

冶金部有色金属研究院 编著

稀有金属中气体分析方法

冶金工业出版社

內 容 提 要

本书叙述了稀有金属钽、铌、钛和锆等金属及其合金中的氢、氧、氮和碳的冶金分析和一些纯气体中的杂质分析方法。金属中的气体分析方法的基本原理比较单一，但测量手段却多种多样。本书着重介绍经过实践过的真空微压法测定金属中的氢和氧；真空熔化—气相色谱测定金属中的氢和氧；直流碳电弧气相色谱法测定金属中的气体；脉冲加热法测定难熔金属中的氧；燃烧—重量法测定金属中的氢以及化学蒸馏法测定金属中的氮等。

本书可供有关研究单位、厂矿气体分析工作人员参考，也可供高等院校和中等专业学校师生参考。

稀 有 金 属 中 气 体 分 析 方 法

冶金部有色金属研究院 编著

(内部发行)

*

冶金工业出版社出版
新华书店北京发行所发行
冶金工业出版社印刷厂印刷

*

开本大32 印张45/8 字数117千字

1973年7月第一版 1973年7月第一次印刷

印数00,001~11,500册

统一书号: 15062·3049 定价(科四) 0.49元

前 言

在伟大领袖毛主席无产阶级革命路线指引下，我国冶金工业和其它工业一样正在迅速地发展。为了适应冶金工业蓬勃发展的需要，遵照毛主席关于“要认真总结经验”的教导，将我们几年来在稀有金属中的气体实用分析工作中积累的资料加以总结，编写成书出版，以供冶金工业战线广大冶金分析工作者参考。

由于水平有限，调查研究不足，加之时间仓促，书中可能有不少缺点错误，希望同志们提出批评指正。

编 著 者

一九七二年十二月

30603

毛主席语录

领导我们事业的核心力量是中国共产党。

指导我们思想的理论基础是马克思列宁主义。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

要认真总结经验。

目 录

前 言

真空熔化微压法测定金属中的氢和氧	1
真空熔化-气相色谱法测定金属中的氧和氮	21
(第一方案)	
真空熔化-气相色谱法测定金属中的氢和氧	33
(第二方案)	
真空熔化-气相色谱法测定金属中的氢和氧	40
(第三方案)	
直流碳电弧气相色谱法测定金属中的气体	51
(第一方案)	
直流碳电弧气相色谱法测定金属中的气体	69
(第二方案)	
脉冲加热法测定难熔金属中的氧	74
燃烧-重量法测定氢化锆中的氢	87
燃烧-重量法测定金属铈和氢化铈中的氢	91
蒸馏法测定金属中的氮	95
萃取分光光度比色法测定金属钽、钛、锆及其合金 中的微量氮	101
金属中总碳量的测定	105
I 气体容量法	105
II 氢氧化钡容量法	109
燃烧-气体滴定比色法测定金属中的微量碳	113
高纯金属砷中微量碳的测定方法	117
电弧法测定金属中的碳	122
炭黑分析方法	127

低温浓缩-真空解吸气相色谱分离法分析高纯氢中的	
杂质氧和氮	128
惰性气氛和真空熔化法用的铂浴回收法	137

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

过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。

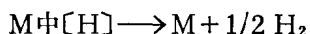
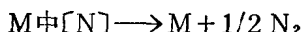
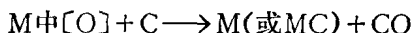
以上介绍的几种方法，是常见的方法，不包括所有的方法。这几种方法并不是孤立的，而应根据当时当地的不同条件，灵活运用。

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：



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

平衡氮的含量与气相中氮的分压平方根成正比，而真空炉中氮的分压可以趋近于零，所以在这种条件下，原溶解在金属中的氮几乎可以全部析出。而氢化物由于受热分解，可以从金属中定量地析出。一般抽取氮的温度为 $1250\sim 1350^{\circ}\text{C}$ 。

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 $1\times 10^{-3}\%$ ，对氮为 $5\times 10^{-4}\%$ 。

