

铅化学分析方法
第 11 部分：碳量的测定

编

制

说

明

（征求意见稿）

西安汉唐分析检测有限公司

2019 年 11 月

钎化学分析方法

第 11 部分：碳量的测定

编制说明

一、 工作简况

1.1 项目背景

钎是一种重要的战略材料，目前其高纯金属及相应的化合物已经被广泛应用于国民经济和国防建设的诸多领域中，尤其是在核工业和现代陶瓷产业。金属钎具有高熔点、大的中子吸收截面，在过热中子吸收范围内具有良好的共振吸收，同时具有优异的机械加工性能、高温耐腐蚀和抗氧化性好、吸气能力强等优点，广泛应用于核反应堆中作为控制棒材料使用，在国内外被大量地应用于动力堆、沸水堆及其它试验堆中，也可作为导弹和喷气式发动机中的结构材料，制造喷管、阀门及其它一些耐高温零件；钎粉还可用作火箭推进剂；钎也可以作为超耐热不锈钢及高熔点材料的合金元素，用于提升其抗蠕变的延展性和强度。此外，钎还具有较低电子逸出功、硬度大等优点，可应用于等离子切割、半导体镀膜、光学镀膜、航空航天以及硬质合金等领域。因此金属钎具有很高的应用价值，目前国内外科技工作者已经开始广泛关注金属钎，并对其进行了大量且逐步深入的研究。金属钎及其合金的研究与开发不但可以为相关产业带来极大的经济效益，同时也对我国核工业技术的发展前进有着难以估量的重要意义。

产品标准 YS/T 399—2013《海绵钎》中规定原子能级的 HHf-01 中碳含量 $<0.010\%$ ；工业级的 HHf-1 中氧含量 $<0.25\%$ 。碳的准确测定对钎的生产、研制和应用等有极其重要的意义。

本研究采用高频感应炉燃烧红外吸收法测定钎中碳元素，测定范围 $0.001\% \sim 0.30\%$ 。试验对碳的高频感应炉燃烧红外吸收法测定条件和测定方法进行系统研究。标准中包含原理、所用试剂或材料、仪器设备、试验步骤、数据处理和精密度分析等。

本标准规定了高频感应炉燃烧红外吸收法测定钎中碳含量。测定范围为： $0.001\% \sim 0.30\%$ 。

1.2 任务来源

根据《工业和信息化部办公厅关于印发 2018 年第二批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科〔2018〕31 号）精神，由西安汉唐分析检测有限公司负责起草《钎化学分析方法 第 11 部分：碳量的测定》行业标准，国标（北京）检验认证有限公司、宝钛集团有限公司、湖南火神仪器有限公司、西部新钎核材料科技有限公司、国核宝钛钎业股份公司、北矿检测技术有限公司参加起草。计划编号为 2018-0564T-YS，项目完成年限为 2020 年。

1.3 标准项目编制组情况

西安汉唐分析检测有限公司是西北有色金属研究院（集团）下属的第三方检测机构。1965 年成立至今，公司已在西安宝鸡两地三区建成标准化实验室，检测面积 10000 余平方米，设备 200 余台（套），设备资产上亿元。现有员工 124 名，其中技术人员 70 余名（教授 8 名，高级工程师 32 名，注册计量师 10 名）。公司是国内最大的钛合金检测机构、国内最全面的金属复合材料检测机构、国内唯一核电堆芯材料的检测机构、金属材料全领域检测机构。

公司是中国有色金属工业西北质量监督检验中心、陕西省有色金属产品质量监督检验站、陕西省有色金属材料分析检测与评价中心、陕西省核工业用金属材料检测与评价服务平台、稀有金属检测信息化管理及共享平台、稀有金属材料安全评估与失效分析中心、工业（稀有金属）产品质量控制和技术评价实验室的主体单位，同时被国家质量监督检验检疫总局确定为钛及钛合金加工产品、铜及铜合金管材生产许可证检验机构实施单位，先后通过国家认证认可监督管理委员会（CMA）、中国合格评定国家认可委员会（CNAS）和国防科技工业实验室认可委员会（DILAC）认证，是由政府部门授权、具有法定第三方公正地位的产品

质量检验机构。

本部分起草单位：西安汉唐分析检测有限公司、国标（北京）检验认证有限公司、宝钛集团有限公司、湖南火神仪器有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、国核宝钛锆业股份公司、北矿检测技术有限公司。

本部分主要起草人：郑伟、×××、×××。

1.4 主要工作过程

西安汉唐分析检测有限公司在接到标准制订任务后，成立了标准编制组，并召开了标准项目编制启动会议，对标准编写工作进行了部署和分工，主要工作过程经历了以下几个阶段。

1.4.1 起草阶段

（1）2018年7月，接到《工业和信息化部办公厅关于印发2018年第二批行业标准制修订计划的通知》（工信厅科〔2018〕31号）。

（2）2018年7月25日~27日，在哈尔滨有色金属标准工作会议上，形成《钎化学分析方法 第11部分：碳量的测定》标准任务落实会会议纪要，确定了由国标（北京）检验认证有限公司为第一验证单位，宝钛集团有限公司、湖南火神仪器有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、国核宝钛锆业股份公司、北矿检测技术有限公司为第二验证单位。

