

CNIC-01439
CAEP-0046

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

脉冲熔融-气相色谱法测定氢(氘)化锂中的总氧量

**A METHOD FOR DETERMINING TOTAL OXYGEN
IN LITHIUM HYDRIDE (DEUTERIDE) BY PULSE
MELT-GAS CHROMATOGRAPHY**

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告 CNIC-01439, CAEP-0046: 脉冲熔融-
气相色谱法测定氢(氘)化锂中的总氧量/徐新冕等著. —北
京: 原子能出版社, 2000. 4

ISBN 7-5022-2142-5

I. 中... II. 徐... III. 核技术-研究报告-中国 IV. TL-2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 14046 号

©原子能出版社, 2000

原子能出版社出版发行

责任编辑: 李曼莉

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本 787×1092 mm 1/16 印张 1 字数 20 千字

2000 年 4 月北京第一版 2000 年 4 月北京第一次印刷

印数: 1—150

定价: 5.00 元



徐新冕：中国工程物理研究院研究员，1963年毕业于复旦大学化学系。

XU Xinmian: Researcher of China Academy of Engineering Physics. Graduated from Chemistry Department of Fudan University in 1963.

脉冲熔融-气相色谱法测定 氢(氘)化锂中的总氧量

徐新冕 杨兴中

(中国工程物理研究院, 成都, 610007)

摘 要

描述了脉冲熔融, 氦气载带, 气相色谱热导检测法测定氢(氘)化锂中总氧量的研究成果。将锡箔包裹的试样投入带盖石墨坩埚中, 第一步先在脉冲电弧炉中于 660 °C 左右热分解, 试样中各种形式的氧以 Li_2O 形式保留在生成的锡锂合金中; 第二步在 2200 °C 左右的高温脉冲下经历碳还原反应, 氧呈一氧化碳形式释放, 被氦气流载入活性炭色谱柱, 随之进行热导测定。该方法称样量为 5~15 mg, 测定范围为 0.30%~5.00%, 相对标准偏差相应地在 15%~3.6% 之间, 碳酸锂加入氢(氘)化锂中氧的回收率为 86%~116%。

A Method for Determining Total Oxygen in Lithium Hydride (Deuteride) by Pulse Melt-Gas Chromatography (In Chinese)

XU Xinmian YANG Xingzhong
(China Academy of Engineering Physics, Chengdu, 610007)

ABSTRACT

A method for determining total oxygen in the lithium hydride (deuteride) by pulse melt helium atmosphere carryover and GC thermal conductivity are described. The sample in tin leaf clad is put into a graphite crucible with a cap. Firstly, the sample is decomposed by heat at about 660 °C, and the multiform oxygen in the sample is reserved in tin-lithium alloy by the Li_2O form. Then, the alloy pass through reduction with carbon at about 2200 °C high temperature pulse, and the oxygen in the alloy is released in carbon monoxide form. It is carried into chromatographic column of active carbon by the helium atmosphere, and determined by the thermal conductivity sequentially. The sample size of the method is 5~15 mg. The detection range is 0.30%~5.00%, and the relative standard deviation is between 15%~3.6%, correspondingly. The recovery rate of the oxygen that is determined by lithium carbonate adding to lithium hydride (deuteride) is 86%~116%.

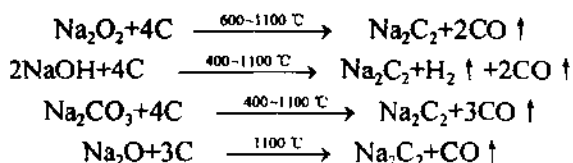
氢（氘）化锂具有极强的吸收水气和二氧化碳的性质，在贮存和加工过程中易被沾污，其中最主要的杂质就是氧。众所周知，此类材料中氧的存在形式主要是 LiOH 、 Li_2CO_3 和 Li_2O 。随着它们存在量的增加将会降低这类材料及加工件的品位乃至氘丰度（后者指氘化锂而言）。因此，研究建立氢（氘）化锂中总氧量的测定方法具有重要的意义。

国外有关氢化锂中氧的测定方法，据文献^[1]记载，主要有卡尔·费休法，中子活化法，真空蒸馏法，真空熔融法等多种方法。卡尔·费休法有种种缺陷，例如：脱水纯化各种试剂既费时又麻烦；空白较高，不宜用于低含量氧的测定；对试样中以碳酸锂形式存在的氧，只能测定其总量的三分之一，因为有两个氧原子在酸化试剂分解试样时变成 CO_2 逃逸了，等等。

