

УДК 543.422.8

РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ ФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ФЕРРОМАРГАНЦА, МАРГАНЦА МЕТАЛЛИЧЕСКОГО И МАРГАНЦЕВОЙ ЛИГАТУРЫ

В.Н.Самопляс, Н.Н.Гаврилюков, Л.И.Орлова, В.В.Мандрыгин
 ОАО "ЗСМК"
 654043, Новокузнецк, Кемеровской области
 rslczl@zsmk.ru

Представлены результаты разработки методики определения химического состава ферромарганца и марганцевой лигатуры методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе СРМ-25.

Самопляс Виктория Николаевна – инженер-методист ЦЗЛ ОАО "ЗСМК".

Область научных интересов: спектральный и рентгеноспектральный анализ, определение газов в металле.

Гаврилюков Николай Николаевич – ведущий инженер ЦЗЛ ОАО "ЗСМК", аспирант СибГИУ.

Область научных интересов: спектральный и рентгеноспектральный анализ, определение газов в металле, автоматизация аналитического процесса.

Автор 8 статей.

Орлова Людмила Изосимовна – начальник группы методистов РСЛ ЦЗЛ ОАО "ЗСМК".

Автор 15 статей.

Мандрыгин Владимир Васильевич – начальник рентгеноспектральной лаборатории ЦЗЛ ОАО "ЗСМК"

Область научных интересов: рентгено-спектральный и спектральный анализ, аналитическое оборудование для анализа материалов металлургического производства.

Автор 17 статей.

Постоянный входной контроль состава ферросплавов на ОАО "ЗСМК" до 1995 г. не проводился. Разовые анализы, по мере необходимости, выполнялись химическими методами.

Появление новых поставщиков ферросплавов, увеличение марок поставляемых ферросплавов, ухудшение ситуации с сопроводительной документацией привели к необходимости постоянного входного контроля химического состава поступающих ферросплавов.

На ОАО "ЗСМК" поступает ферромарганец марок ФМн78С2Р70, ФМн78С4Р70, ФМн70 и ФМн78, марганцевая лигатура марок Мн70, Мн60, Мн50, марганец металлический ФМн90. Исходя из требований нормативно-технической документации [1, 2], необходимо контролировать содержание Mn в диапазоне от 50 до 95 %, Si от 0,2 до 5,0 %, P от 0,2 до 3,0 %, S от 0,02 до 0,07 %. Содержание железа не нормируется.

Так как химические методы не обеспечивают требуемой оперативности, возникла задача по исследованию возможности анализа состава ферросплавов приборными методами и разработке соответствующих экспрессных методик.

Большая часть работы была посвящена выбору способа пробоподготовки. Это связано с высокой неоднородностью ферросплавов. Авторы работ [3 - 5] отмечают также сложный фазовый состав ферросплавов и различие в механических свойствах фаз.

В литературе рассматриваются различные способы подготовки проб ферросплавов для рентгенофлуоресцентного анализа. Самым простым и экспрессным является прессование таблеток из порошковой пробы в подложку из борной кислоты [6, 7] или с применением связующего вещества, например, целлюлозы [8].

При этом ряд исследований [4, 6, 9, 10] показывает, что при работе с порошковыми материалами трудноустраняемым источником систематических погрешностей является влияние крупности частиц на интенсивность флуоресценции. Для минимизации эффекта микронеоднородности в коротковолновой области спектра (длина волны $\lambda < 0,1$ нм) достаточно измельчить пробу до 0,053 мм. Однако измельчить пробу до такой величины зерен, которая необходима для исключения микронеоднородности при определении элементов в длинноволновой области спектра, практически невозможно.

Спектр ферромарганца охватывает широкий диапазон длин волн: линии Mn ($\lambda = 0,210$ нм) и Fe ($\lambda = 0,194$ нм) лежат в средневолновой области спектра, а линии Si ($\lambda = 0,713$ нм), P ($\lambda = 0,616$ нм), S ($\lambda = 0,537$ нм) – в длинноволновой. Поэтому полностью исключить влияние крупности частиц на результаты анализа невозможно, их можно только учесть или стабилизировать.

Отбор и предварительную обработку пробы выполняют контролеры ОТК. В лабораторию поступают пробы ферромарганца и марганцевой лигатуры массой 150 - 200 г. и крупностью около 0,1 - 0,2 мм. Масса лабораторной пробы регламентируется ГОСТ 24991-81 [11] и составляет 50 г.

Условия дальнейшего измельчения анализируемых образцов выбирались экспериментально по зависимости относительной интенсивности $I_{\text{отн}}$ от времени истирания $T_{\text{ист}}$. От усредненной пробы марганцевой лигатуры были отобраны пять навесок массой 50 г и крупностью 0,1 - 0,2 мм. Навески измельчали последовательно 1, 2, 3, 4 и 5 мин на виброистирателе. Из подготовленного порошка прессовали по 20 таблеток. Полученные средние значения относительных интенсивностей определяемых элементов приведены в табл. 1. Значение среднеквадратичных отклонений СКО для них представлены в табл. 2.

