

550/内部

冶金部系统金属中气体分析

经验交流会资料汇编

1973.8.

出 版 说 明

在无产阶级文化大革命取得伟大胜利的大好形势下,遵照伟大领袖毛主席“**要认真总结经验**”的教导,1973年4月10日召开了冶金部系统金属中气体分析经验交流会。会上各单位共提出了49篇报告,反映出金属中气体分析这门技术在短短的20年内在我国已有了蓬勃的发展,气体分析工作者为我国社会主义建设作出了应有的贡献。

为了使会上交流的经验能在今后的工作中更好地发挥作用,大会决定将会上提出的报告整理汇编出版。

由于水平所限,在整理过程中难免出现缺点和错误,敬希读者提出批评和指正。

冶金部系统金属中气体分析

经验交流会 资料汇编整理小组

zk556/35

目 录

1. 金属中气体分析概况(综述)·····	有色金属研究院(1)
2. 真空熔融气体分析的物理化学基础·····	中南矿冶学院(26)
3. 浓差电池快速直接定氧法·····	北京钢铁学院(43)
4. 真空熔化-气相色谱法测定金属中气体·····	有色金属研究院(52)
5. 真空熔融-气相色谱法测定金属中气体·····	锦州铁合金厂(60)
6. 气相色谱在冶金分析中的应用 ——真空熔融气相色谱法测定钛合金(钢)中氧·····	抚顺钢厂(65)
7. 真空熔融-气相色谱法测定海绵钛中氧和氢·····	抚顺铝厂(71)
8. 测定金属和合金中氧、氢含量的气体分析仪器 ——金属结构的真空熔融气相色谱仪·····	钢铁研究院(78)
9. 真空熔融-气相色谱仪·····	钢铁研究院(90)
10. “真空熔融-气相色谱仪”补充材料·····	钢铁研究院(99)
11. 氢、氮和-氧化碳色谱分析的条件试验(摘录)·····	包钢冶金研究所(106)
12. 真空熔融-微压法测定钨、钼中的氧·····	自贡硬质合金厂(108)
13. 真空熔化-微压法测定金属中气体·····	有色金属研究院(111)
14. 真空熔化-微压法测定金属锆、钎及其合金中氢和氧量(摘录)·····	遵义有色金属冶炼厂(119)
15. 无金属浴真空热抽取法测定金属钼中微量氧·····	宝鸡有色金属研究所(120)
16. 真空熔化-微压法气体分析装置的改进·····	齐齐哈尔钢厂(123)
17. “275”超高真空扩散泵油在真空熔融-气相色谱法测定金属中气体 的应用·····	株洲硬质合金厂(125)
18. 钛和钛合金中氧的测定-真空熔化法和惰性气体熔化法·····	上海冶金研究所(128)
19. 惰性气氛熔化脉冲加热-电导法测定金属中氧·····	上海材料研究所(136)
20. 惰性气氛熔化脉冲加热-电导法测定钨、钼及合金粉末中氧·····	株洲硬质合金厂(139)
21. 惰性气氛脉冲热源熔融-气相色谱法测定金属中微量氧·····	矿冶研究所(143)
22. 惰性气氛熔化-脉冲加热法快速测定难熔金属中氧·····	有色金属研究院(149)
23. 交流碳电弧气相色谱法测定钢中氧·····	上海第一钢铁厂(156)
24. 直流碳电弧气相色谱法测定金属中的氧·····	钢铁研究院(161)
25. 惰性气氛熔化-红外线吸收法测定金属中微量氧·····	上海有色金属研究所(165)
26. 一种分析金属中气体的新仪器-脉冲加热红外线气体分析器·····	有色研究院广东分院(168)
27. 金属粉末中氧的测定——卡尔菲休法的应用·····	株洲硬质合金厂(172)
28. 真空热抽取气相色谱法快速测定金属中氢·····	宝鸡有色金属研究所(176)
29. 简易气相色谱法测定钢中氢·····	上海第五钢铁厂(180)
30. 玻璃磨口组合式热抽取定氢装置·····	东北工学院炼钢实验室(183)
31. 燃烧-重量法测定氢化锆中氢·····	有色金属研究院(185)

32. 化学法测定金属中的氮含量——试样的酸分解..... 钢铁研究院(190)
33. 蒸馏法测定金属钛、锆和铪中氮含量..... 遵义有色金属冶炼厂(198)
34. 应用百里酚直接测定难熔金属及其合金中痕量氮..... 宝鸡有色金属研究所(200)
35. 提高蒸馏定氧法的精确度和速度..... 东北工学院炼钢实验室(204)
36. 含铌高温合金钢中氮的测定方法试验..... 大冶钢厂中心试验室(207)
37. VK-2A 型库仑定氧仪及调试简况..... 鞍钢钢铁研究所(211)
38. 库仑定氧装置试验报告..... 长城钢厂三分厂(215)
39. VK-2A 型库仑定氧仪的安装与使用..... 齐齐哈尔钢厂(219)
40. 库仑定氧试验点滴..... 上海第三钢铁厂中心试验室(221)
41. 惰性气氛熔化库仑法测定钛及钛合金中氧..... 宝鸡有色金属研究所(223)
42. 调试库仑定氧仪总结..... 遵义有色金属冶炼厂(230)
43. 关于 VH-8 型真空熔融气相色谱仪调试小结(摘录)..... 长城钢厂四分厂(235)
44. EA-1 型气体分析仪炉体的改装和使用..... 中国人民解放军 0814 部队(237)
45. 关于 R-6002 型高频感应炉改装的几点说明..... 上海第五钢铁厂(240)
46. 定氧试样磨样机..... 上海第一钢铁厂(244)
47. 有关金属中气体分析国外文献索引(1968~1973 年初)..... 有色金属研究院(246)

金属中气体分析概况

(综述)

有色金属研究院

本文综述了现代国外金属中氧、氢、氮的分析方法概况、发展趋势和评述。摘要介绍了真空熔化、惰性气氛熔化、氢还原、同位稀释、发射光谱、放射化、质谱、固体电解质和其它等九种氧的分析方法;真空热提取、真空熔化和惰性气氛等三种氢的分析方法;以及化学、真空熔化和惰性气氛熔化等三种氮的分析方法。对于上述方法作出评价性的论述,指出关键性的问题,发展的动态,介绍了国际上最新的分析方法、手段和设备。测定 10^{-4} 重量% 上下的气体杂质的方法和设备,总的发展方向,是改进炉子结构和热源,提高炉子工作温度,加速提取气体过程,扩大分析物料范围,设备简单,操作容易,快速,自动化程度高,精密和准确度好。例如,提出的真空熔化或惰性气氛熔化脉冲加热热源方案,具有上列的优越性。高纯金属、半导体材料、外延片和金属薄膜层中 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ % 重量的气体杂质的分析方法发展趋势,是用高灵敏度的放射化法和火花离子源质谱方法,以及其他物理方法。对于测定液体金属中氧的最新技术,如固体电解质法亦作了重点介绍。

前言

金属中气体成份包括氧、氢、氮和碳等杂质。一般金属中含有这些微量气体杂质将影响金属的性能。由于近代工业和尖端技术的飞跃发展,需要制取高效能的金属材料,这些气体杂质的浓度往往决定这些金属的性能。因此,测定金属中氧、氢、氮和碳等杂质含量越来越重要。