以往的研究证明了高温碳还原法的基本原理，为本方法的研究成功取得了宝贵的经验。

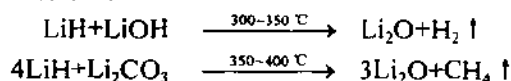
1 基本原理

1958 年，和平利用原子能日内瓦国际会议论文集中刊载了真空熔融法测定碱金属钠和钠-钾合金中氧的方法^[2]。将试样在带盖石墨坩埚中进行真空蒸馏后升高温度，引起氧化物还原，然后测定放出的一氧化碳，换算成氧含量。该法对氧的测定是专一的，其反应机理为

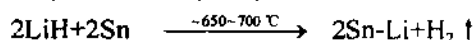


这篇论文的结论指出真空熔融法也能用于金属锂中氧的测定。

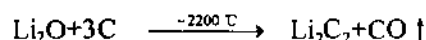
根据文献^[3]，氢化锂有下列反应：



此外，国内外前人的工作已大量采用下列反应：



这样，在低温下， LiOH 和 Li_2CO_3 两种含氧化合物都转化为 Li_2O ，保留在试样用锡分解后的 Sn-Li 合金中。实验研究结果充分证明在高温下氧化锂确有与氧化钠类似的碳还原反应发生：



至此，所有氢（氘）化锂中的氧均转化为一氧化碳，被惰气载入色谱柱和热导池，记录色谱峰高，与氧标钢的测试相比较，就可以对试样中的氧进行准确的定量。显然，本方法的基本原理是适用于测定氢（氘）化锂中全部氧含量的。

2 实验部分

2.1 仪器与设备

2.1.1 金属气体分析仪，MS—755B 型。仪器系统流程见图 1。

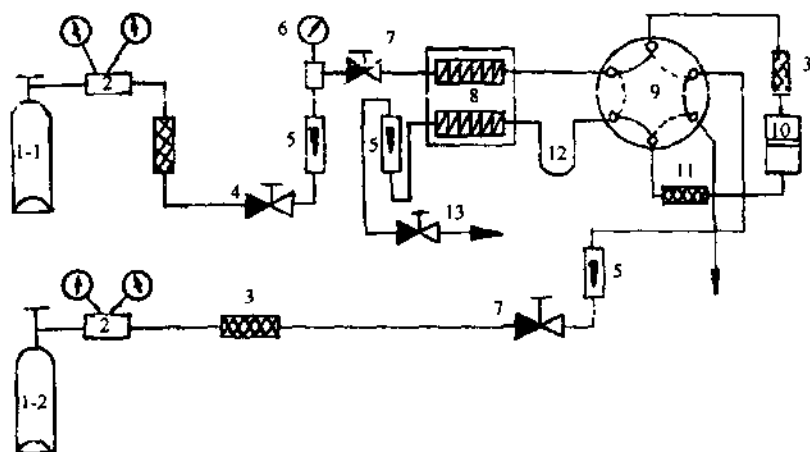


图 1 仪器系统流程图

1-1, 1-2——载气钢瓶；2——减压阀；3——干燥管；4——稳压阀；5——流量计；6——压力表；7——针形阀；
8——热导池；9——六通阀；10——熔样炉；11——过滤器；12——色谱柱；13——两通阀。