Из этих данных видно, что наилучшие результаты дает истирание пробы в течение 5 мин.

Однако увеличивать время сухого истирания выше 5 мин. не представляется возможным из-за опасности загрязнения пробы частицами материала истирающей системы.

Таблица 1

Изменение аналитического сигнала элементов от времени истирания пробы.

| Время истирания мин. | Относительные интенсивности | | | | |
|-------------------------|-----------------------------|--------|--------|--------|--------|
| | Mn | Si | P | S | Fe |
| 1 | 1,4295 | 0,2574 | 1,3373 | 0,1479 | 0,8667 |
| 2 | 1,4623 | 0,2881 | 1,4011 | 0,1296 | 0,8701 |
| 3 | 1,5021 | 0,3059 | 1,4682 | 0,1384 | 0,8813 |
| 4 | 1,5927 | 0,3441 | 1,5045 | 0,1643 | 0,8992 |
| 5 | 1,6246 | 0,4105 | 1,5437 | 0,1794 | 0,9578 |

Таблица 2

Среднеквадратичное отклонение относительной интенсивности определяемых элементов для различного времени истирания

| Время истирания, мин | Среднеквадратичное отклонение, $\sigma_{\text{норм}}$ | | | | |
|--------------------------|---|-------|-------|--------|-------|
| | Mn | Si | P | S | Fe |
| 1 | 0,53 | 0,085 | 0,085 | 0,003 | 0,498 |
| 2 | 0,50 | 0,078 | 0,074 | 0,003 | 0,487 |
| 3 | 0,45 | 0,063 | 0,069 | 0,003 | 0,437 |
| 4 | 0,37 | 0,059 | 0,061 | 0,003 | 0,346 |
| 5 | 0,26 | 0,052 | 0,054 | 0,003 | 0,290 |
| $\sigma_{\text{норм}}^*$ | 0,20 | 0,033 | - | 0,0018 | 0,098 |

* - нормированное значение СКО для химического анализа ферросплавов.

Для определения фракционного состава исследуемого материала на трех пробах (две пробы ферромарганца марки ФМн70 и одна марганцевой лигатуры) был проведен ситовой анализ. Навеску пробы массой 50 г. измельчали в виброистирателе 5 мин. Полученный порошок был просеян через сита с ячейкой 0,16 мм, 0,08 мм, 0,071 мм, 0,063 мм, 0,05 мм и 0,04 мм. Потери при истирании и просеивании проб составили 2 - 4 г. Взвешивание показало, что 1,05 % лабораторной пробы превышает крупность 0,08 мм, а 99 % пробы представлено фракцией менее 0,08 мм, из них 84 % составляет фракция - 0,04 мм. Присутствие крупной фракции (более 0,08 мм) может служить причиной плохой сходимости результатов анализа в параллельных определениях.

Был выполнен химический анализ фракций, из которого видно, что распределение элементов по фракциям неоднородно (табл. 3).

Содержание марганца и фосфора ниже всего во фракции - 0,04 мм, но при этом она обогащена кремнием. Распределение серы можно считать равномерным. Усредненный результат ($C_{\text{сп}}$) совпадает с химическим анализом непросеянной пробы. Таким образом, для получения объективных результатов необходимо передавать на анализ весь материал без просеивания, либо отсеивать и доистирать отсев до необходимой крупности.

Таблица 3

Химический состав фракций ферромарганца и марганцевой лигатуры

| Материал | Крупность фракций, мм. | Концентрация, % | | | |
|---------------------------|---------------------------|-----------------|------|-------|-------|
| | | Mn | Si | P | S |
| Марганцевая лигатура | +0,080 | 70,3 | 0,29 | 2,0 | 0,010 |
| | +0,071 | 70,0 | 0,21 | 1,96 | 0,009 |
| | +0,063 | 70,3 | 0,30 | 1,89 | 0,012 |
| | +0,05 | 70,2 | 0,28 | 1,85 | 0,009 |
| | +0,04 | 70,8 | 0,35 | 1,89 | 0,009 |
| | -0,04 | 69,5 | 0,57 | 1,85 | 0,012 |
| | C _ф | 70,2 | 0,33 | 1,9 | 0,010 |
| | R | 1,3 | 0,36 | 0,15 | 0,1 |
| | D _х | 0,5 | 0,04 | - | 0,005 |
| Ферромарганец ФМн70 №601 | +0,08 | 65,4 | 0,74 | 0,199 | 0,013 |
| | +0,071 | 65,6 | 0,73 | 0,196 | 0,016 |
| | +0,063 | 65,8 | 0,73 | 0,196 | 0,014 |
| | +0,05 | 66,1 | 0,73 | 0,188 | 0,013 |
| | +0,04 | 66,1 | 0,71 | 0,185 | 0,014 |
| | -0,04 | 64,7 | 0,88 | 0,175 | 0,014 |
| | C _ф | 65,6 | 0,75 | 0,189 | 0,014 |
| | R | 1,4 | 0,17 | 0,024 | 0,03 |
| | D _х | 0,5 | 0,05 | 0,019 | 0,005 |
| Ферромарганец ФМн70 № 602 | +0,08 | 64,6 | 1,25 | 0,181 | 0,011 |
| | +0,071 | 64,6 | 1,25 | 0,183 | 0,013 |
| | +0,063 | 64,2 | 1,30 | 0,179 | 0,013 |
| | +0,05 | 64,2 | 1,27 | 0,183 | 0,011 |
| | +0,04 | 64,0 | 1,28 | 0,183 | 0,011 |
| | -0,04 | 63,8 | 1,35 | 0,182 | 0,017 |
| | C _ф | 64,2 | 1,28 | 0,181 | 0,012 |
| | R | 0,8 | 0,10 | 0,004 | 0,006 |
| | D _х | 0,5 | 0,07 | 0,019 | 0,005 |

