

氧氮分析影响因素探讨

Discussion on Influence Factors of Nitrogen and Oxygen Determination

靳晓珠, 杨仲平, 徐 华, 陈祝炳

JIN Xiao-zhu, YANG Zhong-ping, XU Hua, CHEN Zhu-bing

(桂林矿产地质研究院, 广西桂林 541004)

(Guilin Institute of Geology for Mineral Resources, Guilin, Guangxi, 541004, China)

摘要:分析 LecoTC-400 氧氮分析仪应用过程中影响氧氮分析结果准确性的因素,认为使用该仪器进行分析测试时,首先必须保证所用试剂及器材(氦气、高氯酸镁、碱石棉、助熔剂、石墨坩锅)的有效性,其次要根据具体情况,选择适宜的标样进行校正,确定最佳分析功率、分析时间、助熔剂及称样量,以保证分析结果的准确性。

关键词:氧氮分析 标样校正 准确度

中图分类号:O659.2 文献标识码:A 文章编号:1002-7378(2006)S0-0499-03

Abstract: The influence factors in measuring nitrogen and oxygen by using TC400 nitrogen/oxygen determinator were discussed in this paper. In order to obtain high accuracy, all agents and materials including helium, magnesium perchlorate, soda asbestos, flux and graphite crucibles must be checked before using, and should be kept in activity conditions during determination. The suitable standard samples must be used for a good calibration curve. Besides, the analyzing power, analysis time, flux and sample's mass are important for the experiment.

Key words: standard sample calibration, nitrogen/oxygen determination, accuracy

美国 Leco 公司生产的 TC-系列氧氮分析仪具有自动化程度高、灵敏度高、准确度高及分析速度快等特点,已用于金属、合金、陶瓷等物料中氧、氮的测定^[1~7]。我院引进的 TC-400 氧氮分析仪经安装调试合格后,先后用于多种材料的氧氮分析。本文分析 TC-400 氧氮分析仪应用过程中影响氧氮分析准确性的因素,为充分发挥该类仪器的作用,更好地为科研和生产服务提供参考。

1 仪器原理

Leco TC-400 氧氮分析仪是以电极脉冲炉作热源,利用氮气和氦气的热导性能相差较大以及二氧化碳对红外光谱具有选择性吸收的特点,采用氦气为载气,将试样置于石墨坩锅中熔融,样品释放出的

氧与石墨坩锅中的碳发生反应生成二氧化碳,由红外检测器测定其氧含量;释放出的氮由 TCD 热导池测定氮含量,测定过程由计算机控制。

2 影响分析结果准确性的因素

2.1 仪器校正

TC-400 氧氮分析仪是通过与标准样品的标准值比较而获得被测样品的氧氮含量,校正系数直接影响到测定结果。仪器校正的关键在于标准物质的选择,不同物质的物理化学性质各异,其熔融性也不一样,因而,即使是含量相近的样品,在同一检测器所产生的信号也会有很大差异;而不同含量的同一样品,检测时产生的信号也不一定呈线性^[4]。

在日常分析中,一般采用与待分析试样基体相同、含量相近的标准样品来校准仪器。然而,新材料的研究日新月异,在分析测试领域不可能有品种齐全且含量适宜的标样供选用。因此,使用 TC-400 分析特殊样品时,可采用标准加入法进行校正,即在待

测试样中加入含量相近的类似标样一起熔融测定,根据标样氧氮含量及加入量确定校正系数。

2.2 空白值

空白值对测定结果影响很大,低而稳定的空白值是保证测试结果准确可靠的重要因素之一,这一点,在低含量样品的测定时尤为重要。空白值的大小受石墨坩埚、氮气的净化程度、助熔剂质量以及仪器密封性等因素的影响^[4]。石墨坩埚经高温脱气、助熔剂经表面处理,均可有效降低空白值^[5]。

