

УДК 543:389.6

## ОСОБЕННОСТИ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ПЫЛЕВЫБРОСОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ АГРЕГАТОВ

Л.С. Фокина, С.Ф. Федорова, Н.Д. Федорова, Г.Н. Попкова, В.С. Нустрова  
 ЗАО «Институт стандартных образцов»  
 620219, Екатеринбург, пр. Ленина, 101/2  
 iso@mail.ur.ru

Рассмотрены особенности анализа СО состава пылевых выбросов металлургических агрегатов. Разработаны и внесены в реестр 24 методики выполнения измерений, предназначенные для установления химического состава СО и для аналитического контроля пылевых выбросов металлургических агрегатов на 21 компонент.

**Фокина Лидия Семеновна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник аналитической лаборатории ИЦ ЗАО «ИСО». Область научных интересов: аналитическая химия, разработка НД для аттестации стандартных образцов состава материалов черной металлургии. Автор 50 печатных работ.

**Федорова Светлана Фоминична** – заведующая аналитической лабораторией ИЦ ЗАО «ИСО». Область научных интересов: физико-химические и химические методы определения компонентов в материалах черной металлургии, разработка стандартных образцов. Автор 32 печатных работ.

**Федорова Нина Дмитриевна** – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник службы качества СО ИЦ ЗАО «ИСО». Область научных интересов: аналитическая химия, стандартные образцы для контроля качества металлопродукции. Автор 87 печатных работ.

**Попкова Галина Натановна** – кандидат химических наук, старший научный сотрудник аналитической лаборатории ИЦ ЗАО «ИСО». Область научных интересов: атомно-абсорбционный анализ, вольтамперометрия, разработка стандартных образцов. Автор 50 печатных работ и 4 авторских свидетельств.

**Нустрова Венера Сунагатовна** – научный сотрудник аналитической лаборатории ИЦ ЗАО «ИСО». Область научных интересов: разработка методик количественного химического анализа материалов черной металлургии, аттестация стандартных образцов состава материалов черной металлургии. Автор 25 печатных работ.

Институт стандартных образцов в 1994 году впервые выпустил 2 стандартных образца (СО) состава конверторных (Э1) и сталеплавильных выбросов (Э2). Данное сообщение посвящено выпуску СО состава мартеновских (Э3) и доменных (Э4, Э5) пылевых выбросов.

При разработке методов определения железа общего, оксидов кремния, марганца (II), титана (IV), никеля, меди, мышьяка, кальция, магния, алюминия за основу взяты методики анализа железорудного сырья, разработанные в Институте и регламентированные Государственными стандартами на методы химического анализа железных руд. При разработке методов определения олова, свинца, цинка, фосфора использованы экспериментальные данные, полученные в результате методических работ, проведенных в институте в предыдущие годы. Дополнительные исследования касались способов разложения материала проб пылевых выбросов в связи с особенностями их состава и наличием повышенных содержаний оксида кремния (до 10 %) и углерода (~13%). Как показали исследования, кислотное разложение не обеспечивает полного вскрытия проб материала СО даже при выпаривании с хлорной или серной кислотами и требует операций удаления кремния и доплавления нерастворимого остатка.

Методики выполнения измерений (МВИ) компонентов проб пылевых выбросов металлургических агрегатов, разработанные для аттестации СО и промышленного контроля, содержат различные варианты кислотного разложения, обусловленные последующими алгоритмами МВИ, а именно:

-растворение в соляной кислоте, окисление карбидов азотной кислотой и доплавление нерастворимого остатка с углекислым натрием или

пиросерноокислым калием (в методиках полярографического определения олова, цинка и свинца после отгонки кремния остаток растворяли в соляной кислоте и присоединяли к основному фильтрату);

-растворение в смеси указанных выше кислот, дополнительное введение, в зависимости от дальнейшего хода анализа, серной или хлорной кислоты и доплавление нерастворимого остатка, как указано выше;

-растворение в платиновых чашках или чашках из стеклоуглерода в смеси азотной, фтористоводородной и серной или хлорной кислот с доплавлением нерастворимого остатка, как указано выше.