Примечание: D_х – допускаемое расхождение двух средних результатов, выполненных в различных условиях.

Для уточнения степени неоднородности проб были исследованы две таблетки диаметром 40 мм, изготовленные из порошка крупности - 0,08 мм и - 0,04 мм, прессованием в подложку из борной кислоты. Равномерность распределения элементов по поверхности таблетки оценивали на энергодисперсионном рентгенофлуоресцентном спектрометре EX-6500 с использованием 2 мм коллиматора. Поверхность излучателя условно разделили на 21 участок: центральная часть диаметром 8 мм; 10 секторов, расположенных вокруг нее на кольце с наружным диаметром 24 мм; 10 секторов, расположенных на кольце с наружным диаметром 40 мм.

В табл. 4 приведены СКО распределения элементов в объеме лабораторной пробы (прессова-

ли 20 таблеток из 50 г. пробы) и по поверхности отдельной таблетки. Видно, что предпочтительной является крупность - 0,04 мм. Однако ее использование в потоке затруднено из-за необходимости контроля крупности ситами или применения другой истирающей системы.

Подготовка пробы методом истирания с последующим прессованием является более простой и экспрессной, не требующей дополнительного оснащения и обучения лаборантов.

Рекомендовано производить подготовку проб следующим образом:

- доистирание отмеренного объема (15 см³) пробы ферромарганца крупностью -0,16 мм в виброистирателе в течение 5 мин;

- прессование двух параллельных таблеток на

подложку из борной кислоты с усилием 40 тонн.

Таблица 4
СКО концентрации определяемых элементов

| Область проверки однородности | Крупность фракции, мм | СКО | | |
|----------------------------------|--------------------------|-------|-------|-------|
| | | Mn | Si | P |
| По поверхности таблетки | -0,04 | 0,183 | 0,029 | 0,025 |
| | -0,08 | 0,494 | 0,028 | 0,032 |
| В объеме лабора- торной пробы | -0,04 | 0,218 | 0,022 | 0,026 |
| | -0,08 | 0,255 | 0,052 | 0,054 |

Подготовка проб способом мокрого истирания

Для интенсификации процесса измельчения рекомендуется использовать мокрое истирание с водой или спиртом [6]. Данный способ был опробован нами на планетарной шаровой мельнице "Пульверизетте 5" фирмы Fritsch. 100 г марганцевой лигатуры истиралось с использованием 15 шаров из карбида вольфрама с добавлением 8 мл этилового спирта. Скорость вращения составляла 200 об/мин. Проба дробилась в выбранном режиме 3 и 5 мин.

После 3 мин измельчения проба оставалась довольно крупной, и 50 % от массы не проходило через сито 0,08 мм. Кроме того, проба была влажной и перед просеиванием просушивалась в сушильном шкафу в течение 1 часа. После 5 мин измельчения происходило налипание материала на стенки чаши. При этом образовывался очень плотный слой, который с трудом можно было отделить от стенок.

Поскольку затраты времени оказались слишком велики уже на первом этапе измельчения, было принято решение этот способ подготовки пробы в дальнейшем не использовать.

Подготовка пробы способом сплавления

Универсальным способом пробоподготовки, исключая влияние микроабсорбционной неоднородности и приемлемым для всей области длин волн, является сплавление исследуемого материала с флюсом. Различные приемы такой подготовки пробы, отличающиеся выбором состава флюса и последующей обработкой расплава, описаны в работах [4, 9, 10, 12 - 14]. Излучатели готовят двумя принципиально разными способами. В первом случае расплав дробят до крупности частиц менее 0,08 мм и из готового порошка прессуют таблетки. При этом оказывается, что крупность частиц влияет на интенсивность флуоресценции. Во втором случае излучателем служит застывший расплав. При таком

способе пробоподготовки для обеспечения однородности требуются более высокие степени разбавления пробы флюсом. Это затрудняет определение элементов с малой концентрацией.

