



中华人民共和国国家标准

GB/T 20124—2006/ISO 15351:1999

钢铁 氮含量的测定 惰性气体熔融热导法 (常规方法)

Steel and iron—Determination of nitrogen content—
Thermal conductimetric method after fusion in a current of inert gas
(Routine method)

(ISO 15351:1999, IDT)

2006-03-02 发布

2006-09-01 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

前 言

本标准等同采用 ISO 15351:1999《钢铁——氮含量的测定——惰性气体熔融热导法》。

本标准等同翻译 ISO 15351:1999。

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。

本标准的附录 A、附录 B 和附录 C 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归口。

本标准主要起草单位:钢铁研究总院。

本标准主要起草人:胡洛翡。

钢铁 氮含量的测定 惰性气体熔融热导法(常规方法)

1 范围

本标准规定了惰性气体熔融后热导法测定钢铁中的氮。

本方法适用于钢铁中质量分数为 0.002%~0.6% 的氮含量。

2 规范性引用文件

下列标准所包含的条文,通过在本标准中引用而构成本标准的条文。本标准出版时,所示版本均为有效。所有的标准都会被修订,鼓励根据本标准达成协议的各方研究是否可使用这些文件的最新版本。凡是不注日期的引用文件,其最新版本适用于本标准。

ISO 导则 31:1981 有证参考物质

ISO 导则 35:1989 有证参考物质——通则和统计原理

ISO 385-1:1984 实验室玻璃器皿——滴定管——第 1 部分:基本要求

ISO 648:1977 实验室玻璃器皿——单标线移液管

ISO 1042:1983 实验室玻璃器皿——单标线容量瓶

ISO 3696:1987 分析实验室用水——规格及检验方法

ISO 5725-1:1994 测量方法和结果的精度(准确度和精密度)——第 1 部分:通则及定义

ISO 5725-2:1994 测量方法和结果的精度(准确度和精密度)——第 2 部分:确定标准测量方法重现性和再现性的基本方法

ISO 5725-3:1994 测量方法和结果的精度(准确度和精密度)——第 3 部分:标准测量方法精密度的中间测量

ISO 10702:1993 钢铁—氮含量的测定—蒸馏滴定法

ISO 10720:1997 钢铁—氮含量的测定—惰性气体熔融热导法

ISO 14284:1996 钢铁—测定化学成分的取样及制样

3 原理

在氮气中,用石墨坩埚于高温(如:2 200℃)熔融试料,氮以分子形态被提取在氮气流中,与其他气体提取物分离后,用热导法测量。

用钢铁有证参考物质(CRM)建立校准曲线。

注:本方法的准确度很大程度上取决于所用钢铁有证参考物质的氮含量定值方法的准确度,以及钢铁有证参考物质的均匀性。这些校准样品应为 ECRM、NIST、JK、JSS、CMSI 和其他国家或国际的钢铁有证参考物质。

4 试剂和材料

分析中,除非另有规定,仅使用认可的分析纯试剂和 ISO 3696 中规定的 3 级水。

4.1 水,使用前制备。

4.2 氮气,高纯,总杂质质量分数小于 0.000 5%。

如果怀疑使用的氮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 氧化铜,粒状。

4.4 无水高氯酸镁,粒度为 1.2 mm~2 mm,或无水硫酸钙,粒度为 0.6 mm~0.85 mm。

- 4.5 氢氧化钠,粒状,粒度为 0.7 mm~1.2 mm。
- 4.6 适当的溶剂,适合清洗带油或污物的试样,如丙酮。
- 4.7 钢铁参考物质(RM)符合 ISO 导则 35 规定的均匀性且适当定值的一种或多种用于校准仪器,评定测量方法或为材料定值。
- 4.8 钢铁有证参考物质(CRM)有符合 ISO 导则 31 规定证书的钢或铁参考物质(4.7),用按照 ISO 导则 35 规定,可溯源性的仲裁方法(例如 ISO 10702 和 ISO 10720)定值,且每一认可值都有一规定置信水平的不确定度。

