

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-49-53

УДК (UDC) 543.423.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В СТАЛИ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Галина Натановна Попкова, Вероника Владимировна Базьянова, Юлия Николаевна Шахова

ЗАО «Институт стандартных образцов», Екатеринбург, Россия; e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

Статья поступила 1 сентября 2017 г.

Исследованы возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения низких содержаний (0,001 – 0,01) % алюминия в сталях. Выбраны аналитические линии алюминия и способ пробоподготовки, найдены оптимальные операционные параметры его определения. Разработана методика определения алюминия в стандартных образцах углеродистых и низколегированных сталей. Показатели точности полученных результатов соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к точности определения алюминия в продукции черной металлургии.

Ключевые слова: алюминий; определение; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; стандартные образцы; показатели точности; сталь.

DETERMINATION OF ALUMINUM IN STEEL BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP-AES)

© Galina N. Popkova, Veronika V. Bazyanova, and Yuliya N. Shakhova

The Institute for Certified Reference Materials, Yekaterinburg, Russia; e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

Submitted September 1, 2017.

Potentialities of the method of inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) in determination of the low content (0.001 – 0.01%) of aluminum in steels are studied. Analytical lines of aluminum and optimum operating parameters of Al determination are specified along with the choice of the sample preparation procedure. A technique for determination of the mass fraction of aluminum in the standard samples of carbon and low alloyed steels is developed. Indicators of the accuracy of the obtained results match the requirements specified for the accuracy of Al determination in the products of ferrous metallurgy.

Keywords: aluminum; inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy; reference materials; accuracy indices.

В черной металлургии алюминий находит применение в качестве легирующего компонента, а также для снижения содержания кислорода и улучшения механических свойств стали. В виде примеси алюминий содержится во всех сталях, в том числе, применяемых при изготовлении рельсов для железнодорожного транспорта. Качество выплавляемой рельсовой стали существенно зависит от строгого соответствия нормативным требованиям по содержанию основных компонентов и примесей, приведенным в ГОСТ Р 51685–2013 «Рельсы железнодорожные. Общие технические условия» [1]. Содержание алюминия в рельсовой стали не должно превышать 0,004 %, что обеспечивает чистоту металла по включениям оксидов. Превышение

этого значения приводит к ухудшению свойств стали, поэтому необходим строгий аналитический контроль таких материалов.

Для определения малых количеств алюминия в сталях в основном применяют надежные фотометрические и атомно-абсорбционные методы [2 – 5]. В настоящее время фотометрическое (с алюмином и хромазуролом С) и атомно-абсорбционное определение алюминия в диапазонах содержаний 0,005 – 0,12 % и 0,05 – 0,12 % соответственно в углеродистой стали и нелегированном чугуна регламентирует ГОСТ 22536.10–88 [5]. В стандарте ASTM E350-12 [6] описано определение элементов в углеродистых и низколегированных сталях, слитках железа и ковкого железа: в частности, для алюминия

гравиметрическое определение с 8-оксихинолином при содержаниях 0,2 – 1,5 %, спектрофотометрическое с 8-оксихинолином — при содержаниях 0,003 – 0,2 % и атомно-абсорбционное — при содержаниях 0,005 – 0,2 %. При этом данные методики либо не охватывают необходимые диапазоны определяемых содержаний алюминия, либо достаточно продолжительны и трудоемки.

Наиболее перспективным и универсальным инструментальным методом, позволяющим с высокой производительностью контролировать содержание алюминия в стали, является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Такие достоинства метода, как высокая стабильность источника излучения, экспрессность измерений, низкие пределы обнаружения, простота градуировки, широкий линейный динамический диапазон и высокие метрологические показатели, делают метод привлекательным для проведения аналитического контроля металлургической продукции [7].

Применение метода АЭС-ИСП для анализа сталей регламентирует ГОСТ Р 55079–2012, однако нижний предел определения алюминия составляет 0,01 % [8].

Цель настоящей работы — разработка методики определения алюминия в сталях методом АЭС-ИСП на уровне содержаний 0,001 – 0,01 %. В работе использовали спектрометр iCAP 6500 DUO (Thermo Fisher Scientific, США).