2.1.2 石墨坩埚（见图 2），上下缘各锉出两个深约 2 mm 的缺口。

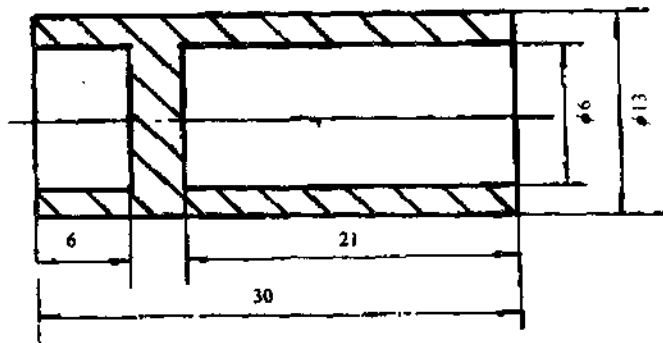


图 2 石墨坩埚剖面图

2.1.3 有机玻璃手套箱，单面单工位，内装干燥剂，使其相对湿度保持在 10% 以下。

2.1.4 不锈钢手套箱（即 6# 小室），双面四工位，气氛要求同（2.1.3）。

2.1.5 分析天平，感量 0.05 mg，安装在不锈钢手套箱（2.1.4）内。

2.2 试剂与材料

2.2.1 氧标钢，牌号 BH3101—4，含氧量为 $0.214\% \pm 0.0015\%$ 。

2.2.2 碳酸锂，光谱纯。

2.2.3 无水乙醇（分析试剂，AR）。

2.2.4 丙酮（分析试剂，AR）。

2.2.5 氦气, 99.99%。

2.2.6 锡箔, 厚度 0.65~0.10 mm。用丙酮擦洗净锡箔表面油污, 在 5% NaOH 溶液中煮沸 1 min。用蒸馏水冲净, 脱脂棉吸干水分, 再用无水乙醇脱水后风干, 剪裁成约 15 mm × 15 mm 和约 20 mm × 20 mm 的方片, 放入盛有无水乙醇的广口瓶(带磨口塞)中备用。

2.2.7 石墨粉, 40~60 目左右。

2.3 实验方法

2.3.1 仪器启动: 按选定的色谱条件先打开氦载气, 10 min 后通电, 1 h 后调节桥电流到位, 并按仪器说明书调节池平衡至合格。

2.3.2 仪器校准: 打开冷却水回路后, 打开电弧炉。安上石墨坩埚, 在下电极上涂少许密封油脂后合上电弧炉。将六通阀转成脱气排空气路, 用 70 A 脉冲电流对坩埚脱气 40 s, 放空 30 s。再将阀转换成分析气路, 平衡 30 s, 在 55 A 脉冲电流下加热 40 s, 记录空白一氧化碳色谱峰; 再次脱气后, 从进样口掉入氧标钢, 在测空白的条件下进行测试, 记录其一氧化碳色谱峰。按下式计算仪器校准系数 K ($\mu\text{g}/\text{mm}$)

$$K = \frac{W_1 C_1 \times 10^6}{H_1 - H_0'} \quad (1)$$

式中, W_1 ——所取标钢的重量, g;

C_1 ——标钢给定的含氧量, %;

H_1 ——标钢投入后记录的色谱峰高, mm;

H_0' ——坩埚空白记录的色谱峰高, mm。

2.3.3 空白的测定: 为使空白与试样的测定保持条件一致, 更换坩埚, 先以 2.3.2 的条件进行脱气, 然后按照两步升温的条件提取坩埚空白。第一步用低温加热由载气排空, 第二步转换成分析气路后, 再在高温下提取坩埚空白。重复两次以上后, 若空白很低且比较稳定, 即可再脱气后, 投入卷好并事先称量过的锡箔, 按提取坩埚空白的同样条件重复测试锡空白两次以上, 取其平均值。

2.3.4 试样分析: 更换坩埚, 以同样条件脱气后, 投入锡箔包裹好的试样(试样装入锡箔前后, 已经称量过锡箔小袋和包裹样)。按空白测定的同样条件进行分析。空白, 标钢和试样的色谱峰见图 3。

注意: 2.3.2, 2.3.3 和 2.3.4 条中, 每次通电升温前均需将石墨坩埚盖盖上, 以保持条件一致。

3 结果与讨论

3.1 仪器气相色谱条件的选择

3.1.1 色谱分离柱和色谱固定相均为 MS—755B 金属气体分析仪本身配置的专用件, 曾用于碳化钨粉和钴粉中氧的测定。色谱柱长 2 m, 内径 6 mm; 固定相为活性碳, 已完全能满足单一组分一氧化碳的测定, 无须再进行条件实验。

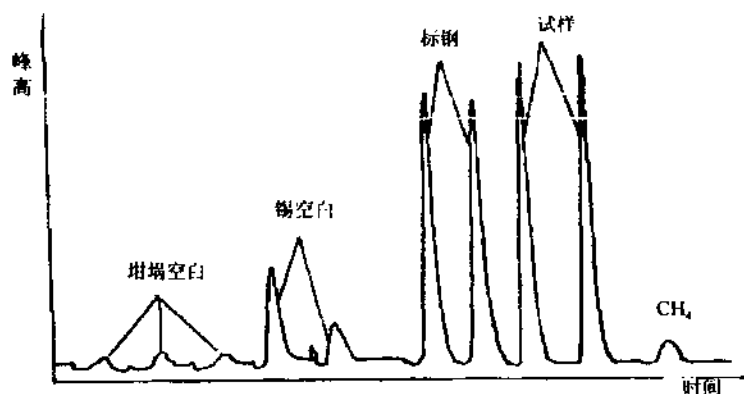


图3 一氧化碳色谱图

3.1.2 热导桥电流实验：取氧标钢（2.2.1）数份，用无水乙醇清洗后风干备用。暂定氮载气出口流速为 93 ml/min（流量计上约 47 格/分处），脱气电流 70 A，熔样电流 60 A，投入标钢测试后，取得不同桥电流下色谱峰高应答值，数据见表 1。

