真空熔化微压法测定金属中的氢和氧

概　述

经典的真空微压法一直在应用着，一方面是因为它本身具有某些优点，更重要的是人们通过实践和认识，对本法所用的热源、分离方式以及仪器构造方面，都在不同程度上进行了改进和提高。

根据分离混合气体的方式不同，大致可以分为以下几种类型：（1）分步吸收法；（2）分步冷凝法；（3）吸收冷凝法；（4）扩散（过滤）冷凝法。

分步吸收法是最早应用的方法。它是利用丝状氧化铜在加热情况下，将混合气体中的氢气氧化成水，一氧化碳则被氧化成二氧化碳。然后用无水五氧化二磷将生成的水吸收，再用碱石棉吸收二氧化碳。此法虽然较原始，但至今仍在使用，或使用一部分。

分步冷凝法，是现在比较广泛应用的方法之一。也是利用氧化铜作氧化剂，不同之处是用干冰—丙酮（或乙醇—液氮）将生成的水冷凝，而二氧化碳则用液态氮冷凝。

吸收冷凝法是上述两种方法的综合。可以用五氧化二磷吸收水，用液态氮冷凝二氧化碳；也可以用干冰—丙酮将氧化后生成的水冷凝，用碱石棉吸收二氧化碳。

扩散（过滤）冷凝法，早在六十年代以前便有介绍，但使用范围不如分步冷凝法广泛。此法是利用钯或钯-银等合金制成一个过滤器。这种过滤器在加热时只能透过氢，从而使混合气体中的氢首先被分离。一氧化碳仍然可以用氧化铜氧化和冷凝。近年来，双组分和多组分氧化剂在微压法中获得应用。它具有在常温下反应速度快的特点，同时也可使仪器结构简化一些。利用钯过

需要全本请访问 www.ertongbook.com

滤器分析混合气体中的氢，可以避免使用氧化铜，因此，可以消除氧化铜所产生的空白值。

以上介绍的几种方法，是常见的方法，不包括所有的方法。这几种方法并不是孤立的，而应根据当时当地的不同条件，灵活运用。

此外，根据气体分子在真空系统运动的方式，也可分为循环式和扩散式两种类型。

因为循环一分步冷凝法早已广泛应用，所以本文主要介绍一下扩散式的仪器，尤其是扩散（过滤）法，以供参考。

方法要点

真空熔化微压法是在高真空、高温和过量碳存在下熔化试样，将析出的气体收集在固定容积内进行分离，并测其分压得出含量。其基本反应机理，如下列方程式所示：

$$MO_x + C \longrightarrow M(或MC) + CO$$

$$M中〔O〕 + C \longrightarrow M(或MC) + CO$$

$$MN_x \longrightarrow M + 1/2\ N_2$$

$$M中〔N〕 \longrightarrow M + 1/2\ N_2$$

$$MH_x \longrightarrow M + 1/2\ H_2$$

$$M中〔H〕 \longrightarrow M + 1/2\ H_2$$

式中M代表金属。上列反应只说明在工作条件下的一部分情况。象氧化物、硅酸盐、铝酸盐这些含氧的化合物或金属熔体中的氧，可以在真空中被碳还原，析出一氧化碳。氮、氢的化合物或金属熔体中的氮和氢，可以热解析出。诸如反应形成的金属溶解热、金属碳化物的生成热，可以改变反应的热力学特性。但是，试样去气动力学不能机械地从热力学方面解释。如热力或电磁搅拌熔体，熔浴的自由表面与质量比，析出气泡的扩展作用，以及试样体积与熔浴体积比等等，这些因素对于提取试样中气体有重要作用。只有从实践中选择最佳工作条件。

如上所述，金属中的氢是以分子状态析出的，由于金属中平

衡氢的含量与气相中氢的分压平方根成正比，而真空炉中氢的分压可以趋近于零，所以在这种条件下，原溶解在金属中的氢几乎可以全部析出。而氢化物由于受热分解，可以从金属中定量地析出。一般抽取氢的温度为1250～1350°C。

熔融状态金属中的氧与碳反应。由于系统建立平衡时，残留在熔融物中氧的数量与气相中一氧化碳的分压成正比，而生成的一氧化碳不断地抽出，这样可以使金属中的氧全部进入气相。

某些金属的氮化物是非常稳定的，而且在热分解时反应速度又很快，所以在真空熔化法中有些金属中的氮析出是不完全的。

实际上，所收集的气体是氢、一氧化碳和氮的混合气体（还有微量的甲烷气体，一般忽略不计）。采用一定手段，就可以将上述气体进行分离。根据它们的分压、试样重量、空白值等就能算出试样中氢和氧的含量。

