

文章编号:1673-9981(2016)04-283-04

惰气熔融-红外/热导法测定铪中氧和氮含量

赵飞, 杨军红, 翟通德, 王芳

西部金属材料股份有限公司, 陕西 西安 710016

摘要:采用惰气熔融-红外/热导法,使用LECO ON736氧氮分析仪对铪中氧和氮的含量进行测定,同时对助熔剂种类和用量、分析功率的大小及试样的质量对氧、氮检测结果的影响进行了研究.通过空白实验确定了氧的检测下限为0.001%,氮的检测下限为0.0002%.实验结果表明,在镍篮为助熔剂、分析功率为5200 W、称样质量为0.1 g的条件下,氧和氮的RSD分别为3.51%和3.53%,氧的加标回收率为96.4%~103.6%,氮的加标回收率为95.0%~107.5%,表明该法能满足分析需要.

关键词:铪;氧;氮;红外;热导

中图分类号:O659.2

文献标志码:A

铪属高熔点难熔金属,铪的外观像不锈钢,具有硬度大、熔点高、耐腐蚀及加工性能好等优点^[1-2].自然界中没有单独的铪矿物存在,铪总是与锆共生^[3].铪及其合金材料广泛应用于原子能工业、信息工业、生物工程、军事科学、医疗器械、石油化工、航空航天等领域中^[4].氧和氮是铪中主要的非金属杂质,主要以化合态或固溶态形式存在,对铪的性能有较大地影响.因此,准确测定铪中的氧和氮含量具有重要意义.目前,金属中氧的测定普遍采用惰气熔融红外法,氮含量的测定普遍采用惰气熔融热导法^[5-8].本文采用红外/热导法建立了铪中氧、氮同时测定的方法.

1 实验部分

1.1 试样及仪器

试样为从铪锭芯部机械加工的均匀条状试样.

标准物质:LECO 501-657 钛标准物质,氧含量为0.097%±0.005%,氮含量为0.014%±0.002%;LECO 501-653 钛标准物质,氧含量为0.047%±0.003%,氮含量为0.008%±0.002%.

助熔剂:高纯免洗镍篮,其中 $w(O) \leq 0.0005\%$, $w(N) \leq 0.0001\%$;高纯锡囊,其中 $w(O) \leq 0.0005\%$, $w(N) \leq 0.0001\%$.

石墨坩埚为光谱纯石墨套坩埚,载气为氮气(纯度为99.995%),丙酮为分析纯.

用美国LECO公司生产的ON736氧氮分析仪测量氧含量,氧测量精度为 0.25×10^{-6} 或相对标准偏差(RSD)0.5%.该仪器由脉冲电极炉、分析天平、红外/热导检测系统和计算机系统组成,采用氮气作为载气,脉冲加热熔融试样,试样包裹在助熔剂中,通过落样阀掉入已脱气的炽热石墨坩埚中,在高温下试样中的氧与石墨生成CO,经灼热CuO试剂将其氧化成CO₂,随同氮气进入红外检测器中进行检测,从而得出氧含量;氮以N₂形式释放,随同氮气进入热导检测器中检测,从而得出氮含量.

1.2 实验方法

仪器开机预热至各项参数稳定且达到预设值后进行空白校正,然后平行测定501-657和501-653标准物质三次,进行仪器校准.称取铪试样0.10 g置于镍篮中,通过落样阀掉入炽热石墨坩埚中,仪器自动检测氧和氮含量,其中脱气功率为6000 W、分

收稿日期:2016-08-30

作者简介:赵飞(1983-),男,陕西西安人,本科,工程师.

析功率为 5200 W,脱气时间为 20 s,氧分析时间为 30 s、氮分析时间为 45 s.

2 结果与讨论

2.1 助熔剂

铅的熔点较高,熔融态下流动性较差且与碳的亲合力不好,在石墨坩埚中熔融后很难保证其中的氧和氮能与石墨坩埚的主成分碳充分接触,因此本

实验选择引入助熔剂.测定金属中氧、氮含量常用的助熔剂为锡和镍,为包裹方便,本实验称取 0.1 g 铅试样,分别选择无助熔剂、1 g 镍篮及 1 g 锡囊进行助熔剂实验,结果列于表 1.由表 1 可知,无助熔剂时氧和氮的释放不完全,测定结果偏低且 RSD 值大;使用锡囊作为助熔剂时,氧测定结果稳定,氮测定结果不稳定;使用镍篮作为助熔剂时,氧和氮的测定结果均稳定.因此,本实验选择镍篮为助熔剂.

