

УДК 543.42**С.В. СПИРИНА**, канд. хим. наук, заведующий отделом,**Н.Н. ГРИЦЕНКО**, канд. хим. наук, ведущий научный сотрудник, **Е.А. СНЕЖКО**, научный сотрудник

Украинский научно-технический центр металлургической промышленности

«Энергосталь» (ГП «УкрНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков

И.И. ЛЮБОРЕЦ, начальник лаборатории, **Н.А. ДРОЖКО**, начальник лаборатории,**И.Ю. БОГОСЛАВСКАЯ**, начальник группы

ПАО «Никопольский завод ферросплавов» (ПАО «НЗФ»), г. Никополь

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ДЛЯ АНАЛИЗА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФЕРРОСПЛАВОВ, ФЛЮСОВ, ШЛАКОВ, ШЛАМОВ И ПЫЛЕЙ

Разработаны и аттестованы четыре методики выполнения измерений массовых концентраций марганца, кремния, серы, фосфора, железа, меди, титана, кальция, магния, алюминия, молибдена, бора, кобальта, хрома, никеля, свинца, цинка, олова, мышьяка и ртути в ферросплавах, флюсах, шлаках, шламах и пылях методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Приведены способы разложения проб для различных материалов, указаны длины волн аналитических линий для каждого элемента. Рассчитаны нормативы контроля погрешности, а также суммарная и стандартная неопределенности результатов измерений.

Ключевые слова: методика выполнения измерений, ферросплавы, ферромарганец, флюсы, шлаки, шламы, пыли, оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой, элемент, компонент, погрешность измерения, неопределенность результата измерения, диапазон, длина волны аналитической линии.



ПАО «Никопольский завод ферросплавов» (ПАО «НЗФ») является одним из крупнейших в мире производителей марганцевых ферросплавов – силикомарганца и ферромарганца. Поставки продукции на мировой рынок стимулируют предприятие к постоянному улучшению ее качества, доведению его уровня до соответствия требованиям международных стандартов.

Как известно, одним из главных показателей качества ферросплавов является их химический состав. Национальные стандарты регламентируют его контроль по пяти основным элементам – марганцу, кремнию, углероду, сере и фосфору. В контрактах на поставки ферросплавов за рубеж список требований значительно шире. В частности, устанавливается обязательный контроль содержания микропримесей – меди, титана, кальция, магния, алюминия, молибдена, бора, кобальта, хрома, никеля, свинца, цинка, олова, мышьяка и ртути (их уровень может колебаться в пределах $n \cdot 10^{-2}$ – $n \cdot 10^{-4}$ массовых долей). Необходимость в анализе марганцевых сырьевых материалов на соответствие содержания указанных элементов существующим нормам возникает также при получении гигиенических паспортов на данное сырье.

Определение микропримесей в материалах и продукции ферросплавного производства в диапазоне концентраций менее 0,01 % является сложной аналитической задачей как для химических, так и для спектральных методов анализа. Химические методы трудоемки и длительны, поскольку требуют дополнительных операций для отделения сопутствующих элементов. Спектральные методы ограничены необходимостью иметь определенное количество стандартных образцов для построения градуировочных графиков. Кроме того, введение нормирования микропримесей в ферросплавах привело к значительному увеличению числа элементопределений.

Для решения этих вопросов ПАО «НЗФ» был приобретен и освоен оптический эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Radial производства компании Thermo Fisher Scientific (Великобритания). Источником излучения данного спектрометра является высокочастотный генератор с кристаллическим контролем. В приборе установлен высококачественный твердотельный детектор на базе чипа Thermo RACID 86, обеспечивающий высококонтрастное отображение спектра без эффектов перетекания заряда (считывание данных – неразрушающее). Выбранные линии с определенной длиной волны одновременно интегрируются по интенсивности. При этом время интегрирования для каждой линии выбирается индивидуально для обеспечения максимального соотношения сигнал/шум и удержания уровня фотоэлектрического сигнала в линейной области детектора.

Принцип действия прибора следующий. Жидкие образцы (в виде аэрозоля, переносимого аргонном) попадают в плазменный разряд, где аэрозоль ионизируется и атомизируется. Образующиеся атомы и ионы находятся в возбужденном состоянии и при переходе в нормальное состояние излучают свет той длины волны, которая характерна для каждого из элементов, что обуславливает появление определенных линий спектра в результате передачи света оптической системой на детектор. Полный спектральный диапазон прибора составляет от 166 до 847 нм.

