

YB

中华人民共和国黑色冶金行业标准

YB/T 4305—2012

钢铁及合金 氧含量的测定 惰性气体熔融-红外吸收法

Steel, iron and alloy—Determination of oxygen content

—Infrared method after fusion under inert gas

(ISO 17053 : 2005, Steel and iron—Determination of oxygen—Infrared method after fusion under inert gas, IDT)

2012-11-07 发布

2013-03-01 实施

中华人民共和国工业和信息化部 发布

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准等同采用 ISO 17053：2005《钢铁 氧含量的测定 惰气熔融-红外吸收法》。

为便于使用,本标准做了下列编辑性修改:

- a) “本国际标准”一词改为“本标准”;
- b) 用小数点“.”代替作为小数点的逗号“,”;
- c) 删除国际标准的前言;
- d) 引用标准中用国家标准代替相应的国际标准。

本标准的附录 A 和附录 B 均为资料性附录。

本标准由中国钢铁工业协会提出。

本标准由全国钢标准化技术委员会(SAC/TC183)归口。

本标准起草单位:宝山钢铁股份有限公司、天津钢铁集团有限公司、钢铁研究总院。

本标准主要起草人:王玉娟、曹海成、寿秋枫、殷宏、张文华、罗倩华、杨觐、崔秋红。

本标准为首次发布。

钢铁及合金 氧含量的测定 惰性气体熔融-红外吸收法

1 范围

本标准规定了用惰性气体熔融-红外吸收法测定钢铁中的氧含量。

本方法适用于钢铁及合金中质量分数 0.00075%~0.010% 氧含量的测定。

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,仅所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 6379.1 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 6379.1—2004,ISO 5725-1:1994,IDT)

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:确定标准测量方法的重复性和再现性的基本方法(GB/T 6379.2—2004,ISO 5725-2:1994,IDT)

GB/T 20066 钢和铁 化学成分测定用试样的取样和制样方法(GB/T 20066—2006,ISO 14284:1996,IDT)

ISO 5725-3 测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第3部分:标准测量方法精度的中间度量

3 原理

试料处于氦气流的石墨坩埚中,至少 2000℃ 的温度下熔融,试料中的氧与坩埚中的碳结合形成一氧化碳。最终,一氧化碳转化成二氧化碳。

测量一氧化碳或二氧化碳的红外吸收,用硝酸钾制作校准曲线,计算出氧的质量分数。

4 试剂和材料

4.1 总则

除非另有说明,在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

4.2 氦气,高纯,杂质总量不超过 0.0005%(质量分数)。

如果怀疑氦气中含有有机污染物,应在气体净化装置前安装一个加热到 450℃ 以上的内装有一种氧化剂或催化剂(氧化铜或铂)的玻璃管。

4.3 无水高氯酸镁, $Mg(ClO_4)_2$, 粒度为 1.2mm~2.0mm,或无水硫酸钙,粒度为 0.60mm~0.85mm。

4.4 氢氧化钠,粒状,粒度为 0.7mm~1.2mm。

4.5 氧化铜, CuO 。

4.6 锡囊或镍囊,如直径 5mm,长 13mm,质量 160mg,低含氧量,不超过 0.1 μ g/mg。

切掉锡囊的上部,使质量减少为 50mg 或长度为 8mm,以去除受污染的部分。

4.7 高纯水,去离子水,用前制备。

4.8 硝酸钾, KNO_3 ,高纯,杂质总量不超过 0.0005%(质量分数)。

使用前于 100℃~105℃ 烘干 2h,在干燥器中冷却。

4.9 硝酸钾储备液,相当于 4.00mg/mL 的氧。

称取 8.416g 硝酸钾(4.8),精确至 0.1mg。置于 100mL 烧杯中,用 50mL 水溶解(4.7),定量移入 1000mL 的容量瓶中,用水(4.7)稀释至刻度,混匀。

