

## РАЗРАБОТКА МЕТОДИКИ АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ КРЕМНИЯ В ПОРОШКАХ ФЕРРОСИЛИЦИЯ СПОСОБОМ ВДУВАНИЯ

**А. Г. Змитревич<sup>1</sup>, А. А. Пупышев<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат»  
454081, г. Челябинск, ул. Героев Танкограда, 80 П, строение 80.  
[zmitrevitch@chemk.ru](mailto:zmitrevitch@chemk.ru)

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

Поступила в редакцию 16 сентября 2011 г.

Приведены результаты разработки экспрессной методики определения массовой доли кремния в порошковых пробах ферросилиция разных марок (ФС-25, ФС-45, ФС-65, ФС-75) методом атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием способа вдувания. Оценены достигнутые метрологические характеристики методики анализа и предложены возможные пути её дальнейшего совершенствования.

**Ключевые слова:** атомно-эмиссионный спектральный анализ, способ вдувания, ферросилиций, определение кремния.

**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 24 научных публикаций.

**Пупышев Александр Алексеевич** – доктор химических наук, профессор кафедры «Физико-химические методы анализа» ФГАОУ ВПО УрФУ.

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

Автор свыше 400 научных публикаций.

### Введение

До последнего времени определение кремния (основной компонент) в ферросилиции в аналитической лаборатории ОАО «Челябинский электрометаллургический комбинат» выполняли методом обратного  $\beta$ -рассеяния, используя для получения количественных результатов разную рассеивающую способность пучка электронов от радиоактивного источника  $^{90}\text{Sr}$  компонентами бинарного сплава «железо - кремний». Для реализации данного метода на базе радиоизотопного толщиномера покрытий «Бетамикромтр-2» еще в начале 80-х годов прошлого века был разработан такой уникальный спектрометр. Методика определения кремния в различных марках ферросилиция с применением данного прибора обеспечивала, за счет хорошей представительности пробы (масса навески 4-6 г, насыпная кювета с бериллиевым окном диаметром

22 мм, соосное расположение излучателя и детектора), достаточно высокие метрологические показатели (внутрилабораторная прецизионность в диапазонах массовых долей кремния от 20 до 50 и от 50 до 95 % составляли соответственно 0.22 и 0.33 мас. %), что удовлетворяло требованиям, предъявляемым к методикам количественного химического анализа для маркировки готовой продукции. Но физический износ и значительные трудности при регистрации данного спектрометра в качестве средства измерения обусловили необходимость поиска альтернативного экспресс-метода определения кремния в ферросилиции.

Возможность экспрессного рентгенофлуоресцентного определения кремния в разных марках ферросилиция несколько ограничена из-за необходимости проведения прессования пробы на подложке из борной кислоты. Кроме того, длинноволновая К-серия линий кремния в сочетании

с традиционно несоосной схемой размещения рентгеновской трубки и детектора не позволяют обеспечить внутрилабораторную прецизионность результатов определений кремния, сравнимую с методом обратного  $\beta$ -рассеяния.

По нашему мнению, для создания такой экспрессной методики может быть применен метод атомно-эмиссионного спектрального анализа с использованием способа просыпки порошков в источник возбуждения спектров (ИВС). Имеющаяся в лаборатории автоматическая система управления вдуванием (АСУВ) порошков в источник возбуждения спектров [1] в свое время позволила разработать и внедрить экспресс-методику определения массовых долей только хрома, марганца, кальция, алюминия и титана в ферросилиции разных марок.

Основной проблемой, с которой приходится сталкиваться при атомно-эмиссионном спектральном определении матричных компонентов сплавов с использованием дуговых ИВС, является самопоглощение спектральных линий, в результате чего градуировочные зависимости имеют низкую концентрированную чувствительность и не могут обеспечить приемлемой точности определений. Частичное решение данной проблемы возможно в случае использования в качестве внутреннего стандарта линии другого матричного элемента бинарного сплава, содержание которого меняется в «противоход» первому [2]. За счёт этого наклон градуировочной зависимости увеличивается, и можно добиться вполне удовлетворительных метрологических показателей методики анализа, например, как это было сделано при определении кремния в ферросилиции-90 (внутренний стандарт – линия Fe II 259.94 нм) [1]. Для других марок ферросилиция возможность атомно-эмиссионного спектрального определения кремния ранее не изучалась.

В промышленных слитках ферросилиция в зависимости от режима охлаждения соотношение кремнийсодержащих фаз сильно варьирует, что может существенно повлиять на гранулометрический и фазовый состав порошкообразной анализируемой пробы [3, 4]. Для примесных элементов ферросплавов это выражается в систематических отклонениях точек (образцов сравнения) от нормального хода градуировочной зависимости [1, 5]. Того же самого, по всей

видимости, следует ожидать и при определении матричных элементов в этих сплавах.