方法的灵敏度：对氧为1×10^{-3}%，对氢为5×10^{-4}%。

相对误差：±10%。分析速度：每12小时分析15～20个试样。

仪器装置

真空微压法的装置主要由热源和真空系统构成。真空系统大致可以分为三部分：提取部分（包括真空炉管、盛样管、提取泵和提取容积等）、分析部分（包括麦氏真空计、皮氏或热偶真空计、液态氮冷阱、钯过滤器和钴、铜、银、锰等氧化物混合物组成的混合氧化剂等）和排气部分（包括排气用的油扩散泵、机械真空泵等）。真空装置示意图见图1。

在提取部分中，真空炉管用硬质玻璃制造（以前用石英，现改进用玻璃）。外有水套可通冷却水，其尺寸和附件见图2。管上口与玻璃冷却水套的磨口相结合。在管口借助铜环套上长石英漏斗，伸入石墨坩埚上口。漏斗口下吊两条钼丝，将盛石墨坩埚的石英套管悬挂在炉管中央。石墨坩埚放于石英套管内，坩埚周围填充100目石墨粉。石墨坩埚和石英套管的尺寸和附件见图3。

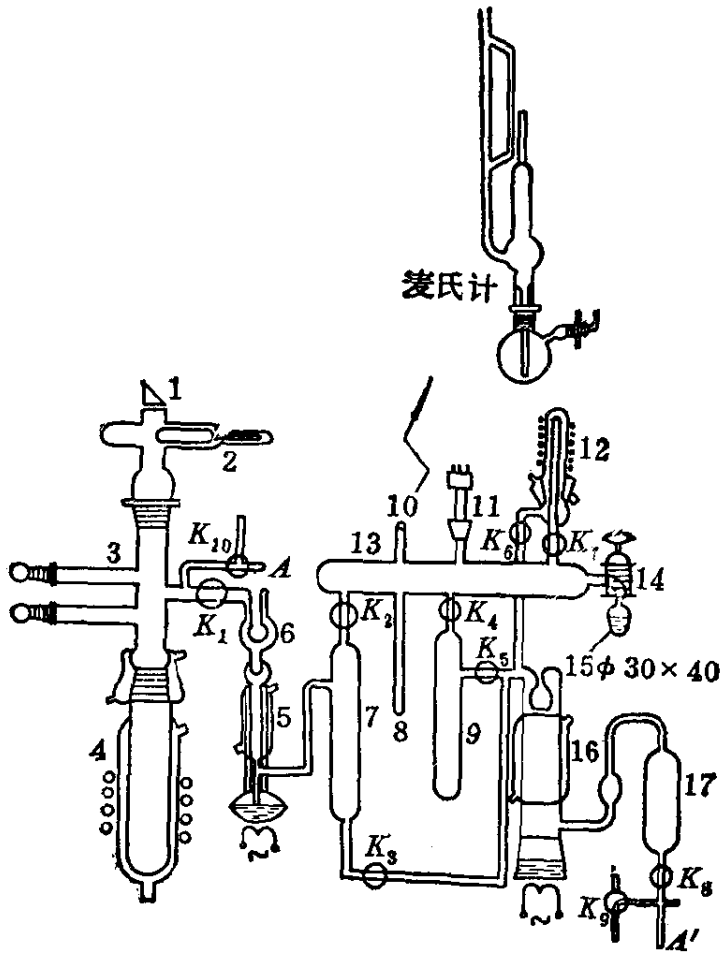


图 1　真空微压法装置示意图

1—三棱鏡；2—挡板；3—盛样管；4—眞空炉管；5—提取泵（汞）；6—陷阱；7—提取容积；8—液氮捕集器；9—扩大容积；10—接麦氏眞空計；11—眞空規管；12—鈀过滤器；13—分析容积；14—混合氧化剂活塞；15—內盛混合氧化剂；16—排气泵（油）；17—眞空儲备容积；A—A'相接；K_1—大眞空二通活塞；K_2～K_8—眞空二通活塞；K_9～K_{10}—眞空三通活塞

填充石墨坩埚的操作非常重要，否则影响去气温度和时间。石墨坩埚和石墨粉均用光谱纯石墨制成。100目石墨粉使用前，需在红外灯下干燥2～3小时。将干燥的石墨粉放在石英套管内约5毫米厚，再把坩埚放在上面，然后在石英套管与坩埚之间填充石墨粉，同坩埚口部相齐。填充时不要压紧，也不要太松，要求没有空隙即可。石英套管同坩埚之间的距离约为3毫米。进入坩埚内的石墨粉要用打气球吹净。然后盖上石墨漏斗，连同石英套管悬挂在石英漏斗上，装在真空炉中央。