5 仪器装置

分析过程中,除非另有规定,仅使用实验室的普通仪器装置。

所有玻璃量器应为符合 ISO 385-1,ISO 648 或 ISO 1042 规定的 A 级器皿。

仪器必须有熔融试料、分离和测量提取氮的装置。这些装置可以从一些厂商处获得。按照厂商的说明书操作仪器。

商业仪器的部件构成见附录 A。

- 5.1 石墨坩埚,一次性使用。
使用适合仪器的高纯石墨坩埚。
- 5.2 坩埚钳,夹坩埚时用。
- 5.3 玻璃棉

6 取制样

按 ISO 14284 或适当的国家钢铁取制样标准取样。

7 分析步骤

警告:使用仪器熔融试料时主要的危险是燃烧,所以必须使用坩埚钳(5.2),并将用过的坩埚存放在合适的容器中。

7.1 通则

保持玻璃棉干净。用一个有证参考物质检查仪器装入试剂(4.3,4.4 和 4.5)的有效性,必要时更换试剂。

有些仪器每次分析后都要清理炉内进样通道,消除碳的存积。如果仪器长时间断电,须按厂家推荐的时间稳定仪器。

更换玻璃棉(5.3)或试剂(4.3,4.4 和 4.5),或长时间不使用仪器后,先试用一些分析测量来稳定仪器,分析结果可以被忽视。然后在分析样品前,按照 7.5 校准仪器。

如果所用仪器能够直读氮的质量分数,每个校准范围按照下面方法调整仪器的读数。

在不同的功率设置读取高含量氮有证参考物质的含量,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,须用高合金有证参考物质确定所需的加热功率。

7.2 试料

多油的试样用合适的溶剂(4.6)清洗,用热风吹干。

氮质量分数小于 0.1% 的试样称大约 1 g,氮质量分数大于 0.1% 的试样称大约 0.5 g 精确至 1 mg。

注:试料的质量可按照所用仪器的型号确定。

7.3 空白试验

测量试样前,重复进行下面的空白试验。

在加热炉(见附录 A)上放一个石墨坩埚(5.1),加热到 2 200℃ 以上脱气。按照厂家说明书操作加

热炉。

用校准曲线(7.5)将得到的空白试验读数换算成氮的微克数。

空白平均值(m_1)由两个空白值计算。

注：空白平均值或二个空白值之差不能超过 10 μg 氮，如果这些值异常的高，需要找出污染源并加以消除。

7.4 测量

在加热炉上放一个石墨坩埚(5.1)，加热在 2 200℃ 以上脱气。

将试料(7.2)倒入脱气后的石墨坩埚中。

按照厂商的说明书操作加热炉。

试料熔融并测量后，取出并弃去坩埚，记录分析读数。

7.5 校准曲线的建立

7.5.1 校准系列的准备

7.5.1.1 选择氮质量分数小于 0.1% 的参考物质

分别选五个基体与试样尽可能相同，氮质量分数分别约为 0.002%，0.01%，0.03%，0.05% 和 0.1% 的钢铁有证参考物质(4.8)作为标准 A、B、C、D 和 E。

7.5.1.2 选择氮质量分数在 0.1% 和 0.5% 之间的参考物质

分别选三个基体与试样尽可能相同，氮质量分数分别约为 0.10%，0.30% 和 0.50% 的钢铁有证参考物质(4.8)作为标准 AA、BB 和 CC。

7.5.2 试料

按照 7.2 处理参考物质。

7.5.3 空白试验

按照 7.3 进行空白试验。

7.5.4 测量

按照 7.4 处理校准样品。

7.5.5 绘制校准曲线

从校准样品系列的测定值中扣除空白后，得到氮的净读数。

用氮微克数表示的净读数与校准样品系列绘制校准曲线。

8 结果计算

8.1 计算方法

用校准曲线(见 7.5)将试料的读数换算成氮的微克数(m_0)。

氮含量以质量分数 w_N 计，数值以 % 表示，按式(1)计算：

$$w_N = \frac{(m_0 - m_1)}{m \times 10^4} \times 100 = \frac{(m_0 - m_1)}{m \times 10^4} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

m_0 ——试料中氮的质量，单位为微克(μg)；

m_1 ——空白试验中氮的质量，单位为微克(μg)；

m ——试料(见 7.2)的质量，单位为克(g)。

8.2 精密度

本方法的精密度试验用 14 个氮含量水平由 10 个国家的 23 个实验室共同完成，每个实验室对每个氮含量水平测定 3 次。

注 1：3 次测定中，有两次测定是按照 ISO 5725-1 规定的重现性条件进行，即同一实验者用一台仪器，相同的试验条件，同样的校准，在最短的周期内测定。

注 2：第三次由注 1 的实验员在不同时间(不同天)，用同一台仪器重新校准测得的。

采用的试样及得到的平均结果和精密度分别在表 2 和表 3 中列出。

按照 ISO 5725-1、ISO 5725-2 和 ISO 5725-3 对获得结果进行统计分析。得到的数据表明氮含量与测定结果的重现性限 r 和再现性限 R_w 和 R 间呈对数关系,见表 1。由这些数据绘制的图见图 C.1。

