

РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ МЕДИ В МОЛИБДЕНОВОМ КОНЦЕНТРАТЕ СПОСОБОМ ВДУВАНИЯ ПОРОШКОВ В ДУГОВОЙ РАЗРЯД

А. Г. Змитревич¹, А. А. Пупышев²

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

zmitrevitch@chemk.ru

²ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»
620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

Поступила в редакцию 9 ноября 2010 г.

Приведены результаты разработки методики атомно-эмиссионного спектрального определения меди в молибденовом концентрате способом вдувания порошков в угольную дугу переменного тока в диапазоне от 0.05 до 1.5 мас. %, оценки её метрологических характеристик. Методика соответствует предъявляемым требованиям по точности анализа, и может быть использована при контроле технологического процесса и входном контроле поступающего сырья.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ, способ вдувания, молибденовый концентрат.

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 22 научных публикаций.

Пупышев Александр Алексеевич – доктор химических наук, профессор кафедры физико-химических методов анализа УрФУ.

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

Автор свыше 400 публикаций.

Введение

При металлотермическом способе выплавки ферромолибдена [1] уровень содержания меди в конечном продукте в значительной мере определяется её концентрацией в исходном сырье - молибденовом концентрате. Поэтому возникла необходимость разработать для контроля технологического процесса производства ферромолибдена экспресс-методику количественного определения содержания меди в молибденовом концентрате в диапазоне от 0.05 до 1.5 мас. %, что и явилось целью данной работы.

Разработка методики выполнения измерений

Молибденовый концентраты достаточно легко измельчаются. Анализируемые пробы представляют собой порошки с максимальной крупностью менее 80 мкм и достаточно большими вариациями содержания основных и примесных элементов (табл. 1).

Исходя из требования экспрессности анализа и возможностей имеющейся в аналитической лаборатории ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат» аппаратуры, для реализации методики предпочтение было отдано атомно-эмиссионному спектральному мето-

Таблица 1

Диапазоны содержаний нормируемых при поставке основных и примесных компонентов молибденовых концентратов, мас. % [2]

Нормируемый компонент	Mo	Cu	SiO ₂	Na ₂ O	WO ₃
Диапазон массовых содержаний	35-58	0.01-2	0.3-11	0.8-1.0	2-5

ду анализа с вводом порошковых проб в дуговой разряд переменного тока.

Предварительные исследования показали, что используемый в лаборатории атомно-эмиссионный спектрометр МФС-8, оснащенный штативом с традиционной системой отбора излучения и автоматической системой управления вдуванием (АСУВ) [3], можно использовать для анализа молибденового концентрата без дополнительной переналадки. Из табл. 1 видно, что наименее варьируемым по содержанию матричным компонентом является молибден. Поэтому в качестве сигнала отрицательной обратной связи АСУВ использовали интегральное излучение дуги в видимой области спектра, где возбуждаются интенсивные спектральные линии молибдена [4]. Приемником интегрального сигнала видимого излучения служил фотоэлемент с синим светофильтром низкого спектрального разрешения. Режимы работы АСУВ выбирали в соответствии с рекомендациями [3]. Так

как порошки молибденового концентрата обладает плохой сыпучестью и сильно слипаются, то перед началом работы анализируемые пробы разбавляли угольным порошком в соотношении 1:3 по объёму и растирали в ступке в течении 2-3 мин. Угольный порошок имел крупность менее 160 мкм и готовился из спектрально чистых угольных электродов. Подготовленные таким образом порошки проб вводили в угольную дугу силой тока 8 А, регистрацию спектров осуществляли при бесконденсорном способе освещения входной щели шириной 12 мкм.

Для получения градуировочной функции в приведенных выше операционных условиях проводили регистрацию спектров производственных проб, проанализированных ранее химическими методами и имеющих различные концентрации меди. В качестве аналитической использовали спектральную линию Cu I 282.44 нм.