表 1 助熔剂对氧和氮含量测定的影响结果

Table 1 Effect of flux on determination of nitrogen and oxygen

助熔剂	元素	测定值/%	平均值/%	RSD/%
无	O	0.0131,0.0235,0.0111,0.0302,0.0187	0.0193	40.30
	N	0.0008,0.0003,0.0009,0.0011,0.0016	0.0009	50.24
锡囊	O	0.0454,0.0477,0.0412,0.0433,0.0498	0.0455	7.51
	N	0.0021,0.0019,0.0033,0.0026,0.0018	0.0023	22.23
镍篮	O	0.0567,0.0569,0.0532,0.0547,0.0559	0.0555	2.78
	N	0.0036,0.0033,0.0030,0.0038,0.0035	0.0034	8.87

2.2 试样质量

选择 1 g 镍篮为助熔剂,试样质量选取 0.05~0.25 g,进行试样质量实验(图 1).从图 1 可见:当试样质量为 0.05~0.20 g 时氧的测定结果稳定,当试样质量为 0.20~0.25 g 时助熔效果逐渐下降,氧测定结果逐渐降低,表明氧释放不完全;当试样质量为 0.05~0.15 g 时氮的测定结果稳定,当试样质量为 0.15~0.25 g 时助熔效果逐渐下降,氮测定结果逐渐降低,表明氮释放不完全.由于试样质量较小时称量误差较大,因此本实验选择试样质量为 0.10 g.

2.3 分析功率

铅试样中氧、氮元素的释放和坩埚的温度有很大关系.当坩埚温度较低时,试样熔融效果不好且熔体流动性较差,容易造成检测结果低于真实值,而坩埚温度取决于分析功率,但分析功率太高时仪器的损耗和能耗增加.因此,选择合适的分析功率具有重要意义.

称取铅试样 0.10 g,置于 1.0 g 镍篮中,选择 3500~5800 W 递增的分析功率进行实验,分析功率与氧、氮测定结果的关系如图 2 所示.从图 2 可以

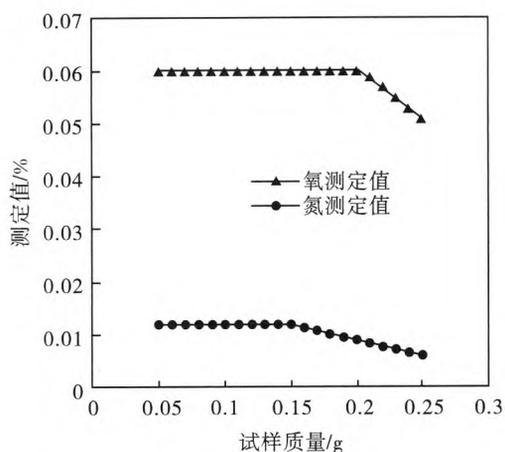


图 1 不同试样质量下氧和氮的测定结果

Fig. 1 Measured values of oxygen and nitrogen in different samples

看出:当分析功率为 3500~4500 W 时,氧和氮的测定结果逐渐升高;当分析功率为 4500~5000 W 时,氧测定结果稳定,氮测定结果逐渐升高;当分析功率为 5000~5800 W 时,氧和氮的测定结果均稳定.为保证氧和氮都能稳定释放且仪器损耗和能耗较低,本实验选择分析功率为 5200 W.

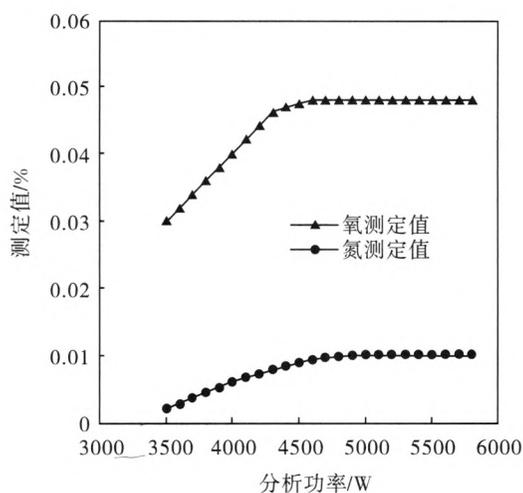


图 2 不同分析功率氧和氮的测定值

Fig. 2 The results of determination of oxygen and nitrogen under different power analysis

2.4 精密度实验

对镍篮助熔剂和系统空白进行了 11 次测定,

氧和氮空白平均值分别为 0.0003% 和 0.00005%, 标准偏差分别为 0.0001% 和 0.00002%。以标准偏差的 10 倍作为惰气熔融-红外/热导法的检测下限, 得到氧和氮的检测下限分别为 0.001% 和 0.0002%, 完全能满足铅中氧和氮的检测要求。