Первым этапом работы был выбор длины волны эмиссии алюминия. Состав рельсовых сталей и, соответственно, спектр эмиссии анализируемых проб сложны, поэтому необходимо учитывать возможные спектральные наложения

со стороны основы пробы и легирующих компонентов.

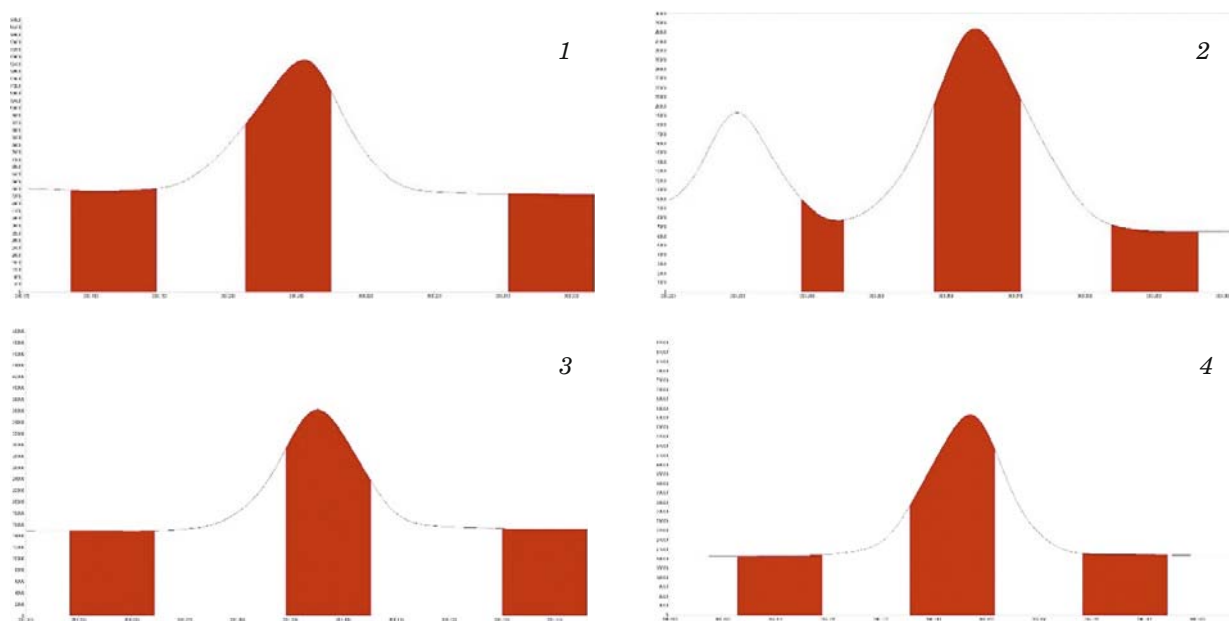
Анализ длин волн, приведенных в литературных источниках [9], а также в программном обеспечении прибора и наблюдаемые спектры позволили выбрать линии, обладающие наибольшей чувствительностью и свободные от спектральных наложений.

Наибольшую эмиссию при содержании алюминия 5 мкг в 50 см³ наблюдали на следующих длинах волн: 308,2 нм (350 000 имп/с), 309,2 нм (600 000 имп/с), 394,4 нм (250 000 имп/с) и 396,1 нм (350 000 имп/с) (рисунок). Все приведенные линии алюминия достаточно интенсивны и имеют высокую чувствительность, что позволяет использовать их в качестве аналитических.

Вторым этапом разработки методики была оптимизация операционных параметров регистрации спектров алюминия.

Аналитический сигнал в АЭС-ИСП существенно зависит от условий проведения измерений, таких как скорость потока распыляющего газа, расход пробы, мощность генератора, расход плазмообразующего и дополнительного потоков газа. Изменение этих параметров приводит к значительным вариациям интенсивности сигналов, влияет на пределы обнаружения элементов и степень проявления спектральных матричных помех.