В работе [9] описано получение образца сплавлением пробы с железом Армко. Нами была исследована возможность применения этого способа для анализа ферромарганца. При этом вместо железа Армко использовали низкоуглеродистую сталь. Для приготовления проб применяли следующее соотношение компонентов [9]: 8 г мелкодисперсного порошка ферромарганца и 32 г низкоуглеродистой стали. Подготовленную смесь сплавливали в печи Linn Electroniks - 3,5 Vac. Были получены плотные монолиты с хорошей поверхностью после заточки на абразивной бумаге. Структура образцов по всему сечению однородна, что подтверждается результатами металлографических исследований (рис. 1).



Рис.1. Структура образца, полученного сплавлением ферромарганца с низкоуглеродистой сталью. Увеличение 100х.

Для Mn, Si, P и C были получены линейные градуировочные зависимости на атомно-эмиссионном спектрометре PDA-5017G и рентгеновском спектрометре СРМ-25. Из-за отсутствия данных о концентрации S и Fe градуировочные графики для них не строились.

Среднеквадратичные отклонения калибровочных кривых приведены в табл. 5. Достаточно высокие значения СКО графиков марганца объясняются тем, что в момент опробования данного способа пробоподготовки методика определения марганца химическим методом находилась на стадии разработки.

Таблица 5

Среднеквадратичные отклонения калибровочных кривых для указанных диапазонов определения

| Прибор | СКО, % | | | |
|-----------|----------------|------------------|-----------------|-----------------|
| | Mn 50 - 90% | Si 0,2 - 4,0% | P 0,2 - 3,0% | C 0,2 - 7,0% |
| PDA-5017G | 2,5 | 0,219 | 0,067 | 0,113 |
| СРМ-25 | 3,8 | 0,314 | 0,052 | - |

Для графиков кремния и фосфора СКО, полученные на различных приборах, практически одинаковы. Однако, на атомно-эмиссионном квантометре для марганца получили меньший разброс точек, чем на рентгеновском спектрометре. Это, по-видимому, связано с особенностями выполнения анализа на рентгеновских спектрометрах и качеством работы приборов СРМ-25 в целом. Возможно, что качество поверхности образца, полученное при его обработке на плоскошлифовальном станке, недостаточно для рентгеноспектрального анализа.

Несмотря на имеющиеся недочеты в проведении эксперимента, однозначно можно отметить ряд преимуществ подготовки пробы сплавлением. Во-первых, общие затраты времени составляют 20 мин, как и при подготовке порошковой пробы. Во-вторых, были выбраны такие соотношения навесок стали и ферросплава, при которых регистрируемые интенсивности определяемых элементов близки к их интенсивностям при анализе стали. Это позволяет использовать полученные образцы для анализа и на атомно-эмиссионных спектрометрах. При этом появляется возможность одновременно с другими элементами определять содержание углерода, а при наличии достаточного количества образцов для построения графиков - содержание азота в азотированных ферросплавах. Кроме того, анализ ферросплавов спектральным методом на атомно-эмиссионных квантометрах обеспечивает хорошую долговременную воспроизводимость результатов после выполнения процедуры рекалибровки.

Для проверки сходимости результатов было изготовлено два аналитических образца из одной навески. При анализе этих образцов на PDA-5017G были получены абсолютно одинаковые интенсивности излучения анализируемых элементов.

По результатам исследования различных способов пробоподготовки было принято решение использовать сухое истирание проб с последующим их прессованием на подложку из борной кислоты. Этот способ обеспечивает требуемое качество анализа, не требует дополнительных зат-

рат на оборудование и обучение персонала и является основным в лабораториях ОАО "ЗСМК". Все приведенные ниже результаты получены при использовании этого способа пробоподготовки.

Выбор оптимальных условий возбуждения и регистрации спектра

Исходя из опыта эксплуатации СРМ-25, для анализа различных материалов нами используется следующий режим: рентгеновская трубка ЗРХВ2-Rh 1-го конструктивного исполнения, напряжение 30 кВ, ток трубки 50 мА. Так как эти параметры обеспечивают удовлетворительное возбуждение регистрируемого характеристического излучения для всех определяемых элементов [15], было решено использовать эти же условия для анализа ферромарганца. Применение единого режима для всех материалов упрощает работу оператора, исключает возможность ошибки при установке режима, повышает стабильность работы рентгеновской трубки.

Главной проблемой на этом этапе разработки методики стал поиск компромиссных условий для регистрации спектра определяемых элементов, поскольку их концентрации в ферромарганце изменяются в очень широких пределах (Mn: 50 - 95 %, Fe: 2 - 30 %, S: 0,003 - 0,07 %, P: 0,1 - 3,0 % и Si: 0,1 - 5 %).

