

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ V_2O_3 В ШЛАКАХ ФЕРРОХРОМА НИЗКОУГЛЕРОДИСТОГО СПОСОБОМ ВДУВАНИЯ ПОРОШКОВ

А. Г. Змитревич¹, А. А. Пупышев²

¹ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат»
454081, г. Челябинск, ул. Героев Танкограда, 80 П, строение 80.
zmitrevitch@chemk.ru

²ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет -УПИ
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Поступила в редакцию 5 мая 2009 г.

Приведены результаты разработки методики атомно-эмиссионного спектрального определения V_2O_3 в шлаках низкоуглеродистого феррохрома способом вдувания порошков в дугу переменного тока с медными электродами в диапазоне от 0.10 до 2 мас. %, оценки её метрологических характеристик. Методика соответствует предъявляемым требованиям по точности анализа, и может быть использована при контроле технологического процесса.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ, способ вдувания, шлаки феррохрома.

Змитревич Александр Генрихович – кандидат химических наук, начальник лаборатории физических методов анализа ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат».

Область научных интересов – атомно-эмиссионный анализ порошкообразных материалов.

Автор 20 научных публикаций.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры физико-химических методов анализа ГОУ ВПО УГТУ-УПИ.

Область научных интересов – изотопный, элементный и структурный анализ, исследование термохимических процессов в атомизаторах, источниках возбуждения спектров и ионных источниках.

Автор свыше 390 публикаций.

Введение

Для расширения области утилизации шлаков феррохрома низкоуглеродистого на ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат» была разработана технология, позволяющая использовать его в качестве активной минеральной добавки при производстве строительных материалов. Потребительские качества данной добавки зависят от содержания V_2O_3 в шлаках, поэтому для контроля технологического процесса её производства возникла необходимость разработки экспресс-методики количественного определения содержания данного компонента в диапазоне от 0.1 до 2 мас. %, что и явилось целью данного исследования.

Разработка методики выполнения измерений

Исходя из требований экспрессности и возможностей имеющейся в аналитической лаборатории аппаратуры, для реализации методики предпочтение было отдано атомно-эмиссионному спектральному методу анализа.

Шлаки феррохрома достаточно легко измельчаются, поэтому анализируемые пробы представляют собой порошки с максимальной крупностью менее 80 мкм и достаточно большими вариациями содержания основных и примесных элементов (табл. 1).

Исследования показали, что имеющийся в аналитической лаборатории ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат» атомно-эмиссионный спектрометр МФС-8, оснащенный

Таблица 1

Диапазоны содержаний основных и примесных компонентов шлаков феррохрома низкоуглеродистого при использовании традиционной технологии его выплавки, мас. % [1]

Cr ₂ O ₃	CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	FeO	MgO
2-12	48-54	4-6	25-28	0.2-3	7-12

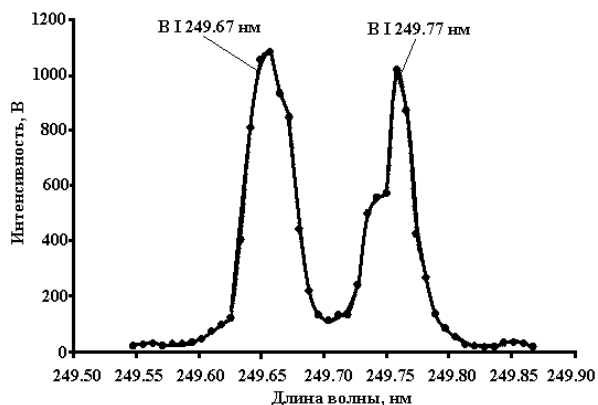


Рис. 1. Результат сканирования области спектра при вдувании смеси порошка шлака феррохрома с борной кислотой в дугу переменного тока с медными электродами

ПЗС (приборами с зарядовой связью) и штативом с отбором излучения вдоль факела дуги [2], можно использовать для анализа шлаков феррохрома без дополнительной переналадки. Из табл. 1 видно, что наименее варьируемым по содержанию компонентом является CaO. Поэтому, в качестве сигнала отрицательной обратной связи автоматической системы управления вдуванием (АСУВ) использовали интегральное излучение дуги в видимой области спектра (интенсивные линии кальция [3]). Детектором служил фотоэлемент с синим светофильтром низкого спектрального разрешения. Режимы работы АСУВ выбирались в соответствии с рекомендациями [2].

Для выбора требуемой чувствительности регистрирующей аппаратуры в дугу переменного тока с медными электродами силой тока 7 А и фазой поджига 90° по фазе питающего напряжения вдували воздухом смесь порошка феррохрома с борной кислотой (в расчете на содержание В₂O₃ около 1 мас. %). Излучение отбиралось вдоль факела дуги при бесконденсорной системе освещения входной щели шириной 12 мкм. Результаты измерений показывают, что при выборе среднего уровня чувствительности ПЗС спектрометр способен регистрировать две наиболее интенсивные спектральные линии бора (рис. 1).

