

УДК 543.422

АТОМНО-ЭМИССИОННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ УГЛЕРОДА В ФЕРРОМАРГАНЦЕ СПОСОБОМ ВДУВАНИЯ ПОРОШКОВ В НИЗКОВОЛЬТНЫЙ ИСКРОВОЙ РАЗРЯД

*А.Г.Змитревич, А.А.Пупышев**

ОАО "Челябинский электрометаллургический комбинат"

454081, Челябинск, ОАО ЧЭМК

zmitrevitch@chemk.ru

**Уральский государственный технический университет-УПИ*

620002, Екатеринбург, Мира, 19

Использование в качестве источника возбуждения дуги переменного тока при атомно-эмиссионном спектральном анализе способом вдувания порошков ограничивает круг анализируемых материалов и определяемых элементов. Для определения данным способом трудновозбуждаемых элементов предлагается использовать низковольтную искру. Аналитические возможности низковольтной искры продемонстрированы на примере разработанной методики определения углерода в ферромарганце.

Змитревич Александр Генрихович – инженер рентгеноспектрального анализа ОАО ЧЭМК.

Область научных интересов – атомный эмиссионный спектральный анализ порошковых материалов; исследование процессов, влияющих на аналитический сигнал при введении порошка в источник эмиссии методом вдувания.

Автор 10 научных публикаций.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» Уральского государственного технического университета.

Область научных интересов: методы атомной спектрометрии, исследование термохимических процессов в спектральных источниках, элементный и структурный анализ.

Автор более 250 печатных работ.

Способ вдувания порошков в источник возбуждения спектров относится к наиболее экспрессным и высокопроизводительным приемам их количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа. К достоинствам способа можно отнести также его дешевизну и минимальное потребление расходных материалов.

Однако традиционное использование в качестве источника эмиссии дуги переменного тока ограничивает круг анализируемых материалов и определяемых элементов. Температура дугового разряда является недостаточной для получения интенсивных аналитических сигналов трудновозбуждаемых элементов, особенно когда они присутствуют в анализируемом материале в виде тугоплавких и труднодиссоциируемых соединений. Например, при введении струей воздуха порошка ферромарганца в дугу переменного тока не удается получить приемлемой интенсивности (рис. 1, крив. 1) спектральной линии углерода $C\ 1\ 247.86\ \text{нм}$, присутствующего в данном материале в виде карбидов. Однако если порошок вводить в низковольтную искру, как более высокотемпературный источник эмиссии, то интенсивность данной линии возрастает примерно в 10 раз (рис. 1, крив. 2), и появляется возможность количественного определения углерода в ферромарганце.

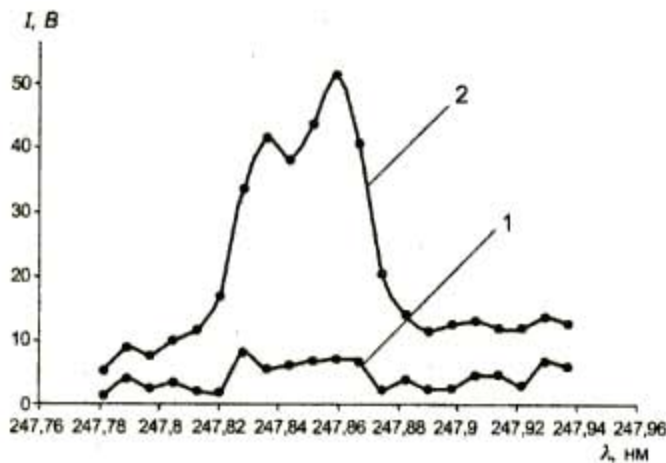


Рис.1. Результат сканирования области спектра в окрестности аналитической линии углерода С 247,86 нм при введении порошка ферромарганца в дугу (1) и искру (2) с медными электродами (1 – интенсивность излучения, λ- длина волны)

Целью данной работы было изучение аналитических возможностей низковольтной искры для способа вдувания порошков на примере определения углерода в ферромарганце.