Молибденовый концентрат относится к многокомпонентным системам (табл. 1), поэто-

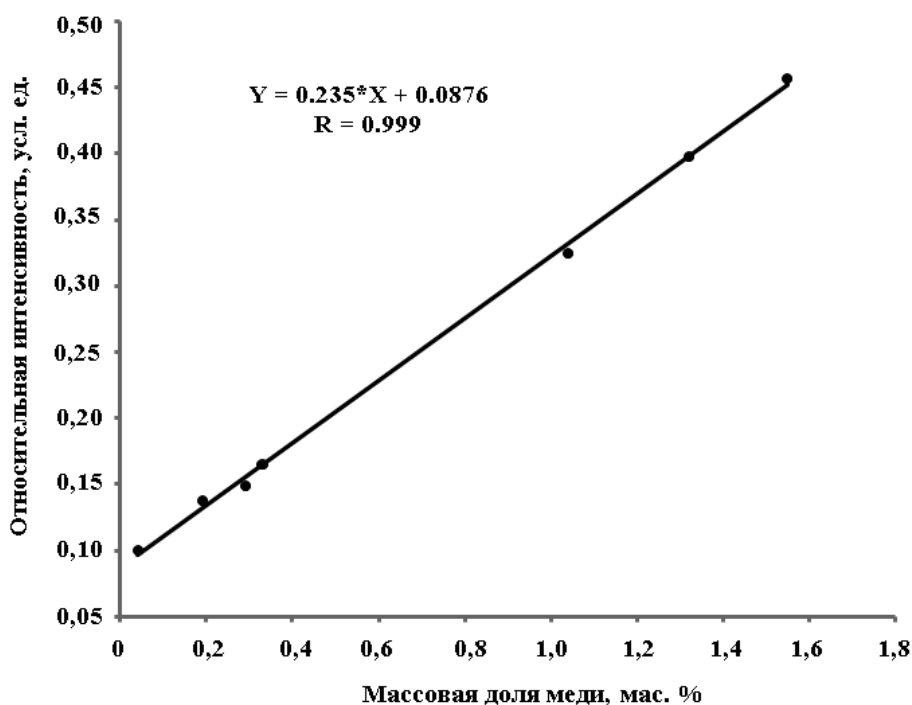


Рис. 1. Графический вид, уравнение регрессии и коэффициент корреляции R градуировочной зависимости для определения меди в молибденовых концентратах при использовании спектральной линии Cu I 282.44 нм (внутренний стандарт - линейная комбинация сигнала от линии Si I 288.16 нм и управляющего сигнала фотодиода)

му в качестве внутреннего стандарта опробовали как отдельные спектральные линии матричных элементов, так и их линейные комбинации. В результате проведенных исследований было установлено, что наиболее оптимальным внутренним стандартом является линейная комбинация интенсивности спектральной линии Si I 288.16 нм и интегрального сигнала фотодиода (излучение линий молибдена в видимой области спектра) с весовыми коэффициентами 1 и 0.65, соответственно. Дальнейшее увеличение базисного набора линий не приводит к заметному улучшению коэффициента корреляции градуировочной зависимости.

Полученные высокий коэффициент корреляции и линейный вид градуировочной зависимости (рис. 1) позволили рассматривать её достаточно перспективной для проведения дальнейших исследований.

Оценка метрологических характеристик методики

Оценку показателей повторяемости σ_r и внутрилабораторной прецизионности σ_{Rn} методики проводили в соответствии с [5] на основании данных активного эксперимента по воспроизведению массовой доли меди в четырех однородных контрольных пробах при варьировании параметров операционных условий анализа (время, оператор). Диапазон содержаний меди в образцах при этом соответствовал диа-

пазону измерений разрабатываемой методики анализа (0.05-1.5 мас. %.).

Ранее было установлено, что для значительного числа материалов черной металлургии зависимость показателей точности методик количественного химического анализа от содержания определяемого элемента имеет вид степенной функции [6]. Поэтому соответствующие подчиненности показателей σ_r и σ_{Rn} от содержания меди C в молибденовом концентрате находили в виде функциональной зависимости $f(\ln C)$. Установлено, что экспериментальные зависимости в координатах "Показатель правильности (внутрилабораторной прецизионности) - ln (Массовая доля меди)" имеют линейный вид и достаточно высокие коэффициенты корреляции, что может говорить об удовлетворительной аппроксимации и позволяет использовать их в дальнейшем (рис. 2).

Согласно [5], показатель воспроизводимости σ_R оценивается по результатам межлабораторного эксперимента. В случае же невозможности проведения эксперимента в разных лабораториях допускается показатель воспроизводимости рассчитывать на основании показателя внутрилабораторной прецизионности σ_{Rn} , умножая его на коэффициент k , который, в зависимости от условий проведения эксперимента, может варьировать от 1,2 до 2,0.

Наличие выраженной зависимости показателей повторяемости и внутрилабораторной прецизионности от содержания определяемого элемента не позволяет проводить