表 1 不同热导桥电流时的应答值

热导桥电流/ mA	峰高应答值/ mm·μg ⁻¹ (氧)
120	0.42
160	0.78
200	1.72
240	3.50

由表 1 的数据可绘制成如图 4 的曲线。随着桥电流的增长，峰高应答值迅速升高，虽然可以提高灵敏度，但也相应地增长了噪声。根据我们的实际需要选择 200 mA 的桥电流已经足够了，况且，较低的桥电流对延长热导丝的使用寿命有利。

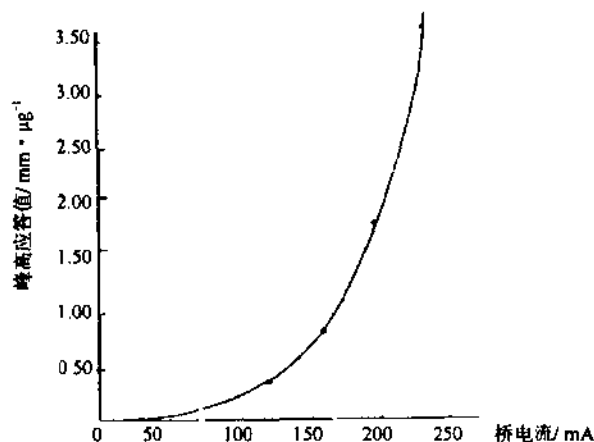


图4 桥电流与应答值关系曲线

3.1.3 载气流速实验：选定热导桥电流后，改变载气流速，同样用氧标钢测试，结果见表2。

表2 不同载气流速下的测试结果

载气流速/ $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$	保留时间/s	应答值/ $\text{mm}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ (氧)
59.3	197	1.68
78.5	160	1.72
96.0	155	1.72
111.6	115	1.70

由表2结果可见，随载气流速升高，保留时间减少，而峰高应答值基本恒定。根据试样分解，转化，还原释放和测定的周期，保留时间既不宜太慢也不宜过快。为了防止吸附，我们采用较大的载气流速 96.0 ml/min 于实际工作中。

3.2 脉冲电流强度与炉内温度关系

分别用比较纯的锡、铝、银、镍、钒和铌等六种金属，在不同脉冲电流时，逐一观察其在炉内熔化的情况。根据各自的熔点，可以绘制成电流强度与炉内温度的关系曲线，由此便可以大致上判定在各种电流强度时炉内的温度。实验结果见表3和图5。

表3 不同脉冲电流强度时炉内温度

	Sn	Al	Ag	Ni	V	Nb
电流强度/A ¹⁾	20	30	35	40	45	65
熔点/°C	232	660	962	1453	1900	2468

注：1) 在实验中，由于电压和电阻的微小变化可能使电流强度稍有波动。

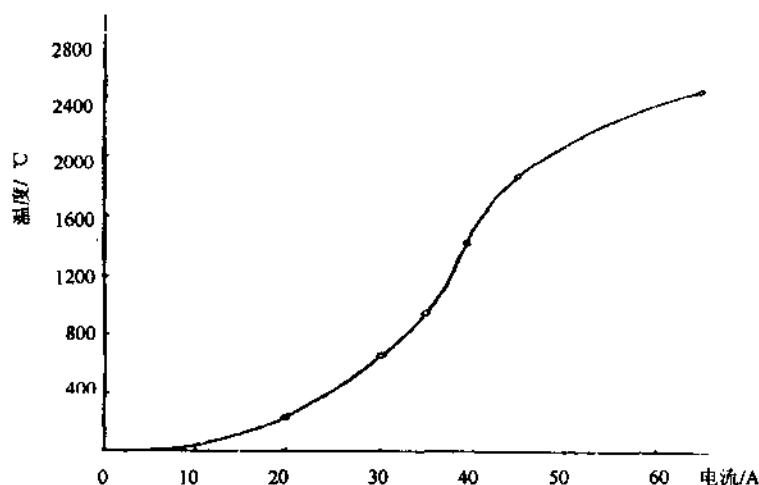


图5 脉冲电流强度与炉内温度关系曲线

3.3 分解转化反应条件的选择

所谓分解转化反应,即氢(氘)化锂被锡分解,形成 Sn-Li 合金,同时 LiOH 和 Li_2CO_3 均转化为 Li_2O 的反应。这是下一步碳还原反应,定量释放氧的基础。