Целью данной работы была разработка экспрессной методики определения массовой доли кремния в ферросилиции разных марок атомно-эмиссионным спектральным методом с использованием способа вдувания и оценка её метрологических характеристик.

## Экспериментальная часть

Исходя из рекомендаций [1], в качестве сигналов обратной связи АСУВ для ферросилиция-75 и -65 использовали спектральную линию Si I 243.88 нм (наименее изменяемый по содержанию в данном продукте компонент – кремний), для ферросилиция-25 – интегральное излучение дуги в видимой области спектра (здесь расположены интенсивные линии наименее варьируемого по содержанию компонента – железа, см. табл. 1).

Для ферросилиция-45, в составе которого содержания кремния и железа изменяются примерно в одинаковой степени (табл. 1), были опробованы оба указанных выше варианта управления аппаратурой ввода пробы. Градуировочные зависимости для каждой марки сплава получали по отдельному набору стандартных образцов и однородных производственных проб, проанализированных ранее химическим методом. Для максимального уменьшения влияния фазового и гранулометрического состава проб на результаты спектрального анализа все пробы были отобраны и приготовлены в одинаковых условиях и на одном и том же оборудовании. Пробы выбирались таким образом, чтобы обеспечить максимальный диапазон содержания кремния для данной марки сплава.

С помощью АСУВ [6] порошки ферросилиция вводили в дугу переменного тока силой 7 А с медными электродами при скорости поперечного потока воздуха 7 м/с. Измерения интенсивностей спектральных линий проводили при традиционной схеме отбора излучения [1], бесконденсорной системе освещения входной щели шириной 15 мкм спектрометра МФС-8 и экспозиции 10 с. Для каждого образца проводили серию из трёх единичных измерений. В качестве аналитической использовали спектраль-

**Таблица 1**

Содержания основных и примесных элементов (% мас.) в производственных пробах ферросилиция разных марок

Марка сплава	Si	Fe	C	Cr	Mn	Ca	Al
ФС-75	72-81	12-22	0.01-0.2	0.1-1.0	0.1-1.0	0.1-2.0	0.3-2.5
ФС-65	63-70	24-31	0.01-0.2	0.1-1.0	0.1-1.0	0.1-2.0	0.3-2.5
ФС-45	41-48	45-52	0.01-0.2	0.1-1.0	0.1-1.0	0.1-2.5	0.3-2.5
ФС-25	18-36	62-80	0.2-0.6	0.05-0.3	0.1-1.0	0.1-0.2	0.1-1.0

Таблица 2

Базисные наборы спектральных линий и сигнала с фотодиода (FD), а также оптимизированные весовые коэффициенты  $a_{ij}$ , использованные для построения градуировочных зависимостей (рис. 1-3)

Спектральная линия, нм	Градуировочные зависимости				
	Рис. 1, а	Рис. 1, б	Рис. 2, а	Рис. 2, б	Рис. 3
Si I 243.88	0.123	-0.103	0.309	0	0.309
Fe II 259.94	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Al I 308.22	-0.079	0.242	0.002	-0.029	0.002
Ca II 317.93	0.244	-0.057	0.124	0.064	0.124
Cr II 267.72	0.188	-0.183	-0.021	-0.052	0.021
Mn II 293.31	0.425	0.605	0.192	0.020	0.192
FD	0	0	0	0.196	0

ную линию Si I 288.16 нм, в качестве внутреннего стандарта – Fe II 259.96 и разные варианты линейных комбинаций спектральных линий всех содержащихся в ферросилиции компонентов с оптимизируемыми весовыми коэффициентами

$$I_{\text{вн.ст}} = \sum_{i=1}^{n_{\text{базис}}} a_{ij} I_i$$

( $I_i$  – интенсивность аналитического сигнала основных компонентов ферросилиция,  $I_{\text{вн.ст}}$  – сигнал внутреннего стандарта;  $a_{ij}$  – оптимизируемые весовые коэффициенты;  $i$  – порядковый номер аналитической линии;  $n_{\text{базис}}$  – общее количество используемых спектральных линий;  $j$  – обозначение принадлежности к элементу) [5], а также интегрального излучения дуги в видимой области спектра. При этом критериями оптимизации корреляционных уравнений типа

$$Y = AX + B, \tag{1}$$

( $Y$  – относительная интенсивность сигналов аналитической линии и внутреннего стандарта;  $X$  – массовая доля кремния, %;  $A$  и  $B$  – параметры уравнения), в каждом случае одновременно служили максимумы коэффициентов корреляции  $R$  и угловых наклонов  $A$  градуировочных зависимостей. Наилучшие результаты приведены в табл. 2 и на рис. 1-3.