В ходе эксперимента изучали зависимость интенсивности спектральных линий алюминия от одного варьируемого операционного параметра (расхода распылительного, вспомогательного и охлаждающего потоков газа, мощности ВЧ-генератора или скорости подачи раствора)



Аналитические линии алюминия: 1 — Al I 308,2 нм; 2 — Al I 309,2 нм; 3 — Al I 394,4 нм; 4 — Al I 396,1 нм

при одновременной стабилизации всех других параметров.

Установлено, что сильное влияние на интенсивность аналитических линий алюминия оказывают мощность ВЧ-генератора и расход распылительного потока газа. Интенсивность спектральных линий возрастает при увеличении мощности ВЧ-генератора: наибольшая интенсивность наблюдается при максимально возможной для данного спектрометра мощности ВЧ-генератора 1350 Вт.

При возрастании расхода распылительного потока аргона наблюдается резкое увеличение аналитического сигнала, максимум которого соответствует расходу 0,5 дм³/мин. Ниже приведены найденные оптимальные условия регистрации спектров алюминия.

Параметр	Значение
Мощность ВЧ генератора, Вт.	1350
Расход потока аргона, дм ³ /мин:	
вспомогательного	0,2
распылительного	0,5
охлаждающего	12
Скорость подачи раствора, см ³ /мин	2
Способ наблюдения плазмы	Аксиальный

На аналитический сигнал алюминия могут оказывать влияние компоненты, присутствующие в анализируемом материале. Наибольший интерес представляет степень матричного влияния железа как основного компонента стали. Следующим этапом работы стало изучение влияния железа на возбуждение спектров эмиссии алюминия.

Высокая концентрация железа вызывает снижение степени ионизации определяемого элемента, а значит, подавление сигнала алюминия, кроме того, железо обладает сложным линейчатым спектром, что может вызвать значительные спектральные помехи. Влияние железа изучали путем сравнения относительных интенсивностей выбранных аналитических линий алюминия в растворах с постоянным содержанием алюминия в присутствии матричного компонента (0,25 г железа, не содержащего алюминий) и без него. Результаты представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что присутствие железа в растворах сильно подавляет аналитический сигнал алюминия на трех длинах волн: 308,2 нм, 394,4 нм и 396,1 нм. Интенсивности данных линий падают почти в три раза, а в случае линии Al I 396,1 нм — в 7 раз. На линию Al I 309,2 нм железо существенного влияния не оказывает, следовательно, ее можно использовать в качестве аналитической для определения алюминия в стали. При использовании других аналитических линий в растворы для градуирования прибора

необходимо вводить железо в количестве, эквивалентном его содержанию в пробе.

Следующим этапом разработки методики был выбор способа подготовки проб сталей к определению алюминия методом АЭС-ИСП.

Алюминий в стали может содержаться в виде твердого раствора и включений различного состава. Наиболее легко при мягких условиях (разбавленная кислота и умеренное нагревание) растворяется алюминий из твердого раствора. Использование жестких условий растворения (смеси кислот и окислителей, высокой температуры) обеспечивает переход в раствор практически всех форм алюминия.

Выбор способа растворения алюминия зависит от условий проведения анализа. Из литературных данных известно, что повышение концентрации кислоты в анализируемом растворе приводит к подавлению аналитических сигналов, причем степень подавления зависит от природы кислоты и ее концентрации. Используя раствор с постоянной концентрацией алюминия и переменным содержанием соляной и азотной кислот (от 0 до 20 % об.), пришли к выводу, что увеличение концентрации кислот оказывает депрессирующее влияние на аналитический сигнал алюминия. На основании литературных данных и полученных зависимостей установлено, что необходимо поддерживать во всех растворах одинаковую кислотность, но не более 5 % об., поскольку выше данного значения наблюдается существенное уменьшение интенсивности сигналов аналита.