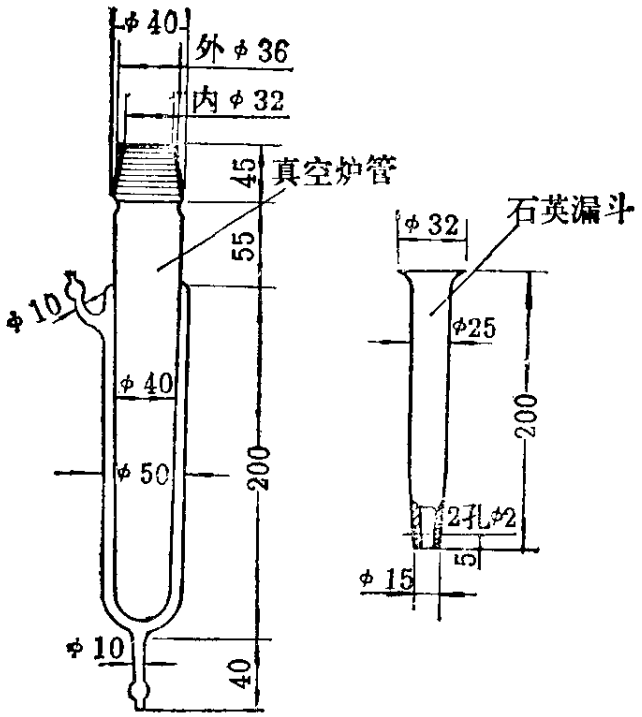


图 2　真空炉管

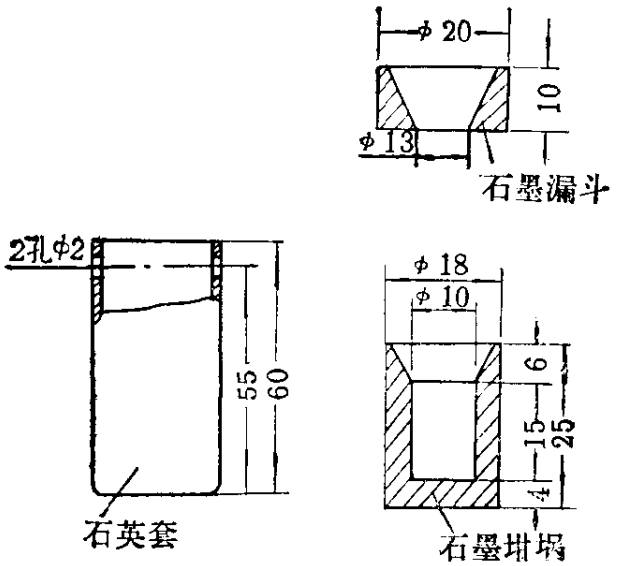


图 3　石墨坩埚和石英套管

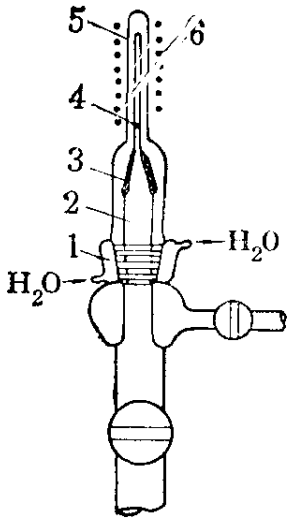


图 4　钯过滤器

1—玻璃水套磨口与石英套管下端磨口相配；2—玻璃管；3—可伐合金；4—钯管 ϕ2.5×45毫米；5—石英套管上段 ϕ3.5～4×60毫米；6—镍铬丝 ϕ0.8～1毫米

需要全本请访问 www.ertongbook.com

表 1　設备的作用与要求

序号	名　　称	規格或型号	数量	作　　用	备　　注
1	高頻炉	2010型，8千瓦，300～500千周	1台	加热石墨坩堝	类似2010型亦可
2	自耦調压器	15千瓦，最大輸出电流20安，三相輸出电压0～430伏	1～2台	調节炉溫	为使炉溫稳定和可調范围大，将其輸出导綫接在高頻炉高压变压器的初級綫圈处。用两台供高溫或低溫时使用
3	自耦調压器	1千伏安，单相輸出电压为0～240伏	1台	調节汞扩散泵加热炉的輸出功率	
4	自耦調压器	2千伏安，单相輸出电压为0～240伏	2台	一台用于調节油扩散泵电炉輸出功率。另一台用于調节鈀管加热炉	
5	皮氏或热偶眞空計	指示范围：10^{-1}～10^{-3}或10^{-1}～10^{-4}	1台	指示分析系統气体分离状况	对此眞空計不要求指示数据很准确，但要求稳定性好
6	麦氏眞空計	10^{-1}～10^{-3}，武汉玻璃厂出品，二級国家标准，压縮体积为100毫升左右	1台	用于測量分析系統內气体压力变化的数值	要求准确，稳定性好
7	光学高溫計	0～3000℃	1台	測量坩堝溫度	
8	机械眞空泵	抽速30～60升/分，极限眞空度不低于1×10^{-3}毫米汞柱	1台	排气	
9	汞扩散泵	上海玻璃厂出品，二級，五喷口，抽速18升/秒，极限眞空10^{-6}乇	1台	提取試样中气体或石墨坩堝浴池除气	最好抽速大一些，現用汞60毫升