称取 LiH (D) 与 Sn, 其重量比为 1 : (30~50), 用锡箔包好后投入事先装少许石墨粉且已脱过气的石墨坩埚中, 改变电流强度和反应时间, 观察反应现象, 以确定第一步低温反应的条件。实验结果见表 4。

表 4 分解转化反应条件实验结果

电流/A	时间/s	坩埚空白/mm	CO 峰高/mm	反应现象和物理状态
20	40	0	1.5	LiH 呈粉状与 Sn 分开, 无氢峰, 未合金化。
25	30	0	2.7	有一大块 Sn, 还有一块 LiH, 有小氢峰, 部分合金化。
	40	0	2.7	
30	30	0	4.0	已呈球状, 可顺利倒出, 有大氢峰, 完全合金化。
	40 ¹⁾	0	4.6	
35	30	0	5.0	熔块结在坩埚内壁, 有大氢峰, 完全合金化。
	40 ¹⁾	0	5.3	

注: 1) 在 30 A、40 s 及 35 A、40 s 时, 测得 Sn 空白的峰高为 4.0 mm。

由表 4 定性观测的结果可见, 脉冲电流强度 30 A, 时间 30 s 的条件下, LiH (D) 分解, 形成 Sn-Li 合金的反应已经完成。根据转化反应条件, 也已达到了含氧化合物转化为 Li_2O 的温度要求。更高的电流强度既无必要, 还有可能冒电流向上波动而造成少量氧损失的危险。至于时间是 30 s 还是 40 s, 则没有什么影响, 故使其与脱气时间及第二步高温反应时间一致起来, 以便于仪器秒钟化控制。这样, 我们选定在脉冲电流 30 A (约 660 °C) 下, 加热 40 s 时间, 作为第一步转化反应的条件。

3.4 碳还原反应条件的选择

3.4.1 脉冲电流强度实验: 对同一氢(氘)化锂样品, 多次取样测试, 在其与锡箔低温反应形成合金后, 暂定脉冲时间 30 s, 在不同脉冲电流下分别加温释放和测定。结果见表 5。

表 5 脉冲电流强度对测定的影响

脉冲电流/A	平均氧量/%	相对标准偏差(RSD)/%	测定次数
47.5	0.85	17	7
50	0.95	13	6
52.5	1.09	11	7
55	1.30	4	6
57.5	1.12	13	7

由表 5 的测试结果表明, 当电流强度在 52.5 A 以上时, 试样中总氧量的释放趋于完全, 而以 55 A 为最佳。因此, 我们选定 55 A (约 2200 °C, 见图 5) 为碳还原反应的脉冲电流强度。

3.4.2 脉冲加热时间实验: 采用同样的实验方法, 反过来确定脉冲电流为 55 A, 分别在不同脉冲时间下测定, 结果表明, 脉冲加热时间 30 s 以上, 测定值趋于稳定, 为了便于仪器秒钟化控制, 我们选定在脉冲电流 55 A 下, 熔融 40 s 的脉冲时间。

3.5 空白实验

3.5.1 仪器气路的改进: 原先, 载气通入仪器电弧炉处的一段气路是一根直径达 24 mm 的不锈钢管, 坩埚空白值居高不下, 一般都在 20~40 μg 。我们设法在下电极进气孔 (直径 4 mm) 处焊上一根合适的细紫铜管, 使其另一端伸出不锈钢管外, 再接载气输送管。气路改装后, 经无数次测试表明, 坩埚空白值成倍下降, 一般只有 6~8 μg 或更低。