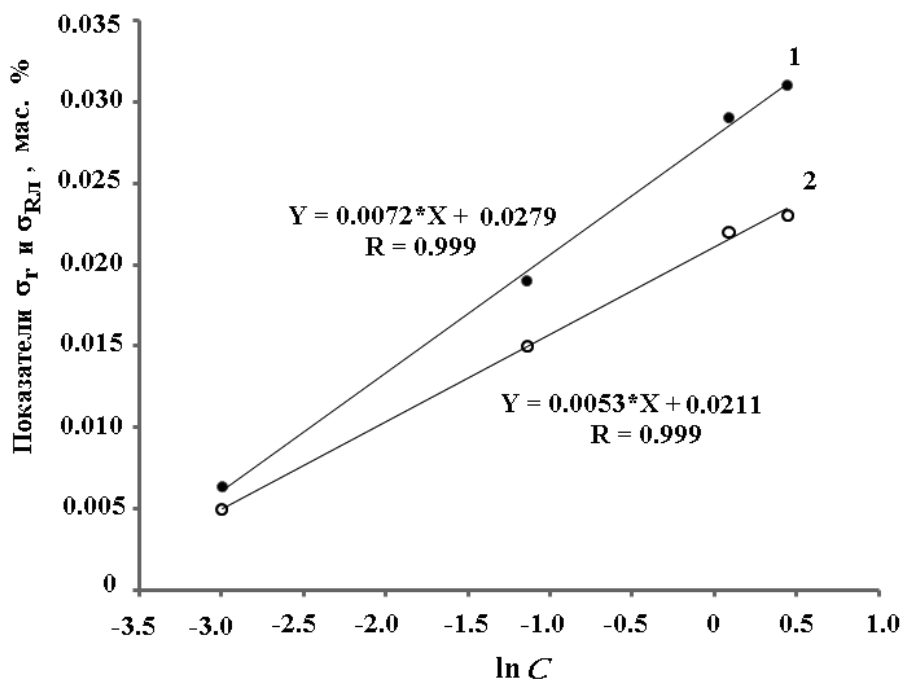


Рис. 2. Графический и аналитический вид зависимостей показателей σ_r (1) и σ_{Rn} (2) от - массовой доли меди C в логарифмических координатах – $\ln C$. R - коэффициенты корреляции зависимостей (1) и (2), в соответствии с графическим расположением

Таблица 2

Результаты разбивки общего диапазона измерения методики на поддиапазоны

Номер поддиапазона	В соответствии с [9]			В соответствии с рекомендациями [7, 8]		
	Нижняя граница, мас. %	Верхняя граница, мас. %	Отношение дисперсий	Нижняя граница, мас. %	Верхняя граница, мас. %	Отношение дисперсий
1	0,05	0,08	2,35	0,05	0,10	3,20
2	0,08	0,15	2,15	0,10	0,20	2,08
3	0,15	0,30	1,82	0,20	0,50	1,97
4	0,30	0,60	1,59	0,5	1,0	1,48
5	0,60	1,5	1,50	1,0	1,5	1,22

измерения с одинаковой точностью во всём диапазоне измерений.

Поэтому, общий диапазон измерений необходимо разбить на несколько поддиапазонов, исходя из условия однородности дисперсии воспроизводимости $(\sigma_R)^2$ в каждом отдельно взятом (отношение максимальной дисперсии к минимальной не должно превышать двух):

$$\frac{(\sigma_{Rв})^2}{(\sigma_{Rн})^2} \leq 2, \quad (1)$$

где индексы «в» и «н» относятся, соответственно, к верхней и нижней границам поддиапазона [5].

Сравнивали два способа разбивки определяемых концентраций меди в молибденовом концентрате на поддиапазоны:

- в соответствии с рекомендациями [7, 8];
- в соответствии с ГОСТом на методы химического определения меди в молибденовых концентратах [9].

Видно (табл. 2), что при использовании рекомендаций [7, 8] отношение дисперсий в первом поддиапазоне отличается от соответствующей величины в пятом поддиапазоне более, чем в 2,6 раза. Однако при использовании разбивки на поддиапазоны в соответствии с [9], аналогичные величины отличаются немногим более, чем в 1,5 раза. Принимая во внимание также и практическое удобство (одинаковые границы поддиапазонов химической и спектральной методи-

ки), остановились на втором варианте разбивки на поддиапазоны: в соответствии с [9].

Метрологическая экспертиза

Используя полученные зависимости (рис. 2) и разбивку на поддиапазоны в соответствии с [9], рассчитали пределы допускаемых погрешностей, а также показатели внутрилабораторной прецизионности, повторяемости и воспроизводимости определений меди в молибденовом концентрате (табл. 3). При расчёте показателя воспроизводимости коэффициент k принимали равным 1,2 [10]. Эти показатели необходимы в дальнейшем для установления нормативов контроля качества работы спектральной методики анализа.

В соответствии с существующей нормативно-технической документацией метрологическую экспертизу спектральных методик, предназначенных для контроля технологического процесса, допускается проводить только по показателю правильности [10].

Оценка правильности определений была проведена по результатам сопоставления результатов 36 серий измерений массовых долей меди в производственных пробах молибденового концентрата спектральным и химическим методами (табл. 4). Рассчитанный критерий правильности не превысил допускаемого значения.