Достигнутые таким способом во всех рассмотренных случаях достаточно высокие коэффициенты корреляции и линейные виды градуировочных зависимостей для определения кремния в различных марках ферросилиция (рис. 1-3) обусловили целесообразность проведения дальнейших работ. Кроме того, наглядно проявилась очевидная тенденция уменьшения угловых коэффициентов градуировочных графиков при переходе от ферросилиция-75 к ферросилицию-25.

В то же время не наблюдается заметного различия в значениях коэффициентов корреляции и тангенсов углов наклона градуировочных зависимостей для ферросилиция-45 при использовании разных сигналов управления АСУВ (рис. 2, а и б).

Так как во всех случаях (рис. 1-3) не просматривается заметных аддитивной и мультипликативной систематических погрешностей определений, было выдвинуто предположение, что на отклонение точек от градуировочных графиков в основном могут влиять два основных фактора:

- случайные погрешности методик спектрального и химического анализов;
- различие фазового и гранулометрического состава проб (неадекватность), используемых в качестве образцов сравнения.

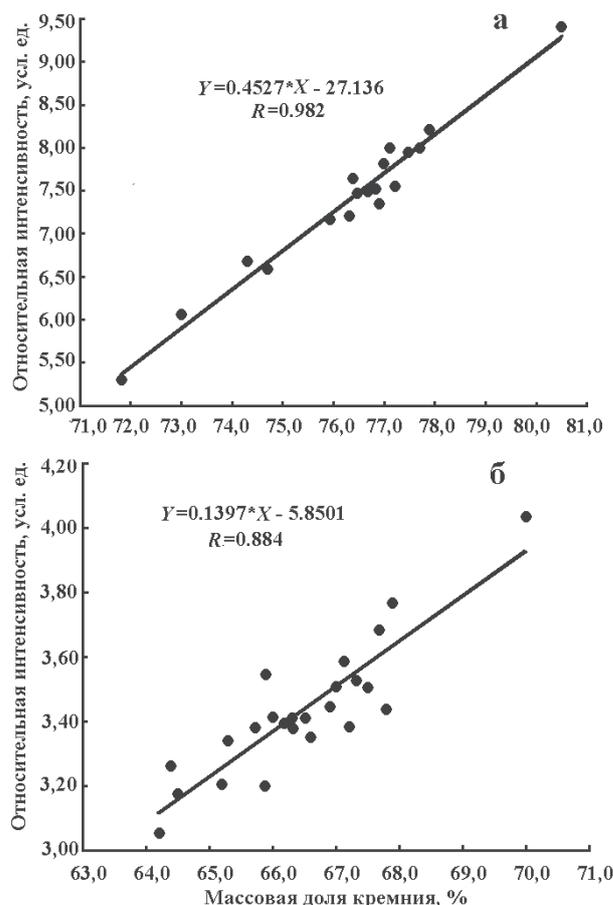


Рис. 1. Градуировочные зависимости кремния в ферросилиции-75 (а) и -65 (б) при использовании в качестве управляющего сигнала АСУВ спектральной линии Si I 243.88 нм

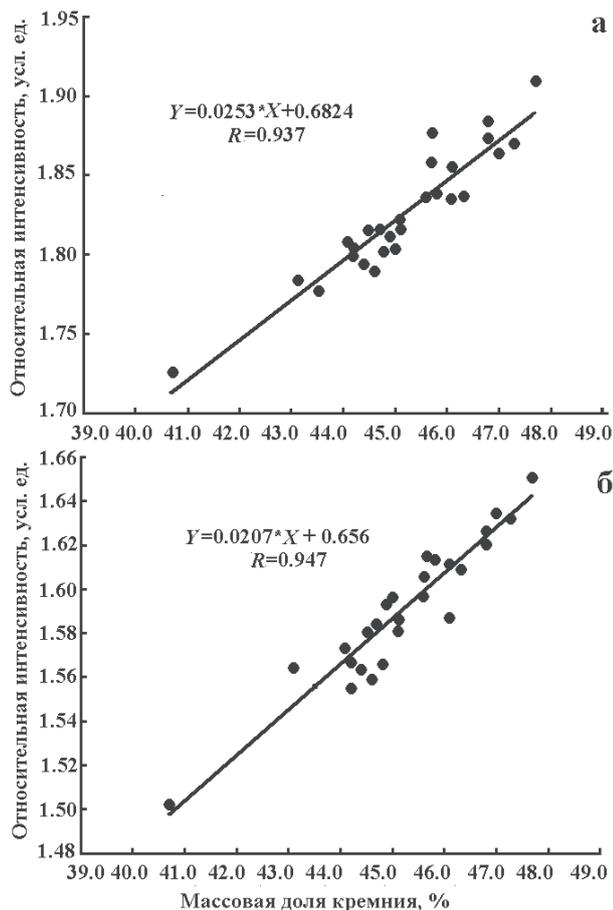


Рис. 2. Градуировочные зависимости кремния в ферросилиции-45 при использовании в качестве управляющего сигнала АСУВ спектральной линии Si I 243.88 нм (а) и интегрального излучения дуги (б)

