УДК 543.42

ПРИМЕНЕНИЕ АНАЛИЗАТОРА МАЭС ДЛЯ ПРОВЕДЕНИЯ АНАЛИЗА ВАНАДИЕВОГО ЧУГУНА

Е.В.Рякина, В.М.Ковальчук
ОАО «Чусовской металлургический завод»
618200, Чусовой, Трудовая, 13

Разработана методика экспрессного определения фосфора в ванадиевом чугуне на атомно-эмиссионном спектрометре МФС – 8 с использованием анализатора МАЭС вместо ФЭУ. Выбраны аналитические линии и условия возбуждения спектра, проведена оценка погрешности анализа.

Рякина Елена Валерьевна – зам. начальника спектральной группы центральной заводской лаборатории Чусовского металлургического завода.

Область научных интересов: атомно–эмиссионный анализ материалов черной металлургии.

Ковальчук Вера Михайловна – инженер спектральной группы центральной заводской лаборатории Чусовского металлургического завода.

Область научных интересов: атомный анализ материалов черной металлургии.

В связи с истощением запасов монометалльных железных руд в Уральском регионе всё большую роль в сырьевой базе металлургического комплекса начинают приобретать титаномагнетитовые руды, запасы которых на Урале достаточно велики. Технологический комплекс Чусовского металлургического завода (ЧМЗ) ориентирован на переработку титаномагнетитовых руд Качканарского месторождения [1]. Он включает в себя доменную плавку титаномагнетитов с получением ванадиевого чугуна, обработку чугуна в конвертере с получением углеродистого полупродукта и ванадиевого шлака, дальнейший металлургический передел полупродукта на сталь, а конвертерного шлака на феррованадий [2].

При получении ванадиевого чугуна и высококачественного углеродистого полупродукта особая роль отводится аналитическому контролю на всех стадиях производства. В спектральной лаборатории ЦЗЛ ОАО «ЧМЗ» для анализа чугуна и сталей применяют квантометры МФС-8 1989 года выпуска, на которых была разработана и внедрена в производство методика измерения массовой доли кремния, марганца, титана, хрома, ванадия в чугуне ванадиевом. Углерод и серу в этом продукте успешно определяют на газоанализаторах CS-200 фирмы «LECO». Определение фосфора стандартизованным фотометрическим методом длительно, что в результате затягивало плавку чугуна. Для ускорения процесса было решено усовершенствовать действующую атомно-эмиссионную методику, включив в нее определение фосфора. Однако на существующих квантометрах МФС-8 использовать одну из наиболее чувствительных спектральных линий фосфора с длиной волны 178,283 нм нельзя из-за ограниченного диапазона регистрируемых прибором длин волн – 200 - 400 нм. Применение близкой по характеристикам спектральной линии фосфора Р 214,91 нм оказалось невозможным из-за наложения на нее

в дуговом спектре чугуна линии основы – Fe 214,92 нм. Эти обстоятельства не позволили использовать установку МФС-8 в первозданном виде для достоверного определения фосфора в чугуне.

Проведение в Центральной заводской лаборатории ОАО «ЧМЗ» модернизации спектрометра МФС-8 путем установки анализатора МАЭС позволило вернуться к решению проблемы создания методики, позволяющей проводить одновременное определение указанных выше шести элементов, включая фосфор, на основе учета влияний мешающих компонентов.

Как известно, действующий спектрометрический метод анализа основан на испарении материала пробы чугуна в дуге переменного тока, фотоэлектрической регистрации и измерении интенсивности спектральных линий элементов [3].

При разработке методики определения фосфора спектры градуировочных образцов и анализируемых проб получали на спектрометре МФС-8 с установленным анализатором МАЭС при следующих условиях: ширина щели – 0.020 мм, освещение щели – трехлинзовый конденсор, сила тока дуги 3 А, обжиг - 2 с, время экспозиции – 20 с(длительность единичной экспозиции 250 мс, число накоплений в цикле – 4, длительность цикла – 4, количество циклов – 20).