我国建国初期部份科研单位即开始了钢铁中氢含量分析方法的研究。随着国民经济不断发展,尤其是五八年工农业大跃进以来,近代工业和尖端技术突飞猛进,金属中气体分析就占有非常重要的地位。全国冶金系统的钢铁和稀有金属工厂、科研单位都有着自己设计,自己安装,自力更生的多快好省的气

体分析方法和设备。

在国外方面,约在三十年代左右就开始了这方面的研究。在精炼钢工艺过程中研究脱氧剂效果的同时,开始了金属中气体分析。最初只应用化学方法——氢还原法测定钢铁中氧,以及真空加热法测定钢铁中氢等。1945年以后随着真空技术的发展,出现了真空熔化法测定金属氧的方法,准确度进一步提高。随着尖端技术的发展,准确、快速的分析方法不断出现,如惰性气氛熔化法,以及其它物化方法,如质谱,放射化分析法等等,广泛用于高纯金属和半导体材料中气体分析。

在资料文献报导方面,近五年内同五十年代比较,按每年发表的数量来计算,估计要多出几十倍以上。国际性金属中气体分析会议约四~五年即召开一次。每一个国家内约二至三年即出现一次专业性气体分析会议。

我国在这方面的交流会议近年来已有二三次,但大规模的金属中气体分析专业会这还是第一次。

在设备、仪器、方法、标准试样方面,国外市场已有大量商品出售。

金属中微量气体杂质对于一般金属材料的脆性,延展性和耐腐蚀性能等都有影响,而对于金属材料的电阻,机械性能,电磁性、化学性能亦有影响。近期发展的原子能、宇宙航行、半导体材料、半导体外延片、电磁、耐热耐腐蚀材料以及高纯等金属材料,特别重视其中气体杂质含量的影响。因此要求制定测定气体杂质浓度范围在 10^{-1} (重量)% 到 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ (重量)% 的准确定量测试方法。尤其是测定半导体材料和半导体外延片或金属薄膜层中 $10^{-6} \sim 10^{-7}$ % 的氧和碳杂质含量更为重要了,这项研究工作也是国外近期报导最多的。

一般气体杂质允许含量多在 $10^{-4} \sim 10^{-3}$ % (重量)以下。根据各种金属材料性能的要求不同,气体杂质允许含量亦不同。我国已制定了一些金属材料中气体杂质允许含量范围标准。测试手段和方法是多种多样的,根据金属的性质和种类,而用不同的方法进行测试,例如,难熔金属、半导体材料,碱金属、外延片各有其测试手段和方法。至今尚未发现通用的测定方法和设备;但也没有发现一台仪器能够同时测定一种试样中所有气体杂质的方法和设备。

本文综述了国外金属中气体分析发展最近的概况和动态。遵照毛主席“洋为中用”的教导,进一步探讨提高改进的途径,把我们的气体分析水平向前推进一步,以为今后多快好省地发展金属中气体作为参考。

氧 的 分 析

金属中氧在常温下大部份是以氧化物形态存在,极微量是以固溶体氧存在。金属金、

银、钛、锆、钨、钒、铌、钽、铬、铁、钴和镍等易于溶有填隙型固溶体氧。金属中氧的分解压力小,其中氧化物不可能用扩散方法提取出来,一般用碳作还原剂,在高温下还原成一氧化碳后,提取出来,再定量测定。

(一) 分析方法

综合近代分析方法大体可分为: 1. 真空熔化法; 2. 惰性气氛熔化法; 3. 氢还原法; 4. 同位素稀释法; 5. 发射光谱法; 6. 放射化分析法; 7. 质谱法; 8. 固体电解质法; 9. 其它物理法。

真空熔化法和惰性气氛熔化法是最常用的方法。放射化分析法能在二分钟内出结果,可以作为工厂炉前快速分析方法,适用于测定轻金属和难熔金属中氧。由于它的灵敏度高,近期普遍用于高纯金属和半导体材料中氧的测定。液体金属中氧的分析,最近广泛使用固体电解质方法,即浓差电位法。同位素稀释法主要用于研究金属中氧析出的反应机理,校验其它方法。正在发展中的火花离子源质谱法可以同时测定其中一些气体杂质含量。

几种常用的氧分析装置图解举例见图 1。

1. 真空熔化法:

真空熔化法属于还原熔化法。在高真空中,金属试样在石墨容器内经过高温加热还原熔化,试样中的氧和氧化物等与碳反应,析出一氧化碳;其他,氮、氢和甲烷等气体经过热解离析出来。再用不同手段将一氧化碳分离,然后定量检测,换算含氧量。图 2 举例一种真空熔化-微压法气体分析装置示意图^[1]。

真空熔化法发展历史悠久,至 1973 年国外所报导的资料仍对本法不断地提高改进,一般作为标准分析方法。真空熔化法存在着设备复杂,高真空技术操作麻烦,分析时间长等缺点。现已进展到用一台设备可以同时定量测定氢、氧、氮、等含量。对于真空熔化法特别注意的事项是使试样中气体迅速提取完

