

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДОРОДА В МЕТАЛЛАХ МЕТОДОМ ЭКСТРАКЦИИ В СРЕДЕ КИСЛОРОДА

Н.М.Гордик, Е.Н.Недерова
ОАО "Новосибирский завод химконцентратов"
630110, Новосибирск-110, Богдана Хмельницкого, 94

Поступила в редакцию 23 июля 2001 г.

Предложен способ и установка для определения содержания $1 \cdot 10^{-5}$ + $1 \cdot 10^{-4}$ % водорода в металлах. Суммарная погрешность определения составляет $0,48 \cdot 10^{-5}$ + $0,50 \cdot 10^{-5}$ %. Устройство можно использовать также для определения влажности твёрдых материалов.

Гордик Николай Матвеевич – кандидат технических наук, ведущий инженер ОАО «Новосибирский завод химконцентратов». Область научных интересов – аналитическая химия урана и его соединений, физико-химические методы определения примесей в урановых материалах. Автор 17 печатных работ.

Недерова Екатерина Николаевна – инженер химик-исследователь ЦЗЛ ОАО «Новосибирский завод химконцентратов». Область научных интересов – аналитическая химия урана и его соединений, физико-химические методы определения примесей в урановых материалах.

Все известные аналитические способы определения водорода в металлах в основном предусматривают предварительное его отделение с помощью высокотемпературной экстракции в среде инертного газа или вакуум-экстракции с последующим определением по теплопроводности, а также масс-спектрометрическим, спектральным, кулонометрическим, волюмометрическим или другими методами. Кроме того, во многих случаях для обеспечения полноты отделения водорода от исследуемого металла предусматривают сплавление образца с другими металлами (медью, свинцом, оловом и др.)

Наиболее известен для определения водорода в металлах способ вакуум-нагрева, который заключается в следующем. "Образец сбрасывают в графитовый тигель вакуумной печи, где при температуре $\geq 1200^\circ\text{C}$ происходит разложение всех водородосодержащих соединений металлов. Выделившийся при этом в газовую фазу водород поступает в анализатор, где измеряется его давление в известном объёме. Анализ проводят на установке "Гиредмет С-91 М1" или "Гиредмет С-1403М1" [1, п.4.5]. Основными недостатками данного спо-

соба являются сложность конструкции установки, необходимость получения глубокого вакуума и его измерения, работа с парортутными диффузионными насосами, калибровка емкости с известным объёмом.

Известен спектрально-изотопный способ определения водорода в цирконии [2, 3]. В кварцевый обменник помещают стружку циркония в смеси с медью. После предварительной тренировки обменника напускают известное количество чистого дейтерия, нагревают пробу в атмосфере дейтерия до температуры $1050 \pm 50^\circ\text{C}$ и, по достижении в твёрдой и газовой фазе изотопного равновесия, определяют с помощью спектрографа ДФС-8 отношение атомных концентраций водорода и дейтерия. Зная это отношение, навеску пробы и количество дейтерия, взятого для изотопного уравновешивания, рассчитывают количество водорода в анализируемом образце металла.

Также успешно в аналитической практике применяется масс-спектрометрический изотопный способ определения водорода в титане [4]. Методика основана на полном термическом разложении (при температуре более 1000°C) навес-

ки металла в смеси с медью, измерении объёма выделившегося газа и его последующем анализе на содержание изотопов водорода масс-спектрометрическим методом.

Недостатками обоих вышеуказанных методов являются: необходимость сплавления пробы с медью; возможность окисления водорода, необходимость точного знания содержания протия в меди и контрольном газе (дейтерии); измерение объёма газа, выделившегося при сплавлении испытываемой пробы.