Связь интенсивности линии с содержанием элемента в пробе устанавливали с помощью градуировочного графика, построенного по стандартным образцам предприятия (СОП) согласно алгоритму, заложенному в программном обеспечении «АТОМ».

Из числа факторов, определяющих характеристики прецизионности и правильности результатов анализа, изучали продолжительность предварительного обжига, использование различных аналитических пар линий и влияние мешающих элементов. Оценками, на основании которых судили об изменении характеристик прецизионности, служили относительное среднеквадратического отклонение аналитического сигнала (ОСКО), при этом за допустимое принято значение, равное 0,2, дисперсия адекватности описания градуировочной зависимости линейным уравнением, СКО градуировки. Все эта величины автоматически рассчитываются программой АТОМ в процессе построения градуировочного графика.

В качестве примера на рис.1 представлены градуировочные графики для определения фосфора в ванадиевом чугуне, при построении которых аналитический сигнал сформирован на основе применения одной и той же линии фосфора 214,91 нм, но с разными линиями сравнения.

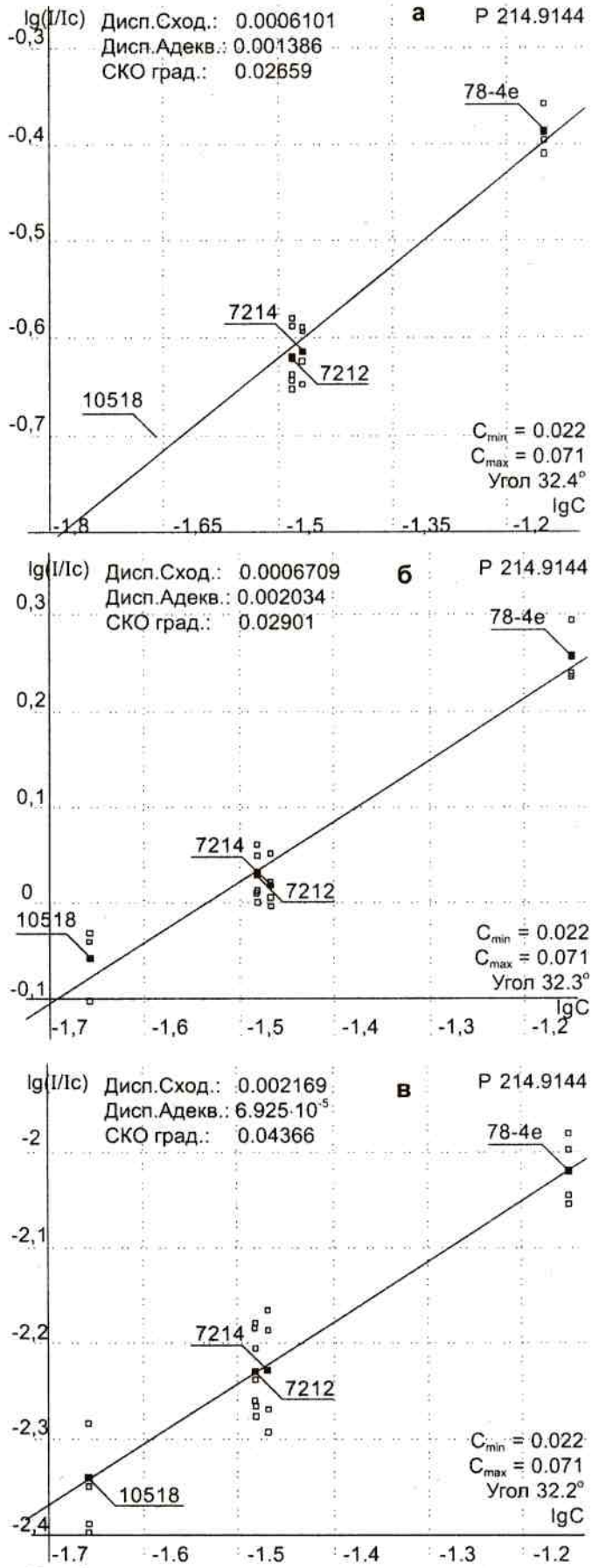

Рис.1. Градуировочный график для определения фосфора по спектральной линии 214,91нм с применением линий сравнения Fe 276,81нм (а), Fe 214,56 нм (б), Fe 272,09 нм (в)

