



The capabilities of the atomic-emission analysis in the foundry industry are shown when the composition of the starting raw material and final production are controlled. Both the operation principle and basic characteristics of a new atomic-emission spectrometer "EMAS-200", with a linear photodiode emission detector employed in its spectra recording system, are described. Also the applicability of this device for production quality control in metallurgy is shown.

*М. Н. КОВАЛЕНКО, Белорусский государственный университет,
В. А. ЧЕКАН, Л. В. МАРКОВА, В. В. КОЛЕДА,
А. Ф. ТУРУТИН, НИИ порошковой металлургии*

АНАЛИТИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОМ ПРОИЗВОДСТВЕ

УДК 543.423

Аналитический контроль является важной составляющей на всех этапах металлургического производства: от добычи руды до получения конечного продукта — металла или сплава. Точное знание химического состава исходного сырья, промежуточных и конечных продуктов необходимо для правильного ведения технологических процессов и сертификации готовой продукции. Качество металла и рентабельность его производства в значительной мере определяются быстротой и правильностью проведения анализа. С появлением новых современных технологий остро встал вопрос о повышении чувствительности аналитических методов и скорости анализа. Химические методы анализа в ряде случаев очень продолжительны, требуют наличия чистых химических реактивов, далеко не безвредны в экологическом плане и по большому счету не всегда отвечают требованиям современной науки и техники. Поэтому все шире внедряются в практику физико-химические и физические методы определения химического состава вещества. Среди этих методов одно из главных мест занимает спектральный анализ, и в частности атомно-эмиссионный. Благодаря высокой избирательности спектрального анализа можно анализировать самые различные вещества, выбирая в каждом отдельном случае только наиболее благоприятные условия для получения максимальной скорости, чувствительности и точности анализа.

В атомно-эмиссионной спектрометрии применяются несколько способов регистрации спектра: визуальный, фотографический и фотоэлектрический. В настоящее время основная масса заводских лабораторий Республики Беларусь оснащена эмиссионными спектрометрами с фотографической регистрацией спектра. Применение фотопластинок позволяет одновременно регистрировать широкий спектральный диапазон, однако время, необходимое для получения количественного результата, увеличивается до нескольких часов в связи с трудоемкой процедурой фотометрического измерения интенсивности почернений спектральных

линий на фотопластинках. За рубежом наибольшее распространение получили так называемые квантометры — приборы с фотоэлектрической регистрацией спектра, но их стоимость доходит до 200—300 тыс. долл. США, что не позволяет многим предприятиям производить их закупку. В настоящее время на мировом рынке аналитического приборостроения появились спектральные приборы совершенно нового типа, что знаменует собой переход на новый качественный уровень в практике спектрального анализа. В таких приборах применяется система регистрации спектров на основе многоэлементных фотодиодных приемников, которые изготавливаются в виде линеек или матриц [1—3]. Благодаря высокой чувствительности фотодиодов, небольшим размерам, очень хорошим временным характеристикам и простоте эксплуатации эти приемники находят все более широкое применение в спектроскопии, что открывает новые возможности для количественного и качественного анализа. Фотодиодные приемники излучения позволяют регистрировать практически весь спектр, излучаемый пробой, и использовать любые аналитические линии и линии сравнения, в то время как в квантометрах, где детектором эмиссии является фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), используется жестко заданный набор аналитических линий и, как правило, один канал сравнения. Число одновременно регистрируемых линий не ограничено (в пределах разрешающей способности решетки), при этом гарантируется правильность измерений, так как возможно определение одного и того же элемента по двум и более характеристическим линиям его спектра. Одним из достоинств спектральных приборов такого типа является независимость результатов измерений от колебаний температуры окружающей среды. Такие фотоприемники позволяют проводить количественный анализ интенсивности спектра в реальном времени — экспрессность атомно-эмиссионного анализа повышается почти на порядок. Исключаются затраты на фотоматериалы.

Таблица 1. Результаты измерений концентраций элементов в стандартном образце латуни (образец М002-3)

Элемент	Результаты межлабораторных сличений, %	Результаты, полученные на «ЭМАС-200», %
Fe	0,735±0,040	0,742±0,042
Ni	0,28±0,03	0,28±0,04
Pb	1,10±0,10	1,05±0,12
Si	0,45±0,05	0,455±0,032
Sn	0,14±0,02	0,13±0,02

Современная компьютерная техника дает возможность полностью автоматизировать процесс измерений.