3.5.2 石墨坩埚空白实验: 在石墨坩埚中加入少许石墨粉, 置于脉冲电弧炉中, 用不同的脱气电流和脱气时间脱气后, 按 2.3.3 条的步骤和 3.4 条选定的分析条件测定坩埚空白值, 实验结果表明, 在超过分析电流 (55 A) 10 A 以上的条件下进行高温脱气, 坩埚空白值皆比较低而稳定。为了使脱气, 转化和碳还原反应的时间取得一致, 以便于仪器秒钟化控制, 我们选择脱气电流 70 A, 脱气时间 40 s 为坩埚的脱气条件。

3.5.3 锡箔的空白实验: 取几片 20 mm×20 mm 的锡箔风干后, 称取数份, 分别卷成一小团, 按 2.3.3 条的步骤和 3.4 条选定的分析条件进行空白测定, 结果表明, 经过处理的同一批锡箔, 测得的空白值低而稳定, 可以满足低至 0.20% 含氧量试样的测定要求。

3.6 其它条件的选择

3.6.1 试样用量: 从我们的实验结果看来, 5~15 mg 是比较合适的取样范围。若取样量少于 5 mg, 称量误差就显得大了些; 若多于 15 mg, 则要用较大锡箔包裹, 才能满足试样量与锡量的适当比例, 这样包成的试样大了, 就可能通不过较窄的进样管道, 也进不了坩埚。实际工作中, 我们通常控制在 6~12 mg。

3.6.2 锡箔与石墨粉用量: 根据基本原理, 锡箔与石墨粉分别是低温与高温两步化学反应所必须的反应物。前者的用量在保证足够的试样包裹余量的前提下, 试样量与锡量达到一定的比例范围即可。根据我们长期的实验结果, 两者的比例在 1:(30~50) 范围, 都能满足测定需要。

至于石墨粉的用量, 只要过量即可, 多加一些也无妨。因为已经通过反复实验证明, 装有较多石墨粉的坩埚, 经高温脱气后不会增加空白值。

3.7 试样分析的重现性

3.7.1 试样分析步骤: 按 2.3.1 条启动仪器, 按 2.3.2 条进行仪器按准。将 2.2.6 条中约 15 mm×15 mm 锡箔取出风干送入干燥的手套箱中, 卷成小口袋, 使之充分干燥。然后, 转入不锈钢手套箱 (2.1.4) 中, 称取锡箔重量。用加样小勺向锡箔袋中加入适量试样, 再仔细卷成长约 6~8 mm 的小柱。再次称量后置于可密封的小瓶中, 放入干燥器中待用。两次称量差即为试样量。

按 2.3.3 条的步骤和 3.4 条选定的条件进行锡箔的空白测定。然后, 将分析试样投入进样的前通道, 对事先加少许石墨粉的坩埚用 70 A 电流脱气 40 s, 再按两步升温条件提取坩埚空白值, 反复脱气和提取, 直至空白低而稳定为止。转动加样器, 使试样掉入

电弧炉中。将六通阀转成脱气排空气路，用 30 A 电流加热 40 s，放空 30 s。转六通阀至分析气路，平衡 30 s，用 55 A 电流熔融 40 s，同时记录一氧化碳色谱峰，按下式计算试样中的氧的质量分数为：

$$O(\%) = \frac{(H - H_0)TK - W_0C_0 \cdot 10^6}{W \cdot 10^6} \times 100 \quad (2)$$

式中， H ——测得试样色谱峰高，mm；

H_0 ——测得坩埚空白色谱峰高，mm；

T ——信号衰减倍数；

K ——仪器校准系数（见 2.3.2 条）， $\mu\text{g}/\text{mm}$ ；

W_0 ——锡箔重量，g；

C_0 ——锡箔空白含氧量，%；

W ——称取试样量，g。

注意：每次投样前打开坩埚盖，而每次升温前均须盖上坩埚盖，以保持条件一致。

3.7.2 试样分析重现性：为了考察分析方法的重现性，我们对常见的两种含氧量试样分别进行了数十次测定。为了节省篇幅，仅将每组分析结果的平均值和 RSD 列出（见表 6），再各选一组有代表性的实验列出单次测定数据（见表 7）。色谱信号衰减倍数均为 2。

表 6 低、中含氧量样品分组测定结果

样品号	组序号	平均含氧量/%	RSD/%	测定次数
I	1	0.40	14.5	6
	2	0.35	12.0	6
	3	0.49	13.8	5
	4	0.42	14.7	6
II	5	1.30	4.1	6
	6	1.39	11.1	6
	7	1.36	10.6	6
	8	1.39	8.4	6
	9	1.36	5.5	6
	10	1.43	8.1	7