1mL。此硝酸钾储备液含 4mg 氧。

4.10 稀释的硝酸钾储备液,相当于 0.40mg/mL 的氧。

此溶液应使用前配置。

移取 10.00mL 硝酸钾储备液(4.9)于 100mL 容量瓶中,用水(4.7)稀释至刻度,混匀。

1mL 此硝酸钾储备液含 0.40mg 氧。

4.11 硝酸钾标准溶液

此溶液应使用前配置。

按表 1 中所列,分别移取硝酸钾储备液(4.9)和稀释的硝酸钾储备液(4.10)至 9 个 100mL 容量瓶中,用水(4.7)稀释至刻度,混匀。

每 100 μ L 硝酸钾标准溶液的含氧量(以硝酸钾的形式)列于表 1 的最后一列。

4.12 石墨粉,高纯,低氧。

表 1 硝酸钾标准溶液

硝酸钾标准溶液	加入的硝酸钾储备液(4.9) 的体积 (除溶液 4.11.2 外)	1mL 硝酸钾标准溶液中 的氧含量	100 μ L 硝酸钾标准溶液中 的氧含量
4.11.1	0mL ^a	0mg	0 μ g
4.11.2	3.00mL 稀释的硝酸钾储备液(4.10)	0.012mg	1.2 μ g
4.11.3	1.00mL	0.04mg	4 μ g
4.11.4	2.00mL	0.08mg	8 μ g
4.11.5	3.00mL	0.12mg	12 μ g
4.11.6	5.00mL	0.20mg	20 μ g
4.11.7	10.00mL	0.40mg	40 μ g
4.11.8	20.00mL	0.80mg	80 μ g
4.11.9	30.00mL	1.20mg	120 μ g

^a 零校准溶液:标准溶液(4.11.1)实际为用于配制标准溶液的水(4.7)。

5 仪器与设备

5.1 总则

用于试料熔融和对所提取一氧化碳或二氧化碳测量的仪器可以从厂商市售的仪器获得,仪器的操作应按厂商的说明书进行。

5.2 石墨坩埚,一次性使用。

5.3 坩埚钳,夹坩埚时用。

5.4 玻璃棉过滤器。

5.5 微量移液管,100 μ L,误差不超过 1 μ L。

6 取制样

按照 GB/T 20066 或适当的国家标准取制样。

7 分析步骤

安全说明:使用仪器熔融试料时主要的危险是灼伤,所以应使用坩埚钳(5.3),并将用过的坩埚存放在合适的容器中。

7.1 一般说明

检查玻璃棉(5.4)应保持清洁,必要时应更换。

停机长时间断电,应根据仪器厂商推荐的稳定时间,使仪器稳定。

更换过滤器(5.4)和/或试剂(4.3,4.4和4.5),或仪器长时间不使用后,应通过做试验分析稳定仪器。这些试验结果忽略不计。在分析样品前,应按7.3、7.4和7.5进行空白试验,校准试验和预备试验。

若所用仪器能直接读取氧的百分含量,则对各校准范围调整仪器读数如下:

在不同的加热功率下,读取高氧有证标准物质的含量值,读数平稳的功率为测定试样所需的加热功率。

测定高合金试样时,应用高合金有证标准物质确定所需的加热功率。

7.2 试料

称取约1.0g试料,精确至1mg。

7.3 空白试验

测量前,做两份下列空白试验。

按7.6进行操作(不加试料),输入质量为1g,将仪器的空白设为零。

获得空白试验的读数。

空白试验的平均值相比待测试料中氧的质量分数应足够的小。

对平均值低于 $8\mu\text{g/g}$ 的氧,空白平均值或两个空白值之差均不能超过 $0.5\mu\text{g/g}$;对平均值大于 $8\mu\text{g/g}$ 的氧,空白平均值或两个空白值之差均不能超过 $2\mu\text{g/g}$ 。

