

АТОМНО-ЭМИССИОННЫЙ СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОРОШКОВ СЛОЖНОГО МАТРИЧНОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА СПОСОБОМ ВДУВАНИЯ

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 20 мая 2009 г

На примере ферросилиция и геологических проб изучена возможность атомно-эмиссионного спектрального анализа порошков сложного матричного и фазового состава способом вдувания. Предложены приёмы и способы решения подобных задач. Показана возможность количественного спектрального определения SiO_2 (4-42 мас. %), Cr_2O_3 (0.6-52 мас. %) и Fe_2O_3 (7-16 мас. %) в геологических пробах хромовой руды.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ, способ вдувания, геологические пробы.

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

Область научных интересов – атомно-эмиссионный спектральный 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

Автоматическая система управления вдуванием (АСУВ) дает возможность равномерно вводить порошкообразных проб в источник возбуждения спектров (ИВС), обеспечивая за счет этого достаточно высокие метрологические показатели методик количественного спектрального анализа [1]. Исследования показали, что наиболее успешные и перспективные варианты конструкций АСУВ используют в качестве сигнала отрицательной обратной связи либо отдельные эмиссионные линии одного из матричных элементов пробы [2], либо некоторую спектральную область [3], охватывающую множество подобных линий.

На примере материалов ферросплавного производства удалось выяснить, что наиболее оптимальным сигналом управления АСУВ будет

одна из спектральных линий матричного элемента, наименее варьируемого по содержанию в анализируемом материале [1]. Это ограничивает область применения АСУВ, так как при анализе материалов с большими вариациями состава матричных элементов не удается выбрать для неё подходящего сигнала обратной связи.

Целью данной работы была разработка нового способа спектрального анализа, позволяющего расширить область использования аппаратуры АСУВ для объектов, имеющих сложный матричный и фазовый состав.

Модельный эксперимент

В практике атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА) в порошковые пробы со сложным матричным составом для управления процессами, влияющими на формирование ана-

Таблица 1

Диапазоны содержаний основных и примесных компонентов ферросилиция, мас. %

| | | | | | |
|-------|-------|----------|-------|----------|---------|
| Si | Fe | Cr | Mn | Ca | Al |
| 41-69 | 30-58 | 0.08-0.5 | 0.1-1 | 0.03-1.8 | 0.5-2.2 |

Таблица 2

Длины волн и пределы интегрирования используемых спектральных линий

| Определяемый элемент | Тип спектральной линии и ее длина волны (центр), нм | Пределы интегрирования, нм | |
|----------------------|---|----------------------------|----------------|
| | | левая сторона | правая сторона |
| Si | I 243.52 | 243.47 | 243.57 |
| Fe | I 296.69 | 296.64 | 296.74 |
| Ti | I 264.66 | 264.61 | 264.71 |
| Al | I 308.22 | 249.73 | 249.80 |
| Cr | I 359.35 | 359.30 | 359.40 |
| Mn | II 260.57 | 260.54 | 260.59 |
| Ca | II 317.93 | 317.88 | 317.98 |

литических сигналов, вводят добавки, которые одновременно исполняют роль внутреннего стандарта [1, 4]. Используя эмиссионные линии добавки одновременно в качестве сигналов управления АСУВ и внутреннего стандарта для количественного анализа, можно существенно расширить область использования данной аппаратуры.

Для проверки высказанных предположений был проведен модельный эксперимент. В качестве объекта исследования был выбран ферросилиций с вариациями содержания основных и сопутствующих элементов (табл. 1) и достаточно сложным фазовым составом [5]. Чтобы использовать имеющуюся аппаратуру АСУВ (детектор - фотодиод с синим абсорбционным светофильтром низкого спектрального разрешения), в качестве добавки к пробам и образцам сравнения был выбран диоксид титана, имеющий множе-

ство интенсивных эмиссионных линий титана в этой спектральной области [6]. Кроме того, при визуальной оценке было установлено, что его интегральная светимость в источнике возбуждения спектров в несколько десятков раз превышает подобную характеристику для ферросилиция. Другим полезным свойством данной добавки является её белый цвет, с помощью которого можно визуально контролировать степень однородности получаемой смеси (исходные порошки ферросилиция имеют черный цвет).

