



中华人民共和国国家标准

GB/T 14265—2017
代替 GB/T 14265—1993

金属材料中氢、氧、氮、碳和 硫分析方法通则

General rule of chemical analysis for hydrogen,
oxygen, nitrogen, carbon and sulfur in metallic materials

2017-10-14 发布

2018-05-01 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局 发布
中国国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准代替 GB/T 14265—1993《金属材料中氢、氧、氮、碳和硫分析方法通则》。本标准与 GB/T 14265—1993 相比,主要变化如下:

- “术语”中增加了总氢、总氧、总碳、表面碳、溶解氢、吸附氧、游离碳、化合氢、化合碳、扩散氢、精密度、重复性、重复性限、再现性、再现性限(见 3.12、3.13、3.14、3.15、3.16、3.17、3.18、3.19、3.20、3.21、3.22、3.23、3.24、3.25、3.26);
- “术语”中修改了还原熔融、热抽取、脉冲熔融法、熔浴(见 3.1、3.4、3.8、3.11,1993 年版的 3.1、3.4、3.8、3.11);
- “基本原理”中增加了气体提取原理、热导法原理、飞行时间质谱法(见 4.1.3、4.2.2、4.2.6);
- “仪器、设备与装置”中修改了总体要求、仪器组件、测量装置、仪器、设备安装场地(见 5.1、5.2、5.2.5.1、5.2.5.3、5.3.1、5.3.3,1993 年版的 5.1、5.2、5.2.5.1、5.2.5.3、5.3.1、5.3.3);
- “样品”中修改了条目名称、一般要求、形状、前处理、贮存(见 6.1、6.2、6.3、6.4,1993 年版的 6.1、6.2、6.3、6.4);
- “测试条件的确定”中增加了仪器校准、仪器程序升温性能判断、结果计算(7.1.2.3、7.1.3.2、7.4);
- “测试条件的确定”中修改了仪器校准、仪器基本性能判断、空白试验、测试(7.1.2.1、7.1.3.1、7.1.4、7.2、7.2.1、7.2.2,1993 年版的 7.1.2.1、7.1.3.1、7.1.4、7.2、7.2.1、7.2.2);
- 修订了“精密度”内容(见第 8 章,1993 年版的第 8 章);
- 删除了“安全注意事项”,将其内容移至 5.1 中(见 1993 年版的第 9 章)。

本标准由中国有色金属工业协会提出。

本标准由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)归口。

本标准起草单位:国标(北京)检验认证有限公司、有色金属技术经济研究院、西部金属材料股份有限公司、西北有色金属研究院、广东省工业分析检测中心、宝钛集团有限公司。

本标准主要起草人:周海收、臧慕文、刘英、张江峰、龙达、杨军红、王宽、庄艾春、潘元海、陈彩霞、翟通德、李剑、孙宝莲。

本标准所代替标准的历次版本发布情况为:

- GB/T 14265—1993。

金属材料中氢、氧、氮、碳和 硫分析方法通则

1 范围

本标准规定了用气体分析法测定金属材料中氢、氧、氮、碳和硫的要求和一般规定。

本标准适用于制(修)订金属材料中氢、氧、氮、碳和硫的分析方法的国家标准、行业标准、团体标准、企业标准。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是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 6379(所有部分) 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)