如果空白值异常的高,应检查并消除污染源。

如果空白值正常,则该值可在仪器中设定为空白值。

7.4 校准

测量前,做下列校准。

根据被测氧的质量分数水平,按4.11,准备表1所示4.11.1~4.11.9中的至少5份溶液。

用微量移液管(5.5)移取每种新配制的硝酸钾标准溶液(4.11.1~4.11.9) $100\mu\text{L}$,分别置于锡囊或镍囊中,于 $90^{\circ}\text{C}\sim 95^{\circ}\text{C}$ 干燥2h。

为避免水完全蒸发前由于过热造成喷溅,使校准溶液损失,锡囊或镍囊中校准溶液的干燥应分段进行。

轻轻挤压锡囊或镍囊,按7.6进行,以锡囊或镍囊作为试料,输入样品质量为1g,设定样品熔融温度为 2000°C 至锡的汽化温度。

以从仪器获得的读数对表1最后一列氧的微克数绘制校准曲线。

7.5 预备试验

测量前,做两份下列预备试验。

在进行氧的分析前,选择一个与待测样品中氧的质量分数相当的有证标准物质(CRM)或工作样品。

按7.2准备此预备试验样品。

按7.6测量此预备试验样品。

对预备试验样品,结果应在允许差范围内。

否则,检查预备条件,重新做样品预备试验。

7.6 测量

7.6.1 方法 1

每次测量前,用刷子和真空吸尘器清洁电极。

将石墨坩埚置于炉中,加热至 2100℃~2800℃脱气。

将试料连同锡囊或镍囊(4.6)置于脱气的坩埚中,输入样品质量为 1g。

按仪器厂商说明书操作加热炉。

在样品熔融并测量后,移出并弃去坩埚,记录分析仪读数信号。

7.6.2 方法 2

每次测量前,用刷子和真空吸尘器清洁电极。

将石墨坩埚置于炉中,加热至 2100℃~2800℃脱气。如所用仪器有可能,重复脱气一次。

注:脱气前加入 0.3g 石墨粉(4.12)可更快地减少表面污染,使表面污染产生的峰和总氧的峰很好地分离。

冷却 5s~10s 后,将试料连同锡囊或镍囊(4.6)置于脱气的坩埚中,输入样品质量为 1g。

按仪器厂商说明书操作加热炉,选择适当的升温速率,分离第一个峰——表面污染产生的峰(信号 1)和第二个峰——总氧的峰(信号 2)。

表面污染和总氧的分离可通过两步熔融来实现,可根据实验室经验和厂家说明书调整仪器参数。例如:

设定熔融炉的升温速率为小于 1℃/s,直到对应于表面污染的第一个峰出现。

熔融炉快速升温至 2000℃~2800℃,使对应于总氧的第二个峰出现。

在样品熔融并测量后,移出并弃去坩埚,记录分析仪读数信号 2(总氧)。

8 结果表示

8.1 计算方法

通过校准曲线,将试料的仪器读数(方法 1 的总信号,或方法 2 的信号 2 总氧)转化为氧的微克数(m_0)。

氧的质量分数 w_O ,以质量分数($\mu\text{g/g}$)表示,由下式给出:

$$w_O = \frac{m_0}{m}$$

式中:

m_0 ——试料中氧的质量,单位为微克(μg);