Предварительная оценка скорости счета показала необходимость снижения интенсивности регистрируемой каналом марганца. Для этих целей в СРМ-25 предусмотрена возможность использования программируемых фильтров, перекрывающих входную щель спектрометрического канала. К сожалению, эти фильтры дают очень низкую воспроизводимость результатов измерений. Поэтому был установлен дополнительный канал марганца с постоянным алюминиевым фильтром, размещенным на входной щели.

В дальнейшем, при построении градуировочной кривой для марганца, было выявлено ее отклонение от линейного вида при концентрации марганца выше 87 %. При этом было установлено, что приращение интенсивности с увеличением концентрации может снижаться. Первоначально было сделано предположение, что наблюдается насыщение проточного детектора. Однако дальнейшее снижение скорости счета с помощью фильтра, а также установка сцинтилляционного детектора [13] не решило проблему. Тем не менее, применение сцинтилляционного детектора существенно повысило воспроизводимость результатов измерений.

В инструкции [16] сказано, что для обеспече-

ния основной аппаратной погрешности спектрометра не выше 0,2 %, время экспозиции должно удовлетворять условию:

$$\frac{100}{\sqrt{\eta T}} < \frac{1}{2} A_0 \quad (1)$$

где η - скорость счета на контрольном образце, имп/с; T - экспозиция, с; A_0 - значение основной

аппаратурной погрешности, %.

Выбор времени экспозиции, удовлетворяющее условию (1) для всех элементов одновременно, практически невозможно. Поэтому для выбора оптимального времени экспозиции была определена реально наблюдаемая аппаратная погрешность для трех экспозиций 20, 40 и 100с. Полученные результаты приведены в табл.6.

Таблица 6

Аппаратурная погрешность для определяемых элементов при различных временах экспозиции

| Анализируемый элемент, концентрация | Экспозиция 20 с | | Экспозиция 40 с | | Экспозиция 100 с | |
|-------------------------------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|
| | Средний набор импульсов | Погрешность, % | Средний набор импульсов | Погрешность, % | Средний набор импульсов | Погрешность, % |
| Mn - 86,7% | 268630 | 0,11 | 537250 | 0* | 348967 | 0,072 |
| Si - 0,28% | 25713 | 0,595 | 58281 | 0,365 | 144600 | 0,517 |
| P - 0,371% | 65366 | 0,260 | 106053 | 0,161 | 268706 | 0,097 |
| S - 0,0039% | 2072 | 1,101 | 4805 | 0,599 | 12333 | 0* |
| Fe - 12,0% | 372741 | 0,105 | 4263342 | 0,049 | | |

*Программа приравнивает аппаратную погрешность к 0%, если величина средней дисперсии для трех серий измерений меньше среднего набора импульсов по трем сериям [12].

Определение аппаратной погрешности для канала железа было выполнено только для экспозиции 20 и 40 с., так как при более длительном времени происходит переполнение счетчика импульсов. Использовать фильтры или дополнительный канал регистрации в этом случае невозможно.

Из полученных результатов видно, что величина аппаратной погрешности, удовлетворяю-

щая требованиям ГОСТ 15535-77 [17], может быть получена для выбранного режима работы трубки при времени экспозиции 40 с. и более.

Были также опробованы абсолютный и относительный режимы регистрации интенсивностей. Статистические параметры градуировочных кривых и воспроизводимость измерений для обоих режимов практически совпадают (табл. 7).

Таблица 7

| Элемент | Коэффициент корреляции | | Среднеквадратическое отклонение | | Воспроизводимость измерений | |
|---------|------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|
| | Абсолютный режим регистрации | Относительный режим регистрации | Абсолютный режим регистрации | Относительный режим регистрации | Абсолютный режим регистрации | Относительный режим регистрации |
| Mn | 0,995974 | 0,996909 | 0,408 | 0,305 | 0,3 | 0,2 |
| Si | 0,996367 | 0,906278 | 0,284 | 0,295 | 0,07 | 0,06 |
| P | 0,987532 | 0,988183 | 0,078 | 0,075 | 0,009 | 0,005 |
| S | 0,695845 | 0,799312 | 0,005 | 0,004 | 0,0007 | 0,0007 |
| Fe | 0,999910 | 0,999890 | 0,053 | 0,059 | - | 0,1 |

Приведенные результаты показывают некоторое преимущество относительного режима регистрации. Кроме того, он упрощает работу сменного персонала, так как исключается процедура стандартизации. Поэтому для работы выбран относительный режим регистрации.

Построение градуировочных графиков

Первоначально, из-за отсутствия достаточно-

го количества проб с надежно определенным химическим составом, для построения калибровочных кривых использовали синтетические смеси и ГСО ферромарганца. Смеси были приготовлены механическим способом из ГСО ферросилиция и ГСО ферромарганца в различных пропорциях. В ходе анализа производственных проб ферромарганца по этим графикам наблюдали систематическое занижение результатов определе-

ния содержания элементов с относительной погрешностью 1 – 2 % по сравнению с данными химического анализа. В дальнейшем графики были получены по массиву производственных проб, неоднократно проанализированных химическим методом, с привлечением ГСО ферромарганца Ф66, Ф76, Ф296.

