中华人民共和国国家标准

钨化学分析方法 惰气熔融库仑滴定法测定氧量

UDC 669.27:543
.274:546.21

GB 4324.25—84

**Methods for chemical analysis of tungsten
The inert gas fusion-coulometric titration method
for the determination of oxygen content**

本标准适用于钨中氧量的测定。测定范围：0.0005～0.80%。

本标准遵守GB 1467—78《冶金产品化学分析方法标准的总则及一般规定》。

1 方法提要

在氩载气流中，将试样置于一个已经高温脱气的石墨坩埚中，立即让低电压大电流通过坩埚，产生高温使试样熔化，氧和碳作用产生一氧化碳，由载气流带入600℃氧化铜转化炉转化为二氧化碳，然后又带入吸收电解杯中，被pH9.5左右的高氯酸钡溶液吸收，产生的氢离子使溶液的pH值降低。通以电量一定的脉冲电流进行电解，使溶液的pH值恢复到原来的数值。根据电解时消耗的脉冲电量，计算试样中氧含量。

在惰气熔融过程中，试样中氢，氮热分解产生氢和氮，它们不干扰二氧化碳的库仑滴定。

2 试剂与材料

2.1 氧化铜：丝状，填入氧化铜转化炉石英管内。

2.2 氩气净化用材料和试剂：分子筛（变色）；氢氧化钾；五氧化二磷。

2.3 碳酸钡：粉末，填入阳极池的底部。

2.4 阴极池溶液：称取100g结晶高氯酸钡和60ml异丙醇，溶于2000ml水中，贮于磨口瓶内备用。

2.5 阳极池溶液：称取5 g结晶高氯酸钡，溶于500ml水中，贮于磨口瓶内备用。

2.6 参考电极池溶液：称取5 g结晶高氯酸钡和3 g氯化钠，溶于100ml水中并滴加5 %硝酸银溶液数滴，贮于磨口瓶内备用。

2.7 高氯酸洗液（5 %）：用于清洗阴极池。