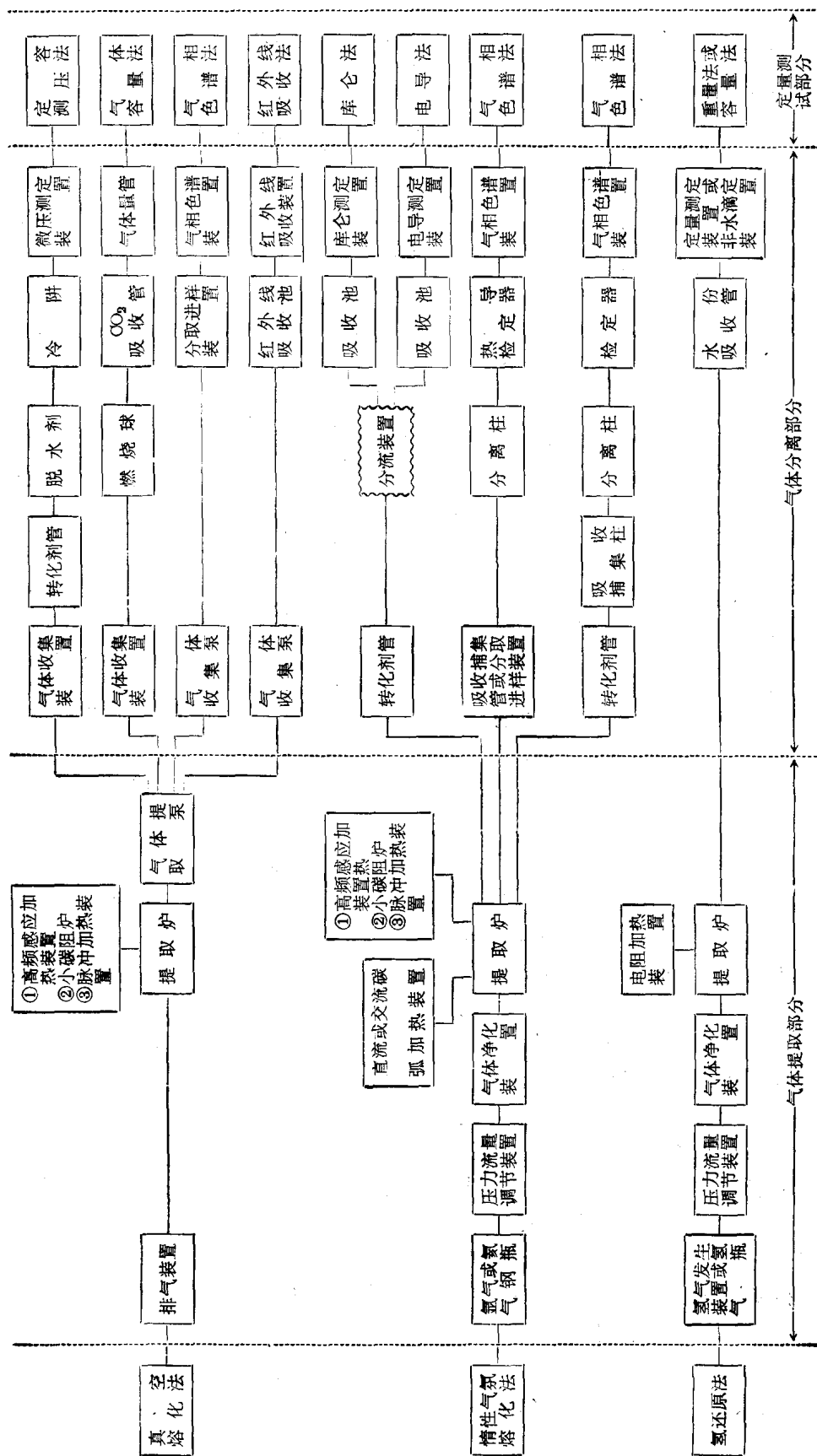


图1 氧分析装置图解举例

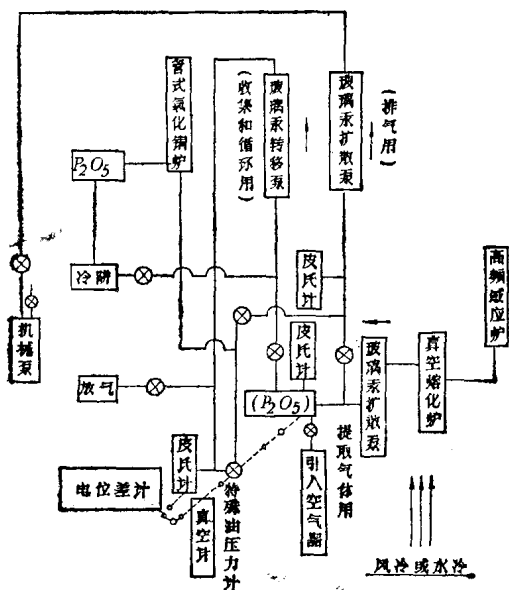


图2 真空熔炼-定容测压法气体分析装置图解举例^[1]

全和抑制吸附析出的气体等问题。探讨,提高,改进这方面的影响,正在不断地发展,亦即关系到如何提高真空熔炼法准确度的问题^[2]。关于真空熔炼法的灵敏度问题,由于石墨、金属熔浴、仪器析气所引入的空白值,氧一般稳定在 $\sim 10^{-4}$ 重量% 上下。

真空熔炼法可用于下列金属中氧的分析: Al, Be, Bi, B, Cr, Co, Cu, Ge, Hf, 钢铁, La, Pb, Mn, Mo, Ni, Nb, Pt, Pu, Re, Si, Ag, Th, Sn, Ti, Ta, W, V, U, Y 和 Zr 等, 以及一些合金中氧的分析^[28]。近期报导可用于测定 As-Ga, In-P, In, Ga, Nb₃Sn, V₃Ga, V₃Si, V₃Al 和 Cr₃Si 等材料中氧。以上分析技术决定于下列因素: (1) 试样形状; (2) 熔浴; (3) 熔浴同试样最适比例; (4) 工作温度; (5) 提取气体时间。总之本法对于稀土金属, 低熔点金属, 碱和碱土金属, 轻金属, 以及含有铝、锰、铬等元素的合金, 亦即易于挥发和蒸气压大的金属较为困难。因此, 难于达到理想的准确度, 但这不是绝对的。

图 3、4 是最新国外报导的一种全自动

化的真空熔炼法装置示意图^[4]。可以同时测定金属中几千 ppm 至小于 1 ppm 的氧、氢和氮含量。设备上的投样装置、阀门、压强数字显示器和 MS-10 型小质谱计等全是自动化操作。仪器附有计算机能直接显示数字, 及时处理和控制在需要的数据, 自动报出结果。

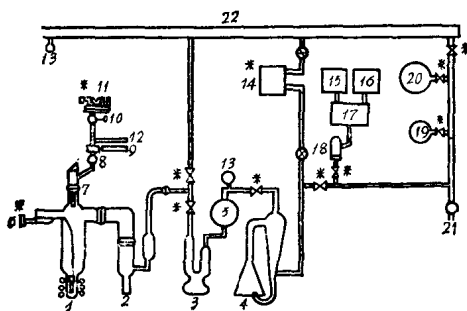


图3 系统图*

1—感应炉加热坩埚; 2—扩散泵; 3—转移泵; 4—扩散泵; 5—缓冲球; 6—气动升降坩埚盖; 7—进样管; 8—接头; 9—气动阀门; 10—手动阀门; 11—投样装置; 12—辅助真空系统; 13—真空规; 14—压强数字显示器; 15—离子泵; 16—扩散泵; 17—质谱计; 18—漏气阀; 19—可换球; 20—扩大球; 21—标气入口; 22—真空支管; ×—气阀; ⊗—手阀; ※—可随意装卸

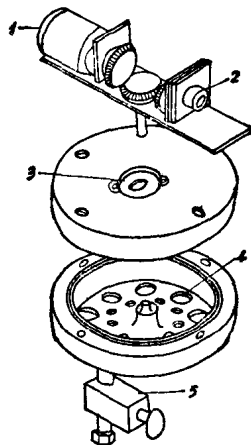


图4 投样装置*

1—分步马达; 2—微型开关和凹齿轮; 3—抽真空; 4—可动装样盘; 5—手动气阀

* 图 3、4 是自动化真空熔炼法气体分析装置图解举例^[4]。

真空熔化法是一个古典方法, 由于设备和操作繁杂, 工作时间长, 空白和其它因素限制了方法的灵敏度和准确度。为了提高方法的灵敏度和准确度, 在炉子结构方面, 测试方法方面, 不断提高改进。最近国外报导了有关这方面评述资料^[5], 首先在炉子结构方面探讨了一些提高分析效率的工作。最早在炉子方面, 使用高频感应炉加热石墨坩埚。一般用感应炉加热石墨坩埚温度难于超过 2400°C。石墨坩埚去气时间长, 感应炉价格贵。使用复杂, 高频辐射对人的机体有害。必须使用石英或玻璃制作的炉体。以后进展使用石墨电阻炉, 操作简单, 但空白值高。列支敦士登 Balzers 公司设计一种真空碳阻炉, 石墨坩埚可以旋转。西德 Heraeus 公司也设计一种真空碳阻炉, 底部有孔的坩埚。这些方案都有去气速度快, 能防止活性升华物吸附气体和抑制低价氧化物挥发等优点; 但对于一些试样, 如掺铝试样, 分析时间长, 亦不适用于炉前控制分析。