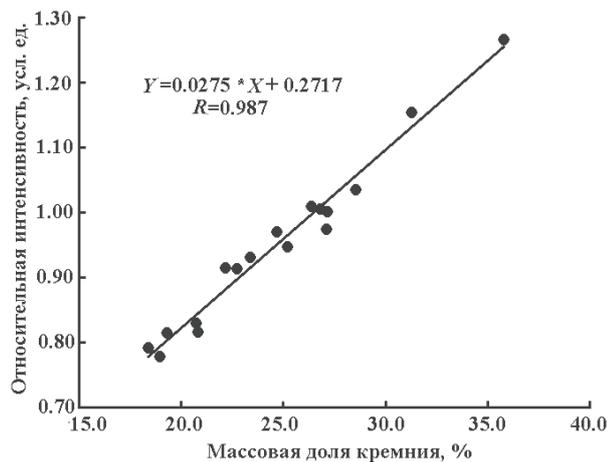


Рис. 3. Градуировочная зависимость кремния в ферросилиции-25 при использовании в качестве управляющего сигнала АСУВ интегрального излучения дуги

Поэтому правильность методики, характеризующаяся стандартным отклонением точек от градуировочной зависимости  $\sigma$ , по закону сложения дисперсий должна выражаться как

$$\sigma^2 = \sigma_{\text{неад}}^2 + \sigma_{\text{Рл,ж}}^2 + \sigma_{\text{Рл}}^2, \quad (2)$$

где  $\sigma_{\text{Рл,ж}}$ ,  $\sigma_{\text{Рл}}$  и  $\sigma_{\text{неад}}$  - стандартные отклонения внутрилабораторных прецизионностей спектрального и химического анализа, и неадекватности проб, соответственно.

Оценку внутрилабораторной прецизионности для каждой марки ферросплава проводили в соответствии с [7] и на основании результатов измерений массовых долей содержания кремния в производственных пробах и стандартных образцах предприятия (СОП) в приведенных выше операционных условиях с помощью полученных градуировочных зависимостей (рис. 1-3). Для каждого образца и производственной пробы было проведено по 20 серий определений (из трех параллельных измерений) при варьировании факторов времени и оператора. Результаты измерений представлены в табл. 3.

Благодаря высоким угловым коэффициентам градуировочных зависимостей (рис. 1), для ферросилиция-75 и -65 удалось достичь внутрилабораторной прецизионности спектрального анализа, сопоставимой с химическими методами (табл. 3). Уменьшение массовой доли кремния в ферросилиции-45 и -25 сопровождается снижением угловых коэффициентов градуировочных графиков и заметным (по сравнению с химическими методами анализа) ухудшением внутрилабораторной прецизионности. Следует также отметить, что показатели внутрилабораторной прецизионности в ферросилиции-45 примерно одинаковы, вне зависимости от способа управления АСУВ.

Оценку правильности методики анализа и структуру погрешности проводили на основании сопоставления результатов измерений массовых долей кремния в производственных пробах разрабатываемой спектральной и применяемой химической методиками (табл. 4), в том числе и использованных для построения градуировочных зависимостей (рис. 1-3). По уравнениям (2)-(4) рассчитывали среднюю разность  $\Delta_{\text{ср}}$  между результатами химического  $C_{\text{хим}}$  и спектрального  $C_{\text{спектр}}$  анализа, стандартные отклонения  $\sigma$  и  $\sigma_{\text{неад}}$ :

$$\Delta_{\text{ср}} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_{\text{хим}}^i - C_{\text{спектр}}^i), \quad (3)$$

(здесь  $i$  - номер пробы по порядку,  $n$  - общее количество проб) и

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_{\text{хим}}^i - C_{\text{спектр}}^i - \Delta_{\text{ср}})^2} \quad (4)$$

$$\sigma_{\text{неад}} = \sqrt{\sigma^2 - \sigma_{\text{Рл,ж}}^2 - \sigma_{\text{Рл}}^2}. \quad (5)$$

Если подкоренное выражение уравнения (5) получалось отрицательным, то  $\sigma_{\text{неад}}$  прирав-