m ——试料量,单位为克(g)。

试验结果为同一试样的至少两次测量结果的平均值。

为了提供额外的信息,可给出单次测量值。

氧含量平均值低于 0.0008%(质量分数),两个单次测量值之差不应超过 0.0002%(质量分数)。

氧含量平均值低于 0.0050%(质量分数),两个单次测量值之差不应超过 0.0005%(质量分数)。

氧含量平均值高于 0.0050%(质量分数),两个单次测量值之差不应超过平均值的 10%。

如果超过 10%,可测试多次以消除由试样制备引起的偏差。然后按 9d) 报告剩余数据的个数和范围。

若仪器安装图标记录仪,可以更有效地将离群的结果去除。

例如,样品表面制备不当会在熔融的初期产生较强的信号。

8.2 精密度

本方法的精密度试验由 15 个实验室对 9 个水平的氧含量进行测定,每个实验室对每个氧含量水平测定 3 次(见注 1 和注 2)。

注 1:三次测定中的两次是在 GB/T 6379.1 规定的重复性条件下进行的,即由同一实验员、用同一仪器、相同的实验

条件、同一校准,在最短的时间内进行测定。

注2:第三次测定由注1中的实验员,用同一台仪器,在不同的时间(不同天),用新的校准进行。

所用试样和得到的平均结果列于附录A表A.1。

根据GB/T 6379.1、GB/T 6379.2和ISO 5725-3,对得到的结果进行统计处理。

结果表明,氧含量与试验结果(见注3)的重复性限(r)和再现性限(R 和 R_w)间呈对数关系,汇总于表2,数据图示由附录B给出。

注3:由第一天所得结果,按GB/T 6379.2规定的方法计算重复性限(r)和再现性限(R)。由第一天所得的第一个结果和第二天所得的结果,按ISO 5725-3规定的方法计算实验室内的再现性限(R_w)。

表2 结果的重复性限和再现性限

氧的质量分数 %	重复性限 r	再现性限	
		R_w	R
0.00075	0.00025	0.00039	0.00046
0.001	0.00028	0.00043	0.00057
0.002	0.00040	0.00057	0.00095
0.003	0.00049	0.00067	0.00129
0.005	0.00064	0.00082	0.00189
0.01	0.00090	0.00108	0.00318

9 试验报告

试验报告应包括下列内容:

- a) 鉴别样品、实验室和分析日期所需的所有资料;
- b) 引用本标准所用的方法;
- c) 结果及其表达形式;
- d) 测定中观察到的异常现象;
- e) 任何本部分中未规定的操作,或任何可能影响结果的操作。

附录 A
(资料性附录)
国际合作试验附加资料

表 2 的结果是来自 1998 年由 9 个国家 15 个实验室进行的钢铁样品国际分析试验。试验的结果于 2000 年发表在 ISO/TC17/SC1N1267 文件中。图示精密度数据见附录 B。所用试样列于表 A.1。国际合作试验获得的氧的质量分数的详细结果列于表 A.2。