为了拓宽测定范围，考察一下较高含氧量的样品分析结果及其重现性是必要的。现将同一天内的分析结果列于表 8 中。色谱信号衰减倍数为 4。

由表 6~8 大量的实验数据可以看出两点：第一，试样分析的重现性有一定的波动，但 RSD 均未超过 15%；第二，随样品含氧量的升高测定结果的重现性有所改善，RSD 从约 15%下降至 3.6%。

3.8 加入回收实验

将光谱纯级 Li_2CO_3 在 105 $^{\circ}\text{C}$ 烘干 2 h 后，分别按需要称取 $\text{LiH}(\text{D})$ 和 Li_2CO_3 ，在手套箱中研磨混匀，配制混合样品。根据实际称量数据计算得到加入氧理论配制值为

1.83%。利用本法分别测试基体 LiH 与配制混合样的含氧量，计算氧的加入回收率，现将相隔 2 天的两组测试结果列于表 9 中。

表 7 两组试样单次实测结果*

样品号	序号	锡箔重量/g	试样重量/g	色谱峰高/mm	含氧量/%	RSD/%
I	1	0.2914	0.0087	43.5	0.51	14.7
	2	0.2782	0.0082	29.0	0.33	
	3	0.3120	0.0089	36.8	0.40	
	4	0.2983	0.0087	38.3	0.43	
	5	0.2881	0.0075	34.2	0.45	
	6	0.2988	0.0077	30.8	0.38	
II	1	0.2990	0.0089	88.8	1.10	10.6
	2	0.2683	0.0084	106.0	1.44	
	3	0.2788	0.0073	94.8	1.46	
	4	0.2756	0.0081	103.5	1.45	
	5	0.2591	0.0087	109.0	1.44	
	6	0.3034	0.0096	108.2	1.28	

*: I 号样为表 6 第 4 组; II 号样为表 6 第 7 组。

表 8 高含氧量试样实测结果

序号	锡箔重量/g	试样重量/g	色谱峰高/mm	含氧量/%	平均含氧量/%	RSD/%
1	0.3226	0.0091	145.2	3.78	4.02	4.7
2	0.3216	0.0104	166.2	3.79		
3	0.3694	0.0103	181.5	4.18		
4	0.3466	0.0087	156.2	4.25		
5	0.3204	0.0096	167.8	4.15		
6	0.3707	0.0130	216.5	3.96		
7	0.3739	0.0120	204.5	4.05		
1	0.3611	0.0096	170.5	4.21	4.27	3.6
2	0.3678	0.0110	189.0	4.08		
3	0.3625	0.0085	154.8	4.30		
4	0.3300	0.0092	169.0	4.36		
5	0.3338	0.0087	155.2	4.23		
6	0.3685	0.0071	137.2	4.55		
7	0.3658	0.0095	166.5	4.15		

表 9 碳酸锂加入回收实验结果

序号	试样重量/g	基体含氧/%	测得氧量/%	回收率/%	平均回收率/%	RSD/%
1	0.0088	0.35 ¹⁾	2.47	116	99.2	9.4
2	0.0083		2.13	98		
3	0.0085		1.91	86		
4	0.0086		2.01	91		
5	0.0081		2.11	97		
6	0.0085		2.30	107		
1	0.0074	0.49 ²⁾	2.38	103	98.7	9.2
2	0.0060		2.06	86		
3	0.0051		2.11	89		
4	0.0069		2.17	92		
5	0.0075		2.47	108		
6	0.0071		2.58	114		

注: 1) 基体为 LiH, 当天测定 6 次的平均值;

2) 基体为 LiH, 当天测定 5 次的平均值。

由表 9 的全部回收率数据可以看出, 总的回收率范围为 86%~116%。应当说, 这样的加入回收结果还是比较满意的。

3.9 方法对照实验

在积累试样分析的 RSD 数据和进行加入回收实验过程中, 我们曾多次用本方法和卡尔·费休法数据进行对照, 结果见表 10 和表 11。

表 10 重现性实验中方法对照结果*

组序号	卡尔·费休法			本方法		
	测得氧/%	RSD/%	次数	测得氧/%	RSD/%	次数
1	0.55	2.1	3	0.49	13.8	5
2	1.23	2.0	5	1.39	8.4	6
3	1.23	2.5	6	1.36	5.5	6
4	1.27	2.3	6	1.43	8.1	7
5	3.52	1.1	5	4.02	4.7	6

