



# 中华人民共和国国家标准

GB/T 4698.15—2011  
代替 GB/T 4698.15—1996

## 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 氢量的测定

Methods for chemical analysis of titanium sponge, titanium and titanium alloys—  
Determination of hydrogen 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

## 前 言

本部分代替 GB/T 4698.15—1996《海绵钛、钛及钛合金化学分析方法 真空加热气相色谱法测定氢量》。

本部分与 GB/T 4698.15—1996 相比主要变化如下：

——由气相色谱法改为热导/红外检测法；

——测定范围由 0.001 0%~0.030%调整为 0.000 6%~0.026 0%；

——增加了精密度条款，补充了质量保证与控制条款；

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、四川恒为制钛科技有限公司、遵义钛业股份有限公司。

本部分主要起草人：李剑、黄永红、林颖、杨维维、李波、梁清华、朱广路、向伦强、罗霖。

本部分所代替标准的历次版本发布情况为：

——GB/T 4698.15—1984；

——GB/T 4698.15—1996。

# 海绵钛、钛及钛合金化学分析方法

## 氢量的测定

### 1 范围

本部分规定了惰性气体熔融-热导/红外检测法测定海绵钛、钛及钛合金中的氢含量。  
本部分适用于海绵钛、钛及钛合金中氢含量的测定。测定范围：0.000 6%~0.026 0%。

### 2 方法原理

试样加入锡助熔剂，置于石墨坩埚中，在惰性气氛下加热熔化，氢以分子态释放并进入载气流中。氢分子与释放出的其他气体（如一氧化碳等）分离后在热导池中检测；或氢分子随载气流通过热的氧化铜后转化为水，在特定的红外池中检测。本方法适用于使用自动化材料氢分析仪，用已知氢含量的标准物质/样品进行校准。

### 3 试剂及材料

- 3.1 丙酮。
- 3.2 高纯碱石棉。
- 3.3 氩气、氮气或氦气：纯度 $\geq 99.99\%$ 。
- 3.4 锡助熔剂：片状或粒状，氢含量 $\leq 0.000 5\%$ 。
- 3.5 无水高氯酸镁。
- 3.6 分子筛。
- 3.7 舒茨试剂。
- 3.8 稀土氧化铜。
- 3.9 纯铜丝。
- 3.10 石墨坩埚：光谱纯。
- 3.11 钛标准物质/样品。

### 4 仪器装置

惰性气体熔融-热导/红外检测氢分析仪。（包括一个电极炉或感应炉、载气净化及分析气流转化系统、氢检测热导池或水检测红外池、电脑及软件控制系统。）

### 5 试样

试样剪切或车至 0.10 g/块~0.30 g/块，加工过程避免过热。必要时，使用干净锉刀挫去表面污物，用丙酮清洗，自然风干。

### 6 分析程序

#### 6.1 仪器准备

按说明书要求开启水、电、气等外围辅助设施，检查设备各连接件连接和通路情况，查看各种试剂消耗品状态，确保试剂有效。

#### 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。

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。

6.4 空白检测

至少进行 3 个空白值测定,所用锡助熔剂质量符合仪器说明书要求,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偏差不超过 $\pm 0.000 1\%$ 。取空白的平均值,按照空白补偿程序进行空白的扣除。

6.5 校准程序(可采用任一种校准程序)

6.5.1 单标准点校准程序

6.5.1.1 选取一种钛标准物质/样品(3.11),其氢含量高于或接近于待测试样的氢含量,且不超过本方法的检测范围。

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,以单个氢含量点确定校准斜率(此校准曲线过原点)。

6.5.1.3 用该标准物质/样品作为试样进行分析操作,分析结果用以验证校准。结果处于该标准物质/样品标准值不确定度范围内,执行 6.5.1.5 程序。

6.5.1.4 如果结果超出该标准物质/样品标准值不确定度范围,分析原因并改正,重复 6.5.1.1~6.5.1.3 操作过程。

6.5.1.5 按照仪器说明书的程序以方法形式保存此校准,并对此方法命名。

6.5.2 多标准点校准程序

6.5.2.1 至少选取两种钛标准物质/样品(3.11),其氢含量不同,且均不超过本方法的检测范围。

6.5.2.2 每种标准物质/样品至少分析 3 次,分别取其平均值,按照仪器说明书的要求执行多标准点校准程序,以多个氢含量点确定校准斜率和截距(此校准曲线不一定过原点)。

6.5.2.3 用中间含量的钛标准物质/样品作为试样进行分析操作,分析结果用以验证校准。结果处于该标准物质/样品标准值不确定度范围内,执行 6.5.2.5 程序。

