

# 惰气熔融法测定镁中氧、氢、氮

朱跃进, 李素娟

(中国科学院金属研究所, 辽宁沈阳 110016)

**摘要:**惰气熔融法定量分析镁中气体含量必须结合合适的浴料/助熔剂, 氧、氢和氮分别测定, 才能有效地减少镁挥发物对分析结果的干扰, 实现定量准确测定。应用特制的 Sn-Ni-Fe-Cu-C 五元浴测定纯镁粉、镁-铝粉、镁粒和镁锭样品中氧含量, 相对标准偏差(RSD,  $n=3$ ) 小于 31.5%; 用纯物质  $Mg(OH)_2$  标定时, 氧的回收率达 97.1%。应用锡助熔剂/浴料结合较低的分析功率测定纯镁粉、镁-铝粉和镁锭中氢, 相对标准偏差(RSD,  $n=6$ ) 小于 35.7%, 采用  $Mg(OH)_2$  标定, 氢的回收率达 96.9%。应用镍助熔剂测定纯镁粉、镁-铝粉和镁锭中氮, 相对标准偏差(RSD,  $n=3$ ) 小于 23.6%, 采用纯物质  $Mg_3N_2$  标定, 氮的回收率达 99.2%。应用钢标样监控镁污染情况, 确保镁中气体分析数据的可靠性。

**关键词:**惰气熔融法; 浴料; 助熔剂; 镁; 氧; 氢; 氮

中图分类号: O659.2

文献标识码: A

镁作为重要的轻型环保材料越来越受到重视, 对镁及镁合金质量要求越来越高, 定量分析镁中气体含量需求越来越迫切。国外应用中子活化法测定镁中氧<sup>[1]</sup>, 惰气熔融法测定镁中氢和氮, 镁和有色金属中氢的研究活跃<sup>[2]</sup>。国内镁中氧本作者曾涉及<sup>[3]</sup>, 其他未见, 仅见铝中氢<sup>[4]</sup>、铝中氧分析<sup>[5]</sup>。镁和铝性质比较接近, 但是, 镁比铝熔点更低, 更易挥发, 其挥发物对气体分析的负面影响更大, 甚至可出现负峰。本实验室借鉴铝中氢、氧、氮的研究成果, 逐步建立起镁中氢和氮的定量分析方法, 同时, 完善了镁中氧的测试方法。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和原理

TC-436 氧氮测定仪(美国力可公司), 测量精度为 0.2  $\mu g/g$  或 1% 氧氮值, 检测下限为 1  $\mu g/g$ 。采用脉冲电极炉加热, 试样投入到已预脱气的炽热石墨坩埚中, 加热熔融后, 氧被碳还原成 CO 和少量  $CO_2$ , CO 通过氧化铜炉进一步氧化成  $CO_2$ ; 氮热分解释放。氦载气将释放的气体带入检测器,

氧的检测原理为红外线吸收法, 氮的检测原理为热导法<sup>[6]</sup>。

RH-404 氢测定仪(美国力可公司), 测量精度可达 0.1  $\mu g/g$  或 2% 氢值, 检测下限为 0.2  $\mu g/g$ 。采用脉冲电极炉加热, 试样投入到已预脱气的炽热石墨坩埚中, 加热熔融后, 氢热分解释放。氦载气将释放的气体带入检测器, 氢含量的检测原理为热导法<sup>[7]</sup>。

### 1.2 浴料和助熔剂

**1.2.1 浴料** 自配 Sn-Ni-Fe-Cu-C 五元浴<sup>[8]</sup>、锡或镍单元浴, 浴料放在石墨坩埚底部, 与坩埚一起预烧脱气, 样品由缓冲加样口直接投入熔融态金属浴中。

**1.2.2 助熔剂** 粉末样品定氧氮用镍箔(或镍囊)包裹样, 定氢样用锡囊(或锡箔)包裹, 包粉末的金属箔或囊起到包覆和助熔双重作用。镍篮为另一种助熔剂, 可将颗粒状样品封在镍制篮中, 同样有包覆和助熔双重作用。

### 1.3 标准物质

美国进口  $Mg_3N_2$  试剂, 纯度为 99.5%, 摩尔

收稿日期: 2010-06-30

作者简介: 朱跃进(1958-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为金属中气体分析; E-mail: yjzhu@imr.ac.cn