续表 1

序号	名　称	规格或型号	数量	作　用	备　注
10	油扩散泵	上海玻璃厂出品，三級油扩散泵，抽速約50升/秒，极限真空 10^{-6} 毛	1台	高真空部分的排气泵	現用硅扩散泵油200毫升
11	电压表	0～500伏，交流	1只	指示自耦調压器供給高压变压器的电压	
12	电流表	0～30安，交流	1只	指示高頻炉輸入电流	
13	电流表或电压表	0～15安(电压表0～250伏)，交流	2只	指示油扩散泵和汞扩散泵加热电源的电流或电压	尺寸最好小一些，便于安装在微压仪器的控制部分
14	电流表	0～10安或15安，交流	1只	指示鈀过滤器加热电流	尺寸最好小一些，便于安装在微压仪器的控制部分
15	吹风机	具有冷热风	1台	吹干洗过的仪器或处理好的試样	
16	秒表	0～15分	2块	掌握提取和分离混合气体的时間	
17	台扇	28吋左右	1～2台	吹风降溫	尤其是夏季，15千瓦自耦調压器和真空系統的活塞要降溫，同时可減少高頻炉內水冷部分夏季出水汗情况
18	鈀过滤器	自制	1只	分离氢气	詳見图4
19	玻璃真空系統	自制	1具		全部系統的部件用真空使用的硬质玻璃制造。活塞磨口各方面达到高真空使用的要求。一切接口焊接要求严密

使用2010型8千瓦高频电炉，把感应圈改装后调试，使之适用于本法的要求，一般使用$\phi 80 \times 80$毫米左右为宜。

分析部分中的钯过滤器尺寸见图4。工作温度为600～700°C，用2千伏安自耦变压器调节钯管加热炉。

真空系统的设计

提取部分

关键是抽气速度，必须在几分钟内将试样中的气体全部抽出。因此，设计时一定要考虑影响抽气的几个因素。

第一是泵的选择。扩散泵都具有抽速快，极限真空高的优点，尤其油扩散泵的抽速比汞扩散泵快，但其对工作液（扩散泵油）的要求较高。扩散泵油一般都吸附气体，对分析不利（但近来有不吸附气体的特制泵油）。因此，习惯上多用汞扩散泵，而且汞扩散泵的抗反压能力比油扩散泵佳。因此，可以在不使用增压泵的基础上，尽量缩小提取容积的体积。

第二是扩散泵与盛样管部分之间的管道联结问题。管道的直径是影响抽速的主要原因，必须采用大直径管道。长度和弯曲度也影响抽速，应适当地考虑。实际上，这段管道应是所有排气管道中直径最大的，一般选用直径30毫米左右的管道，因为直径过大，活塞操作不便。扩散泵与盛样管间的二通真空活塞的塞孔直径也不应小于20毫米。这里用的活塞也应是活塞中最大的。设计中除考虑这两个因素外，还应考虑提取容积的大小，因为它也影响试样中气体是否能提取完全。如果这个容积太小，那么对一定量气体而言，反映出的压力必然要大。如果试样中的气体还未提取完全，提取容积中的压力已等于扩散泵的反压，则气体就不能全部被提取出来。如果选用的体积过大，不仅占较大的位置，而且影响分析的灵敏度，因为一定量气体体积较大，反映出的压力一定很小。如果分析的试样一般含氧量较高（千分之几到百分之几），则容积就应大一些，最大可达2000～3000毫升。在一般情况下，也不小于1000毫升。

分析部分

主要是解决定量问题。除要求麦氏真空计测量的数据准确可靠外，还要解决气体的分离问题。在分离过程中，除要求分离完全外，还要求有较快的速度，以保证在下一份试样的提取时间内，完成所有的分析程序。由此看来，选择合理的分离手段是很重要的。实验证明，概述中介绍的分步冷凝法和扩散（过滤）冷凝法是比较适用的。另外，还要考虑分析部分的体积问题，因为本装置是分取一部分气体进行分析。如果取量过大，相应地就会影响一些分离速度。如果取量过少，从测压等方面也会引起较大误差。因此，分析部分的体积要比提取容积小一些，相当于提取体积的0.7～1倍。