Поэтому наиболее широкое применение в аналитической практике нашел способ определения водорода в металлах методом высокотемпературной экстракции в среде инертного газа с использованием анализаторов водорода модели RH-402 (RH-404) фирмы "LECO". В России за последнее время разработан ряд приборов, конструктивно мало отличающихся от RH-402 (RH-404). Например, в анализаторе водорода в металлах "МЕТАВАК-В" исследуемый металлический образец нагревается в графитовом тигле в атмосфере инертного газа до температуры выше 1800 °С. Выделившийся водород, предварительно прошедший очистку от сопутствующих газов, измеряют интегрированием выходного пика от детектора по теплопроводности. Основными недостатками метода высокотемпературной экстракции в среде инертного газа являются: необходимость для отделения водорода от исследуемого образца нагревать последний до очень высоких температур (> 1800 °С), получение которых связано с применением сложного дорогостоящего оборудования; ограничение величины навески анализируемой пробы; сложность химической очистки водорода от сопутствующих газов; сложность измерения температуры экстракции.

Целью данного исследования была разработка способа, позволяющего проводить экстракцию водорода из исследуемых материалов при относительно невысоких температурах (400-800 °С). Это позволяет упростить конструкцию устройства, применяемого для проведения анализа, и проводить измерение водорода кулонометрическим методом, не требующим очистки водорода от сопутствующих газов.

Следует отметить, что при нагревании любых исследуемых металлов не исключается возможность окисления водорода до воды. Но все способы определения водорода, кроме кулонометрического, завершаются измерением содержания водорода интегрированием выходного пика от детектора по теплопроводности или, как в случае изотопного метода, определением изотопного со-

става смеси протий-дейтерий. В этих двух последних случаях вода при установлении содержания водорода в процессе измерения не участвует, что может сказаться на достоверности результатов. Кулонометрический метод измерения водорода после его выделения из пробы свободен от этой погрешности, так как основан на окислении водорода до воды и измерении количества электричества, пошедшего на разложение электролита, а содержание водорода определяют расчётным путём.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

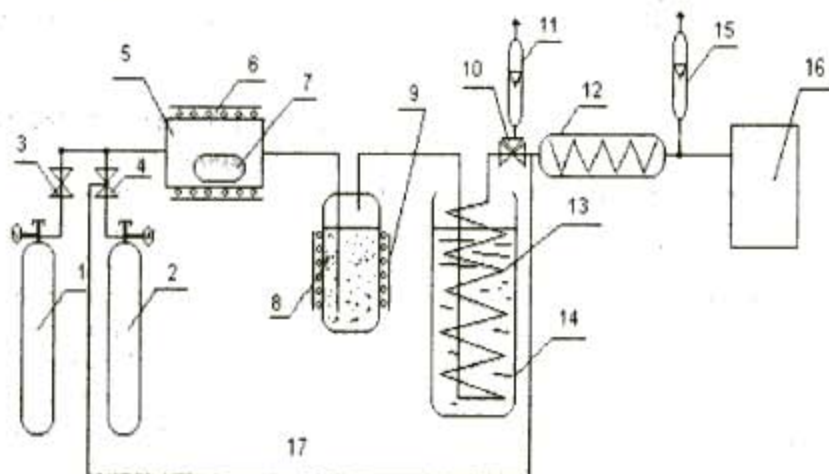
Навеску пробы помещают в кварцевую трубку, нагреваемую до температуры 400-800 °С (в зависимости от скорости окисления исследуемого металла). Через трубку пропускают кислород. При этом анализируемый металлический образец окисляется и превращается в мелкодисперсный порошок. Освободившийся водород потоком кислорода увлекается в реактор дожигания водорода до воды. Образовавшаяся вода также потоком кислорода доставляется в конденсатор, охлаждаемый жидким азотом или смесью углекислоты с ацетоном. Кислород, свободный от воды, сбрасывается в атмосферу. Затем в испаритель вместо кислорода подают инертный газ (газ-носитель). Снимают охлаждение конденсатора и вода из конденсатора доставляется газомносителем в кулонометрический датчик, где разлагается электролизом. Количество электричества, пошедшее на электролиз воды, регистрируется интегратором тока, что позволяет рассчитать количество водорода в пробе.