国外最近报导最多的是一种新型快速真空熔化-脉冲加热法装置, 为 Balzers 公司设计, 如 Exhalograph EAO-201 型、202 和 203 型, 1972 年内即有数国家杂志报导^[3, 5, 6, 7, 8]。把炉子的容器减至最小, 电阻元件使用带盖的小石墨坩埚, 脉冲电流通过带盖石墨盒。这种炉子很简单, 石墨消耗和电能消耗很低。工作温度能达 2700°C 以上, 坩埚去气时和从 1 克试样提取气体时间分别为 60 秒和 30 秒。由于炉子体积小, 不需要真空提取泵, 就能很快地提取完成。测量用红外线吸收法, 不限各种试样能在 1.5 分钟内出结果。全部装置自动化、简单、体积小和操作容易等优点。测量下限为 2 微克氧, 空白值的标准偏差为 $\sim \pm 0.8$ 微克, 10~30 ppm 的含氧量的标准偏差为 ± 3 ppm。示意图见图 5、6 所示^[7]。

今将各种炉子式样进展列图 7~15 作参考^[5]。

定量测定方法大致为定容测压法, 气体容量法, 红外流吸收法以及气相色谱法等, 今简介如下:

① 定容测压法: 本法是古典方法, 提出试样中气体后, 在真空装置内利用汞扩散泵或特殊类油扩散泵 (即不吸附气体的扩散泵油), 使气体循环。一氧化碳、氢气被加热的氧化铜转化剂分别氧化为二氧化碳和水后, 被吸收剂吸附或被冷阱凝聚分离, 前后压差用麦氏计测量, 算出含氧量。如图 1 所示。另一方案系将析出的气体在高真空下扩散流过转化剂, 氢通过 Hopcalite 钯管扩散, 进行分离, 前后压差, 计算出含氧量。

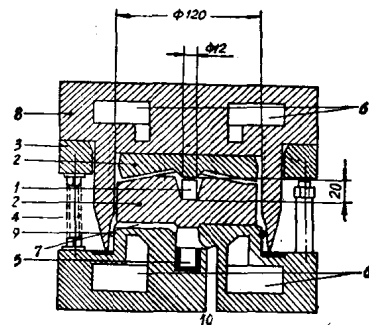


图 5 真空熔化-脉冲加热法气加体分析装置图解举例 [7, 3, 6]
脉冲热室示意图

1—带盖石墨盒; 2—铜极; 3—环形导沟; 4—弹簧螺栓; 5— P_2O_5 干燥剂; 6—水冷; 7—抽气通道; 8—炉上部开关; 9—O 形圈; 10—通测量部份

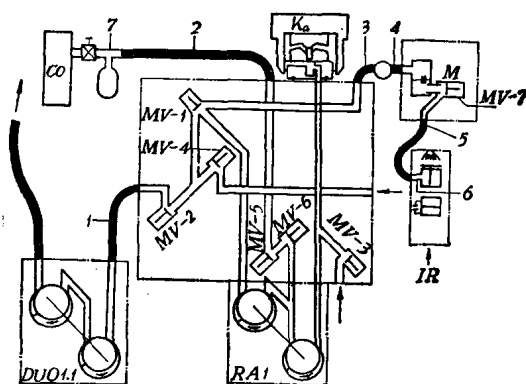


图 6 真空熔化-脉冲加热法气体分析装置图解举例, 系统示意图

DUO1.1—辅助泵; RA1—转移泵; K_0 —加热室; M—混合室; IR—红外线分析仪; 1~7—气路; MV-1~MV-7—气阀

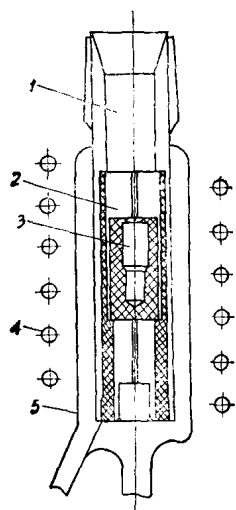


图7 真空感应炉装置图(苏 C-911MI 型)
1—导管; 2—挡板; 3—坩埚; 4—感应圈; 5—炉外套

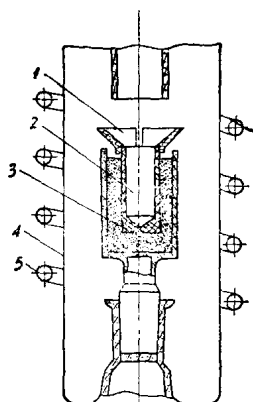


图8 真空感应炉装置图(英 AEBI 式)
1—导管; 2—坩埚; 3—绝热体(100 目石墨粉);
4—炉外套; 5—感应圈

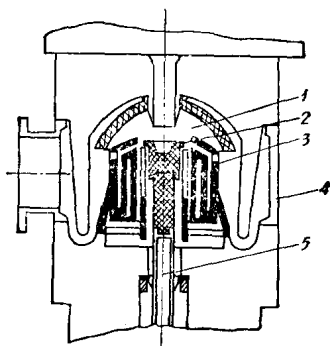


图9 真空碳阻炉,可旋转式坩埚装置图
(列支敦士登 Balzers RTO-100 型)
1—挡板; 2—可旋转坩埚; 3—加热元件;
4—炉外套; 5—转轴

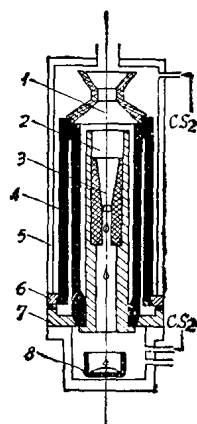


图10 真空碳阻炉,底部有孔的坩埚装置图
(西德 Heraeus 式)

1—导管; 2—挡板; 3—底部有孔坩埚;
4—加热元件; 5—炉外套; 6、7—冷却
水; 8—收集槽

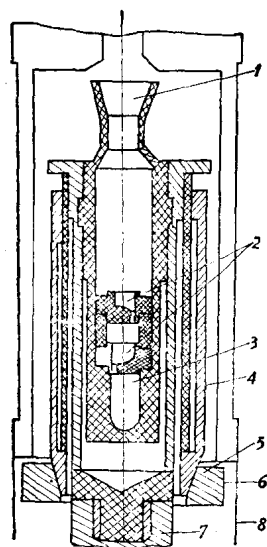


图11 阶式真空碳阻炉装置图
(西德 Heraeus 式)

1—导管; 2—衬套; 3—坩埚; 4—挡
板; 5—加热元件; 6、7—冷却水;
8—炉外套

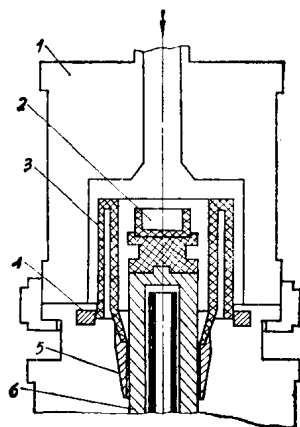


图 12 惰性气氛碳阻炉装置图
(西德 Strohlein 式)

1—炉外套；2—坩埚；3—加热元件；4、5—冷却水；6—坩埚支杆

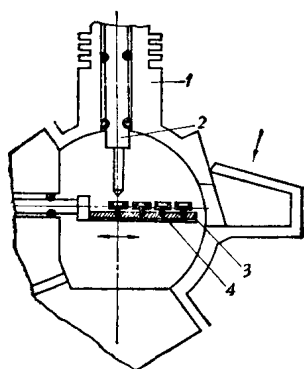


图 13 惰性气氛碳电弧炉装置图
(英 ARL 式)