Использование кислотного разложения из-за введения дополнительных операций удлиняет время проведения анализа. В ряде случаев, особенно в условиях производства, более предпочтительным является щелочное сплавление или спекание (например, при определении мышьяка), которое обеспечивает и полноту разложения проб пылевых выбросов, и необходимую скорость выполнения измерений. В разработанных МВИ в качестве плавней рекомендуются смеси натрия углекислого и буры, взятых в соотношении 2:1 или 4:1 (сплавление в тиглях из платины), а также предусмотрено сплавление навески материала с пероксидом натрия в тиглях из стеклоуглерода.

Щелочное сплавление наряду с кислотным разложением используется при определении фосфора, цинка, свинца, особенности МВИ которых рассмотрены ниже.

ГОСТ 23581.19-81 «Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения фосфора» для определения фосфора в материалах, содержащих титан более 0,2 %, рекомендовал фотометрический метод с экстракцией фосфорно-ванадиево-молибденового комплекса метилизобутилкетона после разложения пробы в смеси фтористоводородной и хлорной кислот. Методика продолжительна во времени, требует использования дефицитного и дорогостоящего реактива метилизобутилкетона. Экспериментальный материал, накопленный в институте при аттестации фосфора в материалах черной металлургии, позволил разработать методику определения фосфора в виде синего фосфорно-молибденового комплекса на фоне сопутствующих компонентов (восстановитель-аскорбиновая кислота в присутствии антимоилтартрата калия). Восстановление в серноокислой среде позволяет определять фосфор в присутствии значительных количеств титана. Методика использована при

аттестации фосфора в СО Э5 (массовая доля оксида титана - 1,63 %, фосфора - 0,012 %). При массовой доле титана менее 0,2 % восстановление можно проводить в хлорноокислой среде. Для разложения материала рекомендовано кислотное разложение в присутствии хлорной кислоты с последующим доплавлением нерастворимого остатка. При определении фосфора в присутствии значительных количеств титана использовали также метод после щелочного сплавления, регламентированный ГОСТ 23581.19-91 «Руды железные, концентраты, агломераты и окатыши. Методы определения фосфора» (восстановитель - серноокислый гидразин).

Для определения олова применяли фотометрический метод с парафенилфлуороном и полярографический метод на фоне 3М соляной кислоты. Ввиду близости потенциалов восстановления олова и свинца на фоне соляной кислоты регистрируется суммарная волна. Содержание свинца в анализируемых образцах значительно превышает содержание олова, поэтому необходима операция разделения. Отделение олова проводили отгонкой в виде тетрабромида или осаждением на гидроксиде бериллия.

Выбор способа разложения анализируемого материала связан с летучестью соединений олова при определенных условиях. Поскольку в присутствии серной кислоты потерь олова практически не происходит, были выбраны два способа кислотного разложения: в смеси соляной и азотной кислот или азотной с фтористоводородной с последующим добавлением серной кислоты и выпариванием до паров серного ангидрида. При использовании смеси соляной и азотной кислот выделяли кремний, отгоняли его в виде фторида, а нерастворимый остаток растворяли в соляной кислоте и присоединяли к основному фильтрату.

Аттестованное значение массовой доли олова в СО Э3 - 0,017 %. Ориентировочные значения массовой доли олова в СО Э4, Э5 менее 0,001 % приведены в дополнительные сведения.

Для определения цинка наряду с атомно-абсорбционным методом применяли полярографический. Основным мешающим элементом при полярографическом определении цинка на большинстве применяемых фонов является железо, влияние которого устраняется восстановлением железа (III) до железа (II) аскорбиновой кислотой. Исследования показали, что железо при содержании более 0,01 г оказывает существенное влияние на определение цинка на всех известных фонах, искажая его волну. Это обусловлено близостью потенциалов восстановления железа (II) и цинка.