Перетертые в агатовой ступке однородные смеси порошков ферросилиция и диоксида титана (соотношение 1:1 по массе) вдували воздухом в дугу переменного тока с медными электродами силой 7 А. Исходные пробы ферросилиция крупностью менее 80 мкм были подобраны таким образом, чтобы обеспечить макси-

Таблица 3

Достигнутые лучшие коэффициенты корреляции градуировочных зависимостей элементов

| Внутренний стандарт, нм | Коэффициенты корреляций | | | |
|--|-------------------------|-------|-------|-------|
| | Al | Ca | Cr | Mn |
| Ti I 264.66 | 0.935 | 0.979 | 0.911 | 0.979 |
| Линейная комбинация спектральных линий Si, Fe и Ti (табл. 2) | 0.989 | 0.990 | 0.988 | 0.992 |

Таблица 4

Оптимальные весовые коэффициенты градуировочных зависимостей элементов для расширенного базисного набора спектральных линий

| Базисный набор спектральных линий, нм | Весовые коэффициенты | | | |
|---------------------------------------|----------------------|-------|--------|--------|
| Si I 243.52 | 4.406 | 1.830 | 1.635 | 1.719 |
| Fe I 296.69 | 0.199 | 0.110 | 0.277 | 0.105 |
| Ti I 264.66 | -1.342 | 0.100 | -0.312 | -0.154 |

Таблица 5

Длины волн и пределы интегрирования используемых спектральных линий

| Элемент | Тип и длина волны спектральной линии (центр), нм | Пределы интегрирования, нм | |
|---------|--|----------------------------|----------------|
| | | левая сторона | правая сторона |
| Si | I 288.16 | 288.11 | 288.21 |
| Cr | I 284.98 | 284.93 | 285.03 |
| Ti | I 264.66 | 264.61 | 264.71 |
| Al | I 308.22 | 308.17 | 308.27 |
| Fe | I 358.12 | 358.07 | 358.17 |
| Mg | I 280.27 | 280.22 | 280.32 |
| Ca | II 317.93 | 317.88 | 317.98 |

Таблица 6

Диапазоны содержаний определяемых компонентов в геологических пробах хромовой руды, мас. %

| SiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ |
|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| 4.4-41.5 | 0.6-52 | 7-16 |

мальное различие по содержаниям матричных и определяемых компонентов. Излучением, отобранном вдоль факела дуги, бесконденсорным способом освещали входную щель (шириной 12 мкм) спектрометра МФС-8, оснащенного системой регистрации спектров на основе приборов с зарядовой связью. Используя в качестве аналитического сигнала интегральные интенсивности спектральных линий (площадь под контуром линии - табл. 2), получали градуировочные зависимости для алюминия, хрома, марганца и кальция. В качестве внутренних стандартов использовали спектральные линии титана, железа, кремния, а также их линейные комбинации с весовыми коэффициентами.

При использовании спектральных линий железа и кремния не удалось добиться приемлемых коэффициентов корреляций. В табл. 3 приведены наиболее удачные варианты градуировочных зависимостей. Видно, что при ис-

пользовании в качестве внутреннего стандарта линейной комбинации спектральных линий (добавки и матричных элементов) коэффициенты корреляции заметно выше, чем при использовании только линий добавки. Дальнейшее увеличение базисного набора (за счет спектральных линий других компонентов - табл. 4) не привело к заметному повышению коэффициентов корреляций градуировочных зависимостей.