Для расчета концентрации элементов использовали линейные уравнения вида [18]:

$$\begin{aligned} C_{Mn} &= A_0 + A_{1Mn}I_{Mn} + A_{1Fe}I_{Fe}, \\ C_{Si} &= A_0 + A_{1Si}I_{Si} + A_{1P}I_{P}, \\ C_P &= A_0 + A_{1P}I_P + A_{1Si}I_{Si}, \\ C_S &= A_0 + A_{1S}I_S + A_{1P}I_P, \\ C_{Fe} &= A_0 + A_{1Fe}I_{Fe} + A_{1Mn}I_{Mn}. \end{aligned}$$

Нужно отметить, что на комбинат в основном поступает высокоуглеродистый ферромарганец марки ФМн78 с содержанием углерода 5 – 7 %. Когда на комбинат поступил ферромарганец марки ФМн90 с содержанием углерода 0,2 % и марки ФМн88 с содержанием углерода 1,32 %, то после анализа на спектрометре СРМ-25 пробы этих материалов были проанализированы химическим методом. Результаты определения марганца в диапазоне 80 – 95 %, полученные химическим методом, были выше на 3 % по сравнению с приборным анализом. Содержание кремния в среднеуглеродистом ферромарганце в диапазоне концентраций 1 – 2 %, полученное химическими методами, было выше на 0,5 % по сравнению с приборным.

Возможно, это обусловлено межэлементным влиянием углерода, кремния и марганца в матрице ферромарганца. Поскольку учесть влияние углерода невозможно из-за отсутствия канала углерода на приборе СРМ-25, были построены отдельные калибровочные кривые для анализа низкоуглеродистого, среднеуглеродистого и высокоуглеродистого ферромарганца.

Воспроизводимость результатов анализа

Воспроизводимость методики оценивали двумя способами. В первом случае, чтобы оценить погрешности, вносимые в результаты анализа на различных этапах, планировали эксперимент по схеме многоступенчатого дисперсионного анализа. Суммарную погрешность воспроизводимости результатов анализа, полученных с помощью исследуемой методики, определяли следующим образом [6]:

$$\sigma_0 = \sqrt{\sigma_k^2 + \sigma_d^2 + \sigma_n^2 + \sigma_{хим}^2},$$

где σ_k^2 - кратковременная ошибка воспроизводимости работы аппаратуры, значения которой оп-

ределяются расхождением результатов анализа, полученных от одной таблетки излучателя в течение одного часа; σ_d^2 - погрешность, связанная с воспроизводимостью работы аппаратуры за длительный промежуток времени (один месяц). Определялась расхождением средних результатов анализа одной пробы в разные дни; σ_n^2 - погрешность, обусловленная неоднородностью распределения компонентов в объеме пробы. Определялась расхождением средних результатов анализа двадцати таблеток, запрессованных из одного пакета; $\sigma_{хим}^2$ - воспроизводимость химической методики анализа.

Во втором случае оценку воспроизводимости методики РФА ферромарганца выполняли по схеме, изложенной в работе [6] и заключающейся в обработке массива из m производственных проб. Для каждой пробы выполняется несколько независимых параллельных определений, в нашем случае – три: n_1, n_2, n_3 , где n_1, n_2 – результаты рентгенофлуоресцентного анализа двух таблеток одной пробы, n_3 – результат химического анализа. Затем рассчитывают значение σ_0 .

$$\sigma_0 = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^{n_j} (X_{ji} - \bar{X})^2}{m(n-1)}}.$$

В табл.8 приведены результаты дисперсионного анализа и значения σ_0 , полученные различными способами. Для сравнения в этой же таблице приведены нормированные значения СКО химического анализа из МУ МО 14-1-61-90 [19] и СКО результатов анализа производственных проб ферромарганца, полученные химическими методами.

Более объективную оценку сходимости результатов рентгеноспектрального и химического методов анализа обеспечивает второй способ оценки воспроизводимости методики, так как позволяет учесть не только погрешности, влияющие на аналитический сигнал (неоднородность пробы, нестабильная работа аппаратуры), но и погрешности, возникающие при анализе проб химическими методами.

В табл.9 приведены нормы погрешности результатов КХА, полученные нами для рентгеноспектрального метода, и нормы погрешности для химических методов. Видно, что погрешность в среднем в 1,5 - 2 раза выше, что соответствует, например, соотношению погрешностей спектрального и химического определения Si, P, S в стали.