排气部分

主要解决全部真空系统的排气问题。最好能在0.5～1分钟内，把分析部分或提取容积所剩余的气体全部排出，并达到扩散泵的极限真空值。为此必须注意两点：一是排气泵的选择，二是机械真空泵与排气泵的配合。选择排气泵时，尽量选抽速快，极限真空高的油扩散泵，这种泵完全能满足这两项要求。至于机械真空泵与扩散泵的配合问题，有人介绍了一个经验公式：

$$S_{前}=\frac{1}{3}S_{扩}$$

式中 $S_{前}$——前级泵抽速，升/分；

$S_{扩}$——扩散泵抽速，升/秒。

实践证明，选用抽速为30～60升/分，极限真空为10^{-3}毛的机械泵完全能满足要求。

前面图1所示真空储备容积（标号17）的作用，在于给扩散泵创造一个真空室。因此，在机械泵休息的一段时间内，仍然可以为扩散泵创造良好的前级预真空，直至扩散泵出口的气体压力相当于该泵的反压为止。在设计时，该容积在许可范围内，尽量大一些，一般为1000毫升左右。

真空系统中的活塞尽量采用二通，因为相当于二通活塞孔径

需要全本请访问 www.ertongbook.com

的三通活塞，比二通活塞大得多。这不仅造成操作的不便，在操作中也容易产生误动作，而且会把已收集的气体排走等不良后果。

全部设计工作，还要考虑各部件的合理分布，以及考虑安装人员、操作人员的方便。同时还要考虑留出足够的空间，以便维修。

真空系统的安装

仪器的安装大致分下列几步，电气系统不包括在内。

1．根据设计方案进行主要部件的布位。在主要部件中，首先要确定真空炉的合适位置，然后其它部件可按顺序布位。在布位过程中，应尽量缩短主要真空管道的长度，并尽量减小管道的弯曲度，尤其不要造成直角弯曲，或小于直角的弯曲。这可减少气体分子的碰撞，保证最大抽速。

2．根据主要部件的位置，可以决定真空活塞的位置。在安装中，应尽量考虑到操作人员的方便。

3．安装扩散泵、麦氏真空计时，力求垂直。扩散泵的垂直可以减少工作液气体分子的无益碰撞，同时可以使各级喷口以垂直位置向下喷，保证扩散泵应有的良好抽气性能。麦氏真空计位置不垂直会引起测量数值的误差，这会直接影响测量数据的准确性。

4．各部件和活塞要尽量安装坚固，免得产生位移而造成各玻璃部件间力的作用，以致炸裂。

5．固定好各零件位置后，一般宜放置一段时间，再行焊接。不要将很大一部分预先焊好再行安装，这样也会产生应力作用。

实验与操作

对于可能发生的一些问题，力求分析准确。分析判断是否正确，也要通过进一步实验证明。检验安装好的一套仪器是否适

用，必须做好下面几件工作：

一、电气设备和线路的检验

要求高频炉能正常运转，被加热体至少可以升温到2200℃，而且要有一定的稳定性。同时还要求发热体能在1000～2200℃之间的任何温度调整与稳定。

二、真空系统的检漏

这是建立真空的第一步工作，是不可缺少的。真空系统的检漏可以分以下几步进行：

1．认真检查真空系统的密封情况，仔细观察各真空活塞及其他油脂封口处有无气泡和条纹。同时还要观察真空橡皮管连结的位置是否密封*。

2．缩小可疑范围。由预备真空部分开始，分段检查（用火花检漏器）。如有漏气孔，必须及时用真空封蜡封好，在某一段内无漏气现象时，则可进一步扩大检查范围，以至扩大到全部真空系统。

3．经过低真空检漏后，如无遗漏漏气孔，则一般抽高真空问题不大。但要注意，往往在低真空检漏时遗漏了漏气孔，造成扩散泵工作液氧化。

4．获得动态高真空（10^{-5}毛以上）后，不能认为没有问题。往往一些物体（如玻璃部件和高真空中的其他材料）在开始抽真空时有放气现象，有时放气多，也会误认为仪器漏气。在这种情况下，保持静态真空的重要性就显示出来。为了正确判断是漏气，还是放气，可以把做实验部分的排气活塞关闭。关闭前，