По результатам проведенных исследований на примере ферросилиция можно сделать ряд промежуточных выводов:

- специальная «оптическая» добавка позволяет использовать аппаратуру АСУВ при анализе материалов со сложным фазовым и дисперсионным составом;
- в качестве внутреннего стандарта при количественном анализе необходимо использовать линейную комбинацию спектральных линий до-

Таблица 7

Оптимальные весовые коэффициенты базисного набора спектральных линий и коэффициенты корреляции градуировочных зависимостей (рисунок) для определения SiO₂, Cr₂O₃ и Fe₂O₃ в геологических пробах хромовой руды

| Параметр | | SiO ₂ | Cr ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ |
|-----------------------------------|--------------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|
| Базисный набор спектральных линий | Si I 288.16 | 0.072 | 0.129 | 0.413 |
| | Cr I 284.98 | 0.309 | -1.186 | 0.149 |
| | Ti I 264.66 | 0.027 | 0.214 | 0.333 |
| | Al I 308.22 | 1.676 | -1.916 | -1.187 |
| | Fe I 358.12 | 1.627 | 0.178 | - |
| | Mg I 280.27 | 0.018 | 0.567 | - |
| | Ca II 317.93 | -3.728 | - | 1.773 |
| Коэффициент корреляции | | 0.995 | 0.993 | 0.969 |

бавки и матричных элементов анализируемого материала.

Изучение возможности количественного спектрального анализа геологических проб хромовой руды способом вдувания

Анализ бороздовых геологических проб с месторождения крайне важен, так как позволяет оценить оставшиеся запасы сырья и влияет на выдачу лицензии на добычу. Как объекты хи-

мического анализа геологические пробы хромовой руды имеют весьма сложный минеральный состав, большие вариации матричных элементов [7] и хорошо подходят в качестве примера для изучаемой проблемы.

Как и в предыдущем случае, перетертые в агатовой ступке гомогенные смеси порошков хромовой руды и диоксида титана в соотношении 2:3 по массе вдували в дугу переменного тока с медными электродами. Измерения эмиссионных спектров проводили в приведенных выше операционных условиях. По аналогии с предыдущим случаем регистрировали интегральную интенсивность спектральных линий (табл. 5). Для компонентов SiO_2 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 с диапазоном вариаций их содержаний, указанных в табл. 6 получали градуировочные зависимости. Как и в предыдущем случае, максимальных коэффициентов корреляции градуировочных зависимостей удалось добиться, только используя в качестве внутренних стандартов линейные комбинации спектральных линий матричных элементов с оптимизированными весовыми коэффициентами (рисунок, табл. 7).

Линейный вид полученных градуировочных зависимостей (рисунок), а также достаточно высокие их коэффициенты корреляции (табл. 7) позволяют говорить о возможности количественного определения с хорошими метрологическими показателями SiO_2 , Cr_2O_3 и Fe_2O_3 в геологических пробах хромовой руды атомно-эмиссионным спектральным методом способом вдувания порошков в дуговой разряд и целесообразности проведения дальнейших исследований в этом направлении.

Выводы

Предварительное введение в порошковые пробы специальных добавок, эмиссионные линии элементов которых одновременно выполняют функции внутреннего стандарта и сигнала отрицательной обратной связи автоматической системы управления вдуванием, позволяет существенно расширить область применения данной аппаратуры и атомно-эмиссионного спектрального анализа порошков способом вдувания.

Использование в качестве внутреннего стандарта линейной комбинации спектральных линий с весовыми коэффициентами позволяет добиться линейного вида градуировочных зависимостей с достаточно высокими коэффициентами корреляции.

Описанный в данной работе способ анализа целесообразно применять при количественном спектральном анализе порошков со сложным матричным и фазовым составом (например, минеральное сырье, шлаки, пыли и др.).