В связи с этим актуальна задача создания отечественного аналитического оборудования, используя современные достижения в оптическом приборостроении и детектировании сигналов. На кафедре лазерной физики и спектроскопии Белгосуниверситета создан атомно-эмиссионный спектрометр "ЭМАС-200", в системе регистрации спектров которого применяется линейный фотодиодный приемник излучения. Прибор установлен на некоторых предприятиях республики, в том числе на НПО "Белвар" (г. Минск), ООО "Цветлит" (г. Жодино), НП РУП "Институт БелНИИлит" (г. Минск) и уже шесть лет интенсивно эксплуатируется в НИИ порошковой металлургии в аккредитованном испытательном центре "Исследование и испытание материалов". "ЭМАС-200" аттестован Госстандартом Республики Беларусь. Подробное описание технических и аналитических параметров данного прибора представлено в [4–6].

В процессе эксплуатации прибора в НИИ порошковой металлургии было разработано большое число методик по определению элементного состава различных металлов и сплавов: меди, цинка, никеля, алюминия, медно-цинковых сплавов (латуни), бронз, цинковых сплавов, алюминиевых деформируемых и литейных сплавов, сталей различных классов и др. В процессе работы установлена возможность использования малоинтенсивных спектральных линий определяемых элементов, которые не применялись ранее в традиционных методах анализа. Это позволяет с высокой степенью точности (10^{-3} – 10^{-4} %) анализировать состав одного образца по многим элементам таблицы Менделеева одновременно. Программа позволяет строить градуировочные кривые в линейных или логарифмических координатах, устанавливать желаемую степень аппроксимирующего полинома (от 1 до 3) и предел погрешности построения (т. е. максимально допустимое среднее отклонение результатов от градуировочной кривой).

С помощью спектрометра "ЭМАС-200" можно определять содержание элементов в исследуемом материале с такой же точностью, что и приборами наиболее известных зарубежных фирм. Подтверждением этому служит проведенная межлабо-

раторная аттестация стандартных образцов латуни и бронз, изготовленных в НИИ порошковой металлургии в рамках Государственной научно-технической программы "Стандарты". В межлабораторной аттестации, кроме "ЭМАС-200", приняло участие восемь аккредитованных лабораторий, где были использованы различные методы и приборы, такие, например, как атомно-эмиссионная спектроскопия на спектрометрах с индуктивно-связанной плазмой ("Spectroflame-ICP", ARL 3410), атомно-абсорбционная спектрофотометрия AAS-3 (CARL ZEISS JENA), Simaa 600 (PERKIN-ELMER), 5100PC/ZL/MHS (PERKIN-ELMER) и др. Статистическую обработку результатов межлабораторных сличений проводили в соответствии с ГОСТ 8.532-85. Сравнение данных, полученных на "ЭМАС-200", с данными, полученными в результате межлабораторных сличений (табл. 1), показало, что "ЭМАС-200" обеспечивает высокую точность и воспроизводимость полученных результатов.

Использование спектрометра "ЭМАС-200" расширяет область применения атомно-эмиссионного анализа. Так, например, традиционно атомно-эмиссионный анализ алюминия и его сплавов проводят с искровым возбуждением спектров. В настоящее время в связи с существующей экономической ситуацией не все предприятия могут себе позволить иметь универсальные источники возбуждения спектра. Довольно часто приходится работать с теми генераторами, которые были приобретены несколько лет, а то и десятилетий назад и работают только в искровом или в дуговом режиме. Опыт работы в ИЦ НИИ порошковой металлургии позволяет утверждать, что с помощью "ЭМАС-200" можно с достаточной степенью точности определять марку как алюминия технически чистого, так и алюминиевых сплавов, работая в дуговом режиме возбуждения спектров. Такой режим регистрации спектра при удовлетворительной точности результатов дает возможность снизить продолжительность анализа одного образца по сравнению с анализом в искровом режиме в 2–3 раза. Более подробно с методикой проведения анализа алюминия на спектрометре "ЭМАС 200Д" можно ознакомиться в [5].

Интересные результаты были получены при анализе медно-цинковых сплавов. Известно, что марка латуни определяется содержанием в ней

меди. Как правило, спектральными методами [7] в латунях определяются только примеси (железо, свинец, никель, алюминий и т. д.). Для определения содержания меди нормативной документацией [8] рекомендуются гравиметрический электролитический и титриметрический методы анализа. Гравиметрический электролитический метод определения меди основан на электролитическом выделении меди и взвешивании выделившегося на катоде осадка. Медь, оставшаяся в электролите, определяют фотометрически с купризом или атомно-абсорбционным методом в пламени ацетилен—воздух. Титриметрический метод основан на восстановлении $\text{Cu}(\text{II})$ до $\text{Cu}(\text{I})$ иодидом калия и титровании выделившегося иода раствором серноватисто-кислого натрия. Оба метода требуют предварительного растворения навески исследуемого образца с последующей обработкой различными химическими реактивами. Для проведения анализа необходима соответствующая аппаратура (фотоэлектроколориметр, атомно-абсорбционный спектрометр со всеми принадлежностями и т. д.). Все это связано с большими материальными и временными затратами. Нами была разработана методика определения содержания меди в латунях атомно-эмиссионным методом на приборе "ЭМАС-200". Анализ не требует никакой предварительной обработки образца (кроме подготовки анализируемой поверхности) и время проведения анализа одного образца не превышает 5 мин (без