---

* 现使用高真空脂作为真空活塞和磨口用的密封油脂，这种油脂蒸气压较低，适用于10^{-6}毛以下的真空系统，温度范围为－40～200℃。这样就避免了由于室温变化，而破坏系统的密封性能。活塞涂油时，必须注意涂敷方法，力求在渗透到真空系统的油蒸气最小情况下，获得密封的连接。涂有油脂的磨光面应该是清洁的，因为油脂薄层中的任何混杂物，都会损坏磨口表面，而破坏密封性。用手指将油涂在活塞内圆锥上下两端，不可过多，不使粘在塞口。内圆锥经过轻微吹热后，插入外圆锥，并轻施压力，使得在磨光面形成均匀的薄层，然后加压并旋转。涂油不得有不透明的线条和污点。活塞油要一星期换一次。换时应用棉花浸湿汽油，彻底清洗活塞磨口和外圆锥的磨口，至无油脂。再用乙醚清洗一次，用吹风机吹干后再涂油。

先用麦氏计测一次真空度（或记住皮氏计指针的位置）。关闭后，在一定时间内（10分钟或15分钟、30分钟以至几小时后）看其真空度下降情况。真空系统内保持有液态氮时，可再测一次真空度。由保持真空的时间和真空度变化之间的关系，可以判断是漏气还是放气。若是漏气，则时间与压力基本呈正比关系。若是放气，在短时间内，两者也可能暂时存在直线关系，但随时间的延长，真空度下降的幅度越来越小。一般说来，分析系统要求在每分析一个试样的时间内，真空度由扩散泵的极限真空（10^{-5}～10^{-6}毛）下降不超过测量时显示的最小压力即可。一般要求，在12～15分钟内，真空度下降不超过 1×10^{-3}毛。

三、混合氧化剂与钯过滤器的检验

为了检验其工作性能是否良好，可把预先制备的一氧化碳与纯氢混合气体，引入分析部分。首先，检查钯过滤器在加热情况下，是否将混合气体中的氢全部扩散完全。当混合气体中的氢气被全部扩散出去以后，则检验一下混合氧化剂的性能是否能在1～3分钟内将全部 CO 氧化成 CO_2。

应该指出，这里存在着混合氧化剂和钯过滤器的“活化”问题。在混合氧化剂装入真空系统之前，最好在真空炉预烧（真空度为10^{-3}毛，温度为400～450°C）。预烧过程可以除去大部分水分（水分影响转化效率），同时也可以通入纯氧气，使已还原的表面重新氧化。待其冷却后，即可破坏真空将氧化剂转入真空系统使用。全部活化过程一般需4～5小时（每次加入50～60克）。

钯过滤器中的钯管，往往为污物沾污，而影响其扩散速度。因此，使用前必须用氢火焰直接从下而上地逐步灼烧，以至将钯管全部烧到银白色为止。但必须注意，灼烧时只能烧钯管，而不能烧钯与柯伐合金相接处和以下位置，以免损坏。

四、装置的校验

装置的校验是保证仪器分析结果是否完全可靠的一个手段。校验一般有两种方法，一种是用标准试样进行校验，一种是做回收实验。现在一般气体标样较少，而且随放置时间长短，其含量

会有变化。尤其是粉末金属受环境影响，变化更明显。因此，一般采用回收实验。也可以用其他方法做对照试验。

回收实验一般有两种方法：

1．用高纯金属氧化物直接还原。例如，用高纯SiO_2、Ta_2O_5、TiO_2等。具体作法是：精确称取约1毫克氧化物，装入预先制备好的石墨盒中，在大约2000°C进行热抽取（操作手续同分析试样）。由测出的含氧数值及其理论含氧量，可以计算出回收率。这种方法因称样极少，而且含量比例很高，不易操作。

2．氧化增量法。将金属块、板或丝放入纯氧气流中氧化。称量氧化前后的重量，然后再依照做试样的全部手续进行实验。由实验结果的数据可以看出回收率。可用铁、钽、硅、钛、钼等作试样，但在氧化前必须准确做出其原来的含氧量，然后在做回收实验时扣除。

五、分析容积的校正

要计算分析结果，必须知道分析容积V值。因此，在分析容器外接一个已知容积的扩大管9（见图1），其容积$V_{扩}$可以预先用水测出。校正之前，把扩大管抽空。校正时，由校正活塞K_{10}处引入气体，收集在分析容积内（包括提取容积），测其压力为P，然后将活塞K_4打开，使气体一部分扩散到扩大管9内，此时，分析容积增大为$V+V_{扩}$，再用麦氏计测量气体压力为$P_{扩}$。根据下列公式：

$$PV=P_{扩}(V+V_{扩}),$$

式中P，$P_{扩}$可以测出，$V_{扩}$为已知，则不难求出V值。扩大管9还有增大分析容积的作用，以便储存更多的气体，这就允许采取较多的试样。

本装置附有提取容积，除知道分析容积外，也要知道提取容积。在计算结果时，应包括分析容积和提取容积之和。

校正方法举例：

设扩大管9容积为V_1（已知为802毫升），分析容积为V_2，提取容积为V_3。

求分析容积V_2值（不包括V_3值）：预先把扩大管、分析容器和提取容积抽空，关闭K_4和K_2活塞，测量其压力为P_1。打开活塞K_4，再测量其压力为P_2。$P_1V_{未}=P_2(V_{知}+V_{未})$，故$V_{未}=\frac{V_{知}\times P_2}{(P_1-P_2)}$。