Методика может быть осуществлена с помощью установки, изображенной на рисунке.

Последовательность проведения определения водорода в металлах осуществляется следующим образом. Из баллона 2 с помощью вентиля 4 по обводному каналу 17 пропускается инертный газ через датчик 12. Включается интегратор тока 16 и печь 6. По ротаметру 15 устанавливают расход газа-носителя через датчик от 3 до 6 л/ч. Через один час, после установления стабильного показания тока электролиза в датчике, приступают к проведению анализа. Для этого в испаритель 5 помещают исследуемую пробу 7 в кварцевой лодочке. Из баллона 1 с помощью вентиля 3 пропускают кислород с расходом 3-6 л/ч., который в течение двух минут обмывает пробу и через дожигатель водорода 8, змеевик-конденсатор воды 13 и кран 10 сбрасывается в атмосферу вместе с атмосферным воздухом, поступившим в испаритель при загрузке пробы. Расход кислорода из-

меряется ротаметром 11. При этом удаляется вода, сорбированная поверхностью пробы и кварцевой лодочкой. Во время этой операции печь 6 находится в крайнем правом положении относительно лодочки на расстоянии, при котором температура лодочки с пробой не превышает 100°C. После завершения продувки испарителя печь надвигается на пробу и в течение 10 мин при температуре 400-800°C проба, окисляясь и

разрушаясь, превращается в порошок. При этом растворенный и окклюдированный водород, а также водород, освободившийся при разложении гидридов, потоком кислорода перемещается в дожигатель водорода до воды 8. Затем пары воды, проходя через змеевик 13, охлаждаемый жидким азотом (или смесью углекислоты с ацетоном), вымораживаются и кислород сбрасывается в атмосферу через кран 10.



Установка для определения содержания водорода в металлах

После завершения окисления исследуемого образца вентиль 3 закрывают, открывают вентиль 4, направляя поток газа-носителя в испаритель 5. Поворотом крана 10 поток газа-носителя (азот, аргон, гелий) направляют в кулонометрический датчик 12 и ротаметром 15 устанавливают расход газа через датчик. После установления необходимого расхода газа через датчик (3-6 л/ч) сосуд Дьюара 14 снимают со змеевика 13, включают интегратор тока и через 5 минут регистрируют показания интегратора 16. Далее рассчитывают содержание водорода в пробе.

Предложенным способом проанализирован ряд образцов металлического урана с содержанием водорода от $1,6 \cdot 10^{-5}$ до $4 \cdot 10^{-4}\%$. Суммарная погрешность определения водорода составила $0,48 \cdot 10^{-5} + 0,50 \cdot 10^{-3}\%$.

В случае определения влажности твердых материалов воду, выделившуюся при нагревании пробы потоком газа-носителя, перемещают в датчик при снятом сосуде Дьюара со змеевика. Та-

ким образом, предложенное устройство может быть использовано также для определения влажности твердых материалов.

ВЫВОДЫ

Использование способа экстракции водорода путем окисления исследуемого металла с использованием предложенного устройства даёт возможность:

- определять содержание водорода в металлах при относительно низких температурах;
- упростить конструкцию устройства, применяемого для определения водорода в металлах;
- применить способ определения водорода, не требующий сложной химической очистки водорода от сопутствующих газов;
- работать с укрупнёнными навесками проб, что обеспечивает повышение чувствительности метода определения водорода и снижение погрешности анализа

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 22720.1-77. Методы определения кислорода, водорода, азота и углерода. С.26.
2. Фёдоров Т.Г. Спектральный изотопный анализ водорода. Определение концентраций водорода в металлах. М.: Атомиздат, 1980. С.18.
3. ОИ 001.288-87. Спектрально-изотопный метод определения водорода в цирконии.
4. АОД 60.188. Метод масс-спектрометрического определения водорода в титане.
5. Анализатор водорода в металлах "МЕТАВАК", Госреестр № 17767. Сертификат об утверждении типа средств измерений RU.C.31.005.A № 5556.

* * * * *