Для построения градуировочных зависимостей в приведенных выше операционных условиях проводили регистрацию спектров производственных проб, проанализированных ранее химическими методами, с разбегом по содержанию В₂O₃. Шлаки феррохрома относятся к многокомпонентным системам (табл. 1), поэтому в качестве внутреннего стандарта использовались как отдельные линии матричных элементов, так и их линейные комбинации. В результате проведенных исследований было установлено, что наиболее оптимальным внутренним стандартом является линейная комбинация спектральных линий Si I 243.52 и Cr II 275.07 нм с весовыми коэффициентами 1.380 и 0.287, соответственно. Дальнейшее увеличение базисного набора линий не приводит к заметному улучшению коэффициентов корреляций градуировочных зависимостей. Во всех случаях интенсивностями спектральных линий считали площади их контуров. В табл. 2 приведены используемые линии и пределы их интегрирования.

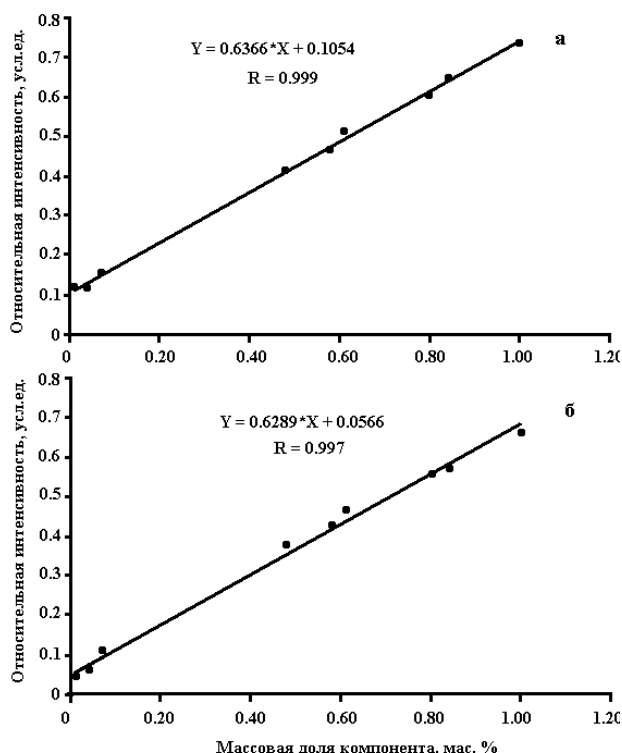


Рис. 2. Графический вид, уравнения регрессии и коэффициенты корреляций R градуировочных зависимостей для определения В₂O₃ в шлаках феррохрома при использовании разных аналитических линий бора: а - В I 249.67, б - В I 247.77 нм.

Таблица 2

Длины волн и пределы интегрирования используемых спектральных линий

Элемент	Длина волны (центр) спектральной линии, нм	Пределы интегрирования, нм	
		левый	правый
Si	I 243.52	243.47	243.57
Cr	II 275.07	275.03	275.11
B	I 249.67	249.63	249.70
B	I 249.77	249.73	249.80

Достаточно высокие коэффициенты корреляции и линейный вид градуировочных зависимостей для обеих линий бора (рис. 2) позволяет рассматривать их достаточно перспективными, а проведение дальнейших исследований целесообразными.

Однако более детальное сопоставление этих зависимостей показывает, что в случае использования линии В I 249.67 нм коэффициент корреляции несколько выше (рис. 2, а), чем при использовании В I 249.77 (рис. 2, б). Кроме того, рассчитанные стандартные отклонения точек от градуировочного графика, выраженные в единицах массовых долей в первом случае заметно ниже (0.015 мас. %), чем во втором (0.029 мас. %). Отсюда понятно, что использование спектральной линии В I 249.67 нм в качестве аналитической при атомно-эмиссионном определении V_2O_3 в шлаках феррохрома предпочтительнее. Поэтому, дальнейшие исследования с линией В I 249.77 нм были прекращены.

Оценка метрологических характеристик методики

Оценку метрологических характеристик методики проводили в соответствии с [4, 5] и на основании данных активного эксперимента по воспроизведению массовой доли V_2O_3 в пяти однородных контрольных пробах при варьировании параметров операционных условий (время, оператор). Диапазон содержаний V_2O_3 при этом соответствовал диапазону измерений разрабатываемой методики анализа (0.1-2.0 мас. %). Полученные экспериментальные данные были использованы для расчета пределов допускаемых погрешностей, а также

показателей внутрилабораторной прецизионности, повторяемости и воспроизводимости определений V_2O_3 в шлаках феррохрома низкоуглеродистого (табл. 3). Эти показатели необходимы в дальнейшем для установления нормативов контроля качества работы спектральной методики [2].

