RH—IE定氢仪测定钢铁中的氢

张斗富　郜吉祥

（攀钢炼钢厂）

RH—IE系美国Leco公司生产的定氢仪，用于钢铁中氢含量的测定。

就钢中氢含量的测定来说，目前尚有相当多的困难和问题：一是取样、制样及试样的保管技术；二是仪器性能；三是分析技术。

为了保证RH—IE具有良好的精密度及准确度，采取了一些技术措施，使得该仪器相对误差小于4%，分析时间4～5min。

（一）RH—IE的技术措施

RH—IE上的技术措施，主要是解决定量提取、空白及吸附问题。

1.定量提取

（1）高温，脉冲瞬间加热，氢释放迅速。即使是奥氏体不锈钢，也能一次放完。

（2）使用碳还原法，使反应向有利于气体释放的方向进行。

（3）用锡做浴料的作用是增加了试样的流动性。

由于上述三条措施，使得氢能够定量释放。

2.吸附

吸附是定氢的困难之一，克服吸附的办法是：

（1）小样，减小克分比。

（2）放出的气体快速转移（200ml/min），迅速脱离吸附环境。

（3）用Sn做浴料，Sn在高温下挥发，使活性吸附层被涂复。

（4）减少反应时间（60s）。

3.空白

RH—IE降低空白的措施是：

（1）高纯载气，使用99.99%的Ar，并经600℃的CuO将H_2转化成水，CO转化成CO_2，尔后经NaOH及无水高氯酸镁除去之。

（2）脱气：在0.9kA的电流下将坩埚预先脱气，脱气电流远大于分析电流（0.6kA）。

由于上述措施，使得空白小于0.4ppm，一般为0.1～0.2ppm。

（二）RH—IE的检验试验

对RH—IE的检验及试验方法，是基于我们无其它定氢仪器及方法对照提出来的。现将这些试验分述于后。

1.核准的稳定性

方法：连续进行10次校准，求出绝对偏差、相对偏差及标准偏差（见表1）。

条件：t = 37℃　p = 660mmHg，载气流速200ml/min。$\bar{x}$ = 9.625

表 1

X_i	9.68	9.67	9.64	9.62	9.63	9.61	9.60	9.59	9.60	9.61
$X_i-\bar{X}$	+0.055	+0.045	+0.015	−0.005	+0.005	−0.015	−0.025	−0.035	−0.026	−0.015
$\frac{X_i-\bar{X}}{\bar{X}}\times100\%$	+0.57	+0.47	+0.15	−0.05	+0.05	−0.15	−0.26	−0.36	−0.26	−0.15
$(\bar{X}-X_i)^2$	0.003025	0.002025	0.000225	0.000025	0.000025	0.000225	0.000625	0.001225	0.000625	0.000225

$$\sum_{n=1}^{n=10}(\bar{x}-x_i)^2=0.008250 \qquad m=\sqrt{\frac{\sum(\bar{x}-x_i)^2}{n-1}}=\sqrt{\frac{0.008250}{n-1}}=0.030277$$

结论：校准的稳定性良好，标准偏差为0.03。

2.空白的稳定性

连续分析空白10次，求出绝对偏差（见表2）。

条件：t = 27℃，p = 660mmHg，经H_2校准，脱气电流0.80～0.88kA，分析电流0.66kA。

$\bar{x}=0.20$

表 2

X_i	0.20	0.31	0.23	0.16	0.18	0.17	0.21	0.23	0.16	0.16
$X_i-\bar{X}$	0.00	+0.11	+0.03	−0.04	−0.02	−0.03	+0.01	+0.03	−0.04	−0.04

结论：空白值一般稳定在±0.04ppm之内。个别空白值高是由于脱气电流太低（0.80kA）。

3.确定分析条件

方法：用6.3ppm之标钢，在分析电流分别为0.60，0.64，0.68kA时进行分析（见表3）

条件：经H_2校准，空白扣除。

表 3

分析电流，kA	分析值			平均值
0.60	6.24	6.20	6.24	6.23
0.64	6.17	6.29		6.23
0.68	6.54	6.61		6.58