注 3: 第一天得到的两个值按照 ISO 5725-2 计算重现性限 r 和再现性限 R 。由第一天测得的第一个值和第二天测得的值按照 ISO 5725-3 计算实验室内的再现性限 R_w 。

表 1 重现性和再现性结果

氮的质量分数/%	重现性限 r	再现性限	
		R_w	R
0.002	0.000 45	0.000 60	0.00 11
0.005	0.000 45	0.000 60	0.00 11
0.010	0.000 49	0.000 66	0.00 11
0.020	0.000 83	0.001 1	0.001 4
0.050	0.001 70	0.002 3	0.003 1
0.100	0.002 80	0.003 8	0.005 6
0.200	0.004 8	0.006 5	0.010 0
0.500	0.009 7	0.013 0	0.022 0
0.600	0.011 0	0.015 0	0.026 0

9 实验报告

实验报告应包括以下内容:

- a) 标识样品、实验室和分析时间等所有的必要信息;
- b) 参照本国际标准所用的方法;
- c) 结果及其表达;
- d) 测试过程中任何异常的现象;
- e) 本标准未注明的任何操作,或可能影响结果的任何随意操作。

附录 A

(资料性附录)

商业电极炉和氮分析仪的部件构成

A.1 氮气源

安装有细调阀和压力表,压力控制阀用于按照厂商的说明书调节流入炉内的氮气进口压力,通常为 28 kN/m^2 。

A.2 净化装置

装有氢氧化钠饱和烧结黏土和无水高氯酸镁的干燥玻璃管。

A.3 流量计

用于测量范围为 $0 \text{ L/min} \sim 4 \text{ L/min}$ 的氮气流量。

A.4 电阻电极炉

A.4.1 通过焦耳效应熔融试料的电极炉由二个铜或铜合金电极组成,二个电极之间有足够的空间可以容纳一个石墨坩埚并通过石墨坩埚紧密连接。石墨坩埚在二个电极之间做为导体。

通常使用一个 O 型圈确保二个电极紧密相连。

用循环水冷却二个电极,以保证在熔融试料时不会损坏 O 型圈。

A.4.2 变压器输出所需电流以保证试料被完全熔融。

A.4.3 将盛有试样和一个镍囊(如果需要)的石墨坩埚置于下电极上,以保证导电良好。

A.4.4 试料熔融时温度的升高部分取决于 A.4.1 中的参数,部分取决于金属的性质、试料的形状和质量,有时还部分取决于坩埚的几何尺寸。

A.5 热导气体分析仪

A.5.1 目前大多数仪器中,燃烧释放的气体由连续的氮气流传送到分析仪中。

燃烧释放的气体经过氧化炉后,将一氧化碳和氢氧化为二氧化碳和水,装入仪器中的试剂(4.3,4.4 和 4.5)将其吸收。

氮氮气流进入热导气体分析仪中,以预设的时间间隔程序记录纯气体和混合气体的热导率的差异并进行积分。

将信号放大并转换成数字显示,可以得到氮的百分含量浓度。

A.5.2 将仪器电控调零,补偿空白值,调节校准曲线斜率并校正非线性响应。

分析仪中的设备可根据参考试样或试料的质量自动校正读数。

有些设备安装了全自动天平,可以称出试料的质量并将读数传送到分析仪中。

附 录 B

(资料性附录)