（3）2018年9月，组建《钎化学分析方法 第11部分：碳量的测定》起草小组：撰写开题报告，落实课题组长及课题成员的任务，确定标准编审原则。

（4）2019年3月，完成相应分析方法样品的收集和相关研究工作，形成讨论稿、研究报告、征求意见表等，交国标（北京）检验认证有限公司、宝钛集团有限公司、湖南火神仪器有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、国核宝钛锆业股份公司、北矿检测技术有限公司，并连同验证样品一起分别寄往各验证单位。

（5）2019年6月，陆续收到各验证单位的研究报告及反馈意见，对参与验证单位的意见和建议进行汇总处理，对讨论稿进行修改，完善实验报告，撰写编制说明。

（6）2019年6月25日~6月27日，参加全国稀有金属标准化技术委员会在青岛召开的标准讨论会；会上宝钛集团有限公、朝阳金达钛业股份有限公司、西部新锆核材料科技有限公司、广州有色金属研究院、宁夏东方钽业股份有限公司、国核宝钛锆业股份公司、北矿检测技术有限公司、西部金属材料股份有限公司等单位的二十余位专家代表，会上各位专家对本标准（讨论稿）提出了修改意见。

（7）青岛会议结束之后，标准编制组根据讨论结果，对讨论稿进行进一步的修改完善，形成了《钎化学分析方法 第11部分：碳量的测定》征求意见稿。

二、 标准编制原则

2.1 符合性：该标准按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则 第1部分：标准的结构和编写》、GB/T 20001.4—2015《标准编写规则 第4部分：试验方法标准》、GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》的要求进行了编写。

2.2 合理性：反映当前国内各生产企业的技术水平，宜于应用，经济上合理，兼顾现有资源的合理配置。

2.3 先进性：本标准涉及的内容，技术水平不低于当前国内先进水平。

三、标准主要内容的确定依据

本标准是首次制定，并且在充分调研了生产的实际水平后完成的。

3.1 碳元素测量范围的确定

在确定本标准中碳元素含量测定范围时，参考了产品标准 YS/T 399—2013《海绵钎》。其中原子能级海绵钎要求碳含量 $<0.010\%$ ；工业级海绵钎要求碳含量 $<0.025\%$ ；结合仪器检测能力范围和数据的稳定性，最终确定出本标准中碳元素含量的测定范围为 $0.001\% \sim 0.30\%$ 。

3.2 称样量的选择

改变称样量，观察试样用量对测定结果的影响。实验结果表明，称样量的大小对测定结果没有显著影响。但称样量太少，会增加天平的称样误差，增大测定结果的波动性，同时考虑到试样量太少，被测气体浓度较低，红外检测池中对特定波长的红外辐射吸收较弱，会影响结果的准确性；如果称样量太大，会造成样品燃烧不充分，分析结果也不稳定，而且如果试样飞溅也会造成损失。本文称样量选择 0.4 g 。

3.3 助熔剂的选择

分析用助熔剂主要有钨粒，钨锡，锡粒等，添加剂为纯铁（钎为高温难熔金属，在高频磁场中感应性较弱，加入纯铁后可增加感应耦合，更易氧化熔烧）。其中，纯铁的加入量不宜过多，否则会引起拖尾，导致分析时间延长，且峰型不好；锡粒因为本身空白较低，可迅速产生大量热量助熔，使得难熔金属钎更易氧化熔烧，但是增加锡粒的加入量会产生较多的二氧化锡粉尘，对炉膛内系统造成污染；钨的加入能够有效防止实验过程中样品的飞溅，促进燃烧，增加燃烧曲线的平滑度。本方法选用多种助熔剂进行了试验。最终选用钨粒、锡粒与纯铁混合助熔剂，比例为： $\text{Fe}+\text{Sn}+\text{W}=0.5\text{ g}+0.1\text{ g}+1.2\text{ g}$ 。

3.4 分析功率的选择

分析功率的大小，直接影响着样品的熔融效果和喷溅程度，因此需选择合适的分析功率以保证样品中的碳能够完全释放又能减少喷溅，降低对炉头的损耗。当使用小于 80% 功率分析时，样品燃烧后熔体不平，有拖尾现象，当使用 90% 或最大功率 100% 分析时，分析结果最高且一致性好，说明样品碳释放较完全，使用接近 100% 功率分析时样品熔后坩埚内壁光滑，极少有拖尾现象。在本方法中选择功率为 100% 。