Таблица 3

Значения пределов допускаемых погрешностей Δ , показателей (стандартных отклонений) внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{Rп}$, повторяемости σ_r и воспроизводимости σ_R определения меди при анализе молибденового концентрата атомно-эмиссионным спектральным методом, мас. %

Массовая доля меди	Δ	σ_R	σ_r	$\sigma_{Rп}$
0.05-0.08	0,02	0,012	0,008	0,010
0.08-0.15	0,03	0,017	0,011	0,014
0.15-0.30	0,05	0,023	0,015	0,019
0.30-0.60	0,06	0,029	0,018	0,024
0.60-1.5	0,07	0,037	0,023	0,031

Таблица 4

Результаты измерения массовых долей меди в производственных пробах молибденового концентрата химическим $C_{\text{хим}}$ и атомно-эмиссионным $C_{\text{атт}}$ методами

№ п/п	$C_{\text{хим}}$	$C_{\text{атт}}$	№ п/п	$C_{\text{хим}}$	$C_{\text{атт}}$
1	0,39	0,41	19	0,36	0,35
2	0,37	0,35	20	0,32	0,33
3	0,36	0,39	21	0,35	0,31
4	0,34	0,36	22	0,31	0,29
5	0,35	0,39	23	0,32	0,33
6	0,32	0,33	24	0,35	0,35
7	0,33	0,35	25	0,30	0,27
8	0,32	0,33	26	0,32	0,32
9	0,39	0,36	27	0,35	0,34
10	0,30	0,31	28	0,29	0,22
11	0,40	0,37	29	0,43	0,46
12	0,31	0,33	30	0,30	0,33
13	0,33	0,29	31	0,41	0,40
14	0,34	0,34	32	0,35	0,39
15	0,33	0,38	33	0,35	0,34
16	0,40	0,43	34	0,35	0,33
17	0,25	0,27	35	0,38	0,40
18	0,32	0,31	36	0,32	0,31

Выводы

Разработана экспресс-методика количественного атомно-эмиссионного спектрального определения меди в молибденовом концентрате способом вдувания порошка в дуговой разряд переменного тока и проведена оценка её метрологических характеристик. Результаты метрологической экспертизы методики показывают её полное соответствие предъявляемым требованиям по точности анализа. Методика может быть рекомендована для определения меди в молибденовом концентрате при контроле технологического процесса и входном контроле поступающего сырья.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гусаров В.Н., Агаркова Н.А., Серый В.Ф., Огуй Н.К. и др. Пути совершенствования технологии и повышения качества ферромолибдена // Сборник трудов ЧЭМК, вып.2. Челябинск: Южно-уральское издательство, 1970. С.112-118.
2. ГОСТ 212-76. Концентрат молибденовый. Технические условия. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1997. 6 с.
3. Змитревич А.Г., Пупышев А.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ ферросплавов. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 270 с.

4. Зайдель А.Н., Прокофьев В.К., Райский С.М., Славный В.А., Шрейдер Е.Я. Таблицы спектральных линий М.: Наука, 1977. 800 с.
5. РМГ 61-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. 42 с.
6. Плинер Ю.Л., Кузьмин И.М. Метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции. М.: Metallurgia, 1989. 216 с.
7. МУ МО 14-1-61-90 Нормы точности количественного химического анализа материалов чёрной металлургии. Свердловск: Институт стандартных образцов, 1990. 18 с.
8. М 1-90. Методика оценки воспроизводимости результатов количественного химического анализа при входном контроле и контроле технологических процессов. Свердловск: Институт стандартных образцов, 1990. 6 с.
9. ГОСТ 2082.0-81-ГОСТ 2082.17-81. Концентраты молибденовые. Методы химического анализа. М.: Издательство стандартов, 1981. 83 с.
10. МУ МО 14-1-3-90. Аттестация нестандартизованных методик количественного химического анализа. Свердловск: Институт стандартных образцов, 1990. 17 с.

THE DEVELOPMENT OF A TECHNIQUE FOR AN ATOMIC EMISSION SPECTRAL DETERMINATION OF COPPER IN MOLIBDENUM CONCENTRATE USING THE INJECTION OF POWDERS METHOD

A.G. Zmitrevich, A.A. Pupyshev

The technique for an atomic emission spectral determination of copper in molybdenum concentrate in the range of 0.05 to 1.5 mass percent is developed. The powdery sample is introduced, using the injection method, into the alternating current (AC) arc with coal electrodes. The metrological characteristics of the described analysis are evaluated. The developed technique satisfies the existing requirements for the analysis precision. It can be used during the control of the technological processes as well as for entrance control of arriving raw materials.

Key words: Atomic emission spectral analysis, injection method, molybdenum concentrate