

ICS 77.120.50
H 64



中华人民共和国国家标准

GB/T 4698.7—2011

代替 GB/T 4698.7—1996, GB/T 4698.16—1996

海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 氧量、氮量的测定

Methods for chemical analysis of titanium sponge, titanium and titanium alloys—
Determination of oxygen and nitrogen content

2011-05-12 发布

2012-02-01 实施

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 发布

543

前 言

本部分代替 GB/T 4698.7—1996《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法测定氮量》和 GB/T 4698.16—1996《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 惰气熔融库仑法测定氧量》。

本部分与 GB/T 4698.7—1996 和 GB/T 4698.16—1996 相比主要变化如下：

- 将测定氧的方法由惰气熔融库仑法改为惰性气体熔融红外检测法；
- 增加了钛及钛合金中氧、氮同时测定的方法；
- 增加了方法 2 的资料性附录 A。

本部分方法一等同采用 ISO 22963:2008《钛及钛合金 氧的检测 惰性气体熔融红外法》；方法三修订 GB/T 4698.7—1996《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法测定氮量》。

本部分方法二为仲裁方法。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会(SAC/TC 243)归口。

本部分方法一起草单位：宝钛集团有限公司、湖南湘投金天钛金属有限公司、西北有色金属研究院、西部金属材料股份有限公司、四川恒为制钛科技有限公司、遵义钛业股份有限公司。

本部分方法二起草单位：宝钛集团有限公司、湖南湘投金天钛金属有限公司、西北有色金属研究院、西部金属材料股份有限公司、四川恒为制钛科技有限公司、遵义钛业股份有限公司。

本部分方法三起草单位：西北有色金属研究院、湖南湘投金天钛金属有限公司、西部金属材料股份有限公司、北京有色金属研究总院。

本部分方法一主要起草人：李剑、黄永红、林颖、李波、石新层、朱广路、向伦强、罗霖。

本部分方法二主要起草人：李剑、黄永红、林颖、陈爱丽、李波、石新层、朱广路、向伦强、罗霖。

本部分方法三主要起草人：李波、王辉、何玉琴、陈文广、刘艳蕊、杨申彦。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

- GB/T 4698.7—1984、GB/T 4698.7—1996；
- GB/T 4698.16—1984、GB/T 4698.16—1996。

海绵钛、钛及钛合金化学分析方法

氧量、氮量的测定

1 范围

本部分规定了海绵钛、钛及钛合金中的氧量、氮量的测定方法。
本部分适用于海绵钛、钛及钛合金中氧量、氮量的测定。

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 6682 分析实验室用水规格和试验方法(ISO 3696,MOD)
- GB/T 12806 实验室玻璃仪器 单标线容量瓶(ISO 1042,EQV)
- GB/T 12808 实验室玻璃仪器 单标线吸量管(ISO 648,EQV)
- GB/T 12809 实验室玻璃仪器 玻璃量器的设计和结构原则(ISO 384,EQV)
- GB/T 12810 实验室玻璃仪器 玻璃量器的容量校准和使用方法(ISO 4787,IDT)

3 总则

3.1 除非另有说明,在分析中仅使用确认的分析纯试剂;所用水为蒸馏水或去离子水或相当纯度的水,应符合 GB/T 6682 的规定。

3.2 所用仪器均应在检定周期内,其性能应达到检定要求的技术参数指标,玻璃容器使用 GB/T 12808、GB/T 12809、GB/T 12806 中规定的 A 级,具体使用方法参照 GB/T 12810 的要求。

4 方法一 惰性气体熔融-红外法测定氧量

4.1 测定范围

氧量的测定范围为 0.020%~0.40%(质量分数)。

4.2 原理

试料加入助熔剂(金属铂或镍)后装入石墨坩锅中,在惰性气氛(He 或 Ar)下于脉冲电极炉中加热熔融,释放出的氧与碳化合生成一氧化碳。一氧化碳被氧化成二氧化碳,或部分仍以一氧化碳的形式存在。混合气被惰性气体载入红外检测器中。