Видно, что все представленные градуировочные зависимости, построенные в логарифмических координатах, имеют малый угол наклона, немногим больший 30°, при его теоретическом значении 45°. Это, несомненно, является прямым следствием упомянутой выше спектральной помехи – наложения на аналитическую линию фосфора линии железа (рис.2).

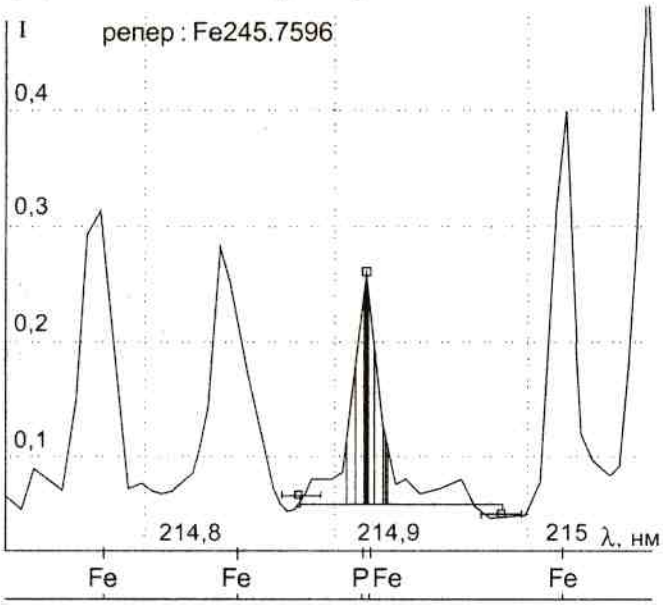

Рис.2. Контур спектральной линии фосфора 214,92 нм

Программа «АТОМ 2.10» в своей структуре имеет алгоритм, позволяющий выполнить учет наложения с помощью измерения интенсивности контрольной линии мешающего элемента [4]. Для реализации этого алгоритма с использованием справочных данных [5] в спектре железа была выбрана линия 217,13 нм с основными характеристиками – интенсивностью и энергией возбуждения, близкими к характеристикам мешающей линии. Однако практически в принятых условиях возбуждения эта линия оказалась в 2,5 раза более интенсивна, чем мешающая линия 214,92 нм. Поэтому при расчете интенсивности контрольной линии в окнах программы «АТОМ» "Установки анализа" и "Поиск пиков" выбрана опция "Умножать интенсивность на 0,4", что приводит в соответствие по значению аналитического сигнала скорректированную контрольную и мешающую линии. Для окончательного учета спектральной помехи в окнах "Установки анализа" и "Линии сравнения" для аналитической линии фосфора в качестве элемента сравнения отмечена контрольная линия, но с расчетом не отношения интенсивностей, а их разности.

Градуировочный график, построенный для линии фосфора 214,91 нм с коррекцией наложения по контрольной линии Fe 217,13 нм, представлен на рис.3. Статистические характеристики этого графика (дисперсия сходимости измерений и СКО градуировки) соизмеримы с приведенными ранее значениями для графиков, сформированных на основе отношения интенсивностей аналитической линии фосфора и линий сравнения железа. Однако угол наклона градуировочной зависимости значительно возрос и приблизился к 45°, что обеспечивает улучшение метрологических характеристик методики анализа.

