

高速分析在金属气体分析中的应用

II 钢中氢的高速分析

(上海汽轮机厂)

张传隆



“高速分析”在金属气体分析中的应用

IV 钢中氢的高速分析

张传隆 (上海汽轮机厂)*

一、前言

随着现代科学技术的不断发展,对钢质量和性能的要求也日趋严格,确实可以说,尚不了介钢内所含的那一种元素能比氢具有更明显的有害作用。〔1〕显而易见,能够正确而又迅速地测定钢中氢的含量,对于及时配合冶炼生产,改进和完善冶炼工艺,缩短缓冷时间,提高钢的质量是息息相关的。尤其近年来新的快速冶金法及炉外精炼的出现,炉中快速定氢的探索,显得更为迫切。〔1-2〕

近年来,国内外对钢中气体的快速分析进行了广泛的研究,有了可喜的进展。〔3-6〕用固体电介质浓差电池测定钢液中氧在炉前广泛应用,可于10-20秒内完成测定。同时定氮已有报告〔3〕另外,美国LECO公司在原来基础上,于1977年研制成功RO-18快速定氧仪及TN-15快速定氮仪。分析速度分别为35秒、50秒,已能满足炉中分析的需要。但氢的分析,迄今为止尚未见到钢液中直接测定的报道。在七十年代,脉冲——色谱定氢在国内外已得到了广泛的应用。〔3-6〕近年来,国外出现了以小高频为热源色谱定氢仪,并来我国展出;〔7〕接着美国LECO公司研制了RH-2型定氢仪(1977年产品);〔8〕西德LEY-BOLD-HERAEUS公司生产了H₂A2001型快速定氢仪;〔9〕似乎小高频——色谱定氢较有前途。

* 杨胜参加了部分工作

我们认为，国外对脉冲加热炉温度控制，降低石墨坩埚空白，延长石墨坩埚使用寿命，试样的高速熔融、分离、测定等关键问题，尚未介决，因而出现小高频——色谱定氢仪，但其主要技术经济指标，仍低于我们1976年研制成功的我国第一台氢、氮、氧同时测定的MSP-75型金属气体分析仪。〔10〕从最近召开的冶金部钢铁炉前定氢攻关会及氢标钢鉴定会的资料，〔11-12〕说明脉冲——色谱定氢仍具有广泛的发展前途。日本学者——须藤〔4〕，在1979年发表关于钢铁中气体分析的综述，也认为炉前快速定氢，以脉冲——色谱法较为合适。尽管当前新的仪器，方法不断出现，但分析时间还需2—4分钟（包括石墨坩埚脱气为4—6分钟）加上取样、制备等时间就更长了，那就失去了炉中分析的意义。

“高速分析”在金属中气体分析中取得了一系列成果〔13-15〕，促进了高速分析的发展。〔16〕我们运用了我国创立的高速分析的理论，〔17〕使氢的分析技术有了重大的突破，在MSP-751型金属气体分析仪上，试验成功了钢中氢的高速分析。在分析标样及日常试样中取得了满意的结果，仪器灵敏度很高（0.01PPM），空白值且低又稳（<0.1PPM），分析结果准确，相对标准偏差为7%，测定范围广（1—1000PPM），试样重量可达3克，一个石墨坩埚竟可分析5—10次，分析时间为24秒（包括坩埚脱氧时间为50秒以内），不但再次创造了定氢分析速度的世界记录，〔4, 5, 18〕而且如此高速度的分析在金属分析的历史上是属少见。从炉中取样（包括制备、称样、分析等）后，可在2—3分钟得到钢液中准确含氢量，完全能满足炉中分析的要求，更具有重大经济价值。

二、实验与讨论

(一) 仪器装置及分析过程

本文采用仪器为 MSP-751 型金属气体分析仪，详细情况可参考资料。〔10〕试样在大流量氩气气氛里，我们使用了 Z·M 型石墨坩埚，在高温下熔融，石墨坩埚固定在水冷电极之间，于 750A 下脱气 20 秒，温度高达 3200 °C 以上，脱气完毕 1 秒后，加样器将试样立即倒入石墨坩埚中，加热 18 秒，电流为 550A 氩气带着释放出来的气体，通过 D·C 型碳分子筛的色谱柱，进行分离，在熔融終了 6 秒后，就从色谱柱流出，进入热导池，并进行测量。热导池输出的最大值在数字电压表上显示，并在数字打印机上打印，色谱图有自动平衡记录仪记录，脱气和气体分析周期一按动按钮就自动进行，由集成电路程序控制器，进行自动控制。

(二) Z·M 型石墨坩埚的研制、石墨坩埚高速脱气与试样高速熔融的探讨

众所周知，石墨坩埚材质对金属气体分析的影响极大，为此我们早已进行了一些探讨，并取得可喜的进展〔15〕。但在国内外文献资料中很少见到有关这方面报告，我们在研究钢中氢的高速分析时，为了满足高速脱气，高速熔融的需要，研制成功 Z·M 型石墨坩埚，该坩埚可加入了 3 克试样，一次高温脱气 20 秒，空白值小于 0.1 毫克（结果见表 1）一只坩埚可使用达 10 次，它的优越性能，实在难以置信。我们在适当时候报告此科研成果。我们在文献〔13〕中指出：“以秒种领域为参考系，严格控制加热峰时间，能显著降低氢的空白，时间愈短，空白愈低。但低于 3 秒试样有飞

溅现象。我们钢中氢的高速分析试样重达3克，为此在脱气完毕后1秒钟，立即加入，这样不但为超低空白创造了条件，而且由于试样提早加入，达到了高速熔融的目的。（因试样重无飞溅现象）

