



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-1-86-90>
УДК 543.423.1

Поступила 27.01.2021
Received 27.01.2021

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ ФОСФОРА В СТАЛЯХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

В. А. МАКАРОВ, Т. К. САВОСТЕЕНКО, ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК», г. Жлобин, Гомельская область, Беларусь, ул. Промышленная, 37. E-mail: hlmp.czl@gomel.by

Разработана методика выполнения измерения массовой доли фосфора в сталях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Исследованы возможности атомно-эмиссионных спектрометров серии iCAP для определения фосфора в сталях, позволяющие существенно сократить продолжительность анализа и повысить его рентабельность по сравнению с химическими методами анализа. Предложен способ разложения стали для полного перевода фосфора в раствор. Изучена возможность программного обеспечения спектрометров «iTeva» при проведении анализа методом относительных концентраций. Калибровка спектрометра проводилась по водным растворам с известной концентрацией фосфора с помощью метода относительных концентраций. Для приготовления градуировочных растворов использовалась химически чистая соль. Подобрана аналитическая линия, свободная от спектральных наложений. Получена хорошая корреляция градуировочного графика. Правильность определения подтверждена путем анализа стандартных образцов и сопоставлением с результатами определения в соответствии с химическим методом. Разработанная методика применяется при определении массовой доли фосфора в сталях. Проведена валидация методики. Спектрометры серии iCAP могут быть использованы при определении массовой доли фосфора в сталях.

Ключевые слова. Атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой, метод относительных концентраций, сталь, фосфор.

Для цитирования. Макаров, В. А. Определение массовой доли фосфора в сталях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / В. А. Макаров, Т. К. Савостеенко // *Литье и металлургия*. 2021. № 1. С. 86–90. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-1-86-90>.

DETERMINATION OF PHOSPHORUS MASS FRACTION IN STEELS OF PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

V. A. MAKAROV, T. K. SAVOSTEENKO, OJSC «BSW – Management Company of Holding «BMC», Zhlobin city, Gomel region, Belarus, 37, Promyshlennaya str. E-mail: hlmp.czl@gomel.by

A method for measuring the mass fraction of phosphorus in steels by atomic emission spectrometry with the inductively coupled plasma (AES-ICP) has been developed. Possibilities of atomic emission spectrometers of iCAP series for determination of phosphorus in steels allowing to reduce considerably duration of the analysis and to increase its profitability in comparison with chemical methods of the analysis are investigated. A method of decomposition of steel for the complete transfer of phosphorus into solution is proposed. The possibility of software spectrometers “iTeva” in the analysis by the method of relative concentrations. Calibration of the spectrometer was carried out on aqueous solutions with a known concentration of phosphorus using the method of relative concentrations. For the preparation of calibration solutions, chemically pure salt was used. The analytical line free from spectral overlays is selected. A good correlation of the calibration graph is obtained. The correctness of the determination is confirmed by the analysis of standard samples and comparison with the results of the determination in accordance with the chemical method. The developed technique is used in determining the mass fraction of phosphorus in steels. Validation of the methodology was carried out. iCAP spectrometers can be used to determine the mass fraction of phosphorus in steels.

Keywords. Atomic emission spectrometry with the inductively coupled plasma, the method of relative concentrations, steel, phosphorus.

For citation. Makarov V. A., Savosteenko T. K. Determination of phosphorus mass fraction in steels of plasma atomic emission spectrometry. *Foundry production and metallurgy*, 2021, no. 1, pp. 86–90. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-1-86-90>.

Отрицательное влияние фосфора на свойства стали проявляется уже при его содержании более 0,005–0,010%. Это связано в первую очередь с тем, что он имеет неограниченную растворимость в жидком железе, но плохо растворяется в твердом железе, особенно в аустените. При кристаллизации

и дальнейшем охлаждении стали избыточное количество фосфора выделяется из пересыщенного раствора в виде фосфидов, температура плавления которых ниже температуры кристаллизации металла. Фосфидные включения хорошо смачивают металл и располагаются преимущественно по границам зерен литой стали, что приводит к уменьшению пластичности металла, особенно ударной вязкости при низких температурах – хладноломкость стали [1].