В низковольтную искру (емкость разрядного контура составляла 60 мкФ, индуктивность - 500 мкГн) вводили порошки 19-ти производственных проб ферромарганца крупностью менее 80 мкм с известным содержанием углерода. Пробы были подобраны таким образом, чтобы обеспечить максимальный диапазон по содержанию углерода (от 4,4 до 7,1 % мас.). Использовали медные электроды диаметром 6 мм, заточенные на усеченный конус; межэлектродный промежуток составлял 6 мм. Равномерность поступления порошка в разряд обеспечивали с помощью аппаратуры АСУВ [1], использующей в качестве сигнала обратной связи интегральное излучение искры в синей области спектра. Применяли бесконденсорную систему освещения входной щели полихроматора при ее ширине 12 мкм. Излучение искры отбирали в направлении, противоположном поперечному потоку воздуха [2]. С помощью квантометра МФС-8, оснащенного регистрирующей системой на основе приборов с зарядовой связью (ПЗС), регистрировали эмиссионные спектры порошков при экспозиции 10 сек.

Интегральные аналитические сигналы и сигналы сравнения находили по формуле:

$$I = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} i(\lambda) d\lambda, \quad (1)$$

где λ_1 и λ_2 - нижний и верхний пределы интегрирования сигналов по длине волны, $i(\lambda)$ - интенсивность сигнала при длине волны λ . Для аналитического сигнала углерода были использо-

ваны пределы интегрирования: $\lambda_1 = 247,81$ и $\lambda_2 = 247,91$ нм (рис. 1). Сигнал сравнения выбрали, исходя из требований линейного вида градуировочной зависимости, оцениваемого по значению коэффициента корреляции при аппроксимации экспериментальных данных методом наименьших квадратов.

Ферромарганец является многокомпонентной системой, включающей в свой состав, кроме углерода, еще такие основные составляющие, как марганец, железо и кремний. Поэтому в качестве внутреннего стандарта были опробованы указанные элементы и их различные спектральные линии, а также непрерывный фон в разных участках спектра. Для каждой пары «аналитическая линия - линия сравнения» находили средние значения интенсивности сигналов в серии из трех измерений, рассчитывали относительные интенсивности

$$I_{\text{отн}} = \frac{I_C}{I_{\text{срав}}}, \quad (2)$$

определяли форму градуировочного графика и оценивали коэффициент корреляции для данной пары. Здесь I_C и $I_{\text{срав}}$ - интегральные интенсивности аналитического сигнала и сигнала сравнения, соответственно.

При использовании эмиссионных линий кремния Si I 243,52 и Si I 250,69 не удалось получить линейного вида градуировочной функции. Для марганца, железа и непрерывного фона было изучено больше пятнадцати пар «линия углерода - линия сравнения». Достигнутые лучшие результаты по подбору внутреннего стандарта и его спектральной линии приведены в табл. 1. Анализ полученных данных позволяет утверждать, что из-за невысоких значений коэффициентов корреляции рассмотренных пар практически отсутствует возможность применения в качестве внутреннего стандарта матричные элементы пробы и непрерывный фон.

Таблица 1
Наилучшие коэффициенты корреляции R для пар «аналитическая линия - линия сравнения».

Центр участка интегрирования, нм	Пределы интегрирования, нм		R
	λ_1	λ_2	
Fe I 229,87	229,82	229,92	0,82
Fe II 234,53	234,48	234,58	0,88
Mn II 230,50	230,47	230,53	0,88
Фон 247,86	247,85	247,87	0,78
Фон 243,61	243,36	243,86	0,98

Однако при использовании в качестве внутреннего стандарта спектрального диапазона от $\lambda_1 = 243,36$ до $\lambda_2 = 243,86$ нм, в котором одновременно присутствуют малоинтенсивные спектральные линии всех основных элементов пробы (кроме углерода) и непрерывный фон излучения, была получена удовлетворительная форма линейного градуировочного графика и самый высокий коэффициент корреляции R для пары (рис.2 и табл.2).