Таблица 3

Рассчитанные и нормируемые [8] показатели внутрилабораторной прецизионности спектрального  $\sigma_{\text{Рл,с}}$  и химического  $\sigma_{\text{Рл}}$  соответственно методов измерений кремния в ферросилиции разных марок

Марка сплава	Номер пробы, п/п	Массовая доля кремния, %	$\sigma_{\text{Рл,с}}$ , % мас.	$\sigma_{\text{Рл}}$ , % мас.
Ферросилиций-75 (зависимость рис. 1, а)	1	70.9	0.18	0.29
	2	74.4	0.17	0.29
	3	77.0	0.17	0.29
	4	80.2	0.23	0.29
Ферросилиций-65 (зависимость рис. 1, б)	1	70.9	0.18	0.29
	2	74.4	0.17	0.29
	3	77.0	0.17	0.29
	4	80.2	0.23	0.29
Ферросилиций-45 (зависимость рис. 2, а)	1	41.1	0.38	0.21
	2	44.2	0.50	0.21
	3	44.5	0.34	0.21
	4	46.8	0.46	0.21
Ферросилиций-45 (зависимость рис. 2, б)	1	41.1	0.42	0.21
	2	44.2	0.34	0.21
	3	44.5	0.42	0.21
	4	46.8	0.43	0.21
Ферросилиций-25 (рис. 3)	1	19.3	0.40	0.13
	2	22.0	0.50	0.21
	3	24.5	0.68	0.21
	4	29.3	0.75	0.21

Таблица 4

Результаты определения концентрации кремния по химической  $C_{\text{хим}}$  и разрабатываемой спектральной  $C_{\text{спектр}}$  методикам в производственных пробах ферросилиция, % мас.

№ п/п	ФС-75 (рис. 1, а)		ФС-65 (рис. 2, а)		ФС-45 (рис. 2, а)		ФС-45 (рис. 2, б)		ФС-25 (рис. 3)	
	$C_{\text{хим}}$	$C_{\text{спектр}}$	$C_{\text{хим}}$	$C_{\text{спектр}}$	$C_{\text{хим}}$	$C_{\text{спектр}}$	$C_{\text{хим}}$	$C_{\text{спектр}}$	$C_{\text{хим}}$	$C_{\text{спектр}}$
1	76.80	76.50	64.20	64.40	40.70	41.70	40.70	41.37	18.95	18.63
2	77.10	77.40	64.50	65.10	43.54	43.49	43.10	44.03	18.40	19.05
3	74.30	75.20	64.40	65.60	43.10	43.73	43.54	43.70	19.30	19.87
4	76.30	76.00	65.20	65.29	44.60	43.90	44.20	43.63	20.80	19.93
5	77.00	77.60	65.90	65.24	44.40	44.09	44.60	43.80	20.80	20.41
6	77.50	78.10	65.30	66.03	44.20	44.28	44.40	44.00	22.18	23.42
7	77.20	76.80	66.60	66.10	44.80	44.36	44.80	44.12	22.70	23.36
8	76.90	76.00	65.70	66.27	45.00	44.37	44.20	44.17	23.40	23.96
9	75.90	76.00	66.30	66.28	44.20	44.44	44.10	44.43	25.20	24.57
10	76.40	76.40	67.20	66.27	44.10	44.53	44.50	44.73	24.70	25.38
11	76.50	76.40	66.20	66.35	44.90	44.65	45.10	44.78	27.10	25.52
12	78.80	78.30	66.00	66.44	44.50	44.81	44.70	44.92	27.10	26.45
13	75.20	75.90	66.30	66.41	44.70	44.82	45.10	44.97	26.80	26.63
14	76.80	77.20	66.50	66.44	45.10	44.84	46.10	45.04	26.40	26.82
15	74.60	74.80	67.80	66.56	45.10	45.03	44.90	45.30	28.60	27.73
16	76.30	77.20	66.90	66.63	45.60	45.49	45.00	45.41	31.30	31.84
17	74.80	75.30	67.00	66.95	46.10	45.48	45.60	45.47	35.80	35.95
18	77.80	77.80	67.50	66.96	45.60	45.56	45.60	45.84	18.95	18.63
19	77.10	77.90	67.30	67.06	46.30	45.56	46.30	46.00	-	-
20	76.70	77.20	65.90	67.22	45.80	45.59	46.10	46.05	-	-
21	76.70	76.43	67.10	67.44	46.10	46.18	45.70	46.18	-	-
22	77.10	77.26	67.70	67.99	45.70	46.34	45.80	46.19	-	-
23	-	-	67.90	68.45	47.00	46.49	45.70	46.22	-	-
24	-	-	70.00	69.95	47.30	46.70	46.80	46.46	-	-
25	-	-	-	-	46.80	46.86	46.80	46.73	-	-
26	-	-	-	-	45.70	46.92	47.30	47.01	-	-
27	-	-	-	-	46.80	47.19	47.00	47.07	-	-
28	-	-	-	-	47.70	48.07	47.70	47.82	-	-

Примечание: (-) – отсутствие результатов определений.