称取 0.10 g 铅试样, 分析功率为 5200 W, 平行测定氧、氮含量 11 次, 所得结果列于表 2。由表 2 可以看出, 氧的 RSD 为 3.51%, 氮的 RSD 为 3.53%, 表明该方法精密度良好。

2.5 加标回收实验

准确称取铅试样 0.100 g 和钛标准物质 LECO 501-653 各 5 份, 铅试样与钛标准物质各取一份置于镍篮里, 一起加入落样器中进行加标回收实验, 分析结果列于表 3。由表 3 数据可以看出, 氧的加标回收率为 96.4%~103.6%, 氮的加标回收率为 95.0%~107.5%, 表明该方法的回收率良好。

表 2 精密度实验

Table 2 Precision experiment

检测元素	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	$\bar{X}/(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	RSD/%
O	0.0511, 0.0522, 0.0505, 0.0478, 0.0491, 0.0532, 0.0525, 0.0501, 0.0530, 0.0525, 0.0531	0.0514	3.51
N	0.0081, 0.0080, 0.0076, 0.0082, 0.0083, 0.0080, 0.0076, 0.0084, 0.0083, 0.0081, 0.0077	0.0080	3.53

表 3 加标回收实验

Table 3 Recovery experiment

试样质量/g	元素	测定值/ μg	加标量/ μg	回收量/ μg	回收率/%
0.1003	O	84.5	27.5	26.5	96.4
	N	13.3	4.0	4.3	107.5
0.1001	O	85.2	27.5	27.2	98.9
	N	12.8	4.0	3.8	95.0
0.1000	O	86.5	27.5	28.5	103.6
	N	12.9	4.0	3.9	97.5
0.1000	O	86.1	27.5	28.1	102.2
	N	13.2	4.0	4.2	105.0
0.1002	O	85.8	27.5	27.8	102.9
	N	13.0	4.0	4.0	100.0

3 结 论

采用惰气熔融-红外/热导法,在镍篮为助熔剂、称样质量为 0.1 g 及分析功率为 5200 W 的条件下测定铪中的氧、氮含量,氧和氮的 RSD 分别为 3.51% 和 3.53%,氧的加标回收率为 96.4%~103.6%,氮的加标回收率为 95.0%~107.5%。该方法精密度和加标回收实验结果良好,可准确测定铪中氧、氮含量。

参考文献:

- [1] 熊炳昆. 金属铪的制备及应用[J]. 稀有金属快报, 2005, 24(05):46-47.
- [2] 熊炳昆. 稀有金属王国中的姊妹花—铪和铪[J]. 稀有金属快报, 2005, 24(1):41-42.
- [3] 罗新文, 罗方承. 铪铪材料的性能、应用、生产技术与发展前景[J]. 江西冶金, 2009, 29(4):39-41.
- [4] 熊炳昆, 贾弘, 逯福生, 等. 我国金属铪铪及其制品的生产、应用及供求分析[J]. 稀有金属快报, 2004, 23(5):30-33.
- [5] 何克伦, 华雁芬, 董敏, 等. 红外吸收法测定碳化铪粉末中的氧含量[J]. 化学分析计量, 2010, 19(1):58-59.
- [6] 刘伟, 王应进, 蔡文云, 等. 脉冲红外和热导检测法测定银铜合金中氧、氮含量[J]. 贵金属, 2011, 32(1):44-47.
- [7] 翟可新, 王 勇, 刘元清, 等. 惰性气体熔融-热导/红外法同时测定钛合金中氧氮氢[J]. 冶金分析, 2015, 35(2):27-30.
- [8] 石新层, 王辉, 李波. TC-600 对钛及钛合金中氧、氮的联合测定[J]. 钛工业进展, 2007, 24(3):23-25.

Determination of oxygen and nitrogen content of hafnium by inert gas fusion infrared absorption/thermal conductivity method

ZHAO Fei, YANG Junhong, ZHAI Tongde, WANG Fang
Western Metal Materials Co., Ltd., Xi'an 710016, China

Abstract: This experiment used LECO ON736 oxygen nitrogen analyzer, by inert gas fusion infrared / thermal conductivity method on the content of oxygen and nitrogen in determination of hafnium. Study on the flux and effect analysis of power and sample mass on the test results of nitrogen and oxygen. The nickel basket as flux analysis, power 5200W, 0.1g of the sample. Through the blank experiment, the detection limit of oxygen is 0.001%, and the detection limit of nitrogen is 0.0002%. The RSD of oxygen and nitrogen were 3.51% and 3.53% respectively. The recovery of oxygen was 96.4%-103.6%, the recovery rate of nitrogen was 95.0%-107.5%, it shows that the method can meet the needs of analysis.

Key words: hafnium; oxygen; nitrogen; infrared; thermal conductivity