%. Therefore, the limit of quantitation of method was 0.007%-0.010%. The proposed method was applied for the analysis of iron-silicon-boron amorphous alloy strip actual sample. The relative standard deviations (RSD,  $n=8$ ) of determination results were less than 3.5%. The spiked recoveries were between 90% and 107%.

**Key words:** iron-silicon-boron; amorphous alloy; strip; carbon; high frequency induction combustion; infrared absorption method; sample size