1—炉外套；2—上电极；3—坩埚；4—下电极

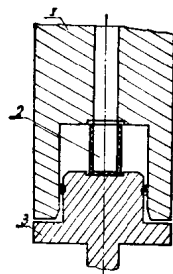


图 14 惰性气氛碳阻炉装置图
(美 LECO 式)

1—上电极；2—坩埚；3—下电极

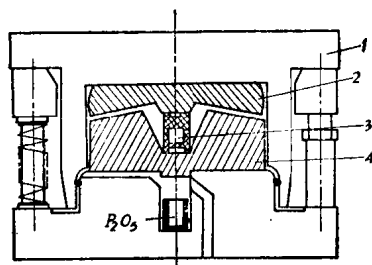


图 15 真空脉冲加热炉装置图
(Balzers, EAO-201 型)

1—炉外套；2—上电极；3—石墨；4—下电极

② 气体容量法：由试样提出的气体，在常压下收集在微量气体分析装置内，用气体量管测量一氧化碳的容量；再换算为含氧量。

③ 气相色谱法：这个方法的国外六十年代初期继微压法发展起来的。由试样提出的气体，用汞托氏泵，或增压泵，或用金属机械传送泵，转移到分离柱内（装有 5A 或 13X 分子筛），用氩或氦气作载气，将析出的 CO，H，N，CH₄ 等气体分离。用钨丝热导池或 β -离子化检定器检测。另一方案是将析出的气体直接用冷阱凝在 5A 分子筛或其它分子筛浓缩柱内，再加热解析，送至分离柱内。一般对氧的灵敏度可达 1 ppm 以下，能同时测定 O，H，N，CH₄ 等气体。图 16 举例真空熔化-气相色谱法气体分析装置图解^[9]。

④ 红外线吸收法：由试样提出的 CO 气体，送入红外线吸收池内，按红外线吸收量的变化，计算含氧量。例如列支敦支登 Balzers 公司商品 A-1 型真空熔化气体分析仪^[3]和

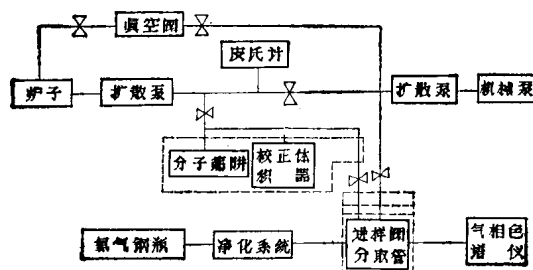


图 16 真空熔化-气相色谱法气体
分析装置图解^[9]

EAO-201 和 202 型真空熔化-脉冲加热法气体分析器^[3], 都用红外线吸收法检测。

2. 惰性气氛熔合法:

在高纯氩气或氮气气氛中, 金属试样在石墨容器内高温加热, 还原熔化, 碳同试样中的氧和氧化物等发生还原反应, 析出一氧化碳; 氢和氮等气体经过热解离析出来。一氧化碳经过分离后检测, 计算其含氧量。反应机理和理论基本同于真空熔合法。惰性气氛熔合法是近代发展最快的, 应用最广的一种方法。它比真空熔合法具有许多优点, 设备比较简易, 操作方便, 分析效率高。例如, 试样在大气压下熔化, 石墨和试样蒸发速度比在真空下低; 因此, 可以采用特高温加热(达 2500~3000°C), 加速炉子预先去气和提取气体的过程。另外, 在仪器构造上可以迅速更换石墨坩埚, 在换坩埚的瞬间, 由于惰性气流由炉口排出, 而不会被空气污染。它比真空熔合法所分析的金属多一些, 例如稀土金属, 冶金中间产品等等。本法可以解决真空熔合法难以分析的问题。总之, 方法的准确度, 灵敏度都能与真空熔合法比美。

惰性气氛熔合法可分析下列金属中氧: Al, Be, Bi, B, 碳化物, 硼化物, 氮化物, Cr, Co, Cu, 钢铁, 铁合金, Ge, Au, Hf, La 及稀土金属, Pb, Mn, Mo, Ni, Nb, Pd, Pt, Re, Si, Ag, Tl, Th, Sn, Ti, Ta, W, U, V, Y 和 Zr 等^[11]。

惰性气氛熔合法是近代发展中的一种方法。在炉子结构方面, 测试方面不断改进, 因此灵敏度、准确度和分析速度方面都有很大的提高。最初使用高频感应炉作热源加热石墨坩埚, 仍比较复杂。近期报导提出一种小体积碳阻炉, 温度可达 2200°C^[12]。在惰性气氛中, 一个试样可以使用一个坩埚, 例如, 六十年代初期提出的直流碳电弧加热炉方案^[13, 14, 15, 5]。装试样的坩埚是阳极, 阳极点的温度决定于金属的沸点, 熔化温度可达 ~3000°C, 坩埚底的温度 ~1600°C。由于温

度梯度, 使熔化化物充分混匀, 并使气体迅速析出(1 克试样 ~30 秒)。但是, 金属在电弧中蒸发, 析出气体易吸附在升华物中, 出现误差。

近期报导几种最新的脉冲加热方案^[16, 17, 18, 5]。电阻元件为小石墨坩埚或带盖石墨盒, 脉冲电流即通过这种元件。炉子很简单, 石墨消耗和电能消耗很低, 工作温度达 3000°C 以上。坩埚预去气时间和从 1 克试样提取气体时间分别为 60 秒和 30 秒。美国 LECO 公司设计的炉子, 试样经过空心上电极投入去过气的坩埚^[6]。盛有试样的石墨盒通脉冲电流 4 秒即能完成。析出气体使用红外线吸收方法或气相色谱方法检测。空白值约为 2~10 微克, 按 100 毫克计算, 测氧的灵敏度为 10^{-2} 重量 %。美国 LECO 公司出品 RO-16 型脉冲定氧分析仪, 精确度为 $\pm 3\%$, 按 1 克试样计算, 测氧的范围为 1~1000 ppm, 分析时间 75 秒。TC-30 型氧氮分析仪, 精确度氧为 $\pm 3\%$, 氮 $\pm 2\%$, 按 0.5 克试样计算, 检测范围为 1~1000 ppm, 分析时间 3 分钟。

脉冲加热法设备简单, 操作快速方便, 不用熔浴, 不用液氮等材料。脉冲加热法分析某些金属的结果偏高, 这因为真空熔合法所析出的气体被吸附在活性升华物上而造成的损失。例如, 用真空熔合法测定钛基合金(尤其是含有铝元素)存在一系列问题, 可以说无法测定, 本法解决了以上困难^[10]。对于碳化物和氮化物的分析更有其优点。

① 定量测定法:

1) 库仑电量法: 由试样提出的一氧化碳, 通过加热的五氧化二碘转化剂, 氧化为二氧化碳后, 用氩气载入微碱性的过氯酸钡吸收液内, 溶液的氢离子浓度增加, 电解后中和, 按电量计算出含氧量。例如日本的商品库仑定氧仪, 属于这类方法。灵敏为 0.5×10^{-6} 克氧(按 1 克试样)。一个石墨坩埚可装 30 克试样。热源为 4 瓩小高频感应