Таблица 8

Результаты дисперсионного анализа ферромарганца

| Элемент | Диапазон конц., % | Результаты дисперсионного анализа | | | $\sigma_{\text{р}}$, рассчитанная по формуле (2) | $\sigma_{\text{д}}$, рассчитанная по формуле (3) | $\sigma_{\text{х}}$, химические методы | $\sigma_{\text{х}}$ МУ МО |
|---------|-------------------|-----------------------------------|---------------------|---------------------|---|---|---|---------------------------|
| | | $\sigma_{\text{р}}$ | $\sigma_{\text{д}}$ | $\sigma_{\text{х}}$ | | | | |
| Mn | 50 - 100 | 0,132 | 0,185 | 0,231 | 0,38 | 0,40 | 0,32 | 0,20 |
| Si | 0,2 - 0,5 | 0,0039 | 0,028 | 0,003 | 0,033 | 0,034 | 0,023 | 0,016 |
| | 0,5 - 1,0 | 0,0055 | 0,039 | 0,004 | 0,046 | 0,069 | 0,033 | 0,023 |
| | 1,0 - 2,0 | 0,0077 | 0,055 | 0,006 | 0,065 | 0,12 | 0,047 | 0,033 |
| | 2,0 - 5,0 | 0,012 | 0,088 | 0,009 | 0,10 | 0,16 | 0,074 | 0,051 |
| P | 0,2 - 0,5 | 0,0024 | 0,0061 | 0,00019 | 0,011 | 0,026 | 0,0085 | 0,0085 |
| | 0,5 - 1,0 | 0,0034 | 0,0086 | 0,00027 | 0,015 | 0,034 | 0,012 | 0,012 |
| | 1,0 - 2,0 | 0,0060 | 0,015 | 0,00047 | 0,055 | 0,048 | 0,053 | - |
| S | 0,01 - 0,02 | н/з | н/з | н/з | н/з | н/з | 0,0017 | 0,0017 |
| | 0,02 - 0,05 | н/з | н/з | н/з | н/з | н/з | 0,0029 | 0,0029 |
| Fe | 2,0 - 5,0 | 0,011 | 0,019 | 0,012 | 0,055 | 0,12 | - | 0,049 |
| | 5,0 - 10,0 | 0,013 | 0,027 | 0,017 | 0,080 | 0,2 | - | 0,070 |
| | 10,0 - 20,0 | 0,015 | 0,04 | 0,019 | 0,34 | 0,3 | - | 0,098 |
| | 20,0 - 50 | 0,020 | 0,05 | 0,023 | 0,42 | 0,4 | - | 0,14 |

*н/з - рассчитанное значение СКО более чем на порядок меньше нормированного значения для химического анализа согласно МУ МО 14-1-61-90.

Особенно большая погрешность получена при определении содержания железа в диапазоне концентраций от 10 до 50 %. Поскольку ОТК не требует определения содержания железа, то данный недостаток не влияет на качество разработанной методики в целом.

Таблица 9

Нормы погрешности и правильности результатов количественного химического анализа ферромарганца

| Определяемый элемент | Диапазон конц., % | Δ РФА | $2,2\sigma_{\text{х}}$ МУ МО [16] |
|----------------------|-------------------|--------------|-----------------------------------|
| Mn | 50 - 95 | 0,8 | 0,4 |
| Si | 0,2 - 0,5 | 0,07 | 0,035 |
| | 0,5 - 1,0 | 0,10 | 0,051 |
| | 1,0 - 2,0 | 0,14 | 0,073 |
| | 2,0 - 5,0 | 0,23 | 0,11 |
| P | 0,2 - 0,5 | 0,024 | 0,019 |
| | 0,5 - 1,0 | 0,033 | 0,026 |
| | 1,0 - 2,0 | 0,12 | Не аттест. |
| S | 0,01 - 0,02 | 0,004 | 0,004 |
| | 0,02 - 0,05 | 0,006 | 0,006 |
| Fe | 2,0 - 5,0 | 0,11 | 0,11 |
| | 5,0 - 10,0 | 0,16 | 0,15 |
| | 10,0 - 20,0 | 0,75 | 0,22 |
| | 20,0 - 50 | 0,92 | 0,31 |

Заключение

Разработана методика определения массовой

доли Mn, Si, P, S, Fe методом рентгеноспектрального анализа в ферромарганце, марганце металлическом и марганцевой лигатуре на спектрометре СРМ-25. Подобраны оптимальные условия возбуждения рентгеновских спектров. Рассмотрены три способа подготовки проб к анализу: сухое истирание пробы с последующим прессованием, мокрое истирание с последующим просушиванием и прессованием, сплавление. Наилучшие результаты по сходимости результатов определения дает подготовка проб способом сплавления. При этом основную погрешность в результат анализа вносит приборная составляющая $\sigma_{\text{д}}$, а не пробоподготовка. Для практического применения выбрана наиболее простая подготовка пробы способом сухого истирания с последующим прессованием двух таблеток на подложку из борной кислоты.

Созданы аналитические программы:

- для анализа ферромарганца и марганцевой лигатуры с содержанием углерода от 0,2 до 0,5 %;
- для анализа ферромарганца с содержанием углерода 1,0 - 2,0 %;
- для анализа ферромарганца и марганцевой лигатуры с содержанием углерода от 5,0 до 7,0 %.

Условия проведения анализа для всех программ одинаковые.