3.5 分析时间的选择

最短分析时间不能过长，过长对低含量分析来说，增加了无用的检测后，由检测重复性引起的误差就较大；另一方面，最短分析时间不能过短，若分析时间过短，有用的检测信号输出会被排除在积分之外，使测量结果偏低，本方法将碳的积分时间确定为 45 s ，可以保证样品中碳的完全释放。

3.6 标准物质的选择

标准物质的选择对试料的检测结果的准确度有很大影响，首先，设备性能的稳定性需要由标准物质的精密度加以判定，而标准物质的准确度又影响试料的检测结果，一般选用国家标准物质或有证标准物质。标准物质含量的选择对试料的结果也会有较大影响，如果采用单点校正，一般采用标准物质中碳含量略高于试料中的碳含量。

3.7 空白实验及方法的检出限

碳的空白值主要来源于氧气、助熔剂和坩埚。故实验采用高纯氧气、超低碳含量的助熔剂以及经过高温灼烧处理的坩埚来降低分析系统的空白值。按照实验方法以连续测定 11 次空白得到的空白平均值为 0.00042% ，标准偏差为 0.000063% 空白值低且稳定，以其测定结果的 3 倍标准偏差计算方法检出限为 0.00019% ，以连续测定 11 次空白值标准偏差 10 倍对应的含量值作为测定下限为 0.00063% 。

四、 主要实验（或验证）的分析、综述报告

在完成相关条件试验后，各参编单位按照 GB/T 1.1—2009《标准化工作导则第 1 部分：标准的结构和编写》中关于精密度的要求，对 2 个水平铅样品中碳元素的含量进行了平行测定。在汇总数据后，西安汉唐分析检测有限公司按照 GB/T 6379.2—2004《测量方法与结果的准确度》，对七家参编单位的试验验证数据进行统计计算，并结合线性内插或外延法，得出不同含量梯度的重复性限和再现性限。

表 1 铅中碳含量数据结果统计

单位	碳水平 1 / %	碳水平 2 / %	碳水平 3 / %
西安汉唐分析检测有限公司	-	-	-
国标（北京）检验认证有限公司	-	-	-
宝钛集团有限公司	-	-	-
湖南火神仪器有限公司	-	-	-
西部新锆核材料科技有限公司	-	-	-
国核宝钛铝业股份公司	-	-	-
北矿检测技术有限公司	-	-	-

4.1 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，在表 2 给出的平均值范围内，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 2 数据采用线性内插法或外延法求得：

表 2 重复性限

碳的质量分数/%			
重复性限/%			

4.2 再现性

在再现性条件下获得的两次独立测试结果的测定值，在表 3 给出的平均值范围内，两个测试结果的绝对差值不超过再现性限（ R ），超过再现性限（ R ）情况不超过 5%。再现性限（ R ）按表 3 数据采用线性内插法或外延法求得。

表 3 再现性限

碳的质量分数/%			
再现性限/%			

五、 标准水平分析

5.1 采用国际标准和国外先进标准的程度

经查，国外无相同类型的国际标准。

5.2 国际、国外同类标准水平的对比分析

经查，国外无相同类型的国际标准。

5.3 与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

无。

六、 与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况

本标准与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

本标准与现行标准及制定中的标准无重复交叉情况。

七、 标准中的专利及涉及知识产权

本标准起草过程中，没有检索到专利和知识产权问题。

八、 重大分歧意见的处理经过和依据

编制组严格按既定编制原则进行编写，本标准起草过程中未发生重大的分歧意见。

九、 标准作为强制性或推荐性标准的建议

建议该标准为行业标准，供相关组织参考采用。

十、 贯彻标准的要求和措施建议

本标准规范了铅中碳元素的测定，有利用整个行业分析水平的提升。本标准发布执行后，建议标准主管单位积极向生产厂家及国内外用户推广。

十一、 废止现行有关标准的建议

本标准为新制定标准，无废止其它标准的建议。

十二、 标准实施的预期作用

本标准充分考虑了我国铅生产企业和使用加工企业的生产工艺技术水平。本标准颁布执行后，有利于生产采用统一的分析方法开展产品质量检验工作，有利于市场公平交易环境的形成，具有较大的社会效益。

十三、 其他应予说明的事项

起草单位变更说明：西安汉唐分析检测有限公司是由西北有色金属研究院和西部金属材料股份有限公司两家企业的分析检测部门联合成立，成立日期为 2018 年 8 月 20 日。我公司成立后，原有两家单位不保留检测业务和人员设备。本标准的制定人员均已划拨到西安汉唐分析检测有限公司。为更好的完成标准起草工作，便于标准的后续推广以及其他使用单位咨询标准相关内容，特将本标准制订工作单位由西北有色金属研究院更改为西安汉唐分析检测有限公司。

《铅化学分析方法》编写组
2019 年 11 月