一氧化碳或二氧化碳通过检测器时产生红外吸收,通过与钛标准样品建立的红外吸收曲线进行对比,测得试样中氧的含量。

4.3 试剂

4.3.1 无水高氯酸镁

在仪器中用于吸收水分。使用仪器说明书要求的纯度。

4.3.2 粘土氢氧化钠

在某些仪器中用于吸收二氧化碳。使用仪器说明书中要求的纯度。

4.3.3 氧化铜

在某些仪器中用于将一氧化碳氧化成二氧化碳。使用仪器说明书中规定的纯度。

4.3.4 氮气或氩气

使用仪器说明书中规定的纯度和类型。

4.3.5 镍酸洗溶液

75 mL 冰乙酸+25 mL 硝酸+2 mL 盐酸。

4.3.6 钛酸洗溶液

4.3.6.1 钛酸洗溶液 A

100 mL 硝酸(1+1)+5 mL 盐酸。

4.3.6.2 钛酸洗溶液 B

90 mL 硝酸(1+1)+30 mL 盐酸。

4.3.7 丙酮

4.3.8 镍助熔剂

使用 $w_{Ni} > 99\%$ 的镍囊、镍丝或镍篮,其氧含量低于 0.005%。将镍浸入热的镍酸洗溶液(4.3.5)中 30 s,然后依次用水、乙醇、丙酮各清洗 30 s,取出后浸泡在丙酮溶液中备用,用之前取出风干。

4.3.9 铂助熔剂

使用 $w_{Pt} > 99\%$ 的铂片(厚度 <1 mm)、丝(直径 <3 mm)或箔(厚度 0.01 mm~0.03 mm),其氧含量低于 0.005%。铂用丙酮清洗并储存在干燥器中备用。

4.3.10 钛标准物质/样品

只能选择钛标准物质/样品,其中氧含量范围约为 0.2%~0.35%(质量分数)。本方法的准确性很大程度上取决于钛标准物质/样品中的氧含量的准确性,以及分析材料与钛标准物质/样品材质的一致性。

4.4 仪器装置

4.4.1 仪器

由多种部件组成的成套系统。包括惰性气体保护的电极炉、一氧化碳及二氧化碳提取和检测系统。

4.4.2 石墨坩埚:使用适合仪器的高纯度坩埚。

4.4.3 玻璃纤维过滤器。

4.4.4 镊子:由防溶和防酸的塑料制成(在样品准备过程中使用)。

4.5 试样

4.5.1 制样

海绵钛、钛及钛合金的制备程序应与已颁布的相关标准方法一致。

4.5.2 试样的准备

4.5.2.1 最佳的试样应是柱状试样(直径约 5 mm,重量约 0.06 g~0.14 g),或者是块状试样(边长约 3 mm,重量约 0.06 g~0.14 g)。

4.5.2.2 应使用机械装置从实验样品上切取加工试样,不能使用润滑液,并避免试样过热。

4.5.2.3 按照 a)、b)或 c)方法清洗试样表面:

- a) 将试样放入过滤装置,浸入 20℃左右的钛酸洗溶液(4.3.6.1)中,直到表面干净,时间约 50 s。立即用镊子将试样取出,用水清洗两次,再用乙醇和丙酮各清洗一次,晾干,保存在干燥器中备用。此时试样的重量约为 0.05 g~0.13 g。
- b) 用过滤装置将试样浸入钛酸洗溶液(4.3.6.2)中,从试样和酸溶液剧烈反应开始持续 5 s,立即用镊子将试样取出,用水清洗两次,用乙醇清洗一次,再用丙酮清洗一次,晾干。保存在干燥器中备用。此时试样的重量约为 0.05 g~0.13 g。
- c) 锉除或切除试样外表面,使表面保持新鲜。用丙酮清洗后晾干。此时试样的重量约为 0.05 g~0.13 g。