相对误差： $\pm 10\%$ 。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、钼过滤器和钴、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。

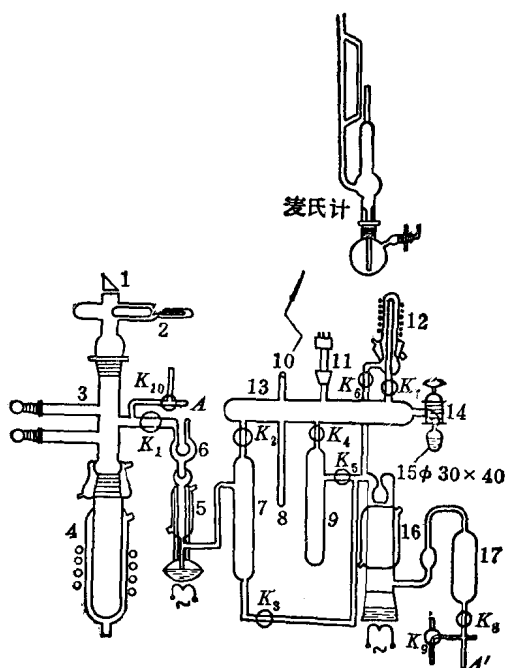


表 1 设备的作用与要求

序号	名 称	规格或型号	数量	作 用	备 注
1	高频炉	2010型,8千瓦, 300~500千周	1 台	加热石墨坩埚	类似2010型亦可
2	自耦调压器	15千瓦,最大 输出电流20安, 三相输出电压 0~430伏	1~2台	调节炉温	为使炉温稳定和 可调范围大,将其 输出导线接在高频 炉高压变压器的初 级线圈处。用两台 供高温或低温时使 用
3	自耦调压器	1千伏安,单 相输出电压为 0~240伏	1 台	调节汞扩散泵 加热炉的输出功 率	
4	自耦调压器	2千伏安,单 相输出电压为 0~240伏	2 台	一台用于调节 油扩散泵电炉输 出功率。另一台 用于调节钨管加 热炉	
5	皮氏或热 偶真空计	指示范围: $10^{-1} \sim 10^{-3}$ 或 $10^{-1} \sim 10^{-4}$	1 台	指示分析系统 气体分离状况	对此真空计不要 求指示数据很准确, 但要求稳定性好
6	麦氏真空计	$10^{-1} \sim 10^{-3}$, 武汉玻璃厂出 品,二级国家标 准,压缩体积为 100毫升左右	1 台	用于测量分析 系统内气体压力 变化的数值	要求准确,稳定 性好
7	光学高温计	0~3000°C	1 台	测量坩埚温度	
8	机械真空泵	抽速30~60升/ 分,极限真空度 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,二级,五喷 口,抽速18升/秒, 极限真空 10^{-6} 托	1 台	提取试样中气 体或石墨坩埚溶 池除气	最好抽速大一 些,现用汞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} 七	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	指示高频炉輸入电流	
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	指示钨过滤器加热电流	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间	
17	台扇	28吋左右	1~2台	吹风降温	尤其是夏季, 15千瓦自耦調压器和真空系統的活塞要降温, 同时可減少高频炉內水冷部分夏季出水汗情况
18	钨过滤器	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質玻璃制造。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。

分析部分中的钼过滤器尺寸见图4。工作温度为 $600 \sim 700^{\circ}\text{C}$ ，用2千伏安自耦变压器调节钼管加热炉。

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 $2000 \sim 3000$ 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：

$$S_{\text{前}} = \frac{1}{3} S_{\text{扩}}$$

式中 $S_{\text{前}}$ ——前级泵抽速，升/分；

$S_{\text{扩}}$ ——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} 毫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

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°C ，而且还要有一定的稳定性。同时还要求发热体能在 $1000\sim 2200^{\circ}\text{C}$ 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} 托以上）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，这种油脂蒸气压力较低，适用于 10^{-6} 托以下的真空系统，温度范围为 $-40\sim 200^{\circ}\text{C}$ 。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。