6.5.2.4 如果结果超出该标准物质/样品标准值不确定度范围,分析原因并改正,重复 6.5.2.1~6.5.2.3 程序。

6.5.2.5 按照仪器说明书的程序以方法形式保存此校准,并对此方法命名。

6.6 试样分析

6.6.1 分析者选定合适的分析方法(6.5.1.5/6.5.2.5)。

6.6.2 按仪器说明书要求的程序输入样品信息。

6.6.3 称取试样 0.10 g~0.30 g,精确至 0.001 g。多数仪器通过天平和仪器的联机将称量质量自动载入,不具备此功能时,按仪器说明书的要求人工输入样品质量。

6.6.4 将称好的试料(6.6.3)连同锡助熔剂(3.4)(约 0.5 g~1.5 g)一起放入进样器中,选择优化的分析条件进行分析,分析结束后仪器自动显示分析结果。

7 精密度

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 数据采用线性内插法求得:

表 1 氢的质量分数与重复性限数据

|          |         |         |         |         |
|----------|---------|---------|---------|---------|
| 氢的质量分数/% | 0.001 1 | 0.002 7 | 0.009 6 | 0.026 0 |
| 重复性限/%   | 0.000 2 | 0.000 5 | 0.001 0 | 0.001 3 |

## 7.2 允许差

实验室之间分析结果的差值应不大于表 2 所列允许差。

表 2 分析结果允许差

| 氢的质量分数/%         | 允许差/%   |
|------------------|---------|
| 0.000 6~0.001 0  | 0.000 5 |
| >0.001 0~0.003 0 | 0.000 8 |
| >0.003 0~0.010 0 | 0.001 5 |
| >0.010 0~0.026 0 | 0.003 0 |

## 8 质量保证和控制

应用国家级标准样品或行业标准样品(当两者都没有时,也可以用控制标样替代),每周或每两周校核一次本分析方法标准的有效性。当过程失控时,应找出原因,纠正错误后,重新进行校核。

附 录 A  
(资料性附录)  
氢检测结果数据统计

表 A.1 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 氢检测结果数据统计<sup>a</sup>

| 样品名称                     | 实验室数量 | 标准值/<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 检测<br>平均值/<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 差值/<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 标准值<br>不确定度/<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 最小标准<br>偏差 $S_M$ /<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 再现性<br>标准偏差<br>$S_R$ /<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 再现<br>性限 $R$ /<br>( $\mu\text{g/g}$ ) | 相对再<br>现性限<br>$R_{rel}$ /(%) | 备 注  |
|--------------------------|-------|-----------------------------|-----------------------------------|----------------------------|-------------------------------------|---|---|---------------------------------------|------------------------------|--|
| BCR 318 <sup>b</sup>     | 10    | 12.2                        | 11.4                              | 0.8                        | 0.8                                 | 0.44                                      | 1.01  | 2.83                                  | 24.9                         | 实验室参<br>加联合检测,<br>其中,六台仪<br>器是热导检<br>测氢系统,五<br>台是红外检<br>测氢系统 |
| CEZUS LH <sup>c</sup>    | 11    |                             | 20.3                              |                            |                                     | 1.64                                      | 2.63  | 7.36                                  | 36.3                         |  |
| NBS 352 <sup>d</sup>     | 11    | 32                          | 27.4                              | 4.6                        | 2                                   | 1.43                                      | 1.96  | 5.47                                  | 20.0                         |  |
| CEZUS TIV25 <sup>c</sup> | 11    |                             | 90.2                              |                            |                                     | 1.44                                      | 5.31  | 14.90                                 | 16.5                         |  |
| NBS 353 <sup>d</sup>     | 11    | 98                          | 95.8                              | 2.2                        | 5                                   | 3.42                                      | 4.00  | 11.19                                 | 11.7                         |  |
| NBS 354 <sup>d</sup>     | 11    | 215                         | 213.2                             | 1.8                        | 6                                   | 3.36                                      | 3.66  | 10.24                                 | 4.80                         |  |
| NIST 2454 <sup>e</sup>   | 11    |                             | 219.5                             |                            |                                     | 5.80                                      | 11.35   | 31.78                                 | 14.5                         |  |
| CEZUS HH <sup>c</sup>    | 10    |                             | 260.1                             |                            |                                     | 4.45                                      | 11.72   | 32.80                                 | 12.6                         |  |
| LECO 502-135             | 4     | 13.5                        | 13.0                              | 0.5                        | 2.0                                 | 1.15                                      | 1.15  | 3.22                                  | 24.8                         | 中国四家实<br>验室联合检测  |

<sup>a</sup> ILS按照 ASTM E 1601 中 A 方案进行。  
<sup>b</sup> 认证标样,欧共体标样局。  
<sup>c</sup> 标样,CEZUS,UGINE,法国。  
<sup>d</sup> 认证标样,美国国家标准技术协会(NIST),前国家标准局。  
<sup>e</sup> 认证标样(研制中),美国国家标准技术协会(NIST)。