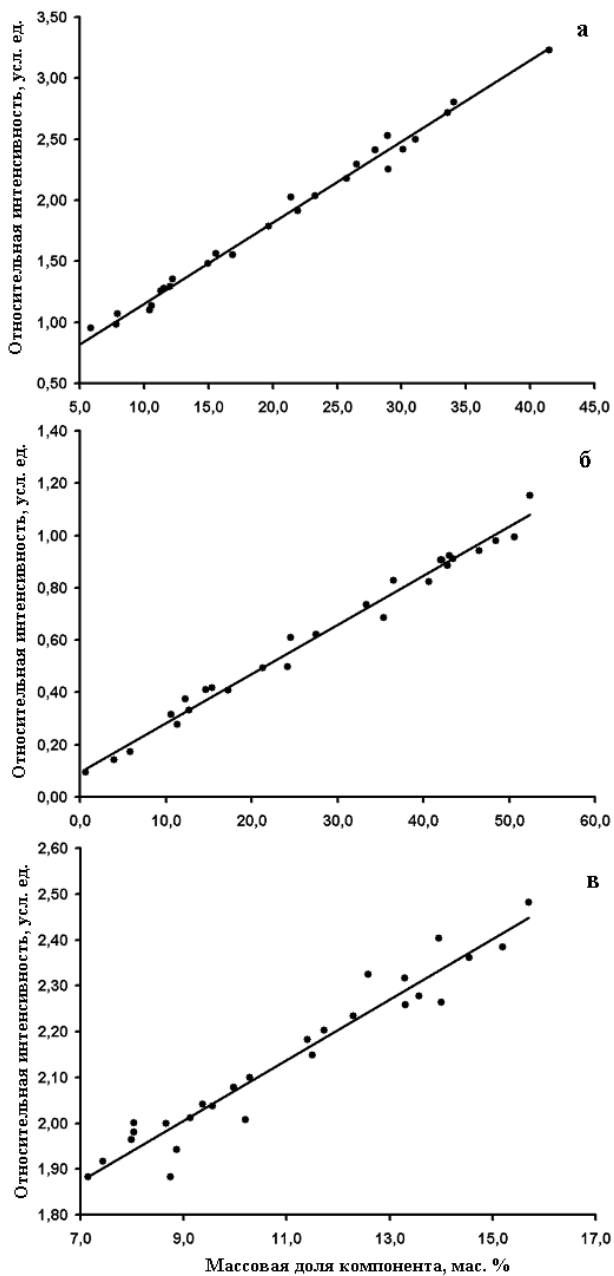


Рис. Градуировочные зависимости для определения SiO_2 (а), Cr_2O_3 (б) и Fe_2O_3 (в) в геологических пробах хромовой руды

ЛИТЕРАТУРА

1. Змитревич А.Г., Пупышев А.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ ферросплавов. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 270 с.
2. Змитревич А.Г., Пупышев А.А. Использование аналитических линий элементов в качестве управляющего сигнала для аппаратуры вдувания при спектральном анализе порошков // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвузовский сб. научн. трудов. Вып. 17. Екатеринбург, ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. С. 33-40.
3. Туманов А.К., Туманова Т.Г. Автоматическая система управления вдуванием порошков в источник возбуждения спектров // Заводская лаборатория. 1980. Т. 46, № 3. С. 228-230.
4. 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.
5. Вертий И.Г., Рождественская Т.Л., Михайлов Г.Г., Васильев В.И.. Ферросплавы, шлаки, огнеупоры: Атлас микроструктур, дифракционных характеристик. Челябинск: Металл, 1994. 112 с.
6. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий М.: Наука, 1977. 800 с.
7. [Электронный ресурс]: <http://slovari.yandex.ru/dict/bse/article/00087/37600.htm> (дата обращения 16.05.2009).

ATOMIC EMISSION SPECTRAL ANALYSIS OF POWDERS WITH COMPLEX MATRIX UND PHASE COMPOSITION USING THE INJECTION 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 possibility of atomic emission spectral analysis of powders with complex matrix and phase composition by injection of powders method was studied using the ferrosilicium and geological samples. The approaches and methods for solving similar problems are presented. The opportunity for quantitative spectral determination of SiO₂ (4-42 mass percent %), Cr₂O₃ (0.6-52 mass percent) and Fe₂O₃ (7-16 mass percent) in geological samples of the chromium ore is demonstrated.

Key words: atomic emission spectral analysis, injection method, geological samples.