Оценен предел определения серы в матрице ферромарганца на приборе СРМ-25: 0,0087 %.

Проведена метрологическая оценка разработанной методики. В ходе эксперимента, прове-

денного по схеме многоступенчатого дисперсионного анализа, оценены погрешности, вносимые в результаты анализа на различных этапах (подготовка пробы, регистрация интенсивностей). Установленная величина погрешности рентгеноспектрального метода анализа сравнима с погрешностью определения элементов в данном

материале химическим методом.

Разработанная методика позволяет сократить время анализа одной пробы ферросплава с 12 ч. (химическим методом) до 10 мин.

Исходя из полученных результатов, разработанная методика внедрена вместо химического анализа для контроля технологических процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. ДСТУ 3547 - 97. Ферромарганец. Общие технические условия. Киев: Госстандарт Украины, 1998. 11 с.
2. ГОСТ 4755-91 (ИСО 5446-80). Ферромарганец. Технические требования и условия поставки. М.: Издательство стандартов, 1992. 10 с.
3. Плинер Ю.Л. Точность аналитического контроля черных металлов / Ю.Л.Плинер, И.М.Кузьмин, М.П.Пырина и др. М.: Металлургия, 1994. 256 с.
4. Контроль качества ферросплавов. Справочник. М.: Металлургия, 1993. 208 с.
5. Гасик М.И., Теория и технология производства ферросплавов / М.И.Гасик, Н.П.Лякишев, Б.И. Емлин. М.: Металлургия, 1988. 784 с.
6. Лосев Н.Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н.Ф.Лосев, А.Н.Смагунова. М.: Химия, 1982. 208 с.
7. Загородний В.В. Оперативный рентгеноспектральный анализ сырьевых материалов в производстве сварочных электродов / В.В.Загородний, В.И.Карманов, А.Р.Степаносов // Заводская лаборатория. 1984. Т.50, №1. С. 83-84.
8. Zastocowanie nowoczesnych metod analizy chemicznej dla bieżącej kontroli produkcji żelazostopów. // Biul. inform. Inst. Metal. zel. 1971. Т.4. №3-4, С. 13-14.
9. Венер Б. Рентгенофлуоресцентный анализ ферросплавов с подготовкой проб сплавлением / Б.Венер, К.Кляйнштюк, Х.Зэнгер // Заводская лаборатория. 1985. Т.51, №2. С.26-28.
10. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях. Сб. научных трудов: Пер.с нем. / Под ред. Х.Эрхардта. М.: Металлургия, 1985. 256 с.
11. ГОСТ 24991-81. Феррохром, ферросиликохром, ферросилиций, ферросиликомарганец, ферромарганец. Методы отбора и подготовки проб для химического и физико-химического анализов. М.: Изда-
12. Никольский А. П. Применение рентгеноспектрального анализа в черной металлургии / А.П.Никольский // Заводская лаборатория. 1978. Т.44, №12. С.1460-1474.
13. Morello B., Alota S., Bartoli. Analisis per fluorescenza X di leghe ferro-manganese. // Met. Ital. 1973. Т.65, №4. С.237-238.
14. Staats Gotthard. Untersuchung von Ferrolegierungen mit Röntgenfluoreszenz-analyse // Arch Eigenhüttenw. 1974. Т.45, №10. С.693-697.
15. Мандрыгин В.В. Об опыте эксплуатации спектрометра рентгеновского многоканального СРМ-25 на ОАО "ЗСМК" / А.П.Никольский, Н.Н.Гаврилюков, Л.И.Орлова и др. // Заводская лаборатория. 2003. Т.69. №4. С.20-25.
16. Комплект системы обработки информации СО-ИРС. Программное обеспечение. Программа расчета аппаратурной погрешности. Руководство оператора. 589.0502.00006-01 34-02. Орел, НПО "Научприбор", 1987. 13 с.
17. Калинин Б.Д. Инструментальная погрешность рентгеноспектрального анализа продуктов черной металлургии / Б.Д.Калинин, Р.И.Плотников, Е.Г.Токтарева // Заводская лаборатория. 1982. Т.48, №12. С.26-28.
18. Комплект системы обработки информации СО-ИРС. Программное обеспечение. Программа расчета концентрации. Руководство оператора. 589.0502.00006-01 34-01. Орел, НПО "Научприбор", 1987. 98 с.
19. МУ МО 14-1-61-90. Методические указания. Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии. Свердловск: Объединение "Полиграфист". 1990. 17 с.

* * * * *

ROENTGEN-SPECTRAL FLUORESCENT ANALYSIS OF CHEMICAL COMPOSITION OF FERROMANGANESE, METALLIC MANGANESE AND MANGANESE HARDENER

V.N.Samoplyas, N.N.Favrilukov, L.I.Orlova, V.V.Mandrygin

The article presents the results of elaboration of techniques to determine chemical composition of ferromanganese and manganese hardener by method of roentgen-fluorescent analysis with SPM-25 device.