经过若干次测量，求出平均值为749毫升。

求提取容积V_3值：首先校正分析容积和提取容积之和，然后用差减法求出V_3值。打开活塞K_2，测量其压力为P_1，打开活塞K_4再测量其压力为P_2。$(V_2+V_3)=\frac{802\times P_2}{(P_1-P_2)}$，求出$(V_2+V_3)$值为1840毫升*。

在计算结果时，将(V_2+V_3)值（1.84升）换算为标准状态下容积升数。

如果试样含气体量多，或采用较大试样，则在分析过程中使用扩大管以增大分析容积。为此，需乘以扩大系数。扩大系数是分析容积毫升数和扩大管毫升数之和除以分析容积毫升数，例如本仪器的扩大系数为$2.071=\frac{749+802}{749}$。如果气体过多，则可以二次扩大，以至三次扩大。即把扩大系数化为若干次方即可。

六、操作步骤

准确称取粉末试样20～50毫克，用纯锡箔包裹（预先用棉花浸湿四氯化碳清洗锡箔表面）。板材、丝材和铸锭等，则可直接取样，但不要取车屑状试样。试样称取前必须除去其表面氧化层，并用四氯化碳洗去表面油脂。准确称取0.1～0.2克。由于分析的品种不同，可分别采用铁浴池（用去-8号钢或纯铁或滚珠钢）、镍浴池和铂浴池（铂可以回收）等作助熔剂。浴池的处理同于试样。加浴池的目的在于降低一些难熔金属的熔点，使其生成低熔合金，并使某些金属在熔体中的浓度得到稀释。由于熔融物的渗

* 钯管容积为23毫升，由于总容积（1840毫升）改变23毫升，麦氏計反映不出来，所以总容积均采用1.840升。

碳作用，则可降低被分析金属的蒸气压，从而减少升华现象。金属升华后，产生活性薄层，会吸附气体，尤其是一氧化碳。为了避免这种现象，可以加入对提取出来的气体呈惰性的材料。在真空熔化法中，最常用的是锡。锡易挥发，它的作用是在挥发壳上“涂敷”一层锡的挥发物，而使金属壳的吸附活性大为降低。

将称好的试样连同处理好的浴池装入真空系统盛样管内，并密封好。把前述填充好的石墨坩埚，悬吊在真空炉中央。上下调节感应圈，使悬挂石英套管的钼丝在感应圈之外，并使石墨坩埚正好在感应圈中部。把高真空油脂仔细涂在炉管磨口上，迅速同水套磨口密封连接，立刻抽空系统。系统宜缓慢地抽成真空，以防止炉管中的石墨粉因系统压力突变而飞扬。待确认系统不漏气而预备真空达到 1×10^{-3} 毛时，顺序通冷却水于汞泵、油泵和高频炉，再加液氮于冷阱内；然后加热汞泵和油泵，并开始预热高频炉的灯丝（一般预热15分钟，开始时调灯丝电压至5伏。1分钟后调至10伏）。

上述装炉手续完成后，即进行坩埚去气。为此，将全部系统抽至高真空10^{-5}毛。启动高频炉的高压电源。由于炉管中的石墨粉在常压下吸附大量气体，升温后会迅速脱附，以致在真空去气时造成石墨粉飞扬现象。因此，需用调压变压器逐步升温，先在1000～1200°C保持半小时。逐渐升温至2200°C，继续去气1.5～2小时。将炉温降至1900～2000°C后，收集炉中气体，一般坩埚空白不超过4微升/分即为合格。

坩埚去气合格后，即进行空白测定。此时，将钯管进行加热去气，以待使用。将炉温调至比正常分析温度高50～100°C，如1850°C，加入铁浴池或铂浴池，进行浴池去气。浴池分两次加入，第一次加入3～4克*，第二次加入2～3克*。15分钟后，将炉温降至1000°C左右，投入0.3克锡。逐渐升温至1850°C，保持15分钟。去气完成后，在与测定试样相同的条件下，进行空白测定。一般不超过4微升/分即为合格。如不合格再进行去气。