（三）D·C型碳分子筛的研制及氢的高速分离

碳分子筛是国外七十年代的新型色谱固定相^[20]，在无机气体等分析中有了应用。我们早在1974年对碳分子筛在金属气体中应用进行了研究，取得了满意结果，并于1976年用于我国第一台H.N.O三元素同时测定的MSP-751型金属气体分析仪，效果令人满意。最近在国内已广泛应用，但至今在国外金属中气体分析的文献，与同类型仪器中，尚未见到应用碳分子筛报道，而对碳分子筛高速分离探讨更无记载，这是我国在金属中气体分析的某些领域中赶超世界先进水平的一个重要因素。但我们在实践中感到柱寿命尚不够长，氢的分离速度还不能满足高速分析的需要，为此以秒钟领域为参考系对碳分子的特性进行综合探索研制成功了D·C型碳分子筛^[19]，它具有1.柱寿命长：一年来因人为因素打开仪器二次，但分离效果仍令人满意。2.分离效果好：从图1可以看出氢、氮分离十分完全，新型D·C型碳分子筛使氢峰提前，氮峰却延长5秒，这为氢的高速分析创造了条件。3.分离速度快：从原来47秒缩短到24秒，而且从色谱图中可以看出尚有很大潜力，对钢种较少的单位可使分析时间缩短到15秒（我们已做过实验，情况良好！）

（四）试样分析结果及再现性

将各种样品分析结果列于表2，而且用标钢做了再现性试验，结果见表3。从中可以看出本法准确度和再现性良好，钢中氢含量 ~ 4.4 PPM的数量级，相对标准偏差约为7%。

表1 Z.M型石墨坩埚空白值

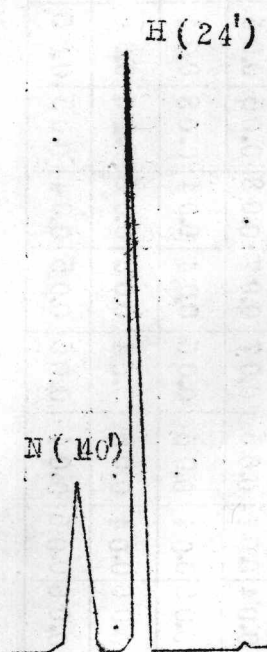
坩埚编号	空白值 (微克)													备注
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	
1	0.08	0.05	0.04	0.07	0.05	0.07	0.07	0.08	0.05	0.06	0.07	0.08	0.05	空白以3
2	0.07	0.05	0.05	0.04	0.05	0.06	0.04	0.04	0.08	0.04	0.07	0.07	0.04	克试样计
3	0.07	0.05	0.06	0.04	0.05	0.04	0.08	0.05	0.10	0.06	0.06	0.08	0.08	算
4	0.08	0.04	0.06	0.05	0.04	0.05	0.05	0.04	0.05	0.05	0.08	0.09	0.07	

表2 样品分析结果

样品种类	测得值 (PPM)	原来结果 (PPM)	备注
不锈钢-1	(平均值) 2.00	2.00	四次结果平均值
不锈钢-2	3.35	3.50	
BHQ-05-7	0.83	0.70	

表3 标样的标准偏差与再现性

标样名称	测得值 (PPM)	平均值 (PPM)	标准偏差
BH3111-1	4.40, 5.00, 5.00	4.66	0.34 (PPM)
	4.95, 4.40, 4.27		
	4.59, 4.79, 5.17		
	4.40, 4.27,		



分析条件：

流量：测量：150毫升/分 参比：150毫升/分

桥电流：80mA

冲洗：1500毫升/分 柱温：40℃

图1 钢中氢高速分析色谱分离图

参 考 文 献

1. "Jofiron and Steel Inct" 210, 3. (1972)
2. 缪良, 铸工, 3, 1, (1980)
3. 近年来钢铁中气体分析国外若干进展, 上海金属学会
1979年年会论文——漆德瑶。
4. 须藤惠美子, "ふんせき" 5, 289, (1979)
5. 最近国内外金属气体分析动态, 北京有色院, 1979年。
6. 第三次冶金部金属中气体分析交流会资料1979年10月
于自贡。
7. ADAMEL-LHOMARGY, Fast Analysis, Hydrogen.
Determinator. ITHAC-02, 1976. 3.
8. Leco RH-2 Hyarogen, Determinator, 1976.
9. LEYBOLD-HERAEUS. Rapid Analysis, Hydro-
gen, in Metals, Automatic Analyzer H₂A
2001, (1978)
10. 张传隆, MSP-751型金属气体分析仪研制, 1978年
上海化学化工学会论文选编, 74, 上海科技文献出版社
(1980)
11. 冶金部钢铁炉前快速定H攻关会会议纪要 1980.1
12. 新光金属厂, 氢标样鉴定会议纪要 1980.5
13. 张传隆, 理化检验(化学) 16, 3. 13, (1980) 全国
理化年会论文选登。

14. 张传隆, 高速分析理论——在金属气体分析中应用Ⅱ
炉外加样(占屑)钢铁——高温合金中氮的高速分析
全国理化年会资料 1979.
15. 张传隆, 微量氧高速分析, 同上。
16. 用宗祥等, 化学世界, 2, 48, (1980)
17. 用宗祥等, 同上 17, 1. 18, (1963)
18. 日本铁钢协会, 铁钢分析によける最近の进步, 1979.
19. 张传隆、鞠方堃: 碳分子筛在金属中气体分析的应用
中国化工学会、试剂学会第二次学术会议论文 53 号
1980. 11 于上海
20. 宋人奇: 碳分子筛的制备, 性能及其在色谱分析上的应用和展望 (1979 年全国第二次色谱分析会议资料)