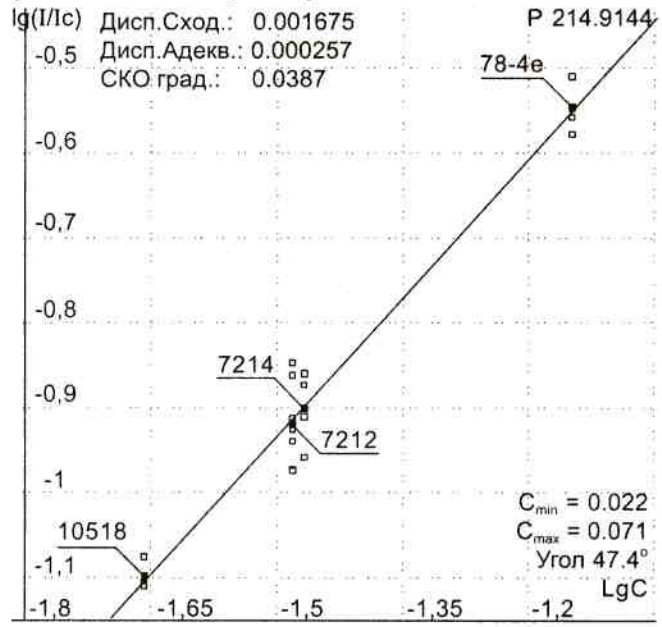

Рис.3. Градуировочный график для определения фосфора по линии 214,91 нм с коррекцией спектрального наложения

Была рассмотрена также возможность применения в качестве аналитической линии фосфора 213,62 нм. Ее использование осложняется наложением близлежащей интенсивной линии меди 213,60 нм. Возможности программного обеспечения «АТОМ 2.10» анализатора МАЭС (окно "Установки анализа", вкладка "Поиск пиков", опция "Учет мешающих линий") позволяют разложить общий контур этих линий на составляющие и рассчитать интенсивность только аналитической линии, как это показано на рис.4. Для этой аналитической линии на основе оценки статистических характеристик градуировочных графиков была в качестве оптимальной подобрана линия сравнения Fe 238,20 нм. Градуировочный график, полученный с использованием разложения контура линий на составляющие, имеет линейный характер с углом наклона, близким к 45° (рис.5.). Однако последующие исследования показали, что точностные характеристики анализа, выполненного с применением этой пары спектральных линий, уступают характеристикам, полученным с использованием линии фосфора 214,91 нм при коррекции наложения вычитанием линии Fe 217,13 нм.