2.8 石墨坩埚：如图1所示，可用光谱纯石墨电极车制而成。

国家标准局1984-04-12发布　　1985-03-01实施

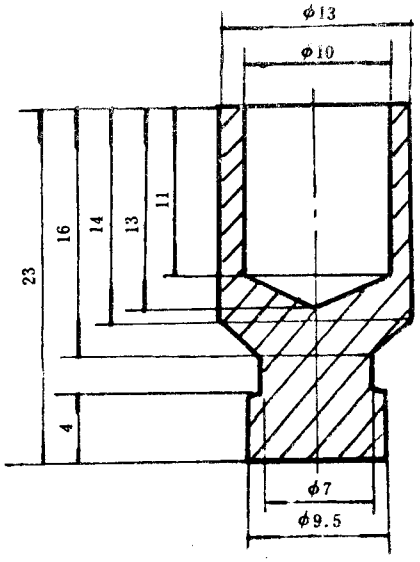

图 1　石墨坩埚

2.9　锡箔：厚度不大于0.05 mm，氧量小于50ppm。

2.10　氩气：纯度99.99%以上，水分小于 5 ppm 。

2.11　玻璃毛：填充在除尘器内。

2.12　已知含氧量的钨试样。

3　仪器与设备

3.1　脉冲加热库仑定氧仪：气路由载气及其净化系统、脉冲加热炉、氧化铜转化炉、库仑分析仪等部分组成。

气路流程如图2 所示。

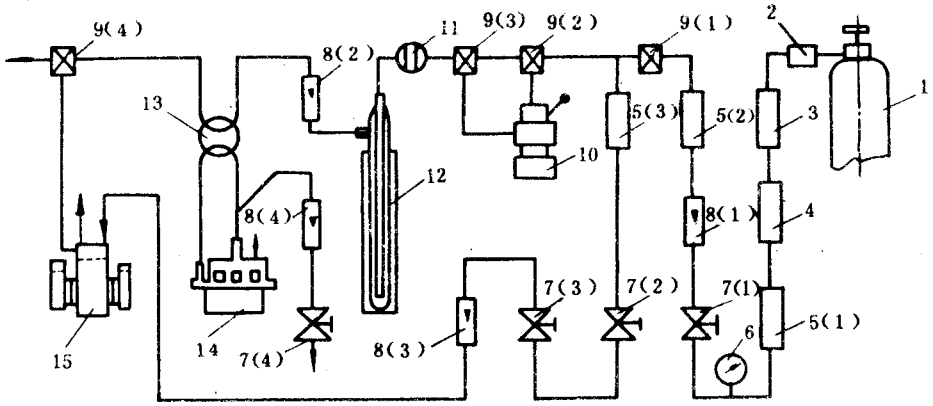

图 2　气路流程示意图

1 —氩气瓶；2 —调压阀；3 —变色分子筛管；4 —氢氧化钾管；5（1）、5（2）、5（3）—五氧化二磷管；6 —压力表；7（1）、7（2）、7（3）、7（4）—针形阀；8（1）、8（2）、8（3）、8（4）—分别为脱气流量计、分析流量计、氩屏流量计、高氧流量计；9（1）、9（2）、9（3）、9（4）—电磁阀；10 —脉冲炉；11—过滤器；12—氧化铜转化炉；13—分流阀；14—分流泵；15—吸收电解杯

由针形阀 7（1）、流量计 8（1）、五氧化二磷管 5（2）、电磁阀 9（1）、电磁阀 9（2）、脉冲炉 10、电磁阀 9（3）、放空等构成“清洗”气路流程，在打开脉冲炉或进行石墨坩埚脱气时，它提供

2 l/min的氩气，冲洗脉冲炉；由针形阀7（2）、五氧化二磷管5（3）、电磁阀9（2）、脉冲炉10、电磁阀9（3）、过滤器11、氧化铜转化炉12、流量计8（2）、四通阀14、电磁阀9（4）、吸收电解杯16、放空等构成“分析”气路流程；由针形阀7（3）、流量计8（3）、吸收电解杯（顶部）、放空等构成“氩屏”气路流程，保护吸收液不与大气接触。