GB/T 8170 数值修约规则与极限数值的表示和判定

GB/T 17433 冶金产品化学分析基础术语

GB/T 20001.4—2015 标准编写规则 第4部分:试验方法标准

GB/T 27476.5 检测实验室安全 第5部分:化学因素

3 术语和定义

GB/T 17433 界定的以及下列术语和定义适用于本文件。

3.1

还原熔融 reduction (reducing) fusion

样品在石墨坩埚内高温熔融,其中氧被碳还原为一氧化碳或二氧化碳,氢和氮以分子态析出的方法。

3.2

真空熔融提取 vacuum fusion extraction

样品于真空系统内高温熔融,收集所析出气体的方法。

3.3

惰气熔融提取 inert gas fusion extraction

样品于惰气中高温熔融,析出的气体由载气载入分析系统的方法。

3.4

热抽取 hot extraction

样品于系统内加热,在熔点以下提取待测气体的方法。

3.5

氢还原法 hydrogen reduction method

样品于氢气流中高温加热,待测元素被氢还原成气态物质的方法。

3.6

氧化熔融法 oxidation fusion method

样品在氧化剂存在下高温熔融,待测元素被氧化成气态物质的方法。

GB/T 14265—2017

3.7

燃烧法 combustion method

样品于氧气流中高温熔融,碳、硫和氢分别被氧化成二氧化碳、二氧化硫和水汽,载入分析系统的方法。

3.8

脉冲熔融法 impulse fusion method

样品置于电极炉两极间的石墨坩埚内,加以交流低电压大电流,快速高温熔融的方法。

注:包括真空脉冲熔融和惰气脉冲熔融。

3.9

助熔剂 flux

在高温下能降低样品的熔点,加速反应,使待测元素快速成气态析出的物质。

3.10

抑制剂 inhibitor

在高温下能抑制挥发,疏松熔体,加速反应,减少吸附,使待测气体定量析出的物质。

3.11

熔浴 bath

预先按比例加入一种或数种金属于坩埚内熔融造浴的熔体。

3.12

总氢 total hydrogen

金属材料中各种形态存在的氢的总和。

3.13

总氧 total oxygen

金属材料中各种形态存在的氧的总和。

3.14

总碳 total carbon

金属材料中各种形态存在的碳的总和。

3.15

表面碳 total carbon in surface; surface carbon

金属表面的总碳。

3.16

溶解氢 dissolved hydrogen

以固溶体形式存在于金属中的氢。

3.17

吸附氧 adsorbed oxygen

吸附于金属表层的氧。

3.18

游离碳 free carbon; uncombined carbon

以非化合态存在于金属中的碳。

3.19

化合氢 hydrogen combined

以化合态存在于金属中的氢。

3.20

化合碳 carbon combined

以化合态存在于金属中的碳。

3.21

扩散氢 diffusible hydrogen

常态下,在密闭装置中,一定时间内扩散出来的氢。

3.22

精密度 precision

规定条件下,独立测试结果间的一致程度。

3.23

重复性 repeatability

同一分析人员在同一条件下于短时期内重复测定同一量时,测定结果相互接近的程度。

[GB/T 17433—2014,定义 2.8.8]

3.24

重复性限 repeatability limit

在重复性条件下(同一实验室,由同一操作员使用相同的设备,按相同的测试方法,在短时间内,对同一试样进行相互独立的测定),得到的两次实验结果间的绝对值差,以 95% 的置信概率不超过的值。即,两次测试结果之差小于或等于重复性限的概率为 95%。

[GB/T 17433—2014,定义 2.8.9]

3.25

再现性 reproducibility

不同实验室,由不同分析人员在不同条件下对同一量进行测定时测定结果相互接近的程度。

[GB/T 17433—2014,定义 2.8.10]

3.26

再现性限 reproducibility limit

在再现性条件下(不同实验室,由不同操作员使用不同的设备,按相同的测试方法,对同一试样进行相互独立的测定),得到的两次实验结果间的绝对值差,以 95% 的概率不超过的值。即,两次测试结果之差小于或等于再现性限的概率为 95%。

[GB/T 17433—2014,定义 2.8.11]

4 基本原理

4.1 气体提取原理

4.1.1 样品于石墨坩埚内,真空熔融或惰气熔融,氧被碳还原为一氧化碳或二氧化碳,氢和氮形成分子态定量析出,以真空抽取或惰气载入分析系统。

4.1.2 样品在助熔剂和氧气流下(或氧化剂存在下),高温熔融,碳、硫、氢和氮分别形成二氧化碳、二氧化硫、水汽和氮氧化物定量析出,载入分析系统。

4.1.3 样品于石墨坩埚内,经真空熔融或惰气熔融,不同形态的氧化物和氮化物在仪器程序升温所选择出的不同温度下,分别释放出来,氧被碳还原为一氧化碳或二氧化碳,氮形成分子态定量析出,以真空抽取或惰气载入分析系统。