В настоящее время действующими нормативными документами, регламентирующими методы анализа фосфора в стали, являются:

ГОСТ 28033-89 Сталь. Метод рентгенофлуоресцентного анализа.

ГОСТ 18895-97 Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа.

ГОСТ 22536.3-88 Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения фосфора.

Спектральные методы применяют атомно-эмиссионные спектрометры, которые используют в качестве источника возбуждения электрическую дугу или рентгеновское излучение. Эти методы позволяют получать точные результаты в течение 5 мин, однако они имеют некоторые особенности. Для калибровки спектрометров необходимо использовать не менее пяти государственных стандартных образцов (ГСО) с различным содержанием фосфора, которые должны перекрывать весь измерительный диапазон.

При использовании рентгенофлуоресцентных спектрометров ГСО после измерения не расходуются и могут использоваться в течение всего срока годности, который составляет более 10 лет. На работу с данным типом спектрометров как с источником ионизирующего излучения должно быть получено специальное разрешение, персонал должен проходить периодическое обучение по работе с источниками ионизирующего излучения и медкомиссию.

При использовании атомно-эмиссионных спектрометров с электрической дугой в качестве источника возбуждения никаких специальных разрешений не требуется, но измерение идет с частичным разрушением анализируемого образца, что приводит к постепенному износу стандартного образца, в результате чего при интенсивной работе стандартный образец расходуется в течение полугода.

Методы химического анализа используют классический метод аналитической химии (фотометрический метод). При использовании данного метода результат может быть получен не ранее чем через 1,5 ч, при этом используется большое количество реактивов, материалов и оборудования.

Из сказанного выше очевидна потребность в разработке современной универсальной методики, способной обеспечить проведение измерения массовой доли фосфора в сталях в пределах 30 мин с наименьшим количеством материальных затрат.

Наиболее перспективным в данном случае является метод АЭС-ИСП, который позволяет обеспечить отсутствие межэлементных влияний; низкие пределы обнаружения; линейность графиков в большом интервале концентраций; широкий перечень определяемых элементов; экспрессность анализа; возможность проводить градуировку спектрометра по водным растворам с известной концентрацией фосфора; минимальное количество затрачиваемых реактивов и материалов.

Разработку методики проводили на ИСП-спектрометрах iCAP 6300 Radial и iCAP 7400 Radial с программным обеспечением «iTeva». Данное программное обеспечение оснащено мощнейшим измерительным инструментом – методом относительных концентраций. В основе метода относительных концентраций лежит принцип, что в любом объеме анализируемого раствора стали соотношение элемента основы (железа) и фосфора абсолютно одинаково. В общем содержание фосфора в стали будет подчиняться уравнению [2]:

$$\frac{C_P}{C_{Fe}} = \frac{100\%}{C_{Fe}} - 1,$$

где C_P , C_{Fe} – соответственно массовая доля фосфора и железа.

Исходя из этого принципа, в процессе проведения измерения точных результатов можно добиться без взятия точной навески материала. Точность мерной посуды и доведения растворов до метки не принципиальны. Вместо мерных колб могут быть использованы градуированные стаканы или цилиндры.

Для приготовления градуировочных растворов использовали калий фосфорнокислый двузамещенный с квалификацией «хч». Для раствора железа использовали карбонильное железо с квалификацией «осч».

Линейность градуировочного графика была доказана путем построения градуировочной зависимости по пяти градуировочным растворам. Градуировочный график показал приемлемую корреляцию ($>0,999$), в конечном результате количество градуировочных образцов сократили до трех.

Массовую долю фосфора в градуировочных образцах рассчитывали по формулам, приведенным в табл. 1.

Таблица 1. Формулы для расчета массовых долей фосфора в градуировочных растворах

Номер раствора	1	2	3
Массовая доля фосфора, %	0,8 <i>m</i>	$\frac{(M + m)}{2}$	1,2 <i>M</i>

где *m*, *M* – соответственно минимум и максимум измерительного диапазона фосфора, %.

В каждый градуировочный образец вносили рассчитанное количество раствора карбонильного железа в качестве основы. В качестве нулевого градуировочного образца использовали раствор карбонильного железа.