国际共同试验的附加资料

表 B.1 是 1996 年由 10 个国家 23 个实验室共同完成的对 14 个钢样进行的国际共同试验的结果。

统计计算选择了符合 7.5.1 要求的实验室测定值,即校准过程中试样氮含量在至少二个高低钢铁有证参考物质之间。

共同试验结果的报告见 ISO/TC 17/SC 1 文件 N 1126,1996-06-26 和 N 1130,1996-07-03。

精密度数据曲线见附录 C。

所用样品和结果见表 B.1 和表 B.2。

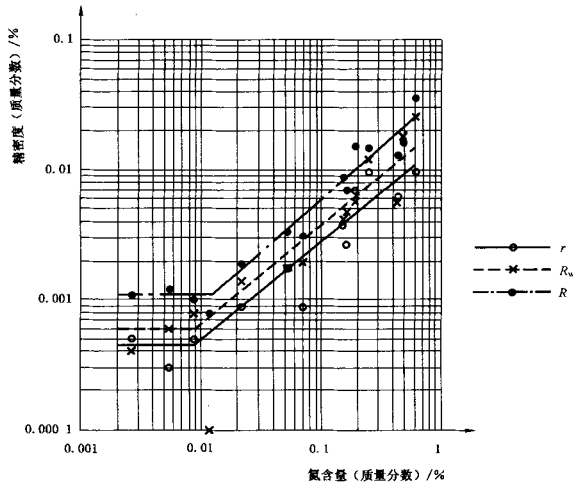
表 B.1 国际共同试验所用样品

试 样	化学成分(质量分数)/%							
	N	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	其他
ERCM285-1 高合金钢	0.002 3	0.003		0.013		5.07	18.46	Co 9.22
ECRM077-2 低合金钢	0.005 4	0.151	0.293	1.28				V 0.058
ECRM008-2 低合金钢	0.009	0.613	0.366	0.552				
NIST 50c 工具钢	0.012	0.719	0.311	0.342	4.13			W 18.44 V 1.16
ECRM281-1 高合金钢	0.023	0.048	0.929	0.786	18.17		9.37	
ECRM227-1 高合金钢	0.040	0.950	0.272	0.236	4.25	2.64	0.114	Cu 0.124 V 2.44
JK 8F 不锈钢	0.071 5		0.424	1.552	16.91	2.775	11.01	Co 0.125
MBH NSA 20 不锈钢	0.15	0.11	0.54	0.69	17.8	2.05	10.04	
ECRM230-1 高合金钢	0.159 8	0.077 5	0.524	8.450	18.05	0.298	5.558	
MBH NSB 20 不锈钢	0.19	0.17	0.66	0.52	18.0	0.37	10.6	
DAIDO 耐热钢	0.23 ^a	0.2	0.1	1	21		11	Ti 0.01
NIST 346a 耐热钢	0.442	0.502	0.219	9.16	21.08	0.237	3.34	Cu 0.375
DAIDO 耐热钢	0.45 ^a	0.5	0.1	9.8	21		4	
MBH NSC 30 高合金钢	0.62	0.71	1.119	9.5	24.8	6	3.34	Nb+Ta 0.62
^a 非认可值。								

表 B.2 国际共同试验结果

试样	氮含量(质量分数)/%		精密度(质量分数)/%		
	认可值	测定值 w_N^a	重现性限	再现性限	
			r	R_w	R
ERCM285-1 高合金钢	0.002 3	0.002 7	0.000 5	0.000 4	0.001 1
ECRM077-2 低合金钢	0.005 4	0.005 6	0.000 3	0.000 6	0.001 2
ECRM008-2 低合金钢	0.009	0.008 9	0.000 5	0.000 8	0.001 0
NIST 50c 工具钢	0.012	0.012	0.000 8	0.000 1	0.000 8
ECRM281-1 高合金钢	0.023	0.022	0.000 9	0.001 4	0.001 9
ECRM227-1 高合金钢	0.040	0.052 9	0.001 9	0.001 8	0.003 4
JK 8F 不锈钢	0.071 5	0.071	0.000 9	0.002 0	0.003 1
MBH NSA 20 不锈钢	0.15	0.154	0.003 8	0.004 2	0.008 8
ECRM230-1 高合金钢	0.159 8	0.163 2	0.002 7	0.004 7	0.006 9
MBH NSB 20 不锈钢	0.19	0.194	0.007 1	0.005 8	0.015 3
DAIDO 耐热钢	0.23 ^b	0.248	0.009 8	0.012 2	0.015 2
NIST 346a 耐热钢	0.442 ^c	0.443	0.006 3	0.005 8	0.013 0
DAIDO 耐热钢	0.45 ^b	0.484	0.015 6	0.018 5	0.016 4
MBHNSC 30 高合金钢	0.62	0.615	0.009 7	0.025 6	0.036 0
^a w_N 为每个实验室三次测定值的总平均值; ^b 非认可值; ^c 1992年2月20日重新认可值。原来的认可值是0.415%(质量分数),在1985年10月7日得到。用ISO 10720方法,国际共同试验测定值为0.413%(质量分数)。					

附 录 C
(资料性附录)
精密度数据图示



$\lg r = 0.7655 \lg \bar{w}_N - 1.7822 (\bar{w}_N > 0.009)$	$r = 0.00045 (\bar{w}_N < 0.009)$
$\lg R_w = 0.7639 \lg \bar{w}_N - 1.6537 (\bar{w}_N > 0.009)$	$R_w = 0.0006 (\bar{w}_N < 0.009)$
$\lg R = 0.8452 \lg \bar{w}_N - 1.4056 (\bar{w}_N > 0.009)$	$R = 0.0011 (\bar{w}_N < 0.013)$

其中 \bar{w}_N 是氮含量平均值,以质量分数表示,由每个试验室三次测定值得到。

图 C.1 氮含量 \bar{w}_N 与重现性限 r 或再现性限 R_w 和 R 之间对数关系