В связи с внедрением этого прибора в аналитическую практику предприятия и отсутствием соответствующих стандартизованных методик возникла необходимость в разработке новых методик выполнения измерений (МВИ) и проведении их метрологической аттестации.

В данной работе рассматриваются четыре МВИ, разработанные ПАО «НЗФ» совместно с ГП «УкрНТЦ «Энергосталь» и предназначенные для определения массовых долей элементов и компонентов в марганцевых ферросплавах, флюсах, шлаках, шлаках, пылях, марганцевых сырьевых материалах и марганце металлическом методом эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

В табл. 1 приведены регистрационные номера МВИ, названия анализируемых материалов и определяемых элементов (компонентов), а также диапазоны их содержания.

Все разработанные методики соответствуют требованиям [1], [2] и основаны на измерении интенсивности излучений аналитических спектральных линий определяемых элементов при возбуждении спектра индуктивно-связанной плазмой. Связь интенсивностей спектральных линий с концентрациями элементов в растворе устанавливается с помощью градуировочных графиков.

МВИ включают в себя следующие разделы: область применения, нормативные ссылки, общие требования, требования к характеристикам погрешности измерений, условиям проведения измерений, квалификации оператора и требования безопасности. В разделах МВИ регламентированы требования к используемым при проведении анализа аппаратуре и реактивам, подготовке пробы к анализу, процедуре выполнения измерения, нормам точности и нормативам ее контроля. В МВИ подробно описаны порядок приготовления стандартных растворов и аттестованных смесей, режимы работы прибора при определении каждого элемента (компонента), а также процедуры проведения калибровки и рестандартизации прибора.

Таблица 1 – Разработанные и аттестованные МВИ

№ МВИ	Наименование материала	Определяемый элемент (компонент)	Диапазон определяемого элемента (компонента), массовая доля, %
МЭ 191:2012	Ферросплавы: ферромарганец, ферросиликомарганец, марганец металлический и другие материалы ферросплавного производства	Марганец	20,0–100,0
		Фосфор	0,02–5,00
		Кремний	0,1–50,0
		Железо	1,0–25,0
		Алюминий	0,002–7,0
		Сера	0,002–0,05
		Титан	0,01–0,3
		Медь	0,003–0,10
		Кобальт	0,003–0,2
		Никель	0,01–0,2
		Хром	0,001–0,7
		Кальций	0,02–0,6
		Свинец	0,001–0,10
		Магний	0,002–0,10
		Цинк	0,001–0,10
		Олово	0,001–0,10
Мышьяк	0,001–0,10		
Ртуть	0,0001–0,002		
МЭ 157:2009 с изм. № 1	Марганцевые руды, концентраты, агломераты	Диоксид кремния	2,0–40,0
		Оксид кальция	0,2–40,0
		Оксид магния	0,2–10,0
		Железо общее	0,2–20,0
		Оксид алюминия (III)	0,2–8,0
		Марганец	15,0–58,0
		Фосфор	0,02–0,5
Сера	0,005–1,0		
МЭ 166:2010	Шлаки, шламы, пыли, флюсы, марганцевые сырьевые материалы, глиноземы	Оксид калия	0,1–10,0
		Оксид натрия	0,1–10,0
МЭ 187:2011	Флюсы, шлаки, шламы, пыли	Диоксид кремния	0,5–55,0
		Оксид железа (III)	0,02–20,0
		Оксид алюминия (III)	0,5–60,0
		Оксид кальция	1,0–99,0
		Оксид магния	0,2–27,0
		Оксид марганца	0,1–70,0
		Диоксид титана	0,5–15,0
		Диоксид циркония	0,5–10,0
		Фосфор	0,002–0,5
		Оксид хрома (III)	0,2–5,0
Оксид бора	0,05–10,0		

Для калибровки спектрометра использовали:

- стандартные образцы (СО) категорий МСО, ГСО, ДСЗУ, ГСЗУ и СЗП в соответствии с [3];
- аттестованные (синтетические) смеси, приготовленные из МСО, ГСО, ДСЗУ, ГСЗУ или СЗП с добавлением стандартного раствора, или приготовленные из стандартного раствора (в случае отсутствия соответствующего стандартного образца).

Рестандартизацию прибора проводили перед началом измерения для снижения погрешности дрейфа

интенсивностей. При этом использовали одну градуировочную точку из нижней части калибровочного графика и одну – из верхней части.