4.5.2.4 称取试样,精确至 0.1 mg。

4.6 分析步骤

4.6.1 测试次数

尽可能在一致的条件下至少测定两份试样。

4.6.2 仪器准备

按说明书的要求安装好设备,检查并连接水电气。

将石墨坩埚(4.4.2)置于炉子的支座上,加热到样品脱气温度以上进行脱气。

继续加热,直到试样全部熔融,氧提取完全,记录下检测器的读出信号。重复此过程直到检测器的读数稳定。

检查玻璃棉过滤器(4.4.3)是否洁净,必要时进行更换。

如果电源关闭时间过长,再次使用前应根据说明书的要求对设备进行预热稳定。

更换过滤器(4.4.3)或试剂(4.3.1,4.3.2,4.3.3)后,需反复试验使设备达到稳定状态,此过程试验结果舍弃。在样品正式分析之前,按 4.6.3、4.6.4 和 4.6.5 的程序进行空白、校准以及试验过程准备。

注:适合试样熔融以及坩埚脱气的温度由各生产厂家的仪器决定。

当设备具有计算机系统控制的功能时,工作曲线的建立、校准(漂移校正、标准化、重新校准)和氧含量的测量应按照计算机软件操作说明书的要求进行。

4.6.3 空白检测

测试前,应多次重复执行下面的空白试验:

坩埚中不加样品,只加入分析助熔用的镍或铂(样品分析过程中应使用质量相同的同种助熔剂),按照 4.6.5 程序进行分析。得到空白试验的读数。

与试样中的含量相比,空白试验的平均值要足够低。如果空白值异常高,查找并消除影响因素。如

果空白值正常,就在仪器的相关设置栏内输入应扣除的空白值。

4.6.4 校准

测试前,执行下面的校准过程:

使用钛标准物质/样品(4.3.10)作为测试样品,执行4.6.5程序。

从分析的读出信号中扣除4.6.3中的空白值。

重复上述过程多次。

用式(1)和式(2)计算分析读出信号的平均氧等价因子(f)和氧的等价因子(F)。

$$f_i = m_o / S_i \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$i = 1 \sim n$$

$$F = \frac{\sum_{i=1}^n f_i}{n} \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中:

F ——氧等价因子,氧分析读出信号,单位为毫克(mg);

f ——平均氧等价因子,氧分析读出信号,单位为毫克(mg);

m_o ——称取钛标准样品中氧的质量,[用式(3)进行计算],单位为毫克(mg);

S ——扣除空白值后读出信号的平均值。

注1:称取钛标准样品中氧质量的计算按式(3)进行:

$$m_o = [(G \times P) / 100] \times 10^3 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中:

m_o ——称取钛标准样品中氧的质量[用式(3)进行计算],单位为毫克(mg);

G ——钛标准样品的质量,单位为克(g);

P ——钛标准样品中氧的质量分数, %。

注2:正确的空白分析程序按厂家的说明书执行。

4.6.5 程序

分别按4.6.2、4.6.3和4.6.4的步骤装配、校正仪器并进行测试。

每次测试前用刷子或真空清扫装置清扫电极。

用镍或铂包裹试样并放入落样器中。

注:镍或铂的质量至少是分析试样质量的十倍。

将石墨坩埚(4.4.2)放在炉子的电极座上,加热到高于试样脱气温度进行脱气。

用镍或铂包裹后的试料置于脱过气后的坩埚中,输入试样的质量。

试料的熔融、氧的抽取及红外吸收测定等步骤应按仪器说明书的要求进行。

每熔融和测定一个试样后,应取下坩埚并丢弃,同时记录分析读出信号。

在连续分析试样的过程中,必须有间隔地插入推荐的钛标准物质/样品(4.3.10),用于监控分析开始时已确认的校准漂移。

4.6.6 分析结果计算

试样中氧的质量分数 w_o ,按式(4)进行计算,以百分数的形式表示。

$$w_o = [(A_1 - A_2) \times F \times 100 / m] \times 10 \quad \dots\dots\dots (4)$$

式中:

A_1 ——样品分析时检测器读出信号;

A_2 ——空白测试时检测器读出信号的平均值;

F —— 氧的等价因子, 氧检测器读出信号, 单位为毫克 (mg);

m —— 试样的质量, 单位为克 (g)。

注: 大多数先进仪器以百分数的形式直接给出氧的结果, 因此, 分析后的计算通常是不需要的。

针对同一样品两次平行分析结果的差异应不大于相应的允许差范围[式(5)、式(6)、式(7)]。如果超出了规定的范围, 必须重新进行分析。

4.7 精密度

本分析方法的允许差以式(5)、式(6)和式(7)表示:

