影响高频红外碳硫仪分析结果稳定性的因素

张长均 王 蓬 张之果

（钢铁研究总院测试所，北京 100081）

目前，各实验室中对金属中碳和硫元素的分析一般都采用高频红外碳硫分析仪。高频红外碳硫分析仪的厂商繁多，如德国ELTRA公司、美国LECO公司、日本Horiba公司，北京纳克分析仪器有限公司、北京万连达公司、上海德凯公司、无锡高速分析仪器有限公司等，都拥有自主产权的高频红外碳硫分析仪，并在各实验室中得到应用。在这些分析仪器的使用中，经常会遇到同一种样品、同一台仪器，由不同操作人员得出的数据会出现差异，甚至有时同一种样品、同一台仪器、相同操作人员，不同时间得出的数据也不尽相同。面对这个问题一般首要的怀疑对象是仪器，但往往经过对仪器硬件的检查，结论是仪器工作正常。本文依据对高频红外碳硫仪的原理、操作、分析流程的了解，总结出影响碳硫仪分析结果稳定性的几个因素。

1．样品的称重

样品称重不同，其所含的C、S的绝对质量就存在差别，导致分析结果落在仪器校正曲线上区域的不同，从而造成分析结果的波动，尤其在分析仪器的上、下限附近时这种影响表现更为突出。

红外分析方法的理论基础是朗博-比尔定律，因此校正曲线通常表现为“S”型，如图1所示，曲线的下端和上端偏离虚线表示的线性范围。以低含量样品为例（即曲线的下端），当样品称量重量较大时，得到的绝对质量的对应点为Ca；当样品称量重量比较小时，得到的绝对质量的对应点为Cb，由图中指示可见Cb已经偏离了虚线表示的线性关系，因此得到的含量结果就会偏高。对于高含量的样品，情况则相反，得到的分析结果会偏低。

另外，样品称重不同直接影响高频感应燃烧情况。碳硫仪的燃烧温度、状态不仅与高频炉本身设计的功率有关，而且与感应区内导磁物质的多少有关。燃烧温度不是持续恒定的，随着物质的熔化燃烧，感应量逐渐减少。例如，当分析某些难熔物质时（如硅铁），加入的助熔剂重量恒定，产生的热量恒定，此时过多的样品将会导致样品燃烧不完全，样品中的碳硫释放不完全。

2．助熔剂的加入量

影响分析结果稳定性的另一个因素是助熔剂的加入量，在分析低含量样品时该影响非常突出。例如分析碳硫含量小于15ppm的样品时，分别加入1500mg助熔剂与2000mg助熔剂（助熔剂中碳硫含量分别为C≤8ppm，S≤5ppm），因为助熔剂的加入量不参与分析结果计算，因此两次分析之间就引入了500mg助熔剂所含碳硫量的波动。假定助熔剂中碳硫含量均为3ppm，样品称重为500mg，由于助熔剂加入的重量不同就引入了3ppm的偏差。

3．样品、助熔剂的叠放次序

助熔剂不仅具有增加样品中导磁物质，从而提高燃烧温度，还具有增加样品流动性，稀释样品的作用。分析过程中，样品、助熔剂的叠放次序直接影响燃烧结果和分析稳定性。例如铁基样品直接在氧气下经高频感应而燃烧，反应剧烈，飞溅严重，容易造成燃烧室石英管的破损和陶瓷保护套的污染。换成以钨粒打底，样品置于上层，发现燃烧室中石英管也很快被污染，陶瓷保护套上粘了一层厚厚的铁屑，很难清理，不仅影响了燃烧管的使用寿命，还阻碍了氧气的供应，从而影响分析结果的稳定性。将样品置于底层，钨粒置于上层，分析结束后燃烧室内石英管非常干净，陶瓷热保护套上无金属飞溅，分析结果稳定。

4．坩埚的影响

坩埚的空白一直是碳硫分析人员关注的热点。未经处理的坩埚，空白从十几到几十ppm不等，预处理得当，坩埚空白可降至1ppm以下。试验证明，预处理时间和温度对获得坩埚稳定的低空白至关重要。例如，经4小时800℃烘烧后的坩埚，用于分析钢样，得到的结果波动很大。只加入助熔剂，得到0.6v的碳空白峰高，0.01%的碳含量，而处理得当的坩埚碳空白峰高通常小于0.02 v。因此，坩埚使用前一定要进行预处理，并控制合适的烘烧温度和时间，从而最大程度降低坩埚空白对分析结果稳定性的影响。

5．试剂的影响

试剂的效率直接影响分析结果的稳定性，甚至准确性。在高频红外碳硫分析仪的使用中分析气及载气的干燥纯净是降低系统空白，得到准确、稳定分析结果的保障。例如，将净化器试剂管中的试剂安装顺序颠倒，让气体先经过高氯酸镁，再经过碱石棉。碱石棉俗称火碱，也有吸水作用，但吸水效率不及高氯酸镁的强。因此，碱石棉吸收气体中所含的二氧化碳杂质的同时，会漏掉少量的水。使用标样（C：1.23%，S：0.032%）对碳的结果进行了分析比较，试剂安装顺序正常时分析结果相对标准偏差小于0.3%，而试剂安装顺序装反的情况下分析相对标准偏差达0.53%。

燃烧后用于干燥分析气的试剂（高氯酸镁）失效后，在高频炉关上之后的瞬间，硫的基线上会出现一个很小的峰。这是因为由外界空气带进炉膛的水汽未被干燥试剂完全吸收掉，而水汽的红外吸收特征峰的波长与二氧化硫的红外吸收特征峰相近，直接影响硫的分析结果，会造成硫的分析曲线拖尾，结果偏高。

6．灰尘的影响

分析过程中灰尘的积累所造成的吸附也是影响分析结果稳定性的重要因素，该影响在分析低含量样品时体现的尤为明显。例如，在分析硅铁时，一般采用的方法是：0.2g锡+0.2g样品+0.5g纯铁+1.5g钨粒。由于锡粒的加入，燃烧时产生的灰尘较大。在经过20次样品分析后，硫的结果比第一次分析结果偏低2ppm以上，随着分析次数的增加，此偏差越来越大。而彻底清理掉灰尘过滤器中的灰尘后，分析结果与第一次分析结果一致。因此，分析过程中，灰尘过滤器中的灰尘积累应及时清理。

7．温度的影响

温度对分析结果稳定性的影响主要体现在三个方面。首先，对粉尘过滤器的温度影响。在第6个因素中粉尘对分析气的吸附效果，相同的灰尘量温度越高，气体的吸附量越少。其次，气体分析的基础离不开气体状态方程，红外分析系统恒温控制的温度不同，会造成分析气体体积的变化，从而一定量的分析气体在不同温度下通过固定长度红外池的时间不同。另外，红外分析系统恒温控制温度的不同，会造成红外光源的发射光强的波动，以及热释电检测器的输出的差异，从而影响了分析结果的稳定性。

 综上所述，分析结果稳定性存在着多种影响因素，在分析过程中可综合考虑这些因素的影响，从而对分析结果作出准确的评价。避免由于错误估计了问题所在而影响了分析进度，增加仪器的维护成本。