炉。分析时间为 2~3.5 分钟。可连续操作，仪器自动化，用数字显示结果。装置图解举例见图 17。近期报导的小碳阻炉^[12]，亦用这种检测方法。

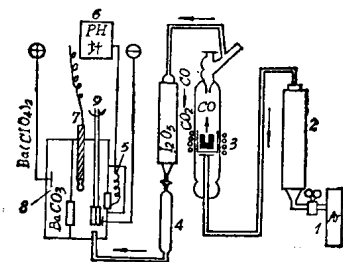


图 17 惰性气氛库仑法气体分析
装置图解举例

1—氩气瓶；2—海绵钛；3—高频炉；4—硫代硫酸钠；5—标准电极；6—pH 计；7—玻璃电极；8—电解液；9—搅拌器

2) 电导法：由试样析出的一氧化碳，氧化为二氧化碳后，用载气载入碱性溶液，溶液吸收二氧化碳后，由于电导率的变化，计算含氧量。

3) 气相色谱法：将试样析出的气体送入气相色谱仪内检测，按热导率变化计算含氧量。由试样析出的气体如何进入色谱仪的问题，按六十年代初期国外报导的情况，有的用氩气将析出气体直接载过气体进样阀，分取后送入色谱仪。在记录仪上附加微伏放大器，提高检测灵敏度^[19]。有的用氩气作载气送入进样阀进行分取^[13]。有的报导气样分取后，送入色谱仪，用积分仪测量，显示结果^[20]。另一方案系将试样析出的一氧化碳气体。用浓缩柱冷凝捕集，再加热解吸，送至色谱仪检测^[18]，示意图见图 18。六十年代末期七十年代初国外报导的情况有所改进。将析出的一氧化碳气体用氩或氦气载经氧化剂，氧化为二氧化碳后，捕集在常温下的 5A 分子筛阱柱，然后加热解吸，再送入色谱内检测^[21]。这个方案更为快速简便，示意图见图 19。另一方案系将脉冲加热法析出的一氧化碳气体氧化为二氧化碳，用氦载气，送入色

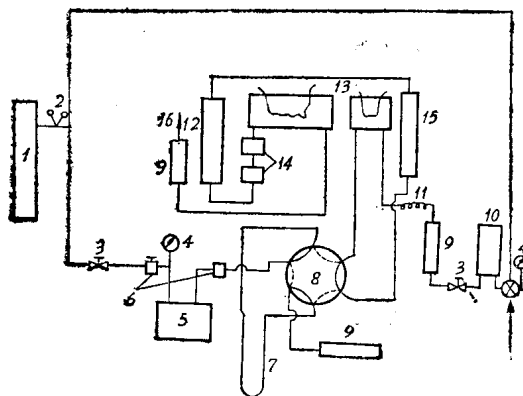


图 18 惰性气氛-气相色谱法气体分析
装置图解举例^[18]

1—氩气瓶；2、3—针阀；4—压力表；5—脉冲加热室；6—阀门；7—浓缩管；8—六通进样阀；9—流量计；10—干燥剂；11—缓冲管；12、15—分离柱；13—热导池；14—干燥剂和加热炉；16—排空

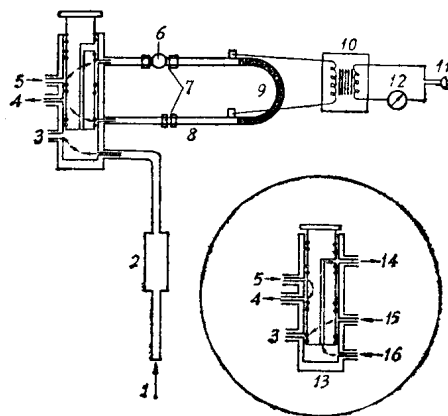


图 19 惰性气氛熔合法，二氧化碳阱
图解举例^[21]

1—气体试样入口；2—干燥剂；3—出口；4—通柱；5—载气入口；6—注射口；7—塑料螺口接头；8—注射部份；9—5A 分子筛；10—降压变压器(100:1)；11—交流 110 伏；12—时间继电器；13—进样阀部份；14—通入分子筛阱；15—流自分子筛阱；16—气体试样

谱内连续检测，可以同时测定氧、氮结果，温度达 2500°C 以上，2~2.5 分钟内完成分析^[22, 23]。示意图见图 20。

4) 红外线法：将试样析出的一氧化碳直接收集在转移泵内，送入红外线吸收仪内检测^[16]。另一种方案将一氧化碳送入红外线吸收仪内检测，再将一氧化碳氧化为二氧

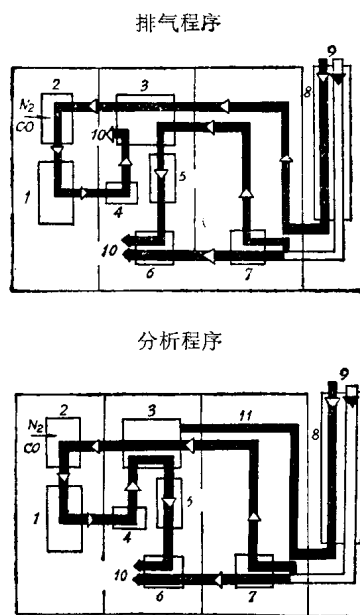


图 20 惰性气氛熔化-脉冲加热法氧氮
气体分析装置图解举例^[22]

1—脉冲加热室；2—标气进样阀；3—六通阀；
4—除尘器；5—接触剂、干燥剂和分离柱；6—热
敏电阻桥路；7—气流控制器；8—净化系统；
9—氢气入口；10—排空；11—分析时停止冲气

化碳后，用分子筛吸附。析出的氮和氢气再用
气相色谱法测量^[22, 24]。

3. 氢还原法：

试样在氢气流下加热，试样中氧同氢反
应生成水，用五氧化二磷吸收称重，再计算含
氧量。或用费氏剂测定水份的方法。本法较
为古老。近期国外仍报导用于钼和钨中氧的
测定^[26]。或用于测定含铝量高的试样中氧。

4. 同位素稀释法：

为了提高金属中气体分析的准确度，探
讨选择一些最佳的定量条件，研究防止一些
不利的因素，以及研究气体分析反应机理等，
通常使用同位素稀释法。例如，对于真空熔
化测定金属中氧的方法来说，在高温下用碳
还原金属中氧的化合物，要探讨确定最佳熔
化温度的条件，提取气体的完全程度，选择最
佳的金属熔浴，以及寻求抑制吸附气体等等
条件。经常应用这种方法寻找原因，以确定
最佳条件。

本法是把一定量的已经浓集了的重同位
素 O^{18} 的氧作为标记原子（不同于氧的天然
同位素），在高温下加入试样中，从提出的一
氧化碳中的氧同位素组份的变化，算出试样
中的含氧量。一般用含有已知量的同位素
 O^{18} 的铁粉或氧化汞作熔合金。真空熔化
法和惰性气氛熔化法经常使用这种方法，用
质谱计测量析出气体中的 O^{18}/O^{16} 比。 $O^{18}/$
 O^{16} 的比例关系在固相或气相中是一定的。

图 21 为同位素稀释法的简单原理图^[26]。

同位素稀释法分类如下：

① Kirshebaum 方法：

方法是制备含有已知量同位素浓度的母
体合金，同试样一起在真空中高温熔化，提
出的气体中的同位素浓度用质谱计测定。

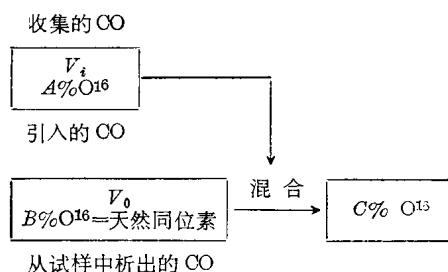


图 21 同位素稀释法原理图^[26]