实验室内部重复性限:

$$2.8 \times [0.0048 \times (w_o) + 0.0015] \% (\text{质量分数}) \dots\dots\dots (5)$$

实验室内再现性限:

$$2.8 \times [0.014 \times (w_o) + 0.0005] \% (\text{质量分数}) \dots\dots\dots (6)$$

实验室间再现性限:

$$2.8 \times [0.0171 \times (w_o) + 0.001] \% (\text{质量分数}) \dots\dots\dots (7)$$

5 方法二 惰性气体熔融-红外/热导法测氧量和氮量

5.1 测定范围

氧量的测定范围为 0.01%~0.50% (质量分数), 氮量的测定范围为 0.003%~0.11% (质量分数)。

5.2 原理

试料加入助熔剂后放入石墨坩埚, 在惰性气体 (He 气) 保护下加热熔融, 释放出氧和氮, 其中氧与碳结合形成 CO, 氮以 N₂ 形式释放。CO 被部分氧化成 CO₂, CO₂ 和剩余的 CO 随惰性气流载入红外检测器, 检测器输出信号, 并与已知氧含量的钛标准物质/样品输出信号比较后, 结果以氧的百分含量显示。气流中的 CO、CO₂ 和 H₂O 分别被吸收分离, 剩余氮气随惰性气流 (He 气) 载入热导检测器, 检测器输出信号, 并与已知氮含量的钛标准物质/样品输出信号比较后, 结果以氮的百分含量显示。

5.3 试剂及材料

5.3.1 丙酮。

5.3.2 石墨坩埚: 光谱纯。

5.3.3 镍助熔剂 (镍囊或镍篮)。

5.3.4 惰性气体 (He 气), 纯度 ≥ 99.99%。

5.3.5 无水高氯酸镁。

5.3.6 稀土氧化铜。

5.3.7 纯铜丝。

5.3.8 高纯碱石棉。

5.3.9 镍篮酸洗溶液, 配比为: 75 mL 冰乙酸 (C₂O₂H₄) + 25 mL 硝酸 (HNO₃) + 2 mL 盐酸 (HCl)。

5.3.10 钛试样酸洗溶液, 配比为: 3 份 30% H₂O₂ + 1 份 48% HF。HNO₃ 可代替 30% H₂O₂。

5.3.11 钛标准物质/样品。

5.3.12 镍助熔剂

一般采用高纯镍丝绕制的镍篮, 镍篮使用之前需清除表面的污染物。将镍篮浸入镍酸洗溶液 (5.3.9) 中 50 s~60 s, 取出后, 在流水下冲洗 2 min~3 min, 然后倒入塔状纸筒里吸收多余水分, 随后装入磨口玻璃瓶中, 用丙酮 (5.3.1) 清洗后再用新的丙酮溶液将镍篮浸泡其中, 使用前取出风干。

5.4 仪器装置

5.4.1 分析天平:可精确到 0.1 mg。

5.4.2 惰性气体熔融,热导/红外氧、氮分析仪。(包括一个电极炉、载气净化及分析气流转化系统、氧红外检测器和氮热导检测器、电脑及软件控制系统。)

5.5 试样

5.5.1 最佳的试样应该是直径大约 5 mm 的柱状试样,或是同等体积的块状试样,质量约 0.06 g~0.15 g。

5.5.2 将试样浸入钛试样酸洗溶液(5.3.10)中清洗干净。通常从样品和溶液开始反应后约需 5 s。立即用镊子将反应中的试样取出,用水和丙酮分别清洗后自然风干,此时的试样质量应约为 0.100 g~0.140 g。