量为 100.9;美国进口  $Mg(OH)_2$  试剂,纯度为 95%,摩尔量为 58.33。

#### 1.4 坩埚

国产光谱纯石墨坩埚,选用容积较大、内径  $\phi 10$  mm 标准坩埚,不用套坩埚或小高温坩埚,以防止分析过程中浴料和样品熔融时外溢,损坏上电极或下电极。对质量在 0.1 g 以上的块状样品,使用特制内径  $\phi 12.5$  mm 超大坩埚。

## 2 结果与讨论

### 2.1 镁中氧的测定

前期实验表明,惰气熔融法测定镁中氧如果不采取任何措施直接投样分析,峰型小而且杂乱,甚至不出峰或出负峰。添加单元或二元浴料/助熔剂后,氧峰改善但是不完全,纯物质中氧的回收

率最高仅能达到 75%。使用自制的 Sn-Ni-Fe-Cu-C 五元浴后,可以得到正常的氧峰和最高的氧值<sup>[3,8]</sup>,光谱纯  $MgO$  中氧的回收率达到 96.5%<sup>[3]</sup>。采用与前相同的分析条件进行试验,用  $Mg(OH)_2$  纯物质进行标定,氧的回收率达 97.1%。

分析镁粒、镁锭中氧,测定纯镁粉和镁-铝粉中氧。结果表明,不同镁及其合金材料中氧的差别很大,锭中氧含量最低一般为 0.000X%~0.00X%,镁粒其次为 0.00X%~0.0X%,镁粉中氧最高达 0.X%~X%。部分有代表性的实验结果如表 1 所示。分析认为此现象与比表面积有关,颗粒度越小,比表面积越大,表面氧含量越高;镁中氧主要以氧化物形式存在<sup>[9]</sup>,粉末表面氧化膜增加是氧含量倍增的主要原因。

表 1 四种样品镁中氧测定结果

Table 1 The analysis result of oxygen content in the four magnesium samples

名称 Sample	编号 No.	称样量(g) Weighing	测定值 (w/%)Found	相对标准偏差 (%, n=3)RSD
纯镁粉 Mg powder	433	0.008 0~0.012 0	0.29	23.7
镁-铝粉 Mg-Al powder	510	0.008 0~0.011 0	0.86	1.4
镁粒 Mg granule	2034	0.100~0.200	0.011	23.3
镁锭 Mg ingot	2052	0.200~0.500	0.002 6	31.5

### 2.2 镁中氢的测定

氢在镁中溶解度很大,当材料的制备工艺不同时,引入氢的量也不同<sup>[9]</sup>。为了解和控制镁中氢含量,深化材料研究,开展了镁中氢分析的研究。初步试验表明镁对氢的释放和吸附作用影响远不及氧,降低熔融分析温度可减少镁的挥发污染,同时又不会影响氢的释放。熔融分析温度降至 1 000 °C 左右,对应分析功率小于 2 000 W。采用单元浴/助熔剂,即可满足要求。对比锡和镍助熔剂/浴料的效果,两者基本一致,锡助熔剂略佳,

最终选择比例合适的锡浴分析块状样品,锡囊包裹粉末样品。分析曲线规则,峰型稳定不拖尾。

纯物质中氢的回收实验结果列于表 2。由表 2 可见, $Mg(OH)_2$  中氢的回收率超过了 95%。由于氢化镁化学性质不稳定,在此,选用  $Mg(OH)_2$  进行回收试验,但是,能购买到的  $Mg(OH)_2$  进口试剂纯度最好的为 95%,缺少高纯试剂对实验的准确度和精密度必然有一定的影响。

表 2  $Mg(OH)_2$  中氢的回收试验结果

Table 2 Recovery test result of hydrogen in  $Mg(OH)_2$

样品 Sample	称样量(g) Weighing	测定值 (w/%)Found	RSD (%, n=6)	理论值(w/%) Theoretical value	回收率(%) Recovery
$Mg(OH)_2$	0.003 0~0.005 0	3.1	2.0	3.2	96.9