учета построения градуировочного графика). Для работы использовали стандартные образцы латуни М002, изготовленные в НИИ порошковой металлургии (ГНТП "Стандарты"). Указанный комплект внесен в Государственный реестр средств измерений Республики Беларусь и ему присвоен номер 07006399-07006799.

Анализ проводили в дуговом режиме возбуждения спектров, используя следующие аналитические линии меди: $\text{Cu}-276,637$ нм и $\text{Cu}-282,437$ нм. Интенсивность линий измеряли относительно фона. Для анализа применяли угольные противоэлектроды марки СЗ диаметром 6 мм, заточенные на усеченный конус с площадкой диаметром 1,5 мм при угле заточки 60° .

В программном обеспечении прибора предусмотрена возможность изучения кинетики спектральных каналов, т. е. зависимости интенсивности аналитических линий от времени горения возбуждающего разряда. Варьируя различные условия эксперимента, можно подобрать оптимальное время обжига и регистрации спектров, изучить и оптимизировать физические условия анализа. На рис. 1 приведены зависимости интенсивности излучения от времени горения дуги для различных условий возбуждения. Как видно из рисунка, чем выше приложенное напряжение, тем быстрее происходит стабилизация разряда. На основании исследований были выбраны оптимальные условия проведения анализа: сила тока — 4–5 А, обжиг

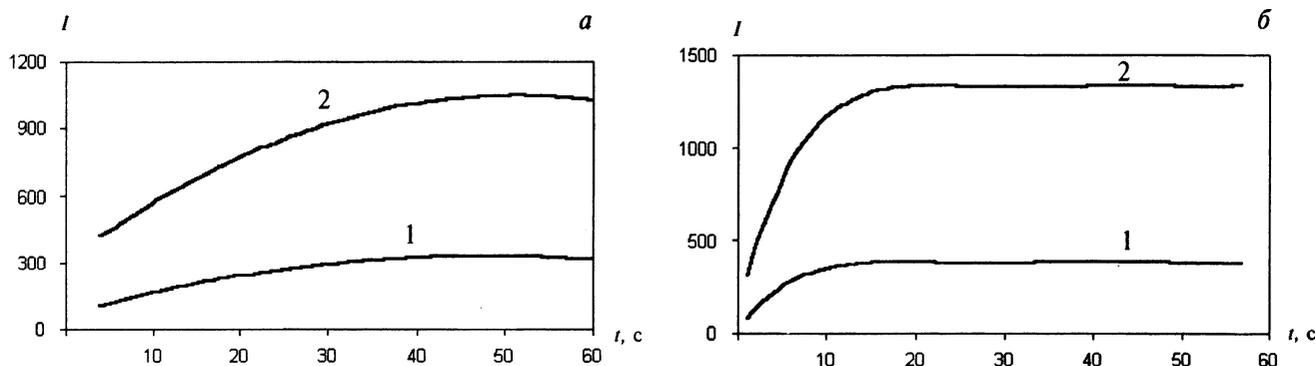


Рис. 1. Изменение интенсивности (I) спектральных линий $\text{Cu}-276,636$ нм (1) и $\text{Cu}-282,437$ нм (2) от времени (t) горения дуги: а — сила тока — 5 А; б — сила тока — 6 А