5.5.3 另一种方法是锉掉或剪切除掉试样外表面所有暴露部分,保留新表面,最终用丙酮清洗后风干,这时的试样质量约为 0.050 g~0.140 g。

5.5.4 处理好的试样在随后的分析检测前不能有其他任何污染。应使用干净的镊子进行夹取。

5.6 分析程序

5.6.1 仪器准备

按仪器说明书要求检查所有部件的连接情况,确保电源、载气和水源连接完好。根据仪器说明书要求更换化学试剂管和过滤装置。

5.6.2 仪器预热

仪器分析前要充分预热,使仪器的各项指标达到设定值。

5.6.3 仪器检漏

利用仪器检漏程序或其他辅助设备确定仪器无漏气现象。

5.6.4 空白检测

坩埚中加入镍篮(5.3.12),在不加入试料的情况下进行 5.6.6 的操作。至少进行 3 个空白值测定,所用镍篮助熔剂质量符合仪器说明书要求(一般镍篮与试料质量比大于 7:1),每次更换新坩埚。仪器显示的空白值应稳定并且连续三个空白值不超过:氧 0.000 5%/氮 0.000 07%。取各自空白的平均值,按照空白补偿程序对氧、氮分别进行空白的扣除。

5.6.5 校准程序(可采用任一种校准程序)

5.6.5.1 单标准点校准程序

5.6.5.1.1 选取一种钛标准物质/样品(5.3.11),其氧/氮含量高于或接近于未知样品的含量,且不超过本方法的检测范围。

5.6.5.1.2 按照仪器说明书的要求执行单标准点校准程序。对该标准物质/样品至少分析 3 次,取其平均值,以分别确定氧和氮的校准斜率。

5.6.5.1.3 用该标准物质/样品作为试样进行分析以验证校准。氧和氮的结果均处于钛标准物质/样品标准值不确定度范围内,执行 5.6.5.1.5 程序。

5.6.5.1.4 如果氧或氮的结果有一个超出该标准物质/样品标准值不确定度范围,分析原因并进行改

正,重复 5.6.5.1.1~5.6.5.1.3 程序。

5.6.5.1.5 按照仪器说明书的程序以方法形式保存此校准,并对方法命名。

5.6.5.2 多标准点校准程序

5.6.5.2.1 至少准备两种氧、氮标准值不同的钛标准物质/样品(5.3.11)。

5.6.5.2.2 按照仪器说明书的要求执行多标准点校准程序。每种标准物质/样品至少分析三次,分别取其平均值,以多个氧或氮含量点分别确定各自的校准斜率(此时氧或氮的校准曲线不一定过原点)。

5.6.5.2.3 用中间含量或参与校准的任一种钛标准物质/样品的分析结果验证校准。氧和氮的结果均处于该标准物质/样品各自标准值不确定度范围内,执行 5.6.5.2.5 程序。

5.6.5.2.4 如果氧或氮的结果有一个超出该标准物质/样品标准值不确定度范围,分析原因并进行改正,重复 5.6.5.2.1~5.6.5.2.3 程序。

5.6.5.2.5 按照仪器说明书的程序以方法形式保存此校准,并对方法命名。

5.6.6 试样分析

5.6.6.1 选定合适的分析方法(5.6.5.1.5 或 5.6.5.2.5)。

5.6.6.2 称取 0.050 g~0.140 g(精确至 1 mg)的钛试料,装入镍篮并封口。

5.6.6.3 按要求在仪器上输入试料质量。

5.6.6.4 将装有试料的镍篮放入落样器端口。

5.6.6.5 将坩埚放在炉子底座上,升起机械装置开始进行分析。

5.6.6.6 在连续分析试料的过程中,必须有间隔地插入钛标准物质/样品,用于监控漂移和验证最初的校准。

5.7 精密度

5.7.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的测定值,在以下给出的平均值范围内,这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r),超过重复性限(r)情况不超过 5%。重复性限(r)按表 1、表 2 数据采用线性内插法求得:

表 1 氧的质量分数与重复性限数据

氧的质量分数/%	0.01	0.04	0.17	0.50
重复性限/%	0.003	0.008	0.020	0.030

表 2 氮的质量分数与重复性限数据

氮的质量分数/%	0.003	0.017	0.110
重复性限/%	0.002 5	0.006 0	0.013 0

5.7.2 允许差

实验室之间氧、氮分析结果的差值应不大于表 3、表 4 所列允许差。

表 3 氧分析结果允许差

氧的质量分数/%	允许差/%
0.01~0.05	0.009
>0.05~0.15	0.015
>0.15~0.30	0.025
>0.30~0.50	0.040