нивалось к нулю. Результаты расчётов представлены в табл. 5.

Из табл. 5 можно видеть, что во всех случаях систематическая погрешность определений кремния по методике спектрального анализа  $\Delta_{\text{ср}}$  незначима на фоне случайной  $\sigma$ . Сопоставление  $\sigma$  и  $\sigma_{\text{неад}}$  показывает, что в первых двух случаях (ФС-75 и ФС-65) неадекватность проб вносит значимый вклад в общую погрешность спектрального анализа, в остальных случаях - вклад фактора неадекватности составляет статистически незначимую величину.

### Обсуждение полученных результатов

Незначимость  $\Delta_{\text{ср}}$  на фоне  $\sigma$  подтверждает первоначальное предположение об отсутствии аддитивной и мультипликативной систематических погрешностей при построении градуировочных зависимостей. Поэтому фактор неадекватности фазового и гранулометрического состава проб выражается в виде знакопеременной составляющей общей погрешности, которую необходимо рассматривать и учитывать (в случае её значимости) при разработке методик измерений атомно-эмиссионного спектрального анализа.

Значимая величина фактора неадекватности в ферросилиции-75 и -65, по-видимому, связана с неоднородностью распределения основных кремнийсодержащих фаз и обусловлена главным образом разностью плотностей кремния кристаллического и лебоита ( $\text{FeSi}_{2.3}$ ) в жидком виде (соотношение 0.39 : 0.7), в результате чего, при медленном охлаждении слитка, лебоит опускается вниз, а кремний кристаллический поднимается вверх. При дальнейшем охлаждении слитка до температуры 937 °С лебоит распадается на чистый кремний и дисилицид железа ( $\text{FeSi}_2$ ). В ферросилиции-45 и -25 соотношение плотностей основных жидких фаз лебоита и моносилицида железа ( $\text{FeSi}$ ) составляет 1 : 0.78 [4]. Поэтому неоднородность распределения этих фаз вдоль толщины слитка при тех же условиях охлаждения проявляется в меньшей степени, отсюда и менее значимая величина фактора неадекватности (табл. 4).

Внутрилабораторная прецизионность атомно-эмиссионной спектральной методики измерений при одинаковом фазовом и гранулометрическом составе порошков и прочих равных операционных условиях измерений определяется концентрационной чувствительностью градуировочной зависимости или её угловым коэффициентом  $A$ :

$$\frac{I_{\text{КОМП}}}{I_{\text{ВН.СТ}}} = AC_{\text{КОМП}}, \quad (6)$$

где  $I_{\text{КОМП}}$  и  $I_{\text{ВН.СТ}}$  – интенсивности спектральных линий определяемого компонента и внутреннего стандарта соответственно,  $C_{\text{КОМП}}$  – содержание компонента. Эмпирическое уравнение Ломакина-Шейбе связывает интенсивность спектральной линии элемента  $I$  с его содержанием в пробе  $C$

$$I = aC^b, \quad (7)$$

где  $a$  и  $b$  – эмпирические параметры. Учитывая (7) и квазибинарный характер ферросилиция, перепишем (6):

$$\frac{a_{\text{Si}}(C_{\text{Si}})^{b_{\text{Si}}}}{a_{\text{Fe}}(1 - C_{\text{Si}})^{b_{\text{Fe}}}} = AC_{\text{Si}}. \quad (8)$$

Полагая коэффициенты реабсорбции  $b_{\text{Si}}$  и  $b_{\text{Fe}}$  равными между собой и близкими к 1, а отношение  $a_{\text{Si}}/a_{\text{Fe}}$  константой, получим, что угловой коэффициент градуировочной зависимости  $A$  при переходе от ферросилиция-75 к ферросилицию-25 должен уменьшиться за счет “разности хода содержаний” кремния и железа примерно в 3 раза. Наблюдаемое же изменение угловых коэффициентов (рис. 1 и 3) значительно больше: примерно в 16 раз. Такое положение вещей может быть, по нашему мнению, связано:

- с разным изменением коэффициентов реабсорбции при переходе от ферросилиция-75 к ферросилицию-25;
- с изменением соотношения  $a_{\text{Si}}/a_{\text{Fe}}$ .

