

*Possibilities of modern plasma spectrometers and prospect of their use in metallurgical production are shown.*

В. А. МАКАРОВ, РУП «БМЗ»

УДК 669.

## ПЛАЗМЕННАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЗАДАЧАХ МЕТАЛЛУРГИИ

Эмиссионные спектрометры с индуктивно-связанной плазмой являются относительно новой разработкой в инструментальных методах анализа. Но уже на сегодняшний день данный класс спектрометров – один из универсальных и широко применяемых приборов в аналитической химии. Они нашли свое применение практически во всех сферах деятельности человека от фармацевтики до металлургии.

Плазменные спектрометры в современной лаборатории металлургических предприятий дают возможности проводить с большой точностью и скоростью элементный анализ самых различных материалов, таких, как стали и чугуны; ферросплавы; руды и окатыши; металлургические шлаки; цветные металлы и их сплавы; отходы производства (пыль газоочистки, окалина, гальванические шламы и т. д.); технологические растворы.

Незаменимы плазменные спектрометры и при проведении исследовательских работ по установлению химического состава самых разнообразных материалов.

Практически при наличии в лаборатории необходимых реактивов и материалов для приготовления калибровочных растворов, в качестве которых можно применять как сами элементы и их соединения высокой чистоты, так и государственные стандартные образцы, возможности лаборатории ограничиваются только возможностями спектрометра и сложностью элементной матрицы анализируемого материала. В отличие от атомно-абсорбционных спектрометров, у которых перечень анализируемых элементов ограничен наличием определенных ламп излучения, у плазменных спектрометров этот перечень практически не ограничен.

На рис. 1 серым цветом выделены элементы, анализ которых возможен на современных плазменных спектрометрах. Как видно из рисунка,

в перечень анализируемых элементов входят практически все элементы периодической системы Д. И. Менделеева, исключение составляют лишь некоторые газы и искусственно полученные элементы.

На момент создания химической лаборатории металлургического производства в 1991 г. она была оснащена эмиссионным спектрометром с индуктивно-связанной плазмой ARL 3410 производства компании ARL (Швейцария). В процессе работы лаборатории и в соответствии с задачами, которые ставились перед ней, были разработаны и внедрены методики выполнения измерений элементного состава как сырья, используемого в металлургии (металлолом, ферросплавы, флюсы), так и готовой продукции, в частности бортовой бронзированной проволоки для бортовых колец шин (ББК).

Однако мировые тенденции в области инструментальной аналитической химии и развитие аналитических приборов привело к необходимости внедрения современных спектрометров.

В 2010 г. в рамках модернизации химической лаборатории металлургического производства ЦЗЛ РУП «БМЗ» был разработан и в июле 2010 г. успешно внедрен проект по установке эмиссион-

H																	He	
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe	
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn	
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

Рис. 1. Аналитические возможности современных плазменных спектрометров

ного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой нового поколения iCAP 6300 производства компании Thermo scientific (Великобритания).

На примере этого спектрометра ниже будут изложены преимущества, недостатки и возможности современной плазменной спектрометрии.

### Основные преимущества современных спектрометров с индуктивно-связанной плазмой

#### Компактный прибор

Спектрометр имеет размеры, которых не имеют спектрометры других фирм (85×59×74 см, масса 85 кг). Компактность достигнута благодаря внедрению последних технологий в электронике и оптике, что дало возможность установить спектрометр на лабораторном столе. Для сравнения имеющийся в лаборатории аналогичный спектрометр ARL 3410 (171×161×75 см и масса 432 кг) требует специально оборудованных площадей для установки.

#### Большое оптическое разрешение

Конструкция оптической схемы спектрометра дает возможность анализировать спектральные линии в диапазоне от 166 до 867 нм с оптическим разрешением 0,007 нм, что позволяет анализировать материалы с самым сложным элементным составом. Для сравнения спектрометр ARL 3410 дает возможность анализировать спектральные линии в диапазоне от 190 до 800 нм с оптическим разрешением 0,011 нм, что значительно снижает возможности спектрометра.

Аналитические сигналы элементов на спектрах представлены в виде пиков, которые анализируются программным обеспечением спектрометра. Каждому химическому элементу на спектре соответствуют определенные длины волн.

На рис. 2 показаны два полностью разделенных пика, несмотря на то что элементы анализируются на близких длинах волн.