表 4 氮分析结果允许差

氮的质量分数/%	允许差/%
0.003~0.010	0.003
>0.010~0.020	0.008
>0.020~0.040	0.015
>0.040~0.11	0.030

6 方法三 蒸馏分离-奈斯勒试剂分光光度法测定氮量

6.1 测定范围

氮量的测定范围为 0.008%~0.10%(质量分数)。

6.2 原理

试料用氢氟酸溶解,在强碱性介质中氮以氨的形式蒸馏分离,与奈斯勒试剂形成有色络合物,于分光光度计波长 420 nm 处测量吸光度。

6.3 试剂

6.3.1 氢氟酸($\rho=1.15$ g/mL),优级纯。

6.3.2 过氧化氢($\rho=1.10$ g/mL)优级纯。

6.3.3 硼酸饱和溶液,优级纯。

6.3.4 硫酸 $c(\text{H}_2\text{SO}_4)=0.01$ mol/L。

6.3.5 氢氧化钠溶液(500 g/L):称取 500 g 氢氧化钠(优级纯)置于 1 000 mL 烧瓶中,加入 800 mL 水溶解。加入 0.5 g 锌粒,加热煮沸 10 min,冷却,以水稀释到 1 000 mL,混匀,贮存于塑料瓶中。

6.3.6 奈斯勒试剂:称取 150 g 氢氧化钾(优级纯)置于 1 000 mL 烧杯中,加入 700 mL 水溶解,冷却,将 40 g 碘化钾溶于 250 mL 烧杯中,加 200 mL 水、50 g 碘化汞,搅拌溶解。将两种溶液合并并在 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释到刻度,混匀,贮存于棕色瓶中。静置,使沉淀物沉降,使用上层澄清溶液。

6.3.7 氮标准贮存溶液:称取 3.819 0 g 经过 105 ℃ 烘干 1 小时并冷却到室温的氯化铵,以水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 1 mg 氮。

6.3.8 氮标准溶液:移取 50.0 mL 氮标准贮存溶液(6.3.7)于 500 mL 容量瓶中,以水稀释至刻度,混匀。此溶液 1 mL 含 100 μg 氮。

6.4 仪器

6.4.1 定氮蒸馏装置如图 1。

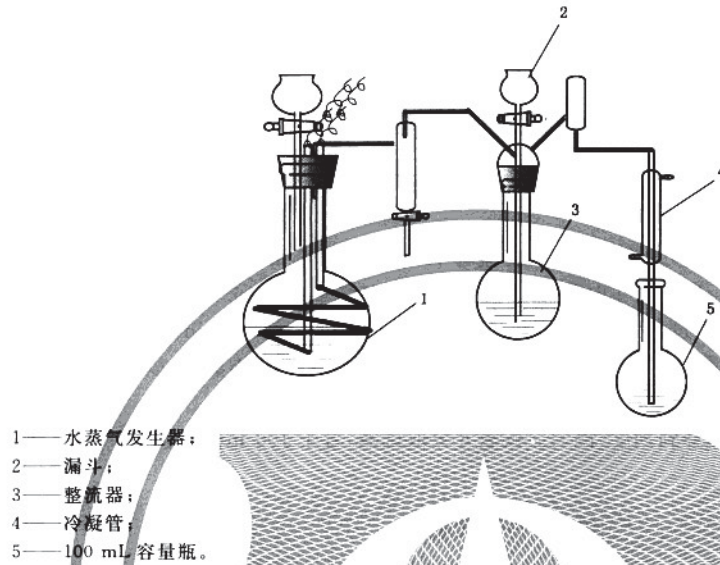


图 1 定氮蒸馏装置示意图

6.4.2 分析天平：可精确到 0.1 mg。

6.4.3 分光光度计。

6.5 试样

厚度不大于 1 mm 的碎屑。

6.6 分析步骤

6.6.1 试样量

6.6.1.1 海绵钛称取 2.000 g 试样，精确至 0.000 1 g。

6.6.1.2 钛及钛合金按表 5 称取试样，精确至 0.000 1 g。

表 5 试样称取量

氮含量/%	试料量/g
0.008~0.015	1.000
>0.015~0.030	0.500 0
>0.030~0.050	0.300 0
>0.050~0.10	0.150 0