从大量已分析的样品中挑选了三个不同单位所送三种不同样品中氢含量分析结果列于表 3。由于送样单位对材料制备信息保密,因此,氢含量

未能与制备工艺相联系。从表 3 结果能了解到,镁中氢含量可以跨越很宽的范围,质量百分数可以从 0.00X%至 X%,随材料不同而不同。

表 3 三种样品镁中氢分析结果

Table 3 The analysis result of hydrogen content in the three magnesium samples

名称 Sample	编号 No.	称样量(g) Weighing	测定值 (w/%) Found	相对标准偏差 (%, n=6) RSD
纯镁粉 Mg powder	433	0.008 0~0.012 0	0.11	4.6
镁-铝粉 Mg-Al powder	510	0.007 0~0.009 5	1.1	0.2
镁锭 Mg ingot	2052	0.200 0~0.500 0	0.001 7	35.7

### 2.3 镁中氮的测定

镁型材中氮含量不高,微量氮并不影响材料的机械性能<sup>[9]</sup>。随着材料科学的发展,特别是制粉工艺要求对镁中氮含量有定量的了解。以过去的工作积累为基础进行试验,测定镁中氧试样过程中观察发现用五元浴时,氮的释放不完全,忽高

忽低,曲线易拖尾,表明五元浴并不适合于测氮。

针对镁中氮测定,进行了前期试验,确定使用比例合适(8:1以上)的镍助熔剂,粉末样品用镍箔包裹,块状样品用镍篮。用标准纯物质进行标定, Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 中氮的回收试验结果如表 4 所示,氮释放回收完全。

表 4 Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub> 中氮的回收试验结果

Table 4 Recovery test result of nitrogen in Mg<sub>3</sub>N<sub>2</sub>

名称 Sample	称样量(g) Weighing	测定值 (w/%) Found	RSD (%, n=6)	理论值 (w/%) Theoretical value	回收率 (%) Recovery
Mg <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	0.009 0~0.012 0	27.4	7.9	27.6	99.2

分析三种样品中氮含量,结果列于表 5。此三种样品为多批次多种样品中选出的均做过分析的氧、氮、氢代表性样品。由表 1、表 3 和表 5 数

据可见,同一样品三种气体元素分析,高者均高,低则全低。由于尚缺材料制备工艺信息,此现象在此未作讨论。

表 5 三种样品镁中氮分析结果

Table 5 The analysis result of nitrogen content in the three magnesium samples

名称 Sample	编号 No.	称样量(g) Weighing	测定值 (w/%) Found	相对标准偏差 (%, n=3) RSD
纯镁粉 Mg powder	433	0.008 0~0.012 0	0.008 6	5.8
镁-铝粉 Mg-Al powder	510	0.008 0~0.011 0	0.096	5.2
镁锭 Mg ingot	2052	0.200~0.500	0.001 0	23.6

### 2.4 镁污染对分析结果的影响

镁为低熔点易挥发元素,挥发物严重污染仪器。试验表明,由于污染物对氧、氮、氢分析结果的影响不同,熔融法测定镁中气体含量时,不能实现三元素或两元素联测。

镁挥发物吸附一氧化碳和二氧化碳,使氧分析结果偏低。镁中氧分析测定时,必须时刻关注镁污染的影响,分析每个单样间隔夹带钢标样,发现钢标偏离时中断试验,清理炉膛更换出口防污棉,排除镁污染,再测钢标,钢标样正常后再继续做试样。采取夹带钢中氧标样的方法,可将镁污染对氧分析结果的影响降至最低。

镁对氢分析结果影响不大,主要原因为分析温度设定很低,只要样品熔融,氢就可以完全释

放。本实验定氢过程中未夹带标样,仅在实验开始和结束时带钢氢标。

镁污染对氮分析也有一定的影响,因此,类似于镁中氧分析监控程序,定氮时经常夹带钢中氮标样;发现偏离时,清理炉膛换防污棉。钢标正常后继续,确保分析结果的可靠性。

### 2.5 分析温度或加热功率对结果的影响

应用熔融法分析镁中气体,减少镁挥发污染最有效措即降低分析温度或加热功率。测定镁中氢熔融分析温度降至 1 000 °C 左右,对应分析功率小于 2 000 W。然而,分析温度或加热功率过低可能造成气体元素释放提取不完全,测定结果偏低。由于氧化镁碳还原温度很高,氮化镁分解温度更高,镁中氧和氮实际分析功率高达 5 500 W。