#### Твердотельный CID-детектор

Твердотельный полупроводниковый CID-детектор – это детектор нового поколения, который

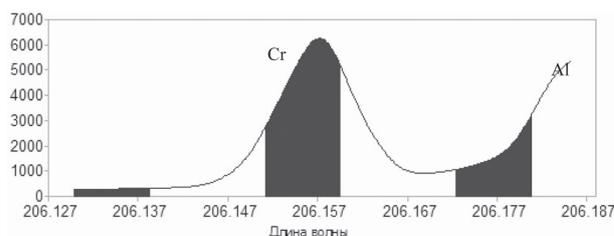


Рис. 2. Аналитические сигналы элементов

дает высокую скорость анализа и высокую чувствительность.

Для сравнения на рис. 3 приведены нижние пределы обнаружения некоторых элементов для спектрометра ARL 3410, оснащенного галиевым полупроводниковым детектором, и спектрометра iCAP 6300.

Как видно из рисунка, нижние пределы обнаружения для некоторых элементов уменьшились более чем в 10 раз.

Недостатком такого детектора является значительное потребление аргона, поскольку оптическая система и CID-детектор постоянно продуваются аргоном. В результате в режиме ожидания спектрометр потребляет 20 см<sup>3</sup> аргона в минуту, при анализе расход аргона увеличивается в 2–3 раза в зависимости от параметров метода.

В результате без постоянного снабжения лаборатории аргоном работа с плазменным спектрометром затрудняется.

#### Твердотельный ВЧ-генератор

Спектрометр iCAP 6300 имеет высокочастотный генератор нового поколения, выполненный с использованием полупроводниковых приборов. Обеспечивает стабильную плазму при анализе образцов различного состава.

ВЧ-генератор спектрометра ARL 3410 имеет генераторную лампу, срок службы которой составляет около 8 мес., а стоимость лампы составляет несколько тысяч долларов США.

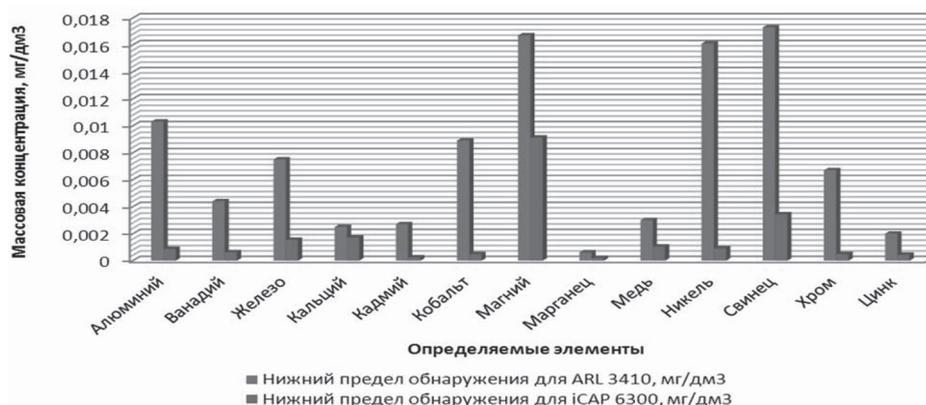


Рис. 3. Нижние пределы обнаружения спектрометров ARL 3410 и iCAP 6300

Твердотельный ВЧ-генератор спектрометра iCAP 6300 не содержит генераторной лампы и соответственно не требует дорогостоящих расходных материалов.

*Система ввода проб*

Спектрометр iCAP 6300 имеет систему для ввода жидких образцов, оснащенную перистальтическим насосом. Насос и разнообразные распылители позволяют анализировать даже высококонцентрированные растворы, обладающие большой вязкостью. Настраиваемые режимы работы насоса и распылителя дают возможность равномерного введения пробы в плазму, значительно повышая стабильность и точность результатов.

*Современное программное обеспечение*

Спектрометр iCAP 6300 оснащен современным программным обеспечением. Дружественный интерфейс на русском языке и интуитивно понятное меню программы обеспечивают комфортную и эффективную работу со спектрометром.

*Эффективный качественный анализ проб с неизвестным составом*

Новые решения в области электроники и программного обеспечения позволяют при необходимости сделать снимок плазменного пламени и проанализировать его. На рис. 2 показан снимок плазменного пламени, на котором видны множества ярких точек. Каждая точка соответствует определенному элементу, который присутствует в анализируемом образце. По интенсивности свечения точки можно ориентировочно судить о количественном содержании элемента.

Анализ такого снимка дает возможность определиться с химическим составом исследуемого образца.

**Пример практического применения возможностей плазменной спектрометрии в металлургическом производстве**

Одной из многих аналитических задач в металлургическом производстве является анализ сырья

для производства (ферросплавов, металлолома, огнеупорных материалов, флюсов и т. д.) применяемых в выплавке определенных марок сталей.

На данный момент стандартизованных методик для плазменных спектрометров, внесенных в перечень средств измерений РБ, очень мало.