由公式： $V_0 = \frac{C-A}{B-C} \times V_i$ ，计算试样中成份含量。

式中： V_0 ——试样中成份含量；

V_i ——加入的标记原子同位素量；

A ——标记原子同位素的浓度；

B ——试样中天然同位素的浓度；

C ——收集的混合气体成分中的同位素浓度

② Pearce 方法：

方法是在真空高温熔化试样，析出的气
体混合一定量的已知同位素浓度的气体，提
出的气体中的同位素浓度用质谱计测定。

③ Zaidl 方法：

方法是在真空高温下加热试样，析出的
气体，引入一定量的已知同位素浓度的气体。
建立了气固相之间的同位素交换平衡，气相
中的同位素浓度用光谱分析法测定。

5. 发射光谱分析法:

近代金属工业迅速发展,广泛使用了快速的发射光谱法分析金属及其合金中的杂质;但应用于金属中气体分析迄今徘徊不前。其原因是存在着一系列的困难问题。例如,不能在空气中将挥发出来的气体成份进行激发,必须在真空下或除去氧、氮和氢杂质的其它气体气氛下激发。另外,氧、氢、氮的敏捷共振谱线一般在 $1200\sim 1300\text{ \AA}$ 的远紫外区域,在这个区域内测量谱线强度是非常困难的。可见区的谱线强度相当低,需要较强的能量($10\sim 12\text{ eV}$)进行激发。所以近期国外报导这方面的分析方法较少^[27]。

定量分析方法大致分为直接发射光谱和间接发射光谱方法。直接发射光谱法系将金属试样作为电极进行放电激发,测量挥发出来的气体成份。间接法是用其它方法将金属试样中气体提出,再进行光谱分析。

① 直接发射光谱法:

1) 高压火花放电法:本法系在二氧化碳气氛下进行分析。

用于钢铁中氧和氮的分析。

2) 低压脉冲放电法:本法亦在二氧化碳气氛下进行,用于钢铁中氧和氮的分析。

3) 低压浓缩火花法:主要用于钢铁中氮的分析。

4) 直流碳电弧放电法:本法为 Fassel 在六十年代初期所设计的方案,用特制的激发箱,试样放在杯形石墨电极内作为阳极,阴极为棒状石墨电极,充入氩气或氮气作为点弧介质。使用铂熔浴,在 $20\sim 35$ 安, 300 伏左右直流电压下激发,温度可达 3000°C 左右。用于一些稀有金属、稀土元素和合金钢中氧、氮分析及部份金属中氢的分析。六十年代中期,把这种方案同气相色谱法配合,测量析出的气体,提高了本法的灵敏度。

5) 空心阴极放电法:本法系将直流碳电弧方法进一步改进,克服了抽气时间长,金属蒸发大等缺点。曾用于锆、钢铁中氧、氮和氢

的分析。

② 间接发射光谱法:

1) 由真空熔化法抽出的气体,再进行光谱分析。

2) 同位素稀释法:本法系用 Zaidl 方案的同位素稀释法,气相中的同位素浓度用光谱分析法定量测定。用于钢铁及其它金属中氧、氢和氮定量分析。

6. 放射化分析法:

放射化分析法(活化法)用于检测一般元素具有很高的灵敏度,可达 $10^{-6}\sim 10^{-10}$ 重量%。使用本法检测一些轻元素如气体杂质比其它元素存在一定的困难。五十年代末期开始使用加速带电粒子, γ 射线和快中子等方法探索测试气体杂质。到了现在不论在工厂或科研机构已广泛应用活化法测试气体杂质。届今报导这方面资料不胜枚举。

活化法测氧简单机理如下:一种方案是用 14 Mev (百万电子伏特)能量的中子照射试样,氧的核反应为 $\text{O}^{16}(n, p)\rightarrow \text{N}^{16}$, N^{16} 的半衰期($T_{1/2}$) ~ 7.35 秒。测量 N^{16} 同位素的放射性强度,以求出氧含量。另一种方案是用 γ -射线照射试样,测量放出的 $\text{O}^{15}(T_{1/2})\sim 2.05$ 分同位素的放射性强度,求出氧含量。另外一种方案是用带电粒子照射试样,测量放出的 $\text{F}^{18}(T_{1/2})\sim 110$ 分同位素的放射性强度,求出氧含量,以及其它方案等。测量一个氧元素所用的理想时间;快中子照射为 $3\sim 4$ 分, γ 射线 ~ 25 分,带电粒子 $\sim 75\sim 100$ 分。使用现代化的仪器和方法,能在这个时间内进行测量。

活化法测定氮和碳含量也很灵敏。今综合了活化法测定各种物料中氧、氮和碳的特性一览表作参考^[29]。图 22 为快中子活化法氧分析装置示意图解举例^[30]。

使用带电粒子方法检测氧是现代最灵敏的一种方法,它的核反应截面积比中子(14 Mev)活化或 γ -射线要大一个数量级。另外,带电粒子束比中子发生器(3×10^{11} 中子

/秒)的中子束要大两个数量级;因此,应用 He^3 作为核反应是很有前途的。这种12~15 Mev的回旋加速器有体积小,操作容易的优点。 He^3 的核反应截面积对于O、C和N的核反应比其它方法大的多。

表1列出的一些核反应对于测定氧量有很高的灵敏度;但是现在工业上通用的方法为快中子活化法。例如,日本商品NAT-200-2型Activac快中子活化分析装置。这种装置全自动化,能量为14 Mev中子。中子发生器的中子束为 3×10^{11} 中子/秒,测氧的灵敏

度可达 $5 \times 10^{-4}\%$,氮为 $1 \times 10^{-5}\%$ 。方法灵敏度高,准确度好,无损坏性。适用于测定轻金属Al, Be, Mg及难熔金属W、Mo中氧。例如,金属铝及铝合金的蒸气压大,用真空熔化法测定其含氧量非常困难,但应用快中子活化法分析有很好的准确度。

测定金属薄膜和外延片上的气体杂质,以及半导体材料和高纯金属中气体杂质,使用高灵敏度的带电粒子放射化方法可达ppb级范围。用12~15 Mev能量的 He^3 粒子装置照射试样,即能达到到要求^[31]。

表1 活化法测定各种物料氧、氮、碳特性一览表^[29]