Все синтетические смеси и стандартные растворы аттестованы в соответствии с [4] и зарегистрированы в отраслевом реестре. Представленные в МВИ единицы измерений соответствуют требованиям [5].

Важную роль в получении достоверных результатов анализа играет процесс вскрытия проб анализируемых материалов и перевод их в раствор. В табл. 2 приведены



рекомендуемые способы разложения проб для различных материалов в зависимости от содержания определяемого элемента или компонента, а также рекомен-

дуемые длины волн аналитических линий. В качестве внутреннего стандарта были использованы растворы кадмия.

Таблица 2 – Рекомендуемые условия проведения анализа

Способ вскрытия пробы	Определяемый элемент (компонент)	Диапазон определяемого элемента (компонента), массовая доля, %	Длина волны аналитической линии, нм
Ферросплавы			
Сплавление со смесью $K_2CO_3 \cdot Na_2CO_3 + Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (2:3)	Марганец	20–100	222,184 288,958
	Фосфор	0,1–5,0	177,495 178,284
	Кремний	0,1–50,0	212,412 251,611
	Железо	1,0–25,0	240,488 261,187
Кислотное разложение при содержании Si свыше 6,0 % $10 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ (2:1) + $0,5 \text{ см}^3 \text{ HF}$ Процедуру повторяют три раза	Марганец	60–95	222,184 288,958
	Фосфор	0,03–0,9	177,495 178,284
	Кремний	13,5–25,0	212,412 251,611
	Железо	2,0–14,0	240,488 261,187
Кислотное разложение $10 \text{ см}^3 \text{ HNO}_3$ (2:1), через 10 мин $0,5 \text{ см}^3 \text{ HF}$	Фосфор	0,02–0,10	177,495 178,284
	Алюминий	0,1–7,0	394,401 396,152
	Сера	0,002–0,05	180,731 182,034
	Титан	0,01–0,3	308,802 323,452
	Никель	0,01–0,2	221,647 231,604
	Хром	0,1–0,7	284,325 359,349
	Кальций	0,02–0,6	184,006 373,690
Определение низких содержаний			
Кислотное разложение с доплавом нерастворимого остатка	Свинец	0,001–0,10	220,353 168,215
	Алюминий	0,002–1,0	394,401 396,152
	Хром	0,001–0,7	284,325 359,349
	Медь	0,003–0,10	224,700 324,754
	Кобальт	0,003–0,2	228,616 235,342
	Титан	0,01–0,3	308,802 323,452
	Никель	0,01–0,2	221,647 231,604
	Цинк	0,001–0,10	206,200 481,053
	Олово	0,001–0,10	189,989 189,989

Таблица 2 – Продолжение

Способ вскрытия пробы	Определяемый элемент (компонент)	Диапазон определяемого элемента (компонента), массовая доля, %	Длина волны аналитической линии, нм	
Разложение в микроволновой печи MARS-5, $t = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, 15 мин	Марганец	75–95	222,184 288,958	
	Фосфор	0,05–0,8	177,495 178,284	
	Кремний	0,2–5,5	212,412 251,611	
	Железо	2,2–22,0	240,488 261,187	
	Мышьяк	0,001–0,10	189,042 193,759	
Кислотное разложение с гидридной приставкой	Ртуть	0,0002–0,002	184,950 194,227	
	Магний	0,002–0,10	279,553 280,270	
Марганцевые руды, концентраты и агломераты				
Сплавление $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2:1)	Диоксид кремния	2,0–40,0	185,067 212,412	
	Оксид кальция	2,0–40,0	183,801 184,006	
	Оксид магния	0,2–10,0	202,582 279,079	
	Железо общее	0,2–20,0	271,441 273,074	
	Оксид алюминия	0,5–8,0	394,401 309,271	
	Марганец	15,0–58,0	191,510 222,184	
	Фосфор	0,02–0,5	178,284 185,942	
Спекание $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO} + \text{KBrO}_3$ (3:2:0,2)	Сера	0,005–1,0	180,731 182,034	
Флюсы, шламы, пыли				
Сплавление Вариант А $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (2:3)	Диоксид кремния	0,5–55,0	185,067 212,412	
	Оксид железа (III)	0,02–20,0	271,441 273,074	
	Оксид алюминия	0,5–60,0	394,401 309,271	
	Оксид кальция	1,0–99,0	183,801 184,006	
	Оксид магния	0,2–27,0	202,582 279,079	
	Оксид марганца (II)	0,1–70,0	191,510 222,184	
	Оксид титана (IV)	0,5–15,0	337,280 338,376	
	Оксид циркония	0,5–10,0	339,198 343,823	
	Фосфор	0,002–0,5	178,284 185,942	
	Оксид хрома	0,2–0,5	284,325 359,349	
	Сплавление Вариант Б $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ (6r)	Оксид бора (III)	0,05–10,0	182,591 182,641