Учитывая этот факт, в качестве фона выбрали хлоридно-аммиачный фон, позволяющий одновременно отделить железо. Для учета сорбции цинка на гидроксиде железа и влияния никеля и кобальта из-за близости потенциалов восстановления указанные компоненты вводили в стандартный раствор сравнения.

Для определения массовой доли свинца менее 0,02 % разработана методика инверсионно-вольтамперометрического (ИВМ) определения на фоне соляной кислоты. Определению свинца на фоне 1М соляной кислоты методом ИВМ мешает олово при соотношении 1:1. Однако на фоне 0,1М соляной кислоты олово не осаждается на электроде, и определение является избирательным. Кроме того, следует отметить, что массовая доля свинца во всех анализируемых образцах значительно превышает содержание олова, и определение можно проводить на фоне соляной кислоты 0,1-1М.

Аттестованное значение массовой доли свинца в СО Э4 - 0,015 %. Ориентировочное значение массовой доли свинца в СО Э5 - 0,004 % приведено в дополнительные сведения.

Методика инверсионно-вольтамперометрического определения свинца приводится ниже. В работе использовали полярограф ПУ-1, в качестве индикаторного электрода - ртутно-графитовый.

Дробную навеску анализируемой пробы массой 0,1-0,5 г помещают в стакан и растворяют в 30-40 см<sup>3</sup> соляной кислоты при умеренном нагревании. После растворения прибавляют азотную кислоту по каплям до прекращения вспенивания. Раствор кипятят до удаления окислов азота и выпаривают до влажных солей. Эту операцию повторяют еще раз. Соли растворяют в 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, приливают 50 см<sup>3</sup> горячей воды и отфильтровывают нерастворимый остаток на плотный фильтр, содержащий фильтробумажную массу. Остаток на фильтре про-

мывают 5-6 раз горячим раствором соляной кислоты, разбавленной 1:100. Фильтрат сохраняют.

Фильтр с остатком помещают в платиновый тигель, высушивают, озоляют и прокаливают при температуре 750-800 °С до выгорания темных частиц. Остаток в тигле смачивают 2-3 каплями воды, приливают 2-3 капли разбавленной 1:1 серной кислоты, 3-5 см<sup>3</sup> фтористоводородной кислоты, выпаривают при умеренном нагревании до удаления паров серного ангидрида и слегка прокаливают в муфеле. Остаток в тигле растворяют в 2-3 см<sup>3</sup> соляной кислоты, разбавленной 1:1, и присоединяют к фильтрату. Раствор переводят в мерную колбу вместимостью 100 см<sup>3</sup> и доводят до метки водой.

Аликвоту раствора, содержащую 1-3 мкг свинца, помещают в электролитическую ячейку, прибавляют 1 см<sup>3</sup> аскорбиновой кислоты, 0,1 см<sup>3</sup> азотной кислоты и перемешивают с помощью магнитной мешалки. Проводят предварительное концентрирование свинца на ртутно-графитовом электроде при потенциале (-0,9) В относительно хлоридсеребряного электрода в течение 30 с. или 1 мин. при перемешивании. Выключают мешалку, дают раствору успокоиться и регистрируют вольтамперную кривую электровосстановления свинца в интервале потенциалов от (-0,9) В до 0 В.

Массовую долю свинца определяют методом сравнения со стандартным раствором, проведенным через ход анализа.

Методика аттестована в диапазоне массовых долей свинца от 0,004 до 0,02 %.

В процессе аттестации СО состава пылевых выбросов разработаны и внесены в реестр всего 24 методики выполнения измерений (МВИ), предназначенные для установления химического состава СО и для аналитического контроля пылевых выбросов металлургических агрегатов на 21 компонент.

\* \* \* \* \*

#### CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF DUST FALLS FROM METALLURGICAL UNITS. FEATURES OF CERTIFICATION

L.S.Fokina, S.F.Fedorova, H.D.Fedorova, G.N.Popkova, V.S.Nustrova

Features of certification of CRMs of dust falls from metallurgical units are described. 24 measurement procedures for chemical composition determination of CRMs and for analytical control of dust falls from metallurgical units (21 components) are elaborated and produced.