* 加入浴池数量，应按具体工作情况而定，可参考本书表2。

空白测定完成后，进行试样测定。先停炉降温至1000°C左右，然后投入试样。如粉末试样要求去气，先在1000～1100°C下排出粉末表面吸附的气体 3 分钟，然后升高压电源，再在工作温度(如1650±20°C) 下收集10分钟。如要求测定氢，又是块状试样，应先在1300°C±50°C投入试样，收集 5 分钟，再升温至工作温度，收集10分钟。如不需要测氢，则在高温收集10分钟。一般每加一次浴池可分析4～6个试样。所用浴池种类比例详见表 2 。应当随时用高温光学计观察炉温变化和熔化的情况。

在现有条件下，一般高频炉屏极电流在1650°C时为0.6毫安，在1850°C时为 0.7～0.75 毫安。

表 2　几种常分析的金属或合金試样的一般操作条件

試　样	工作温度(°C)	浴　池 样：铁＝1：5 样：鎳＝1：10～15 样：鉑＝1：5	收集时間(分)	停炉时間	低溫去气时間*	試样重量(克)
鉭粉，鈮粉	1660	鉄-錫(0.3克)	10		1000°C去气3分	0.05～0.10
鉭粉，鈮粉	1660	鉄-錫(0.3克)	10	1.5～2分加样	同　上	同　上
鉭粉，鎢粉	1660	同　上	10	同　上	同　上	同　上
鉭片，鉭块	1850	鉑-錫(0.3克)	10	停炉立即加样		0.10～0.20
鉭片，鉭屑	2000	无　浴	20	同　上		同　上
鈦或鈦合金	1850	鉑-錫(0.3克)	10	粉状停炉1.5～2分后加样，块状停炉即加样		同　上
鋯或鋯合金	1850～2000	样：鉑＝1：10	10	同　上		同　上
鋯或鋯合金	1850	样：鉑＝1：5	10	同　上		同　上
鈦或鈦合金	1800	鉄-錫(0.3克)	10	同　上		同　上
鈦、鋯、鎢、鉭	1800	样：鎳＝1：10～15 鎳：錫(0.3克)	10	同　上		同　上
碳化鉭粉	1650	鉄：錫＝1：20	10		1000°C去气3分	每做一样加0.5～0.6克鉄，同时测定鉄空白

分析收集的气体的方法如下：打开提取容积与分析部分之间的 K_2 活塞。待其均匀扩散至分析部分后，关闭 K_2 活塞，打开 K_3，将剩余气体排出。同时用麦氏计测量总压力为 $P_{总}$。打开活

* 一般粉状試样根据用戶要求进行低溫去气

塞 K_7（K_6在钯管去气时就应打开），使氢扩散5分钟后，测量压力为P_1。然后再打开混合氧化剂活塞14约3分钟（观察真空计指针），待一氧化碳全部氧化为二氧化碳，再被液氮冷凝后，测量压力为P_2。剩余气体可通过活塞K_4排出。

$$P_{总}-P_1=P_{H_2},\quad P_1-P_2=P_{CO}$$

根据试样重量、分析容积、某气体分压和密度，就可以计算出该气体在试样中的百分含量（要作空白值校正）。

计算公式：

$$氢\%=\frac{P_H\times V\times 273.2\times 0.0899\times 100}{760\times(273.2+t)\times G}=K_H\times\frac{P_H}{G}$$

$$氧\%=\frac{P_{CO}\times V\times 273.2\times 0.7143\times 100}{760\times(273.2+t)\times G}=K_O\times\frac{P_{CO}}{G}$$

式中 P_H——试样中析出氢的分压，毫米汞柱；

P_{CO}——试样中析出一氧化碳的分压，毫米汞柱；

V——分析容积，升（经测定得出）；

G——试样重量，克；

K_H、K_O——分别为在室温 t °C下的计算系数；

0.0899——氢的密度，克/升；

0.7143——换算因子，一氧化碳的密度乘以16/28。

工作完毕后，关闭高频炉全部电源，15～20分钟后停振荡管冷却水。关闭钯管加热器和真空计电源。关闭汞泵和油泵电源。仍用机械泵抽空系统，待泵冷后再停冷却水，停机械泵后，打开活塞K_9放气。关闭所有活塞，保持一定真空度。

当清洁系统时候，或在突然破坏真空情况下，会引起麦氏计中的汞激烈跳动，往往振裂麦氏计，造成事故。为此，应当尽量避免突然破坏真空，不得已时要控制麦氏计上的三通活塞，在适当情况下破坏真空。建立真空时也应这样。

如出现特殊情况，汞泵或麦氏计破裂，造成汞逸出，则迅速关闭所有电源，关闭室内门窗，待大量汞蒸气下落到地面后，再进入工作室。在通风的情况下用硫磺彻底清除所有汞粒。因为汞

需要全本请访问 www.ertongbook.com