因此,在正式使用 TC-400 氧氮分析仪分析前,应进行多次空白值的测量,直到得到的峰值稳定,方可进行仪器校正和样品分析。

2.3 载气

在使用 TC-400 氧氮分析仪进行测试时,载气的作用是吹刷空气,将样品释放的气体载送到检测池和为热导池提供参比气。因此,载气纯度对分析结果有直接的影响,分析中需要采用纯度不低于 99.99% 的氮气作为载气,进入仪器的载气需先进行净化,经过脱氧、去除二氧化碳及水分后进入检测系统。由表 1 可以看到, N_2 和 O_2 与 H_2O 、 CO 、 CO_2 、 Ar 的热导系数都较为接近,且都远小于载气的热导系数,一旦有任何一种气体随同 N_2 一同进入热导池,势必造成氮的检测结果偏高。

表 1 常见气体的热导系数^[6]

气 体	分子式	热导系数 (cal/cm·s·°C×10 ⁵)
氦气	He	33.0
氧气	O ₂	5.7
氮气	N ₂	5.6
水	H ₂ O	4.0
一氧化碳	CO	5.4
二氧化碳	CO ₂	3.3
氩气	Ar	3.8

正常情况下,由屏幕观察到的曲线起点应从坐标 O 点开始,若曲线计数起点较高,基本可以判断为气体不纯,可能有某种干扰气体随同分析气流一起进入热导池,且该种气体在载气中存在量较大。此类故障经常发生在气瓶中的氮气快用尽时,这是因为干扰气体的分子量都大于氮气的分子量,气瓶在长期静止放置的过程中,氮气与干扰气体在气瓶中有一定程度的分层现象,气瓶下部的干扰气体的密度远大于上部。当钢瓶的余压小于 5 MPa 时,不可继续使用。

另外,如果发现净化装置中的高氯酸镁结块或碱石棉变白,则表示该试剂已经失效,应及时更换;

当设备长时间处于停机状态时,开机后一定要对所有试剂进行检查并对失效试剂进行更换。

2.4 石墨坩埚

在氧氮分析过程中,石墨坩埚的作用有两个:经电极脉冲炉加热,提供样品熔融处理所需的热量;为还原样品中的氧提供碳源。石墨坩埚在生产和存放的过程中,会有一定量游离态的氧和氮附着于坩埚中,引起空白值的变化。因此石墨坩埚在样品熔融前,必须先进行脱气处理。脱气加热功率要稍高于分析加热功率,以保证脱氧脱氮完全。脱气的时间过短,杂质未脱完全,则会造成分析结果偏高,且重复性差;时间过长,会导致分析时间延长。不同样品应根据脱气后的分析结果来确定脱气时间的长短,一般选择 30s。

2.5 分析功率

通常加热功率越高,越有利于试样中氮的释放提取。但温度太高,易烧坏电极,缩短电极的使用寿命,且易造成石墨挥发,粉尘太厚,以致污染和堵塞气路。因此在保证试样完全熔融,气体被充分提取的前提下,选择一个较低的加热功率为上策。对于一般样品,选择脱气功率为 5800W,分析功率为 5200W。特殊样品可适当调高加热功率。

2.6 分析时间

由于各种试样的熔融情况不同,分析时间也应作相应调整。当输出峰值特别低时,应设置较高的比较水平,以排除分析结束前无效的输出值,并防止漂移,而最短分析时间应加大。我们的经验是把最短分析时间设定为 30s,比较水平设定为 1%。观察屏幕的氧氮曲线,若峰值在 30s 前出现,其基线平坦,氧氮释放曲线良好,无拖尾现象,说明试样熔融状况良好,仪器的分析条件设置合理。

2.7 助熔剂

使用 TC-400 氧氮分析仪分析一般的钢铁试样,不需加助熔剂,而对于熔点较高的合金、陶瓷等材料,则需加入一定量的助熔剂以降低熔点,使试样中的氧氮完全释放出来。对粉状试样而言,适当的助熔剂既能包裹试样,防止样品飞溅,又能降低待测试样的熔点,从而降低熔样温度。