脉冲炉加热功率应不小于10kW，在不另加助熔剂下，加热温度应能使钨试样熔化良好。

氧化铜转化炉如图3所示，加热至600℃时能定量地将氩气流中的一氧化碳转化为二氧化碳。

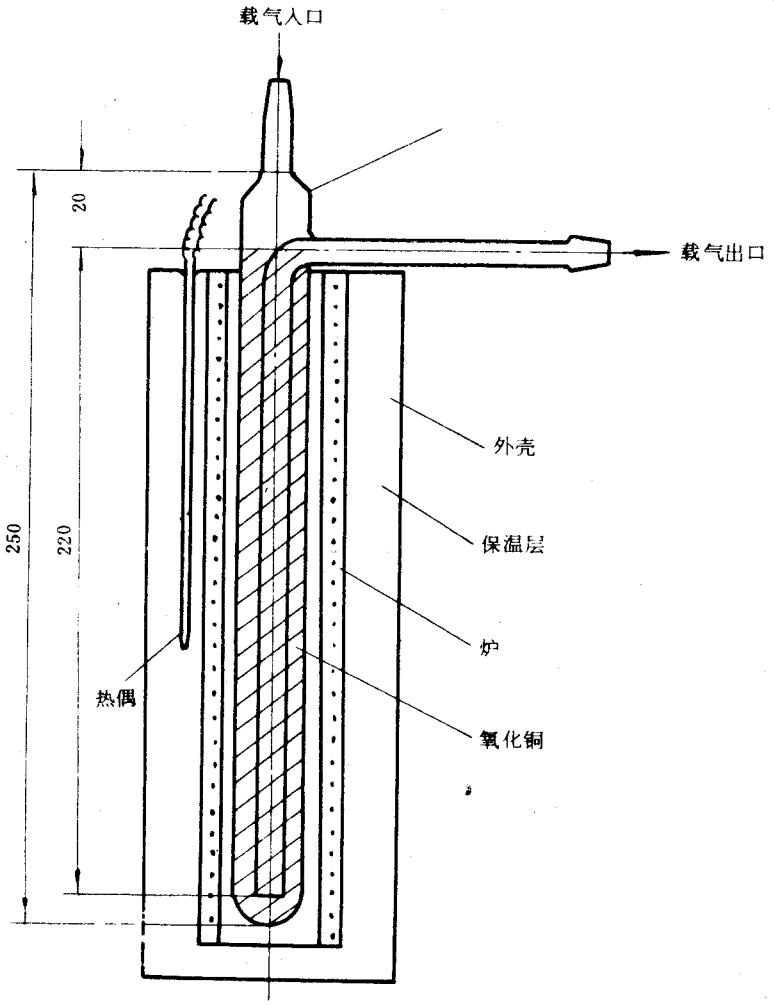

图 3　氧化铜转化炉

库仑滴定电路示意图如图4 。

电解脉冲电流是由充放电电路产生的。电路中的充放电电容器充电到一定电压时，与电解电极接通，电容器上的电量以一个电解脉冲的形式通过吸收液，其电量相当于0.5×10^{-6} g氧。

3.2　台式砂轮机：150 mm，配碳化硅砂轮。

3.3　硬质合金研钵。

3.4　高压氩气瓶及压力调节阀。

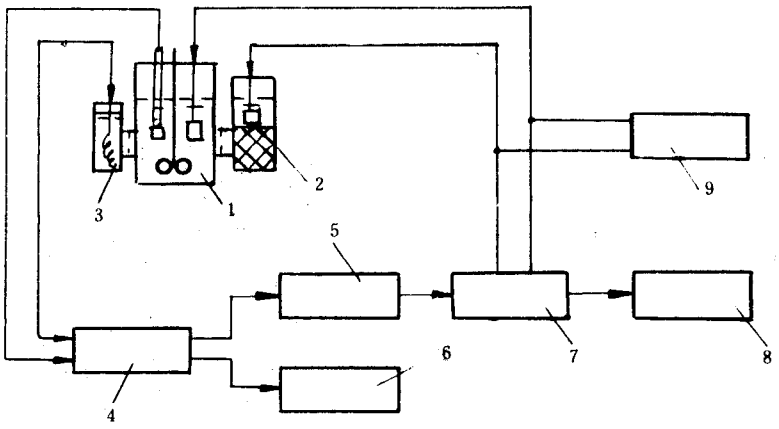

图 4　库仑滴定电路示意图

1—阴极池〔包括搅拌器、玻璃电极、铂电极（阴极）〕；2—阳极池〔铂电极（阳极）〕；3—参考电极池（银-氯化银电极）；4—pH电极；5—控制电路；6—脉冲频率控制电路；7—充放电电路；8—记数显示电路；9—恒流源

4　试样

4.1　块状试样在碳化硅砂轮机上轻轻磨光其表面，再在干净的硬质合金研钵上锤成直径约5 mm，质量为0.5～1 g的颗粒，经苯或四氯化碳浸泡洗涤，取出后用冷风吹干，称量。试样经处理后应当天分析。

4.2　粉末试样用预先称量的锡箔或镍箔紧密包裹，再称量试样和锡箔或镍箔的总量，差减得试样的质量。

5　分析步骤

5.1　测定数量

分析时应称取三份试样进行测定，测定值应不大于实验室间的允许差，取其平均值。

5.2　试样量

按表1称取试样量。

表 1

氧，%	试样量，g
<0.0010	2.500～2.000
0.0010～<0.010	2.000～1.000
0.010～<0.10	0.5000～0.1000
0.10～0.80	0.1000～0.0500