6.6.2 测定次数

独立地进行两次测定，取其平均值。

6.6.3 空白试验

随同试料的操作步骤做空白试验。

6.6.4 测定

6.6.4.1 将试料(6.6.1)置于100 mL聚乙烯烧杯中,加15 mL水,滴加氢氟酸(6.3.1)至激烈反应停止,再分次补加4 mL氢氟酸(每次加1 mL)使试料完全溶解,如发现有不可溶物,滴加3~5滴过氧化氢(6.3.2),使完全溶解,加入10 mL硼酸饱和溶液(6.3.3)。

6.6.4.2 将装置加热蒸馏清洗以除去蒸馏系统中的氮(承接约50 mL馏出液,加入2 mL奈斯勒试剂(6.3.6)进行检查,应呈现极淡的黄色)。

6.6.4.3 将试样溶液(6.6.4.1)移入蒸馏瓶中。将盛有10 mL硫酸(6.3.4)的100 mL容量瓶置于冷凝管下,冷凝管末端插入液面。通过漏斗向蒸馏瓶中加入25 mL氢氧化钠(6.3.5),以水冲洗漏斗,并关闭活塞,接通电源,使水蒸气通过蒸馏瓶。控制蒸馏速度,蒸馏15 min~20 min,容量瓶溶液体积应为80 mL~90 mL。降低容量瓶位置,使冷凝管末端离开液面,约30 s后停止蒸馏,以水冲洗冷凝管末端,取下容量瓶,冷却到室温。

6.6.4.4 海绵钛馏出液以水稀释到刻度,混匀。按表6分取试液,置于100 mL容量瓶中,用水稀释到80 mL。

表6 分取试液量

氮含量/%	分取试液量/mL
0.008~0.020	25.00
>0.020~0.050	10.00
>0.050~0.10	5.00

6.6.4.5 向试液容量瓶(6.6.4.3或6.6.4.4)中加入4.00 mL奈斯勒试剂(6.3.6),以水稀释到刻度,放置15 min。

6.6.4.6 将部分溶液移入2 cm吸收皿中,以水为参比,于分光光度计波长420 nm测量吸光度。

6.6.4.7 减去随同试料的空白溶液的吸光度,在工作曲线上查取氮的量。

6.6.5 工作曲线绘制

6.6.5.1 分取0、0.20 mL、0.40 mL、0.80 mL、1.20 mL、1.60 mL、2.00 mL标准溶液(6.3.8)于一组100 mL容量瓶中,分别加入约80 mL水,4.00 mL奈斯勒试剂(6.3.6),以水稀释到刻度,混匀,放置15 min。以下按6.6.4.6进行。

6.6.5.2 减去标准系列中零浓度溶液的吸光度,以氮含量为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线。

6.7 结果计算

按式(8)计算海绵钛中氮的质量分数(%):

$$w_N = \frac{m_1 \cdot V_0 \times 10^{-6}}{m_0 \times V_1} \times 100 \quad \dots\dots\dots(8)$$

按式(9)计算钛及钛合金中氮的质量分数(%):

$$w_N = \frac{m_1}{m_0 \times 10^6} \times 100 \quad \dots\dots\dots(9)$$

式中：

m_1 ——自工作曲线查得氮量，单位为微克(μg)；

V_1 ——分取试液体积，单位为毫升(mL)；

V_0 ——试液总体积，单位为毫升(mL)；

m_0 ——试料的质量，单位为克(g)。

6.8 精密度

6.8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测量结果的测定值，在以下给出的平均值范围内，这两个测试结果的绝对差值不超过重复性限(r)，超过重复性限(r)的情况不超过5%，实验室内重复性如表7所示：