常用的气体分析助熔剂有 Sn 箔(囊),Ni 箔(篮),Ni-Sn 混合助熔剂。镍助熔剂在高温条件下与样品形成一种低熔点合金,增强样品熔融性;锡助熔剂使气体更易从熔体中释放出来。试验发现:对氧的释放,用镍和镍加锡作助熔剂均可获得良好的助熔效果;而对氮的释放,用镍助熔和镍加锡混合助熔剂

效果亦较好,不加助熔剂和使用单一锡助熔剂,结果系统偏低。考虑到减少空白值,最好使用单一镍助熔剂。镍助熔剂与样品质量比为 3:1~10:1 时熔渣分布均匀,熔融效果良好,分析时选择两者的比例为 5:1。

2.8 称样量

称样量过少,称样误差大,且受空白和仪器波动影响较大;同时峰值过小,则 TC-400 氧氮分析仪的灵敏度就会不够。一般来说,适当地增加称样量,可以减小称样误差,但称样量过大,熔融性不好,气体释放不完全,同时峰值将有可能超出测试范围。实际操作时,应视样品含量及是否需加助熔剂确定称样量。

3 结束语

通过上述分析可以看出,使用 TC-400 氧氮分析仪进行测试,要得到准确稳定的检验结果,首先必须保证所用试剂及器材(氦气、高氯酸镁、碱石棉、助熔剂、石墨坩埚)的有效性,其次要根据具体情况,选择适宜的标样进行校正,确定最佳分析功率、分析时

间、助熔剂及称样量。同时,仪器的维护、保养也很重要。只有在实践中不断的摸索,认真总结,才能充分发挥仪器的作用,更好地为生产和科研服务。

参考文献:

- [1] 于阿华,丛兵兵,王永芬,等. 金属中氧氮测定——TC-136 脉冲加热惰气熔融法[J]. 机械工程师,1997,4: 25-26.
- [2] 方卫,刘伟,杨玉芳. 高温钛合金粉中氧氮的同时测定[J]. 分析试验室,2001,6(11):94.
- [3] 贾建平,徐炜,郑颖,等. TC600 氧氮联合测定仪的测试原理及应用[J]. 兵器材料科学与工程,2005,28(4): 71-73.
- [4] 肖红新,庄艾春,叶祥. 还原熔融法同时测定铜铬合金中氧氮[J]. 理化检验:化学分册,2003,39(9): 517-518.
- [5] 李萍. 水洗钼粉中氮的测定[J]. 硬质合金,2004,21(2):109.
- [6] 阵军. 提高钢中氧氮分析准确性的探讨[J]. 梅山科技,2005,4:46.
- [7] 林文泉,何永年. 陶瓷材料 AlN 及 TiCN 中氧、氮的测定[J]. 钢铁研究学报,1992,4(3):87-91.

(上接第 498 页)

4 结束语

三点比较式臭袋法^[1]是环境监测中一个比较特殊的标准推荐方法。由于该方法需要利用 6 名嗅辨员的嗅觉能力来进行测定,所以在测定时将会受到来自性别、年龄、时间、注意力和温湿度等方面因素的影响,从而使得在测定过程中不时出现个别嗅辨员状态时好时坏的情况,偶尔还会出现同一个监测对象的环境对照样品的小组正解率会比厂界样品的高,或者同一个样品在上午测定时的小组正解率很

低,而在下午测定时却很高的现象。因此,在运用该方法进行臭气浓度测定时应注意来自性别、年龄、时间、注意力和温湿度等方面因素的影响,并针对这些影响因素做好各方面细节工作,尽量避免或最大程度地减少影响,保证测定结果的精密度和准确度。

参考文献:

- [1] GB/T 14675-93. 空气质量恶臭的测定三点比较式臭袋法[S].