Изменение степени реабсорбции изучали по величине полуширины спектральных линий. Используя в качестве сигнала обратной связи АСУВ интегральное излучение дуги в видимой области спектра в приведенных выше операционных условиях, с помощью оснащенного приборами с зарядовой связью

Таблица 5

Средние разности  $\Delta_{\text{ср}}$  и стандартные отклонения разностей  $\sigma$  результатов химического и спектрального анализов, показатели неадекватности фазового и гранулометрического состава проб  $\sigma_{\text{неад}}$  для ферросилиция разных марок

Параметр	ФС-75 (рис. 1, а)	ФС-65 (рис. 1, б)	ФС-45 (рис. 2, а)	ФС-45 (рис. 2, б)	ФС-25 (рис. 3)
$\Delta_{\text{ср}}$	-0.18	-0.08	0.00	0.00	0.00
$\sigma$	0.49	0.61	0.46	0.50	0.75
$\sigma_{\text{неад}}$	0.32	0.47	0.00	0.14	0.00

спектрометра МФС-8 проводили регистрацию профилей спектральных линий Si I 288.16 и Fe II 259.94 нм (рис. 4). Полуширину спектральных линий определяли графически в соответствии с [9]. Из табл. 6 видно, что полуширина обеих линий либо не меняется (Fe II 259.94 нм), либо меняется незначительно (Si I 288.16 нм). Следовательно, более чем 16-ти кратное изменение углового наклона градуировочной зависимости не может быть объяснено за счет изменения реабсорбции спектральных линий.

Скорее всего, это связано с изменением соотношения  $a_{Si}/a_{Fe}$  и обусловлено сложным характером влияния фазового состава материала на физико-химические, теплофизические и др. процессы формирования аналитических сигналов элементов. Например, при одинаковых условиях скорость испарения частиц кремния кристаллического может заметно отличаться от скорости испарения одинаковых по размеру частиц лебоита или после размола сплава частицы кремния кристаллического имеют другие размеры, чем частицы лебоита. Поэтому сравнительно небольшая вариация соотношения «кремний кристаллический/лебоит» приводит к систематическим отклонениям точек от градуировочной зависимости внутри каждой марки ферросилиция. При достаточно больших вариациях соотношения данных фаз (при переходе от марки к марке сплава) заметно изменяется угол наклона градуировочной зависимости.

Предложенная методика атомно-эмиссионного спектрального определения кремния в ферросилиции не соответствует требованиям, предъявляемым к методикам количественного химического анализа для маркировки готовой продукции [10], но может быть использована при контроле технологического процесса выплавки ферросилиция.

Дальнейшее совершенствование спектральной методики при определении кремния в ферросилиции-75 и -65 с целью уменьшения общей погрешности анализа возможно на имеющейся аппаратуре при устранении или уменьшении фактора неадекватности проб. Например, это можно осуществить за счёт отбора проб жидкого металла в медную или охлаждаемую изложницу (а не в чугунную, как это делается в

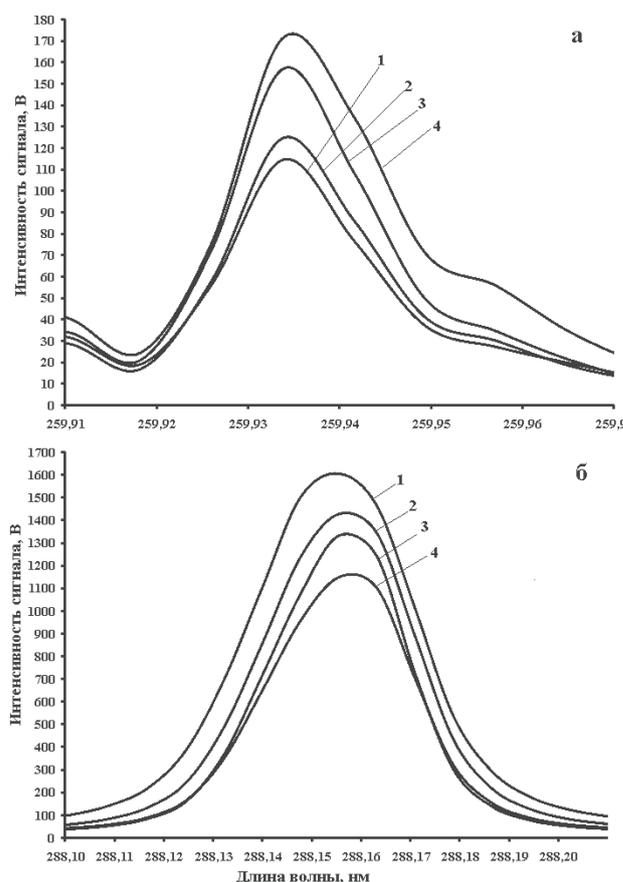


Рис. 4. Профили спектральных линий Si I 288.16 (а) и Fe II 259.94 (б) нм в разных марках ферросилиция (1 - 75, 2 - 65, 3 - 45, 4 - 25) при вдувании их порошков в дугу переменного тока с медными электродами

настоящее время), добиваясь при этом быстрой кристаллизации слитков и меньшей степени их фазовой неоднородности.