При проведении входного контроля качества сырья в химических лабораториях используются методики ГОСТ, в которых в основном применяются классические методы аналитической химии, либо методы с использованием атомно-абсорбционных спектрометров.

Данные методики обладают рядом недостатков: сложность выполнения; многостадийность; большое количество затрачиваемых реактивов и материалов; значительные затраты времени на проведение анализа; наличие высококвалифицированных специалистов с большим опытом работы в проведении данных испытаний; при использовании атомно-абсорбционных спектрометров количество определяемых элементов ограничивается наличием дорогостоящих ламп излучения, срок службы которых в основном не превышает одного года.

Разработка и внедрение методов плазменной спектрометрии позволяет сократить время на подготовку пробы, вся ее подготовка сводится к взятию навески пробы, ее растворению и доведению до определенного объема; сократить количество используемых реактивов, как правило, необходимы только кислоты для разложения пробы либо плавни для высокотемпературного разложения; сократить стадии анализа, как правило, остается три стадии – взвешивание пробы, растворение и непосредственно измерение; для проведения анализа не требуется специалист с большим опытом работы по данному виду испытаний.

Все это позволяет получать результаты не только достаточно быстро, но и достаточно точно. В целом погрешность методик не только не превышает

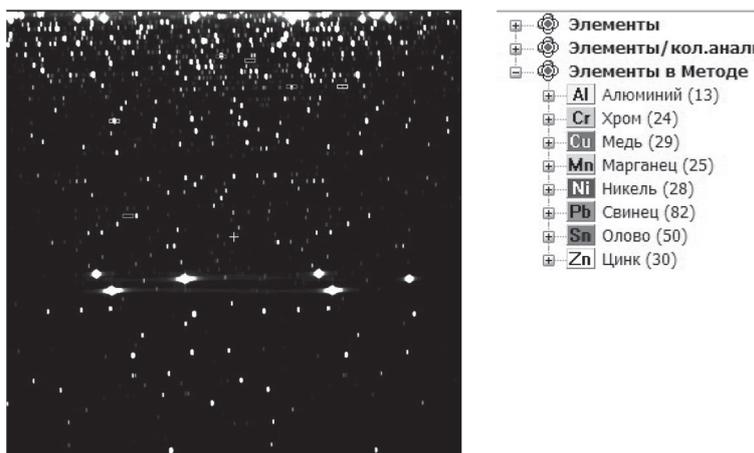


Рис. 4. Снимок плазменного пламени и его качественный анализ

допустимые погрешности ГОСТ, но и в некоторых случаях данная погрешность ниже допустимой ГОСТ.

В качестве примера в таблице приведено сравнение методик ГОСТ и методик, разработанных в химической лаборатории металлургического производства.

Примером преимуществ методик плазменной спектроскопии является методика определения массовой доли молибдена в ферромолибдене, которая была разработана в химической лаборатории металлургического производства РУП «БМЗ». Данная методика прошла аттестацию в БелГИМ и внесена в реестр средств измерения РБ.

Необходимость разработки методики была вызвана специфичностью ферромолибдена как материала и требованиям к нему.

Поскольку ферромолибден является достаточно дорогим материалом, то каждый процент содержания молибдена в ферромолибдене играет роль в его конечной стоимости. В связи с этим методика выполнения измерения молибдена в ферромолибдене должна быть достаточно точная.

Требованиями ГОСТ 13151.1-89 «Ферромолибден. Методы определения молибдена» устанавливается громоздкая методика с использованием классического, уже устаревшего и неактуального весового метода.

Методика включает в себя более десяти различных длительных стадий (в зависимости от содержания прочих элементов) и использует более десяти различных реактивов.

В общем выполнение одного измерения занимает более 4 ч, а результат далеко не всегда бывает приемлемым, поскольку вследствие многостадийности методики на каждой стадии вносится своя погрешность и в итоге суммарная погрешность получается выше допустимой погрешности, установленной методикой. Все это приводит к необходимости повторного проведения испытаний, а соответственно и к задержке выдачи результатов и соответственно к задержке материала на складе.

Методика выполнения измерения массовой доли молибдена в ферромолибдене методом плазменной спектроскопии проводится в три этапа.

1. Подготовка аналитической пробы (сокращение пробы для анализа методом квартования, измельчение пробы).

2. Растворение пробы (взвешивание навески ферромолибдена, растворение навески в царской водке, доведение раствора до определенного объема).

3. Измерение (калибровка спектрометра, проверка смещения метода с помощью стандартного образца ферромолибдена, измерение пробы).

Продолжительность всех стадий методики не более 1,5 ч (в зависимости от количества испытуемых образцов). Правильность выполнения методики проверяется непосредственно перед измерением проб, что позволяет оперативно устранять несоответствия, которые могут привести к недостоверным результатам.