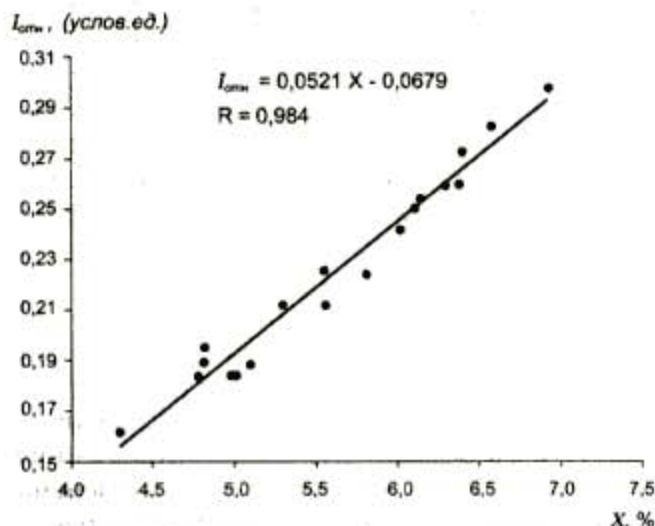


Рис.2. Зависимость относительной интенсивности аналитического сигнала $I_{0_{ан}}$ от массовой доли углерода в ферромарганце С

Достигнутый эффект соответствует, по-видимому, известному приему многосигнальной калибровки, когда одновременное измерение интенсивности линий определяемого элемента и линий элементов внутреннего стандарта суще-

ственно снижает погрешности определения, обусловленные изменением условий возбуждения спектров и дрейфами [3-4].

Для оценки воспроизводимости результатов анализа с помощью полученной градуировочной зависимости в приведенных выше условиях проводили 20 серий определений массовых долей углерода в производственных пробах. Полученные данные, представленные в табл.2, свидетельствуют о том, что воспроизводимость предлагаемого способа анализа значительно хуже, чем традиционно используемого для определения углерода в ферромарганце кулонометрического метода.

Таблица 2

Сопоставление результатов определения углерода в ферромарганце: \bar{X} - среднее содержание углерода в производственных пробах ферромарганца, σ и σ_r - стандартное отклонение результатов определения углерода в ферромарганце предлагаемым способом атомно-эмиссионного анализа и кулонометрическим методом, соответственно.

\bar{X} , % мас.	σ , % мас.	σ_r , % мас.
4,43	0,084	0,036
4,99	0,081	0,036
6,04	0,110	0,054
7,09	0,120	0,054

Однако, предлагаемый способ существенно дешевле и экспресснее. Его можно использовать при контроле технологического процесса выплавки ферромарганца, а также при контроле готовой продукции, если получаемые результаты анализа находятся достаточно далеко от границ марок.

ЛИТЕРАТУРА

1. Туманов А.К. Новый дуговой генератор для спектрального анализа порошков методом вдувания / А.К.Туманов, Т.Г.Туманова // Аналитика и контроль. 2001. Т.5, №.2. С.154-156.
2. Змитревич А.Г. Новый способ отбора излучения при спектральном анализе порошков / А.Г.Змитревич, А.А.Пупышев // Аналитика и контроль. 2000. Т.4, № 2. С.179-183.
3. Danzer K. Multisignal calibration in spark- and ICP-AES / K.Danzer, K.Venth // Frezenius J. of Anal. Chem. 1994. V.350, № 6. P.339-343.
4. Kucharkowski R. Contributions to accuracy improvement of simultaneous ICP atomic emission spectrometry using multi-line measurements of analyte and internal standard elements. Applications for the analysis of permalloy // Frezenius J. of Anal. Chem. 1998. V.361. P.532-539.

* * * * *

ATOMIC EMISSION METHOD OF CARBON DETERMINATION IN FERROMANGANESE BY BLOWING POWDERS INTO LOW-VOLTAGE SPARK.

A.G.Zmitrevich, A.A.Pupyshev

Application of alternating current arc as an excitation source in atomic emission spectrum analysis by blowing powders limits area of materials to be analyzed and elements to be determined. It is offered to use low-voltage spark for hard-excitable elements determination. Analytical abilities of low-voltage spark are presented by the example of elaborated procedure of carbon determination in ferromanganese.