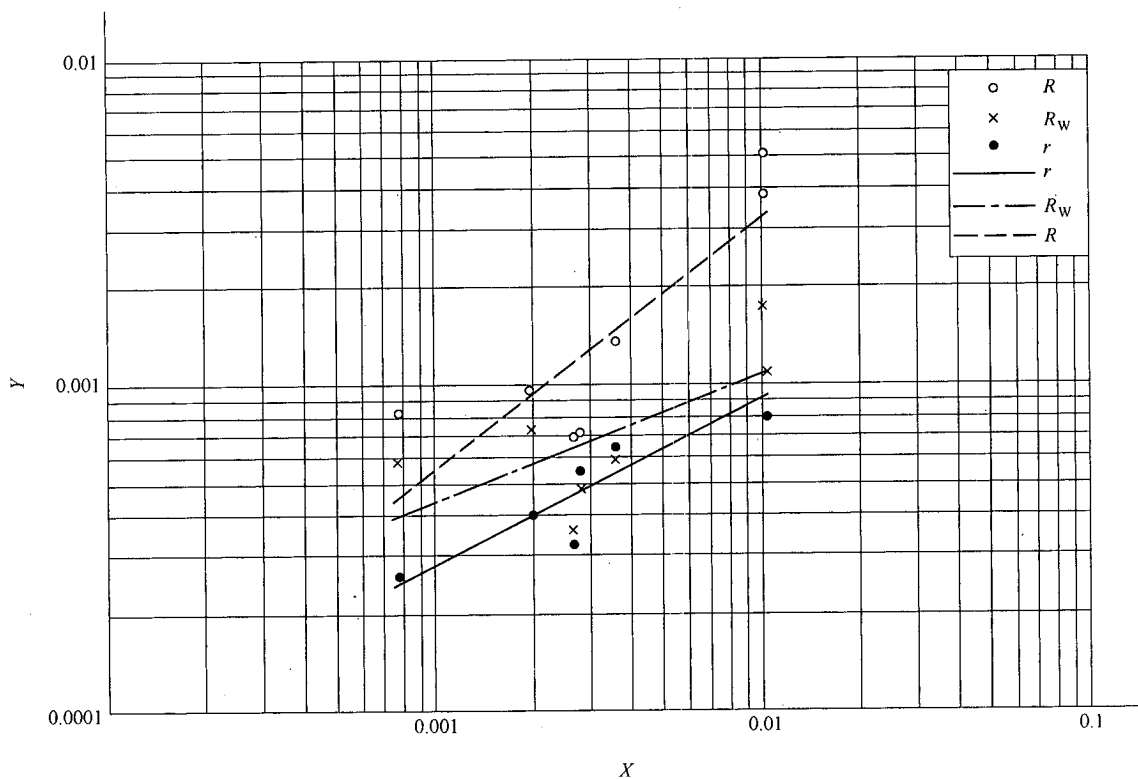
表 A.1 所用试样

试样		O	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	Co	Ti
IRSID 1749	K	2	0.41	0.19	0.73	0.016	0.010	0.19	1.73	0.26	0.19	1.034	0.01	<0.01
151KH	A	3~6	1.00	0.20	0.35	0.010	0.010	0.09	1.60	0.01	0.10	0.040	—	—
JSS GS-6b	G	3.4	0.99	0.21	0.33	0.003	0.015	0.05	1.33	0.02	0.06	0.034	—	—
IRSID 1748	B	17	0.54	1.48	0.64	0.019	0.013	0.05	0.63	<0.01	0.05	<0.01	<0.01	<0.01
JK 32	E	28	1.02	0.32	0.30	—	—	—	1.38	—	—	0.011	—	—
JSS GS-3c	H	34.6	0.56	0.19	0.53	0.011	0.021	—	—	—	0.02	—	—	—
ETS 64	C	40	0.02	0.29	1.12	0.001	0.024	8.15	17.4	0.21	3.13	<0.01	0.08	<0.01
ETS 59	D	94	0.02	0.52	1.33	0.027	0.021	11.1	16.8	2.05	0.50	<0.01	0.19	<0.01
ECRM 284-2	F	120	0.02	0.53	1.75	0.023	0.026	10.7	16.9	2.07	0.18	<0.01	0.05	0.199

表 A.2 国际合作试验获得的详细结果

试样		氧含量(质量分数)/ $\times 10^4\%$			精密度数据		
		认可值/期望值	测定值		重复性限 r	再现性限	
			w_1	w_2		R_w	R
151KH	A	3~6 ^a	7.4	7.9	0.00026	0.00058	0.00081
IRSID 1748	B	17 ^a	19.9	20.0	0.00040	0.00072	0.00095
JK 32	E	28	26.8	26.7	0.00032	0.00036	0.00069
JSS GS-3c	H	34.6	35.8	35.5	0.00064	0.00059	0.00132
ETS 64	C	40 ^a	28.6	28.3	0.00054	0.00048	0.00072
ETS 59	D	94 ^a	101.4	102.9	0.00108	0.00173	0.00379
ECRM 284-2	F	120 ^a	103.9	103.9	0.00079	0.00108	0.00507
w_1 ——同一天的总平均值； w_2 ——不同天的总平均值。							
^a 期望值。							

附录 B
(资料性附录)
精密度数据图示



X —氧的质量分数, %;

Y —精密度, %。

图 B.1 氧质量分数与重复性限(r)和再现性限(R 和 R_w)的对数关系

中华人民共和国黑色冶金
行 业 标 准
钢铁及合金 氧含量的测定
惰性气体熔融-红外吸收法

YB/T 4305—2012

*

冶金工业出版社出版发行
北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号
邮政编码:100009

三河市双峰印刷装订有限公司印刷
各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 0.75 字数 20 千字
2013 年 2 月第一版 2013 年 2 月第一次印刷

*

统一书号:155024·460 定价:25.00 元