Применительно к ферросилицию-45 и -25 фактор неадекватности статистически незначим на фоне случайной погрешности измерений. Поэтому, некоторого улучшения метрологических характеристик методики определения кремния можно добиться, по нашему мнению, при использовании более современного источника возбуждения спектров [11] за счёт стабилизации амплитуды, формы и ширины единичных дуговых импульсов [1]. Последнее отчасти относится и к ферросилицию-75 и 65.

Таблица 6

Результаты определения полуширины спектральных линий Si I 288.16 и Fe II 259.94 нм при вдувании порошков ферросилиция разных марок в дугу переменного тока с медными электродами

Спектральная линия, нм	Полуширина спектральных линий, нм			
	ФС-75	ФС-65	ФС-45	ФС-25
Si I 288.16	0.0405	0.0368	0.0337	0.0352
Fe II 259.94	0.0187	0.0187	0.0190	0.0201

## Выводы

1. Показана возможность экспрессного атомно-эмиссионного спектрального метода определения кремния в ферросилиции разных марок при вдувании порошковых проб в дуговой разряд.
2. Оценены показатели внутрилабораторной прецизионности и правильности разработанной методики анализа, изучена структура ее общей погрешности.
3. Показано существенное влияние фазового состава проб ферросилиция на показатели точности методики.
4. Определена область применения разработанной методики анализа и предложены возможные пути ее совершенствования.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Змитревич А.Г., Пупышев А.А. Атомно-эмиссионный спектральный анализ ферросплавов. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 270 с.
2. 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.
3. Ферросплавы, шлаки, огнеупоры: Атлас микроструктур, дифракционных характеристик / И.Г. Вертий и [др.]. Челябинск: Металл, 1994. 112 с.
4. Контроль качества ферросплавов: Справочник / Ю.Л. Плинер и [др.]. М.: Металлургия, 1993. 208 с.
5. Змитревич А.Г., Пупышев А.А. Оптимизация градуировочных зависимостей при атомно-эмиссионном спектральном анализе многоком-

понентных ферросплавов способом вдувания в дуговой разряд // Проблемы спектроскопии и спектрометрии. Межвуз. сб. научн. трудов. Вып.16. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. С. 33-44.

6. 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.

7. РМГ 61-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: ИПК издательство стандартов, 2004. 42 с. Дата введения 01.01.2005 г.

8. М 20-2010 Рекомендация. Нормы точности количественного химического анализа материалов чёрной металлургии. Екатеринбург, ЗАО Институт стандартных образцов. 2010. 37 с.

9. Зайдель А.Н., Островская Г.В., Островский Ю.И. Техника и практика спектроскопии. М.: Наука, 1976. 392 с.

10. Письмо ИСО (без номера) от 07.06.89. Нормативные значения СКО  $\sigma_v$  для физических методов анализа ферросплавов применительно для ЧЭМК.

11. Мандрик Е.М. Семейство электрических источников возбуждения атомно-эмиссионных спектров «шаровая молния» // Аналитика и контроль. 2005. Т. 9, № 2. С. 129-134.

# THE DEVELOPMENT OF A TECHNIQUE FOR AN ATOMIC EMISSION SPECTRAL DETERMINATION OF SILICON IN FERROSILICON POWDERS USING THE INJECTION METHOD

*A.G. Zmitrevich<sup>1</sup>, A.A. Pupyshev<sup>2</sup>*

*<sup>1</sup>JSC "Chelyabinsk Electrometallurgical Works"  
RF, 454081, Chelyabinsk, Geroev Tankogradnaya 80, building 80  
[zmitrevitch@chemk.ru](mailto:zmitrevitch@chemk.ru)*

*<sup>2</sup>Ural Federal University  
Mira, 19, Ekaterinburg, 620002, RF  
[pupyshev@dpt.ustu.ru](mailto:pupyshev@dpt.ustu.ru)*

The development results for an express technique of determining the mass fraction of silicon in the ferrosilicon powder samples of various grades (FS-25, FS-45, FS-65, FS-75) using the atomic-emission spectral analysis with injection method are presented. The achieved metrological characteristics of the described analysis technique are evaluated and possible ways of its further improvement are discussed.

**Key words:** atomic emission spectral analysis, injection method, ferrosilicon, determination of silicon.