4.2 检测原理

4.2.1 定容测压法

提取的混合气体,经物理分离或氧化分步分离,以麦克劳真空计测量各组分分压。根据气态方程式计算待测元素含量。

GB/T 14265—2017

4.2.2 热导法

提取的混合气体,经过选择性部分吸收或分离后,以载气载入热导池检测器中;由于不同气体的热传导系数不同而使得热导池给出的电信号(电压值)不同,被测气体元素浓度和电信号的变化量成正比例关系,据此计算待测气体元素含量。

4.2.3 红外线吸收法

提取含有氢、一氧化碳、氮的混合气体(或将其中的氢转化为水,一氧化碳转化为二氧化碳),以载气载入红外线检测器中,由于待测气体能吸收特定波长的红外光而引起光强变化。根据朗伯-比尔定律计算待测气体元素含量。

4.2.4 库仑法

提取的二氧化碳或二氧化硫,以载气载入已设定 pH 值的溶液吸收,溶液 pH 值随二氧化碳或二氧化硫吸收量变化。用电解恢复原定 pH 值,电解消耗的电量与吸收气体浓度成正比。根据法拉第电解定律计算待测元素含量。

4.2.5 电导法

提取的二氧化碳或二氧化硫,分别载入含有相应吸收液的电导池中吸收,引起吸收液电导率变化。根据电导率变化量与吸收的气体量成正比,计算待测元素含量。

4.2.6 飞行时间质谱法

提取的混合气体,以载气载入飞行时间质谱检测器中,由于混合气体所分离出的不同质量数的离子飞行时间不同,根据被分离的不同离子的质谱图峰的位置和强度,对样品中待测气体元素进行定性定量分析。

4.3 化学法测定原理

4.3.1 化学法测定氮

样品用酸分解,氮化物转化为可溶性铵盐,在强碱溶液中加热蒸馏,以氨气析出,载入吸收液吸收,然后用滴定法或分光光度法测定,计算氮含量。

4.3.2 化学法测定碳

4.3.2.1 样品用酸分解,化合碳形成气态碳化物析出,游离碳不与酸作用,经过滤分离,用燃烧法测定游离碳含量。

4.3.2.2 样品于高温氧气流中氧化熔融,碳以二氧化碳析出,载入碱性溶液或碱性非水溶液吸收,通过测量吸收前后气体体积变化量或消耗非水溶液量,求得总碳含量。

4.3.3 化学法测定硫

4.3.3.1 样品于高温氧化熔融,硫以二氧化硫析出,载入吸收液(如碘溶液等)吸收,用酸碱滴定法、分光光度法或电导法等测定,计算硫含量。

4.3.3.2 样品在强氧化剂存在下用强酸溶解,硫形成 SO_4^{2-} ,试液经活性氧化铝色层性分离, SO_4^{2-} 滞留在柱内,用氨水洗脱,以硫酸钡质量法测定,计算硫含量。

4.3.3.3 样品在强氧化剂存在下用强酸溶解,硫形成 SO_4^{2-} ,还原蒸馏,析出硫化氢气体,载入吸收溶液,以碘量法、分光光度法、极谱法或电位滴定法测定硫含量。

4.4 氢还原法原理

样品在氢气流中加热,其中氧和硫分别与氢反应,生成水汽和硫化氢,水汽由质量法或仪器法测定,计算氧含量。硫化氢载入溶液吸收,用碘量法、分光光度法、极谱法或电位滴定法测定,计算硫含量。