На основании действующих методик определения алюминия в сталях методом АЭС-ИСП [5, 8] были опробованы следующие варианты пробоподготовки:

- 1) растворение пробы в смеси соляной и азотной кислот в системе для растворения HotBlockTM;
- 2) растворение пробы в разбавленной азотной кислоте (1:1) с добавлением фтороводородной кислоты в системе гидролиза HotBlockTM;
- 3) растворение пробы в смеси соляной и азотной кислот с последующим добавлением хлорной

Таблица 1. Относительные интенсивности аналитических линий алюминия в отсутствие (I_1) и в присутствии (I_2) железа

Длина волны аналитической линии, нм	I_1 , отн. ед.	I_2 , отн. ед.	I_1/I_2
308,2	5959	2146	2,8
309,2	13 720	13 700	1,0
394,4	12 950	4953	2,6
396,1	37 960	5227	7,3

Таблица 2. Результаты определения алюминия в СО 362 при разных способах пробоподготовки

Способ растворения пробы	Средний результат воспроизведения массовой доли алюминия, % ($n = 3$)	$ X_{\max} - X_{\min} $	Предел внутри-лабораторной прецизионности, R_L ($P = 0,95$)	$ A - X $	Норматив контроля для точности, K_T ($P = 0,95$) [10]
Растворение в системе HotBlock™	0,0046	0,0009	0,0015	0,0006	0,0007
	0,0039			0,0001	
	0,0037			0,0003	
Растворение в системе HotBlock™ с добавлением HF	0,0039	0,0007	0,0015	0,0001	
	0,0043			0,0003	
	0,0046			0,0006	
Растворение в присутствии хлорной кислоты	0,0040	0,0003	0,0015	0	
	0,0043			0,0003	
	0,0042			0,0002	
Растворение с доплавлением нерастворимого остатка	0,0046	0,0031	0,0018	0,0006	
	0,0077			0,0037	
	0,0059			0,0019	
Растворение с отделением железа	0,0036	0,0024	0,0015	0,0004	
	0,0032			0,0008	
	0,0056			0,0016	

кислоты для полного разрушения труднорастворимых карбидов;

4) растворение пробы в смеси соляной и азотной кислот с доплавлением нерастворимого остатка;

5) растворение пробы в смеси соляной и азотной кислот с последующим отделением железа в виде гидроксида.

Ввиду отсутствия ГСО сталей с аттестованными низкими содержаниями алюминия эксперимент по выбору способа растворения проводили с использованием архивного стандартного образца углеродистой стали № 362. Опорное значение массовой доли алюминия, которое составляло 0,004 %, было установлено тремя организациями — ВНИИСО, Краматорским промышленным институтом и Енакиевским механическим заводом.

Результаты определения алюминия в указанном образце приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при использовании первых трех способов растворения (кислотного растворения в системе HotBlock™ и в присутствии хлорной кислоты) получены удовлетворительные результаты.

Способы кислотного растворения с доплавлением нерастворимого остатка и отделением железа в виде гидроксида неприменимы из-за трудоемкости, длительности, необходимости использования большого количества химических реактивов, а также высокого солевого фона получаемых растворов. Расхождение между результатами анализа, полученными в последних двух

случаях превышает предел внутрилабораторной прецизионности R_L [10]. В связи с этим растворение навески целесообразно проводить в системе HotBlock™ или на плите в присутствии хлорной кислоты.

На основании проведенных исследований разработана методика определения алюминия методом АЭС-ИСП в диапазоне содержаний 0,001 – 0,01 %. С использованием данной методики были проанализированы ГСО сталей ЗАО ИСО № 362 и SRM 179 (США). Для контроля правильности полученных результатов рассчитывали норматив контроля воспроизведения алюминия по формуле:

$$\Delta = \sqrt{U_{0,95}^2(A) + \frac{4\sigma_{R,L}^2}{N}},$$

где $U_{0,95}(A)$ — расширенная неопределенность [или характеристика погрешности $\Delta_{0,95}(A)$] аттестованного значения СО для доверительной вероятности 0,95; $\sigma_{R,L}$ — среднеквадратическое отклонение, характеризующее внутрилабораторную прецизионность результатов измерений, вычисленное в соответствии с СТО 20872050.СМК.СК.09–2013 [10].

Результаты представлены в табл. 3.

Данные по воспроизведению массовой доли алюминия методом АЭС-ИСП не превосходят норматива контроля [10], что свидетельствует об удовлетворительной точности разработанной методики.