Метрологическая экспертиза

В соответствии с существующей нормативно-технической документацией метрологическую экспертизу спектральных методик, предназначенных для контроля технологического процесса, допускается проводить только по показателю правильности [5].

Оценка правильности определений была проведена по результатам сопоставления результатов 30-ти серий измерений массовых долей V_2O_3 в производственных пробах шлаков феррохрома спектральным и химическим методами (табл. 4). Рассчитанный критерий правильности не превысил допустимого значения.

Выводы

Разработана экспресс-методика количественного атомно-эмиссионного спектрального определения V_2O_3 в шлаках феррохрома способом вдувания и проведена оценка её метрологических характеристик. Результаты метрологической экспертизы методики показывают её полное соответствие предъявляемым требованиям по точности. Методика может быть рекомендована при определении V_2O_3 в шлаках феррохрома

Таблица 3

Значения пределов допускаемых погрешностей Δ , показателей (стандартных отклонений) внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{Rn,c}$, повторяемости σ_r и воспроизводимости σ_{Rc} определения V_2O_3 при анализе шлаков феррохрома низкоуглеродистого атомно-эмиссионным спектральным методом

Массовая доля V_2O_3	Δ	σ_{Rc}	σ_r	$\sigma_{Rn,c}$
0.1-0.2	0.033	0.017	0.012	0.014
0.2-0.5	0.05	0.026	0.018	0.022
0.5-1.0	0.07	0.037	0.026	0.031
1.0-2.0	0.10	0.053	0.037	0.044

Таблица 4

Результаты измерения массовых долей B_2O_3 в производственных пробах шлаков феррохрома низкоуглеродистого химическим $C_{хим}$ и атомно-эмиссионным $C_{атт}$ методами

№ п/п	$C_{хим}$	$C_{атт}$	№ п/п	$C_{хим}$	$C_{атт}$
1	0,25	0,23	16	0,55	0,57
2	0,16	0,16	17	0,55	0,58
3	0,10	0,10	18	0,54	0,59
4	1,93	1,87	19	0,55	0,53
5	1,14	1,23	20	0,52	0,45
6	0,90	0,87	21	0,48	0,46
7	0,87	0,89	22	0,45	0,39
8	0,84	0,90	23	0,45	0,35
9	0,84	0,91	24	0,37	0,36
10	0,80	0,84	25	0,32	0,38
11	0,74	0,79	26	0,16	0,17
12	0,67	0,64	27	0,18	0,17
13	0,61	0,61	28	1,65	1,68
14	0,55	0,52	29	1,14	1,12
15	0,58	0,62	30	0,84	0,84

низкоуглеродистого при контроле технологического процесса.

Список литературы

1. Топалов Л.И., Шаевич А.Б., Шубина С.Б. Спектральный анализ ферросплавов. Свердловск: Гос. научно-техн. изд-во литературы по черной и цветной металлургии, 1962. 288 с.
2. Змитревич А.Г., Пупышев А.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ ферросплавов. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 270 с.

3. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий М.: Наука, 1977. 800 с.

4. Методика оценки воспроизводимости результатов количественного химического анализа при входном контроле и контроле технологических процессов. М 1-90. Свердловск: Институт стандартных образцов, 1990. 6 с.

5. Методические указания. Аттестация нестандартизованных методик количественного химического анализа. МУ МО 14-1-3-90. Свердловск: Институт стандартных образцов, 1990. 17 с.

THE DEVELOPMENT OF A TECHNIQUE FOR AN ATOMIC EMISSION SPECTRAL DETERMINATION OF B_2O_3 IN LOW-CARBON FERROCROMIUM SLAGS USING THE INJECTION OF POWDERS METHOD

A.G. Zmitrevich¹, A.A. Pupyshev²

¹JSC "Chelyabinsk Electrometallurgical Works"
454081, Chelyabinsk, Ul. Geroev Tankograda 80, building 80.
zmitrevitch@chemk.ru

²State Educational Institution of Higher Professional Education «Ural State Technical University – UPI named after the First President of Russia Boris N. Yeltsin»
620002, Ekaterinburg, Mira st., 19

The development results of a technique for an atomic emission spectral determination of B_2O_3 in low-carbon ferrochromium slags using the injection of powders into alternating current arc (AC arc) with copper electrodes in the range of 0.10 to 2 mass percent are presented. The metrological characteristics of the described technique are evaluated. The technique satisfies the existing requirements for the analysis precision and can be used during the control of the technological processes.

Key words: atomic emission spectrometry, injection method, ferrochromium slags.