5 仪器、设备与装置

5.1 总体要求

应遵守 GB/T 20001.4—2015 中 6.5 规定,特殊仪器装置或部件应说明性能、影响测量精密度的重要因素及操作要求。操作人员应遵守 GB/T 27476.5 的规定,严格按说明书有关安全规定和操作规程操作。特别要注意高频发生器、高温炉、强光设备和高真空仪器的安全操作。

5.2 仪器组件

5.2.1 仪器组成

仪器一般由热源、提取、分离、测量等组件组成(扩散氢测量仪器无热源组件),其分析系统可以方框图表示。非标准的部件,应以加工图表示,并标明规格和材料要求。

5.2.2 热源

热源是产生高温的组件,应具有较稳定的温度区间,波动范围应符合说明书和分析方法要求。常用的热源设备有高频发生器、电阻炉和电极炉。这些组件要求电源电压具有良好稳定性,必要时可用电子稳压器控制。

5.2.3 提取装置

5.2.3.1 真空熔融提取装置的真空度应稳定于仪器要求范围内。提取泵的抽气速率不低于 18 L/s,前级真空泵要求抽气速率不低于 1 L/s。各部件连接处,采用高真空硅脂密封。

5.2.3.2 载送待测气体的惰性气体需净化处理。净化剂由干燥剂、氧化剂和吸附剂等组成。负压载送的装置,抽气泵需保持稳定抽速。

5.2.3.3 提取氢、氧、氮元素分析用的石墨坩埚、石墨漏斗及石墨粉(粒度 $\phi 0.104\text{ mm}\sim 0.124\text{ mm}$)应采用光谱纯或高纯石墨材料加工。

5.2.3.4 提取碳、硫元素分析用的陶瓷坩埚,使用前需经高温烘烤处理。

5.2.4 分离装置

分离装置一般有过滤器、氧化器、冷凝器、吸收器以及色谱分离柱。各器件应能高效分离待测组分。

5.2.5 测量装置

5.2.5.1 常用的检测器有热导池检测器(TCD)、红外线吸收检测器和飞行时间质谱检测器等。检测器检测的灵敏度和稳定性,应符合说明书和有关分析方法要求。电子线路组件应有较宽的线性区间和增益调节。

5.2.5.2 定容测压法的检测器是麦克劳真空计(简称麦氏计)。测量范围应满足分析要求,测量容积不小于 300 mL。

5.2.5.3 电导测量装置是由电导池、铂电极对和电子线路组成。电导池应置于恒温槽内,温差变化 $\pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以内。应选用镀铂黑的铂电极,铂电极间距离不可随意更改。电源工作频率应按说明书规定范围调节。

GB/T 14265—2017

5.2.5.4 库仑测量装置由电解池、玻璃电极、参比电极、铂电解电极对和电子线路等组成。其技术条件应符合说明书规定。

5.3 仪器、设备安装场地

5.3.1 高频设备和电极炉设备应安装在离墙壁大于 1 m 的工作台上,并单独埋设地线;高频设备应有屏蔽措施。提取装置和测量装置应分别供电。

5.3.2 测量仪器要求安装在震动小的工作台上,周围不应有强电磁场。

5.3.3 提取装置和测量装置一体化的设备,不要求外电源分别供电,其他应满足 5.3.1 和 5.3.2 的要求。

6 样品

6.1 一般要求

应遵守 GB/T 20001.4—2015 中 6.8 的规定。

6.2 形状

根据实验室样品性质,应制定出样品加工方法和防止氧化、氢损及沾污等措施。按分析要求加工成合适形状和大小。氢、氧及氮的仪器分析样品一般为块状、棒状或柱状,碳、硫的分析样品及氮的化学法分析样品一般为均匀碎屑状或粉状,也可以为均匀的小块状。

6.3 前处理

根据样品性质,分析要求及含量范围进行试剂清洗或化学表面腐蚀处理,冲洗干净,吹干。对低含量样品,一定要进行表面处理。对于氢、氧、氮仪器分析的粉状样品,用铂箔、镍箔、锡箔、镍囊或锡囊包裹。