结论：取0.62～0.64kA作为正常分析时的分析电流。

4.线性检查：

方法：用3.2,4.4,6.3ppm之标钢，每标钢分析三次，取平均值考查线性（见表4）。

表 4

标准值	分析值			平均值
3.2	3.14	3.37	3.46	3.32
4.4	4.03	4.46	4.09	4.19
6.3	6.24	6.24	6.23	6.24
1.6*	1.48	1.49	1.53	1.53

*1.6ppm之标准值，系采用3.2ppm之标钢，将重量补偿加倍之计算值，分析值系重量补偿加倍后的分析值。

结论：RH—IE具有良好的线性。

关于曲线外推的说明：

据说明书称：在2～5g试样范围内，分析范围为0.1～20ppm。我厂钢中氢含量约为2～3ppm，试样重约3g，绝对量为6～9ppm。线性检查最低点为3.2mpp，

最高点为6.3ppm，标钢重2g，绝对量为6～12ppm，因此，不存着曲线外推问题。限于标钢种类，对曲线上端及下端未做验证。

5.精密度及准确度

方法：用6.3ppm之标钢，连续分析10次，求出绝对偏差、相对偏差、标准偏差，并进行误差评定（见表5）。

条件：t＝29℃，　p＝662mmHg，经H_2校准，脱气电流0.082～0.90kA，分析电流0.62～0.64kA，扣除空白0.23，载气流量200ml/min，清洗流量约为600ml/min。

$\overline{X}=6.37$　　$X_{标}=6.3$

表 5

X_i	6.50	6.36	6.41	6.27	6.27	6.51	6.50	6.53	6.19	6.15
$X_i-\overline{X}$	+0.13	−0.01	+0.04	−0.10	−0.10	+0.14	+0.13	+0.16	−0.18	−0.22
$\frac{X_i-X}{X}\times100\%$	+2.0	−0.2	+0.6	−1.6	−1.6	+2.2	+2.2	+2.5	−2.8	−3.5
$(X-X_i)^2$	0.0169	0.0001	0.0016	0.0100	0.0100	0.0196	0.0169	0.0256	0.0324	0.0484

$$\sum_{n=1}^{10}(\overline{X}-X_i)^2=0.1815 \qquad m=\sqrt{\frac{\sum(\overline{x}-x_i)}{n-1}}=\sqrt{\frac{0.1815}{9}}=\pm0.1420$$

误差评定：

当用此方法分析时，取$\alpha=0.95$，$t_{10,0.95}=2.26$，单次分析：

绝对误差：$\delta=t_{n,\alpha}\cdot m=2.26\times(\pm0.1420)=\pm0.32$

相对误差：$\frac{\delta}{c}\times100\%=\frac{\pm0.32}{6.3}\times100\%=\pm5.1\%$

两次平行分析：

绝对误差：$\delta=t_{n,\alpha}\cdot\frac{m}{\sqrt{k}}=2.26\times\frac{\pm0.1420}{\sqrt{2}}=\pm0.23$

相对误差：$\frac{\delta}{c}\times100\%=\frac{\pm0.23}{6.3}\times100\%=\pm3.7\%$

结论：

两次平行分析，绝对误差不超过±0.23，相对误差不超过±3.7%。

6.平行分析试验

平行分析结果见表6。

表 6

试样号	分析值		
1	3.57		3.21
2	3.29		3.28
3	6.72		7.14
4	3.29		3.32
5	5.09		5.22
6	3.41	5.10	3.46
7	4.69		4.76
8	1.88	2.51	1.76
9	2.91		3.14
10	2.35		2.52

（三）结论

RH—IE定氢仪具有良好的线性、较低的空白值，相对误差不超过4%，平行分析令人满意，适用于钢铁中氢含量的测定。