表7 实验室内重复性

质量分数/%	0.009 1	0.024
r /%	0.001 4	0.002 0

6.8.2 允许差

实验室之间的分析结果差值不应大于表8所列允许差：

表8 分析结果允许差

氮含量/%	允许差/%
0.008~0.020	0.004
>0.020~0.040	0.005
>0.040~0.10	0.006

附录 A
(资料性附录)

采用方法 2 测定氧量、氮量统计数据

表 A.1、表 A.2 分别给出了多家实验室采用本方法联合测定钛标准样品或钛样品的统计信息。

表 A.1 氧检测结果数据统计

样品名称	标准值/ %	检测平 均值/ %	差值/ %	标准值 不确定度/ %	最小标 准偏差 S_M / %	再现性 标准偏差 S_R / %	再现 性限 R /%	相对再 现性限 R_{rel} / %	备 注
GBW-02603 ^a	0.119	0.115	0.004	0.005	0.002 7	0.004 3	0.012	10.4	美国 11 家实 验室联合测定 结果
GBW-02604 ^a	0.273	0.274	-0.001	0.008	0.003 8	0.005 4	0.015	5.5	
BCR No. 24 ^b	0.060 8	0.063 2	-0.002	0.002 3	0.002 6	0.004 7	0.013	20.8	
BCR No. 59 ^b	0.175	0.179	-0.004	0.007	0.007 3	0.007 4	0.021	11.6	
LECO 501-653 ^c Lot290-103	0.044	0.044	0	0.004	0.002 8	0.003 2	0.009	20.4	
TIMET Material B ^d	0.239	0.238	0.001	0.009	0.004 4	0.008 3	0.023	9.8	
LECO 501-664 ^e Lot 390-113-1	0.154	0.153	0.001	0.006	0.003 7	0.005 1	0.014	9.2	
TIMET HTL 80 ^e	(0.008 0)	0.009 0	0.000 91	0.001 7	0.004 8	53.3	2004 年,美国 8 家实验室联合 测定结果
CEZUS LH ^f	(0.35)	0.330 9	0.002 9	0.009 2	0.026	7.8	
ATI Allvac C092 ^g	NA	0.503	0.011 2	0.013 1	0.037	7.3	2007 年,美国 6 家实验室联合 测定结果
LECO 502-201	0.306	0.305	0.001	0.004	0.004 8	0.004 8	0.013	4.3	中国 4 家实验 室联合检测
^a 认证标样,中国。 ^b 认证标样,欧共体标样局。 ^c 校准标样,LECO 公司。 ^d TIMET,Henderson 技术实验室。 ^e TIMET,Henderson 技术实验室,未认证。 ^f CEZUS 标样,未认证。 ^g ATI Allvac,Monroe,NC 实验室,未认证。									

表 A.2 氮检测结果数据统计

样品名称	标准值/ %	检测平 均值/ %	差值/ %	标准值 不确定度/ %	最小标 准偏差 S_M / %	再现性 标准偏差 S_R / %	再现 性限 R / %	相对再 现性限 R_{rel} / %	备 注
LECO 501-653 ^a Lot 290-103	0.002	0.003 1	-0.001 1	0.001	0.000 9	0.001 2	0.003 3	106	美国 12 家实 验室联合测定 结果
BCR No. 24 ^b	0.011 7	0.010 1	0.001 6	0.001 3	0.001 4	0.001 9	0.005 3	52.7	
BCR No. 59 ^b	0.017 2	0.016 7	0.000 5	0.002 7	0.002 0	0.002 5	0.007 1	42.6	
TIMET ^c B-10377	0.107	0.116	-0.009	0.006	0.004 7	0.014	0.039	34.0	
TIMET HTL 80 ^d	(<0.001 0)	-0.000 08	0.000 20	0.000 62	0.001 7	...	2004 年, 美 国 8 家实验室 联合测定结果
LECO 502-201	0.006	0.006 2	-0.000 2	0.001 4	0.000 62	0.000 62	0.001 7	27	中国四家实 验室联合检测
^a 校准样品, LECO 公司。 ^b 认证标样, 欧共体标样局。 ^c TIMET, Henderson 技术实验室。 ^d TIMET, Henderson 技术实验室, 未认证。									