Таблица 3. Результаты воспроизведения массовой доли алюминия в стандартных образцах

Индекс СО	Аттестованное значение, %	Средний результат воспроизведения массовой доли алюминия, % ($N = 2, n = 5$)	$ A - \bar{X} $	Норматив контроля для воспроизведения массовой доли алюминия в СО, $\pm\Delta$, % [10]
SRM 179	0,0028	0,0029	0,0001	0,0005
ГСО № 362	0,0040	0,0042	0,0002	0,0006
ГСО 1632-93П	0,0086	0,0084	0,0002	0,0010

Примечание. Расчет норматива контроля $\pm\Delta$, %, произведен без учета погрешности аттестации стандартных образцов.

Таким образом, в процессе выполнения данной работы исследованы возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для определения низких содержаний алюминия в сталях. Найдены оптимальные операционные параметры регистрации спектров алюминия, выбраны способы подготовки проб к анализу. На основании проведенных исследований разработана методика определения алюминия в стандартных образцах углеродистых и низколегированных сталей. Показатели точности полученных результатов удовлетворяют нормативным требованиям, предъявляемых к контролю продукции черной металлургии. Разработанная методика позволяет определять алюминий без отделения или маскирования матричных компонентов, что значительно сокращает время проведения анализа по сравнению с применяемыми фотометрическими методами. После аттестации методики планируется ее применение для аттестации алюминия в комплекте СО стали (рельсовой) УГ126 – УГ129.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ Р 51685–2013. Рельсы железнодорожные. Общие технические условия. — М.: Стандартинформ, 2014. — 102 с.
- Виноградов А. П. Аналитическая химия алюминия. — М.: Наука, 1971. — 266 с.
- Тихонов В. Н., Яковлев П. Я. Определение алюминия в металлах и сплавах. — М.: Металлургия, 1978. — 264 с.
- Харламов И. П., Еремина Г. В. Атомно-абсорбционный анализ в черной металлургии. — М.: Металлургия, 1982. — 166 с.
- ГОСТ 22536.10–88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения алюминия. — М.: Изд-во стандартов, 2001. — 11 с.
- ASTM E350-12. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron. — USA, 2012. — 65 p.

- Пупышев А. А., Данилова Д. А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии / Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. № 2 – 3. С. 131 – 181.
- ГОСТ Р 55079–2012. Сталь. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. — М.: Стандартинформ, 2016. — 29 с.
- Зейдель А. Н., Прокофьев Е. К., Райский С. М., Шрейдер Е. Я. Таблицы спектральных линий. — М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962. — 606 с.
- СТО 20872050.СМК.СК.09–2013. Редакция 2. Математико-статистическая обработка результатов установления химического состава стандартных образцов. — Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2013.

REFERENCES

- RF State Standart GOST R 51685–2013. Rails. General specifications. — Moscow: Standartinform, 2014. — 102 p. [in Russian].
- Vinogradov A. P. Analytical chemistry of aluminium. — Moscow: Nauka, 1971. — 266 p. [in Russian].
- Tikhonov V. N., Yakovlev P. Ya. Determination of aluminium in metals and alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1978. — 264 p. [in Russian].
- Kharlamov I. P., Eremina G. V. Atomic absorption analysis in ferrous metallurgy. — Moscow: Metallurgiya, 1982. — 166 p. [in Russian].
- RF State Standart GOST 22536.10–88. Carbo steel and unalloyed cast iron. Method of aluminium determination. — Moscow: Izd. Standartov, 2001. — 11 p. [in Russian].
- ASTM E350-12. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron. — USA, 2012. — 65 p.
- Pupyshev A. A., Danilova D. A. The use of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for analysis of materials and products of ferrous metallurgy / Analit. Kontrol. 2007. Vol. 11. O 2 – 3. P. 131 – 181 [in Russian].
- RF State Standart GOST R 55079–2012. Steel. Method of inductively coupled plasma atomic emission analysis. — Moscow: Standartinform, 2016. — 29 p. [in Russian].
- Zaidel' A. N., Prokof'ev E. K., Raisky S. M., Shreider E. Ya. Tables of spectral lines. — Moscow: Fizmatgiz, 1962. — 608 p. [in Russian].
- СТО 20872050.СМК.СК.09–2013. Mathematical and statistical processing of the results of determination of chemical composition of reference materials. — Yekaterinburg: ZAO «ISO», 2013 [in Russian].