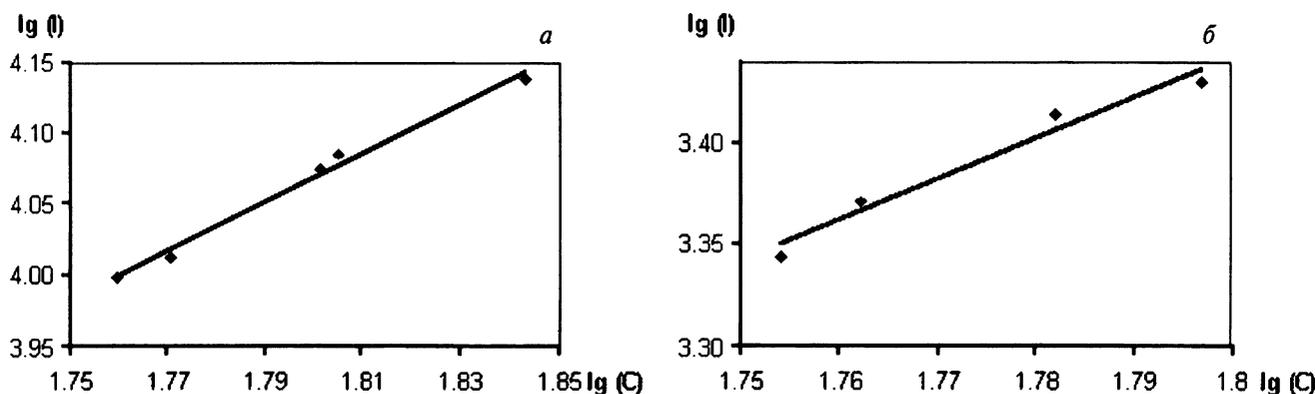


Рис. 2. Градуировочные графики для определения меди: а — $\text{Cu}-276,636$ нм; б — $\text{Cu}-282,437$ нм

Таблица 2. Значения СКО и ОСКО концентраций меди при анализе латуни (образец М002-4)

Номер п/п	Концентрация меди, %	
	Cu-276,637	Cu-282,437
1	59,67	59,20
2	58,68	59,40
3	59,53	58,59
4	60,00	59,62
5	60,05	60,96
6	59,13	58,78
7	58,71	59,41
8	59,90	58,96
9	58,45	59,12
10	58,78	60,24
Ср.	59,29	59,43
СКО	0,61	0,71
ОСКО	0,30	0,40

перед регистрацией спектра — 5 с, время регистрации спектра — 8 с. При анализе использовали дифракционную решетку 1800 шт/мм (обратная линейная дисперсия — 5,2 Å/мм).

Градуировочные графики строили в координатах $\lg I - \lg C$. Спектры каждого стандартного образца регистрировали 4—5 раз. Выбранные условия проведения анализа позволили получить прямолинейную зависимость сигнала от массовой доли меди во всем интервале исследуемых концентраций (рис. 2).

Точность методики обычно характеризуют величинами среднеквадратического отклонения (СКО) и относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО), которые в свою очередь служат оценкой воспроизводимости результатов анализа. В табл. 2 приведены значения СКО и ОСКО измерений относительной интенсивности спектральных линий меди при анализе образцов латуни. Расчет величин СКО и ОСКО проводили согласно нормативным документам [9] на основе теории вероятности и математической статистики.

Согласно свидетельству на стандартные образ-

цы комплекта М002, аттестованное значение массовой доли меди в стандартном образце М002-4 с учетом абсолютного значения погрешности определения (СКО) составляет $59 \pm 2\%$. Как следует из данных таблицы, содержание меди в стандартном образце М002-4, определенное по линии Cu-276,637, составляет $59,29 \pm 0,61\%$, а по линии Cu-282,437 — $59,43 \pm 0,71\%$, что свидетельствует о хорошей воспроизводимости и точности проведенного анализа.

Из изложенного выше следует, что при использовании современных систем регистрации и персональных компьютеров появляется возможность создания аналитических приборов нового поколения, имеющих точность, чувствительность и воспроизводимость результатов анализа, не уступающих химическим методам и одновременно на несколько порядков повышающих экспрессность анализа. Один из таких приборов создан в Республике Беларусь на кафедре лазерной физики и спектроскопии Белгосуниверситета и адаптирован под требования промышленности в ИЦ НИИПМ. Высокие аналитические и технические характеристики атомно-эмиссионного спектрометра "ЭМАС-200" обеспечивают потребителям существенное снижение стоимости анализа единичного образца и затрат на аналитическую службу в целом. Атомно-эмиссионный спектрометр "ЭМАС-200" может одинаково эффективно работать как на предприятиях металлургических гигантов, так и на предприятиях "малой металлургии".

Литература

1. Заксас Б. И., Корякин А. Б., Лабусов В. А. и др. // Завод. лаб. 1994. Т. 60. № 9. С. 20—22.
2. Бойков В. Н., Бычков В. М., Залесский И. Е. и др. // Метрология и приборостроение. 1999. № 1. С. 18—21.
3. Янтш П. // Завод. лаб. 2000. Т. 66. № 6. С. 67—70.
4. Коваленко М. Н., Зажогин А. П., Чекан В. А. и др. // Завод. лаб. 1999. Т. 65. № 4. С. 24—26.
5. Коваленко М. Н., Чекан В. А., Маркова Л. В. и др. // Завод. лаб. 2000. Т. 66. № 1. С. 22—24.
6. Маркова Л. В., Коледа В. В., Турутин А. Ф. // Порошковая металлургия. 1999. Вып. 22. С. 148—151.
7. ГОСТ 9716.1-3-79.
8. ГОСТ 1652.1-77.
9. ГОСТ 8.207-76.