*: 每天只作一组数据对照实验。

从表 10 可以看出: (1) 在方法重现性上, 卡尔·费休法优于本方法; (2) 测定 0.5% 左右低含量时两法结果绝对差不大, 可是前者反而大于后者。虽然两法均有误差, 但我们认为可能主要是由于卡尔·费休法空白高, 受气氛的影响大, 对低含量测定引起不可忽视的系统误差所致; (3) 含量越高差别越大, 且前者均低于后者, 说明含氧量高时卡尔·费休法测不到 Li_2CO_3 中三分之二的氧就变得越来越明显了。由表 11 中列出的两组平均回收率, 可以充分证明这一点。从这个意义上来说, 本法比卡尔·费休法更为可靠。

表 11 加入回收实验中方法对照实验*

序号	卡尔·费休法		本方法	
	基体含氧/%	配制样含氧/%	基体含氧/%	配制样含氧/%
1	0.54	1.00	0.53	2.38
2	0.56	1.08	0.53	2.06
3	0.54	1.03	0.39	2.11
4			0.54	2.17
5			0.44	2.47
6				2.58
平均值/%	0.55	1.04	0.49	2.30
平均回收率/%	27		98.7	

*: 以 Li_2CO_3 形式加入氧的理论配制值为 1.83% (参见 3.8 条和表 9 数据)。

3.10 关于蒸发和吸附问题

在第二步高温反应时, 显然发生了锡和锂的蒸发。这可以通过两个定性实验观察到: 一是在一个试样或锡空白测试完成后, 取出坩埚盖, 可以看到石墨盖内面有锡的金属光泽。打扫炉膛时, 发现有很薄很轻的灰白色膜屑掉出, 小心捡入杯中, 加水即有气泡出现, pH 呈碱性, 表明金属锂与水反应成了 LiOH 。这种薄膜屑就是锂蒸发后冷凝在管壁上的产物。二是在室外, 用氧炔焰对装有试样的坩埚加强热达 1000°C 以上, 即有玫瑰红色锂蒸气从坩埚的四面八方逸出。

然而, 锡和锂在高温下的蒸发只是实验现象, 关键的问题是要考察它们的蒸气乃至在管壁上的冷凝物对一氧化碳是否有吸附。尽管文献[2]中提到锂蒸气对一氧化碳有吸附, 但没有具体说明吸附是在什么条件下发生的, 同时也提到粗糙的冷凝物表面有吸附作用, 而光滑的冷凝物表面则可防止吸附。这些论点的正确性和适用性只能通过实验来证实。从 3.7~3.9 条的一系列实验结果足以说明在我们选定的条件下, 并未发生可以觉察到的吸附, 否则不可能得到这样良好的结果。我们认为在大流量惰性气体载带的情况下, 以上提到的这类物理吸附还来不及发生时, 就已被带入色谱柱了。有实验发现, 在静态情况下放置 30 s, 即产生可观的吸附, 而在有载气流动的动态情况下, 则不发生吸附。这一实验结果有力地支持了我们的观点。

4 结 论

本报告所研究的脉冲熔融-气相色谱法是一种适用于氢(氘)化锂中总氧量测定的新分析技术。本方法取样量为 5~15 mg; 测定范围为 0.30%~5.00%; RSD 随试样中含氧量的增高有下降的趋势; 以碳酸锂形式加入氧的回收率范围为 86%~116%。本方法能够满足氢(氘)化锂及其加工部件的质量检验需求。

比之现行的卡尔·费休法, 本方法不仅可以测定试样中全部氧的含量以弥补其不足外, 而且空白比前者低得多, 具有简便快速, 灵敏可靠的优点。

谢仁寿教授曾在 1976 年提出过高温释放反应的基本构想，而今又主张资助本课题，为此课题的研究成功奠定了基础；朱晓红参加了大量实验工作；邹乐西参加了初期色谱条件实验部分工作；魏兴俭输入全稿并校对英文摘要；邵翠兰和陈文胜协助进行了卡尔·费休法对照实验。特此一并致谢！

参 考 文 献

- 1 程志翔等译 锂和氢化锂译文集。北京 原子能出版社, 1958
- 2 Turovtceva Z M, Litvinova N F. Proceedings of the United Nations International Conference on the Peaceful Use of Atomic Energy (2nd Geneva Conference) 1958, 28- 593
- 3 中国科学院原子核科学委员会编辑委员会文献编辑室, 氢化锂调研报告, 1964 52