5.3　仪器的准备

5.3.1　打开氩气瓶总阀，调节调压阀使压力表指示为1 kg/cm^{2}左右，调节针形阀7（3），使氩屏

流量为200ml/min。置四通分流阀至1：1位置，接通电磁阀9（4）的电源，使其处于放空状态，并调节针形阀7（2），分析气流先以400ml/min冲洗气路系统约30min。

5.3.2 氧化铜转化炉升温并恒定在600℃。接通库仑分析仪的电源，让库仑分析仪稳定工作。

5.4 仪器的校正

5.4.1 调节针形阀7（2），使分析流量降至150ml/min。关闭电磁阀9（4）电源，使分析气流进入吸收杯。测定气流的本底空白，每分钟为1个电解脉冲计数左右。重复多次对pH电路进行终点定位，使吸收液约为pH9.5，与此同时，调节脉冲电流的计数频率，使每次通入吸收液的脉冲电流为1个或2个。

5.4.2 用恒电流源对库仑滴定的电解脉冲电流进行电量校正，使从恒流源反向通入吸收杯1库仑的电量，再正向电解时显示出的脉冲电流的计数在166～170之间，则每个脉冲计数的电量相当于0.5×10^{-6}g氧。

5.4.3 与试样相同的分析条件和步骤测定已知含氧量的钨样品，分析结果应在允许差之内。

5.5 石墨坩埚的脱气和空白试验

5.5.1 使氩气流从分析流程转为脱气流程，打开脉冲加热炉下电极，放入一只石墨坩埚，关闭炉子，调节脉冲加热负荷至比分析试样的加热电压高0.2～0.5V，高温加热脱气45s，停10s后，又重复加热脱气45s，以除去石墨坩埚和电极表面的气体。

5.5.2 石墨坩埚脱气后，在与试样相同的分析步骤和分析条件下，测定石墨坩埚或锡箔的空白值，并重复测定二次，取其平均值，一般石墨坩埚的空白值不应超过10个脉冲计数，波动不应超过3个计数。

5.6 试样的测定

5.6.1 石墨坩埚经高温脱气并测定空白值后，使氩气流为脱气流程，在选择的试样加热条件下，再次加热15s，停止加热约5s后，迅速将试样加入坩埚中。

5.6.2 立即转换气路为分析流程，调节加热负荷，粉样加热电压不低于5.5V，加热电流在750A以上，加热24s，块状样品加热电压不低于6.0V，加热电流在800A以上，加热24s，试样熔化良好。这时加热电流会略有上升，不必调动加热负荷。

5.6.3 试样加热结束时，开始计算吸收电解时间，被测气体由载气带出，经氧化铜转化炉，进入吸收杯，库仑分析仪进行电解并自动进行电解脉冲电流的计数，吸收电解3min，系统恢复到原来的本底空白，读取数码管显示的脉冲电流的计数。

5.6.4 块状试样，一个石墨坩埚分析一个样品。粉状试样在同一石墨坩埚中，按5.6.1～5.6.3款进行，可连续测定四个试样。

6 分析结果的计算

按下式计算氧的百分含量：

$$O(\%)=\frac{(A-B)\times0.5\times10^{-6}}{m}\times100$$

式中：A——分析试样时所得电解脉冲电流的计数；

B——分析石墨坩埚或锡箔空白时所得电解脉冲电流的平均计数；

m——试样量，g；

0.5×10^{-6}——每个脉冲电流相当于氧的质量，g。

7 允许差

实验室间分析结果的差值应不大于表2所列允许差。

表 2

%

氧　　量	允 许 差
0.0005～<0.0010	0.0003
0.0010～<0.0040	0.0006
0.0040～<0.0100	0.0009
0.010～<0.050	0.003
0.050～<0.100	0.006
0.100～0.800	0.010

附加说明：

本标准由中华人民共和国冶金工业部提出。

本标准由株洲硬质合金厂负责起草。

本标准由株洲硬质合金厂起草。

本标准主要起草人王水法、陈兰英。

自本标准实施之日起，原冶金工业部部标准YB 895—77《钨化学分析方法》作废。