Таблица 2 – Продолжение

Способ вскрытия пробы	Определяемый элемент (компонент)	Диапазон определяемого элемента (компонента), массовая доля, %	Длина волны аналитической линии, нм
1. Сплавление для труднорастворимых материалов	Оксид калия	0,1–10,0	766,490 (44)
			769,896 (44)
2. Кислотное растворение	Оксид натрия	0,1–10,0	588,995 (57)
3. Разложение в микроволновой печи MARS-5			589,592 (57)

Как видно из табл. 2, для вскрытия навески широко использовали методы сплавления, кислотное растворение, разложение пробы в микроволновой печи MARS-5 и спекание, а при определении микропримесей – кислотное растворение с доплавом.

Применение оптического эмиссионного спектрометра ИСП iCAP 6300 Radial и разработанных методик разложения проб исключили влияние сопутствующих элементов, позволили сэкономить реактивы, ускорить время выполнения анализа и сократить выбросы в атмосферу паров токсичных кислот (SO_3^{2-} , Cl⁻, F⁻, NO₂⁻, P₂O₅). Кроме того, разработанные МВИ могут быть использованы при аттестации стандартных образцов на содержание микропримесей для спектрального анализа. Все рассмотренные методики опробованы на практике в контрольно-аналитической лаборатории ЦЗЛ ПАО «НЗФ».

Оценка показателей точности измерений при аттестации МВИ выполнена в соответствии с [2] и [6]. Характеристики погрешности определялись во всем диапазоне измерений для каждого элемента и компонента во всех аттестуемых методиках.

Для каждой выбранной точки диапазона проводили не менее 30 серий по два параллельных измерения определяемого элемента (компонента) в стандартных образцах или аттестованных смесях. На основании полученных результатов после проверки их на соответствие гипотезе о случайном характере отклонения крайних средних значений от общего среднего с помощью t-критерия и критерия Кохрена рассчитаны средние квадратические отклонения (СКО) части случайной погрешности результатов анализа, характеризующей сходимость параллельных определений σ_r и СКО случайной погрешности результатов анализа $\sigma_{R\text{ан}}$, характеризующей воспроизводимость измерений.

Были рассчитаны показатели правильности измерений, СКО неисключенной систематической погрешности результатов анализа $\sigma(\Delta_c)$, а также показатель точности измерений – СКО погрешности результатов анализа $\sigma(\Delta)$. Оценка систематической погрешности результатов анализа показала ее статистическую незначимость на фоне случайной погрешности.

Сравнение полученных значений СКО случайной составляющей погрешности результатов измерений $\sigma_{R\text{ан}}$ с отраслевыми нормированными значениями СКО ($\sigma_{R\text{ан}}$) для химических анализов соответствующих материалов, приведенных в отраслевом нормативном документе [7], показало, что все рассчитанные значения $\sigma_{R\text{ан}}$ меньше нормируемых. Следовательно, разработанные МВИ удовлетворяют требованиям, предъявляемым к методам анализа марганца металлического, ферросплавов, материалов ферросплавного производства и сырьевых материалов.

На основании полученных характеристик погрешности в соответствии с [6] и [8] были рассчитаны основные нормативы контроля сходимости, воспроизводимости и правильности результатов. Допустимое расхождение между результатами двух (трех) параллельных измерений для доверительной вероятности $P = 0,95$ (контроль сходимости измерений) рассчитывали по соотношениям $d_2 = 2,77 \sigma_{\text{ан}}$; $d_3 = 3,31 \sigma_{\text{ан}}$.