С целью контроля стабильности работы методики проводится контроль при помощи карт Шухарта. Данный метод является статистическим ме-

**Сравнение методик ГОСТ и методик, разработанных в химической лаборатории металлургического производства**

Материал. Определяемый элемент	Время, затрачиваемое на проведение анализа по методике ГОСТ, ч	Время, затрачиваемое на проведение анализа по методике для плазменного спектрометра, ч	Смещение метода, устанавливаемого методикой ГОСТ, %	Смещение метода, устанавливаемого методикой для плазменного спектрометра, %
Ферромолибден. Молибден	4,23	1,60	0,3	0,2
Ферротитан. Титан	3,27	1,80	0,2	0,2
Феррованадий. Ванадий.	2,80	1,80	0,2	0,13
Металлолом. Кремний	1,22	0,63	0,010	0,010
Металлолом. Фосфор	2,00		0,007	0,006
Металлолом. Марганец	0,56		0,005	0,002
Металлолом. Хром	0,85		0,004	0,005
Металлолом. Медь	1,86		0,006	0,006
Металлолом. Никель	1,13		0,005	0,006

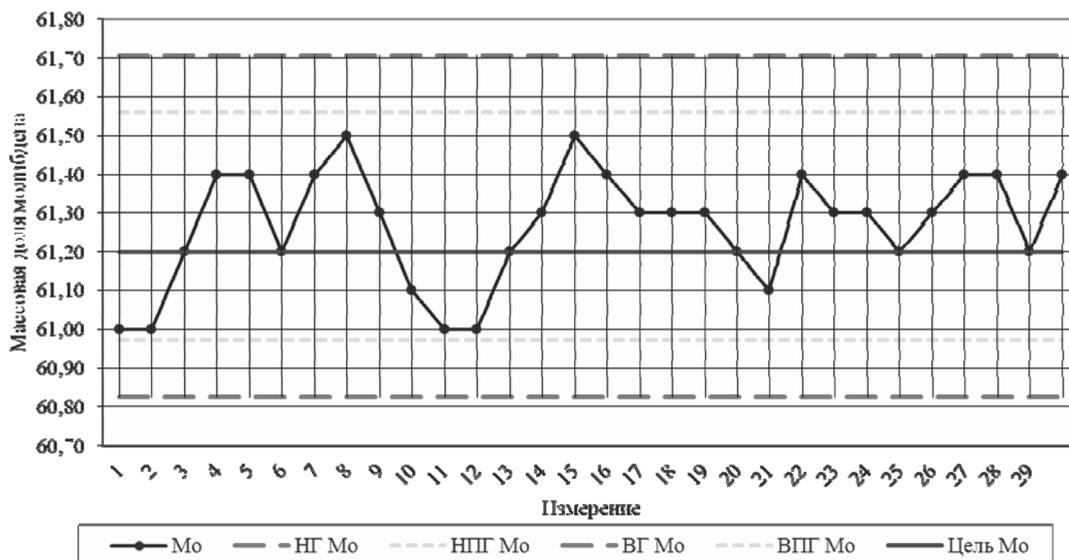


Рис. 5. Контрольная карта Шухарта. Массовая доля молибдена в стандартном образце ферромолибдена

тодом контроля, широко используемым в мировой практике, применяемым на различных производствах для контроля стабильности производственных процессов и показателей.

Для контроля результаты 30 измерений массовой доли молибдена в стандартном образце ферромолибдена подвергаются математической обработке, сводятся в специальные диаграммы и анализируются. Анализируя полученные карты и руководствуясь принципами, лежащими в основе контрольных карт Шухарта, можно сделать выводы:

- нет серии из семи точек, которые лежат с одной стороны центральной линии (цели);
- нет точек, которые пересекали нижние (НПГ) и верхние (ВПГ) предельные контрольные границы;
- нет точек, которые пересекают верхние (ВГ) и нижние (НГ) контрольные границы;
- точки расположены по обе стороны центральной линии.

Таким образом, можно сделать вывод о стабильности контролируемых показателей, а это означает, что методика работает стабильно и процесс воспроизводим.

### Выводы

Исходя из сказанного выше, можно сделать вывод о широких возможностях плазменной спектроскопии и больших перспективах использования ее в металлургическом производстве. Пример внедрения новой методики выполнения измерения массовых долей молибдена в ферромолибдене с использованием методов плазменной спектроскопии является только одним примером применения новейших технологий в области аналитической химии.

На сегодняшний момент в химической лаборатории металлургического производства РУП «БМЗ» разработано и с успехом используется 12 методик выполнения измерений элементарного состава различных материалов, применяемых в металлургии.