粒子辐照	测定元素	核反应和同位素生成的特性	所分析的物料	测量灵敏度,重量(%)	干扰杂质
14 Mev 能量的中子	氧	$\text{O}^{16}(n, p)\text{N}^{16}$, $\text{N}^{16}T_{1/2} \sim 7.35$ 秒	适用于所有的物料(不含有大量的氟、硼和天然同位素),适用于各种形状的试样	$\sim 10^{10}$ 中子/平方 2 ·秒,灵敏度达 6×10^{-6}	$\text{F}^{19}(n, \alpha)\text{N}^{16}$, $\text{B}^{11}(n, p)\text{Be}^{11}T_{1/2} \sim 13.6$ 秒
	氮	$\text{N}^{14}(n, 2n)\text{N}^{13}$, $\text{N}^{13}T_{1/2} \sim 10.08$ 分	适用于金属、有机化合物、盐类和塑料等,适用于各种形状的试样	不破坏试样为 $1 \times 10^{-3}\%$,放射化分离后为 1×10^{-5}	Fe, Cu, Br, Mo, Sm
25~30 Mev 能量的电子制动辐射	氧	$\text{O}^{16}(r, n)\text{O}^{15}$, $\text{O}^{15}T_{1/2} \sim 2.05$ 分	Be, B, Ti, Co, Na, Re, Nb, W, 适用于各种形状的试样	1×10^{-4}	P, Pr, Br
	氮	$\text{N}^{14}(r, n)\text{N}^{13}$, $\text{N}^{13}T_{1/2} \sim 10.08$ 分	Be, Al, Zr, Cu, Na, B 及其它金属,适用于各种形状的试样	不破坏试样为 1×10^{-3} ,放射化分离后为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$	照射时形成 $T_{1/2}$ 近于20分的元素
	碳	$\text{C}^{12}(r, n)\text{C}^{11}$, $\text{C}^{11}T_{1/2} \sim 20.5$ 分	Be, Al, Zr, Cu, Na, B, 适用于各种形状的试样	不破坏试样为 1×10^{-3} ,放射化分离后为 $10^{-5} \sim 10^{-6}$	照射时形成 $T_{1/2}$ 近于20分的元素
40~45 Mev 能量的 α -粒子	氧	$\text{O}^{16}(\alpha, pn)\text{F}^{18}$, $\text{O}^{16}(\alpha, d)\text{F}^{18}$, $\text{O}^{16}(\alpha, 2n)\text{Ne}^{18}$, $\text{F}^{18}T_{1/2} \sim 112.2$ 分	Si, Bi, Mo, V, Pb, Nb, Sb-Pb 及其合金	放射化分离后为 $10^{-6} \sim 10^{-7}$	F, N, Na, Ne, Mo
6~31 Mev 能量的 He^3	氧	$\text{O}^{16}(\text{He}^3, p)\text{F}^{18}$, $\text{O}^{16}(\text{He}^3, n)\text{Ne}^{18}$	Th, Au, Fe, Si, Ge, Be, ZrO_2 及其它物料	放射化分离后为 $10^{-6} \sim 10^{-7}$	F, N, Na, Mg, Ne
	碳	$\text{C}^{12}(\text{He}^3, \alpha)\text{C}^{11}$	Si, Tb, Au(薄膜)	放射化分离后为 $10^{-6} \sim 10^{-7}$	B, Be
2.7 Mev 能量的氘	氧	$\text{O}^{16}(\text{H}^2, n)\text{F}^{18}$	Be, Si, Ga, As, Fe, Cu, Li	$\sim 10^{-5}$	大量的 F
4~20 Mev 能量的质子	氧	$\text{O}^{18}(p, n)\text{F}^{18}$	Ta, Fe, Ta-Fe 合金, Al 薄膜层	$\sim 5 \times 10^{-4}$	F
	氮	$\text{N}^{14}(p, \alpha)\text{C}^{11}$	高温石墨	放射化分离后为 1×10^{-7}	照射时形成 $T_{1/2} \sim 20$ 分的同位素的杂质
0.5 Mev 能量的质子	碳	$\text{C}^{13}(p, n)\text{N}^{13}$	Fe	3×10^{-4}	

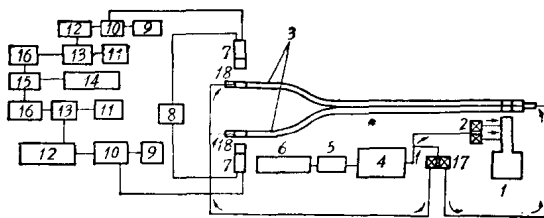


图 22 中子活化装置流程图

1—中子发生器；2—射线收集器；3—气动转送系统；4—压力调节；5—过滤器；6—压缩机；7—光电倍增管(PM)；8—高压；9—前置放大器；10—线性放大器；11—本底校正(bgd)；12—鉴别器(4.5 MV)；13—定标器；14—打字机；15—计算机；16—译码器；17—运送；18—NaI(Tl)。

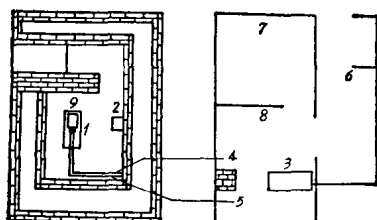


图 23 快中子活化法氧分析装置布局示意图解举例^[30]

1—中子发生器；2—高压供电；3—控制台；4、5—鉴定器；6—外屋；7—试样制备室；8—测量室；9—发生器房间。

7. 质谱分析法：

质谱分析法是现代化分析方法之一。早在五十年代中应用于金属中气体分析，方法系将真空熔化-微压法提出的气体引入质谱计内(供气体分析用的单聚焦质谱计)，进行氧的测量。此法有一定的局限性，如CO和N₂的质量相同，难以分辨；虽然以后解决了这些问题，但不理想。有关这样的文献以后报导就少了。随着质谱分析的设备不断发展提高，现今使用火花离子源质谱仪测定高纯金属中微量气体杂质，近期有大量文献报导。

火花离子源质谱仪方法是试样在两个电极之间，用高频火花离子源轰击，试样的分子或原子在高真空下的离子源中被电离。形成的离子束聚焦后，在双聚焦的磁分析器的磁

偏离系统作用下，按质荷比大小分散开，拍摄记录质谱图。离子感光板上出现的氧的谱线强度用光度计测量光度，计算含氧量。本法用于半导体材料，一些难熔金属及钢中的微量气体杂质分析是有效的方法。可以同时测量氧、氮和碳含量。由于离子源残存的气体杂质和试样表面吸附的气体杂质也形成谱线，因此引起本底，亦即空白值高，而不能正确的定量测定。文献报导^[32]火花离子源质谱分析法对氧的灵敏度为0.01~10⁻⁹克，氮——0.01×10⁻⁹克，碳——0.01×10⁻⁹克，由于本底的原因，实际上尚有一定的困难。因此，文献发表质谱法分析金属中气体杂质的灵敏度有种种说法。

近期文献报导采取各种手段设法消除本底的干扰。用低温吸附泵(Cryosorption pump)使离子源系统形成高真空。用腐蚀剂处理试样表面，在高真空下过夜焙烧(175℃)离子源系统，以及延长预电离的时间，以及其它手段等^[33, 34]；因而降低了本底的问题。例如英国AEI公司商品双聚焦MS-7型质谱仪，以及最近MS-702R型质谱仪都适用于分析金属中气体。

例如用火花离子源质谱仪测定铌中氧和氮^[35]。又例如测定As-Ga和Sb-In中气体，O, C, N的测定灵敏度分别为1×10⁻⁴、1×10⁻⁴和1×10⁻⁵原子%。以及用于测定铜、黄铜、钽、铝、锆和硅中ppm级的含氧量^[36]。

近期正在发展中的新方法：用莱塞(激光)光源同小飞行时间谱仪配合方案，用于测定金属中气体，比真空熔化法的灵敏度高出2~3个数量级。可以不用价值昂贵的双聚焦质谱仪。这种方案能将试样加热到~10⁵°K温度，是很有前途的方法^[37, 38]。图23为莱塞热源-飞行时间质谱仪气体分析装置示意图举例^[39]。

用GCA型离子微量探测器质谱仪测定金属薄膜中氧，亦有其发展前途^[39]。