Допустимое отклонение результата анализа стандартного образца от его аттестованного значения для доверительной вероятности $P = 0,85$ (контроль правильности результата анализа) находили из равенства $\delta = 1,44 \sigma_{R\text{ан}}$. Допустимое отклонение между результатами анализа, полученными в условиях внутрилабораторной воспроизводимости для доверительной вероятности $P = 0,95$ (контроль воспроизводимости результата анализа), рассчитывали из соотношения $D_2 = 2,77 \sigma_{R\text{ан}}$. Допустимые нормы погрешности результата анализа для доверительной вероятности $P = 0,95$ определяли из равенства $\Delta = 2,2 \sigma_{R\text{ан}}$. Помимо характеристик погрешности и нормативов контроля погрешности результатов измерений с учетом полученных экспериментальных данных и в соответствии с [9] и [10] для каждого диапазона измерений были оценены стандартная неопределенность по типу А $u_A(x)$, суммарная стандартная неопределенность $u_c(y)$ (y – измеряемая величина) и расширенная неопределенность U_p для уровня доверия p ($U_p = 2u_c(y)$). Исследованы предполагаемые виды зависимости неопределенности результатов измерений величины:

$$u_c(y) = a_1 + b_1 y,$$

$$u_c(y) = a_2 + b_2 \lg y,$$

$$\lg[u_c(y)] = a_3 + b_3 y,$$

$$u_c(y) = 10^a y^b.$$

В качестве неопределенности измерений массовой доли определяемого элемента или компонента принимали максимальное значение неопределенности из всех рассчитанных значений во всем диапазоне измерений.

Методики прошли метрологическую экспертизу и утверждение в ГП «УкрНТЦ «Энергосталь» – головной организации метрологической службы промышленности – и зарегистрированы в отраслевом реестре.

Контрольно-аналитическая лаборатория ЦЗЛ ПАО «НЗФ» активно применяет аттестованные МВИ как для входного контроля, так и для контроля технологических процессов и готовой продукции.

Разработанные МВИ позволили решить множество аналитических задач и обеспечить контроль химического состава марганцевых ферросплавов, марганца металлического и материалов ферросплавного производства с высокой точностью, воспроизводимостью и экспрессностью, что способствовало получению высококачественной продукции и повышению ее конкурентоспособности на внутреннем и мировом рынках.

Разроблено та аттестовано чотири методики виконання вимірювань масових концентрацій марганцю, кремнію, сірки, фосфору, заліза, міді, титану, кальцію, магнію, алюмінію, молібдену, бору, кобальту, хрому, нікелю, свинцю, цинку, олова, миш'яку та ртуті у ферросплавах, флюсах, шлаках, шламах і пилу методом емісійної спектроскопії з індуктивно-зв'язаною плазмою. Наведено способи розкладання проб для різних матеріалів, вказано довжини хвиль аналітичних ліній для кожного елемента. Розраховано нормативи контролю похибки, а також сумарна і стандартна невизначеності результатів вимірювань.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ГОСТ 8.010-99. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики выполнения измерений. Общие положения.
2. ГР 3-035-2004. Методики виконання вимірювань та засоби вимірювальної техніки, що застосовуються під час визначення хімічного складу матеріалів чорної металургії. Організація і порядок проведення атестації.
3. ГОСТ 8.315-97. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов.
4. СОУ-Н МПП 77.080-095:2008. Суміші атестовані. Порядок готування та атестації.
5. ДСТУ 3651.1-97. Метрологія. Одиниці фізичних величин. Похідні одиниці фізичних величин міжнародної системи одиниць та позасистемні одиниці. Основні поняття. Назви та позначення.
6. ДСТУ-Н РМГ 61:2006. Метрологія. Показники точності, правильності, прецизійності методик кількісного хімічного аналізу. Методи оцінювання (РМГ 61-2003, IDT).
7. СОУ-Н МПП 77.080-012:2004. Норми похибки кількісного хімічного аналізу матеріалів чорної металургії.
8. ДСТУ-Н РМГ 76:2008. Метрологія. Внутрішній контроль якості результатів кількісного хімічного аналізу.
9. ДСТУ-Н РМГ 43:2006. Применение руководства по выражению неопределенности измерений.
10. СОУ-Н МПП 77.080-093:2008. Невизначеність вимірювань хімічного складу речовин та матеріалів. Методи вираження та оцінювання.

Поступила в редакцию 03.10.2013

Four techniques for measuring mass concentrations of manganese, silicon, sulfur, phosphorus, iron, copper, titanium, calcium, magnesium, aluminum, molybdenum, boron, cobalt, chromium, nickel, lead, zinc, tin, arsenic and mercury in ferroalloys, flux, slag, sludge and dusts by emission spectrometry method with inductively coupled plasma were developed and certified. Ways for sample decomposing for different materials are given; wavelengths of analytical lines for each element are specified. Standards for error control as well as total and standard uncertainty of measurement results were calculated.