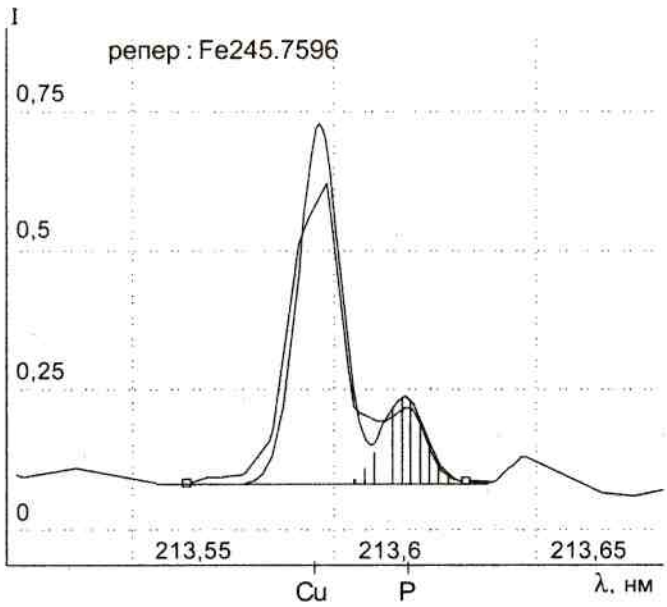

Рис.4. Участок спектра чугуна вблизи аналитической линии фосфора 213,62 нм

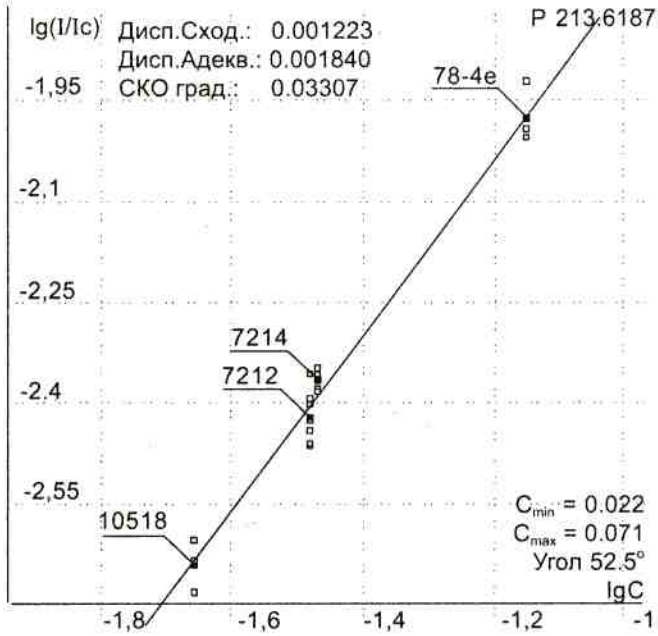

Рис.5. Градуировочный график для определения фосфора по спектральной линии 213,62 нм

Для примера в таблице приведены результаты анализа некоторых проб ванадиевого чугуна.

Таблица

Результаты определения фосфора в чугуне ванадиевом химическим (ХА) и атомно-эмиссионным (АЭСА) методами

№ пробы	Концентрация, %			d_{x-c},%
	ХА	АЭСА с использованием линии фосфора		
		213,62 нм	214,92 нм	
10518	0,022	0,028	0,023	0,006
7212	0,033	0,040	0,034	0,006
7214	0,034	0,040	0,036	0,006
11607	0,050	0,058	0,051	0,006
11608	0,080	0,090	0,082	0,009
11606	0,073	0,080	0,074	0,009

d_{x-c} - допускаемые расхождения между результатами химического и атомно - эмиссионного спектрального анализами по ГОСТ 27611-88.

Видно, что расхождения между результатами спектрального по линии фосфора 213,62 нм и химического анализов равны или даже превышают допускаемые ГОСТ 27611-88 [3], который регламентирует метрологические характеристики методик анализа ванадиевого чугуна, в то время как при использовании линии фосфора 214,92 нм (с коррекцией спектрального наложения) статистически значимых расхождений с результатами химическими анализа нет.

В целом результаты измерений содержания фосфора по предложенной аналитической линии полностью отвечают требованиям ГОСТ 27611-88, что позволило создать и внедрить методику, предусматривающую одновременное определение фосфора, хрома, марганца, титана, кремния и ванадия в чугуне ванадиевом методом атомно-эмиссионной спектрометрии на установке МФС-8, модернизированной анализатором МАЭС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов А.А. Производство ванадия. Технология, техника, исследования в публикациях / А.А.Карпов, Е.А.Васин. Екатеринбург, 1999 г.

2. Карпов А.А. Состояние и перспективы развития Чусовского металлургического завода // Металлург. 1999. №7. С.3-4.

3. ГОСТ 27611-88. Чугун. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. М.: Изд-во стандартов, 1988.

4. Терек Т. Эмиссионный спектральный анализ: В 2 ч. / Т.Терек, Й.Мика, Э.Гегуш . М.: Мир, 1982. Ч.2. С.121-122.

5. Зайдель А.Н. Таблицы спектральных линий/ А.Н.Зайдель, В.К.Прокофьев, С.М.Райский и др. М.: Наука, 1969. 784 с.

* * * * *

ANALYZER MAES APPLICATION FOR SPECTRAL ANALYSIS OF VANADIUM PIG IRON

E.V. Ryakina, V.M.Kovalchuk

The technique of express definition of phosphorus in vanadium pig iron with atomic-emission spectrometer MFS-8 using of the analyzer МАЭС is developed. The analytical lines and conditions of excitation of a spectrum are chosen; the estimation of an error of the analysis is carried out.