本实验确定加热功率,分析时间等参数的方法为借助标准纯物质  $\text{MgO}^{[3]}$  和  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  确定分析条件,将分析温度或加热功率对结果的影响降至最低,以至于可以忽略。本文受篇幅所限,加热功率,分析时间等常规参数未过多表述。

### 3 结论

1)惰气熔融法结合加浴/助熔剂可以准确测定镁及镁合金中氧、氢、氮。

2) $\text{Sn-Ni-Fe-Cu-C}$  五元浴可有效地减少镁的挥发,纯物质中氧的回收率达 95 % 以上,对样品的实际分析数据可信。

3)氢的定量分析可通过添加锡助熔剂/浴料,调低熔融分析温度完成。 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  中氢的回收率为 96.9 %。峰型稳定数据可靠。

4)镁中氮分析可通过添加镍助熔剂/浴料完成,氮化镁中氮的回收率可达 99.2 %。

5)通过夹带钢标样监控镁污染,确保分析数据的可靠性。

### 参考文献:

[1] Bryce L Twitty, Kenneth M Fritz. Internal standard

techniques for determination of oxygen in magnesium, steel, and titanium by activation analysis[J]. Anal. Chem., 1967, 39(4), 527-529.

[2] Talbot, D. E. J. Effects of hydrogen in aluminium, magnesium, copper, and their alloys[J]. International Metallurgical Reviews, 1975, 20(19): 166-184.

[3] 朱跃进,李素娟.脉冲红外法测定镁中氧[J].分析试验室(Chinese Journal of Analysis Laboratory),2000,19(增刊):30-31.

[4] GJB 5909-2006 铝及铝合金中氢的测定:加热提取热导法[S].

[5] 李岩,王强.铝钒合金中氧含量测定方法的研究[J].分析试验室(Chinese Journal of Analysis Laboratory),2010,29(增刊):331-333.

[6] LECO. Instruction manual of TC-436 nitrogen/oxygen determinator[M]. 1994.

[7] LECO. Instruction manual of RH-404 hydrogen determinator[M]. 1996.

[8] 朱跃进.五元浴在氧氮测定中的应用[J].分析试验室(Chinese Journal of Analysis Laboratory),2004,23(增刊):207-209.

[9] Д. Ф. 切尔涅茹等,著,黄良余,严名山译.有色金属及其合金中的气体[M].北京:冶金工业出版社,1998.

## Determination of oxygen, hydrogen and nitrogen in magnesium by inert gas fusion method

ZHU Yue-jin, LI Su-juan

(Institute of Metal Research Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

**Abstract:** In quantitative analysis of gases content in magnesium by inert gas fusion method, accurate determination could be realized by eliminating the interference of magnesium volatile matters through separate determination of oxygen, hydrogen, and nitrogen with combination of proper bath material and flux. In this paper, the content of oxygen in pure magnesium powder, magnesium-aluminum powder, magnesium granule and magnesium ingot samples were determined using special Sn-Ni-Fe-Cu-C quinary bath with relative standard deviation (RSD,  $n=3$ ) smaller than 31.5 %. The recovery of oxygen was up to 97.1 % with pure  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  for calibration. The content of hydrogen in magnesium powder, magnesium-aluminum powder and magnesium ingot samples were determined using tin fluxing agent/bath material combining with low analytical power, and the RSD ( $n=6$ ) was smaller than 35.7 %. The recovery of hydrogen was up to 96.9 % with  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  for calibration. The content of nitrogen in pure magnesium powder, magnesium-aluminum powder and magnesium ingot samples were determined using nickel fluxing agent, and the RSD ( $n=3$ ) was smaller than 23.6 %. The recovery of hydrogen was up to 99.2 % with pure  $\text{Mg}_3\text{N}_2$  for calibration. The magnesium pollution was monitored with steel certified reference materials to ensure the reliability of analytical results of gases in magnesium.

**Key words:** inert gas fusion method; bath material; flux; magnesium; oxygen; hydrogen; nitrogen