6.4 贮存

经处理的样品,贮存在磨口玻璃瓶内,并放在避光和低温干燥处。样品若长时间保存,则容器内应充干燥惰气或抽真空密封。

7 测试条件的确定

7.1 测试前的准备

7.1.1 仪器的准备

7.1.1.1 高频发生器接通电源,预热时间不小于 15 min。电阻炉接通电源后,逐步升温至工作温度,并以温控器控制。各分析仪器按仪器说明书要求时间预热。

7.1.1.2 还原熔融炉应洁净,装好石墨坩埚并密封连接各部件。真空还原熔融,建立分析所要求的系统真空。惰气还原熔融时,通入稳定流速的净化惰气,提取装置处于正常运转状态后,启动加热器,使石墨坩埚脱气,并测定空白检查脱气效率。

7.1.1.3 测量装置包括检测器、记录器、显示器和打印机等。应按说明书和有关分析方法所推荐的参数范围,调节操作参数到相适应区间。线性范围、灵敏度和稳定性达到最佳状态。

7.1.2 仪器校准

7.1.2.1 选用适当标准物质/标准样品,按操作程序作多点试验,确定线性范围和校准系数,以测定值对标准值(认定值)绘制工作曲线。化学法采用配制标准系列溶液,绘制工作曲线,确定线性范围。

7.1.2.2 单点校准选用与样品中待测元素含量相近的同类标准物质/标准样品,按仪器规定校准程序进行单点校准,平行测定若干数据(≥ 3 个),测定结果应在该标准物质/标准样品的不确定度范围内,取平均值,求出校准系数。

7.1.2.3 采用合适的纯物质,配制成系列含量溶液,经烘干后代替固体标准物质/标准样品,按 7.1.2.1 进行仪器校准。

7.1.3 仪器性能判断

7.1.3.1 仪器基本性能判断

仪器经调整和校准为最佳状态后,用标准物质/标准样品,按仪器说明书规定指标检查线性范围、灵敏度和检出限。

7.1.3.2 仪器程序升温性能判断

对于要进行不同氧化物和氮化物分离的试验,应确认仪器在程序升温方面的功能,同时所作结果应有其他测试方式的对比结果。

7.1.4 空白试验

化学法的空白试验应按 GB/T 20001.4—2015 的 6.9.3 的规定进行。仪器分析的空白试验,应根据分析程序进行,直至空白稳定,其平均值应不大于检出限的 1/2。

7.2 测试

7.2.1 进行分析方法选择的条件试验,选出最佳条件,并通过不同实验室或不同方法验证。

7.2.2 在仪器处于稳定状态下,按操作规程,采用同类材料的标准物质/标准样品进行回收试验,回收率一般应达到 100% \pm 5% 范围。

7.2.3 在标准分析方法中应对特殊的试验条件和试剂处理加以说明。

7.3 分析步骤

分析步骤应遵守 GB/T 20001.4—2015 中 6.9 规定。

7.4 结果计算

应写明表示结果的方法、计算公式及简化公式(不能直接列出简化公式)、式中符号、代号和系数的含义与单位。按照 GB/T 8170 规定进行数值修约。

8 精密度

对于经过实验室间协同试验的方法,应指明其精密度,按 GB/T 6379 的有关部分计算。应在附录中给出附加的统计数据。

重复性限(r)为 $2.8 \times S_r$, S_r 为重复性标准差;再现性限(R)为 $2.8 \times S_R$, S_R 为再现性标准差。当不能提供再现性限时,可规定允许差,允许差的确定是以起草单位,验证单位对统一样品测试的标准偏差为依据,考虑实际分析情况协商而定。

中 华 人 民 共 和 国
国 家 标 准
金属材料中氢、氧、氮、碳和
硫分析方法通则
GB/T 14265—2017

*

中国标准出版社出版发行
北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)
北京市西城区三里河北街16号(100045)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 18 千字
2017年10月第一版 2017年10月第一次印刷

*

书号: 155066·1-57645 定价 16.00 元



GB/T 14265-2017