Определение содержания фосфора в железных сплавах практически во всех случаях основано на предварительном окислении его в фосфорные кислоты независимо от форм, в которых фосфор содержится в сплаве. При растворении в кислотах, которые не являются окислителями (соляная, серная кислота), будет образовываться летучий фосфористый водород, в результате чего произойдет занижение результата. По этой причине для растворения использовали сильный окислитель – смесь азотной и соляной кислоты (царская водка) [3]. Необходимый предел количественного определения достигался при растворении в навеске 0,5 г стали в 100 см³ растворителя.

Измерения проводили при следующих параметрах спектрометра:

наблюдение плазмы Радиальное
 расход потока распыления, л/мин..... 0,55
 мощность плазмы, Вт 1150
 число параллельных измерений 2
 длины волн, нм:
 фосфор 178,284
 железо (элемент основы)..... 218,719

Проводили исследование межэлементного влияния на выбранную атомную линию фосфора путем измерения раствора ГСО с содержанием фосфора 0,01 %. При исследовании фрагмента полного спектра (рис. 1) был сделан вывод об отсутствии существенного межэлементного влияния. Предел количественного обнаружения при принятой схеме растворения составил 0,005 %.

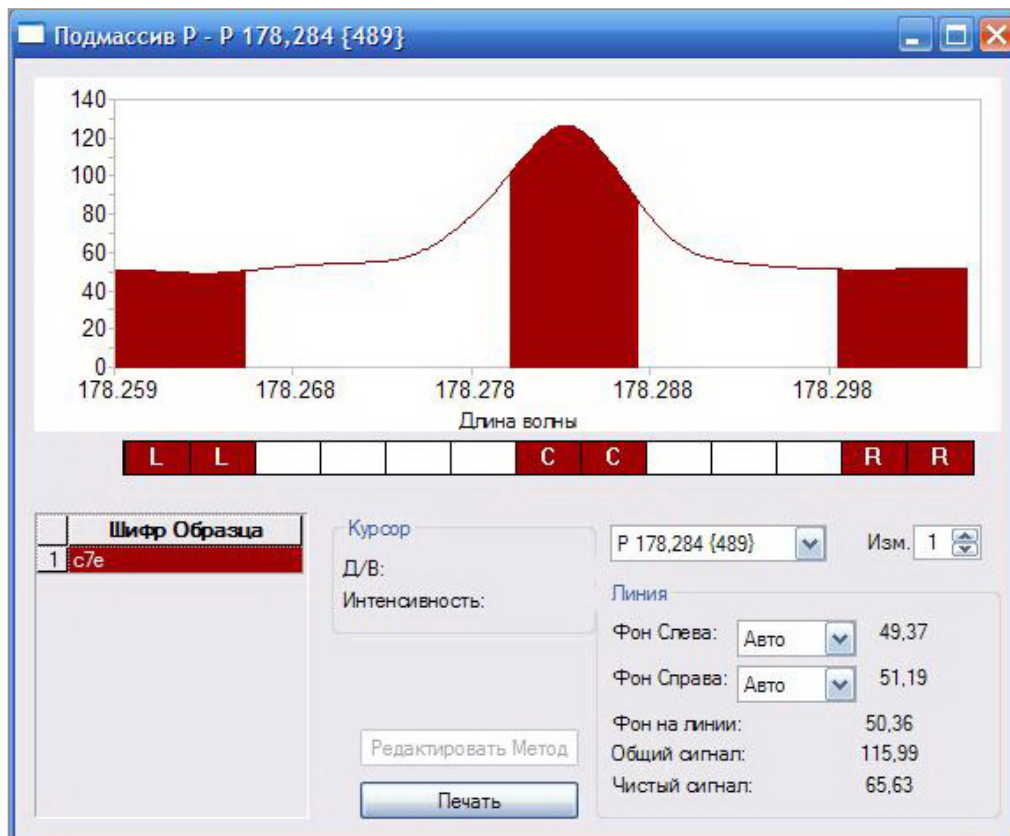


Рис. 1. Фрагмент полного спектра для линии Р 178,284

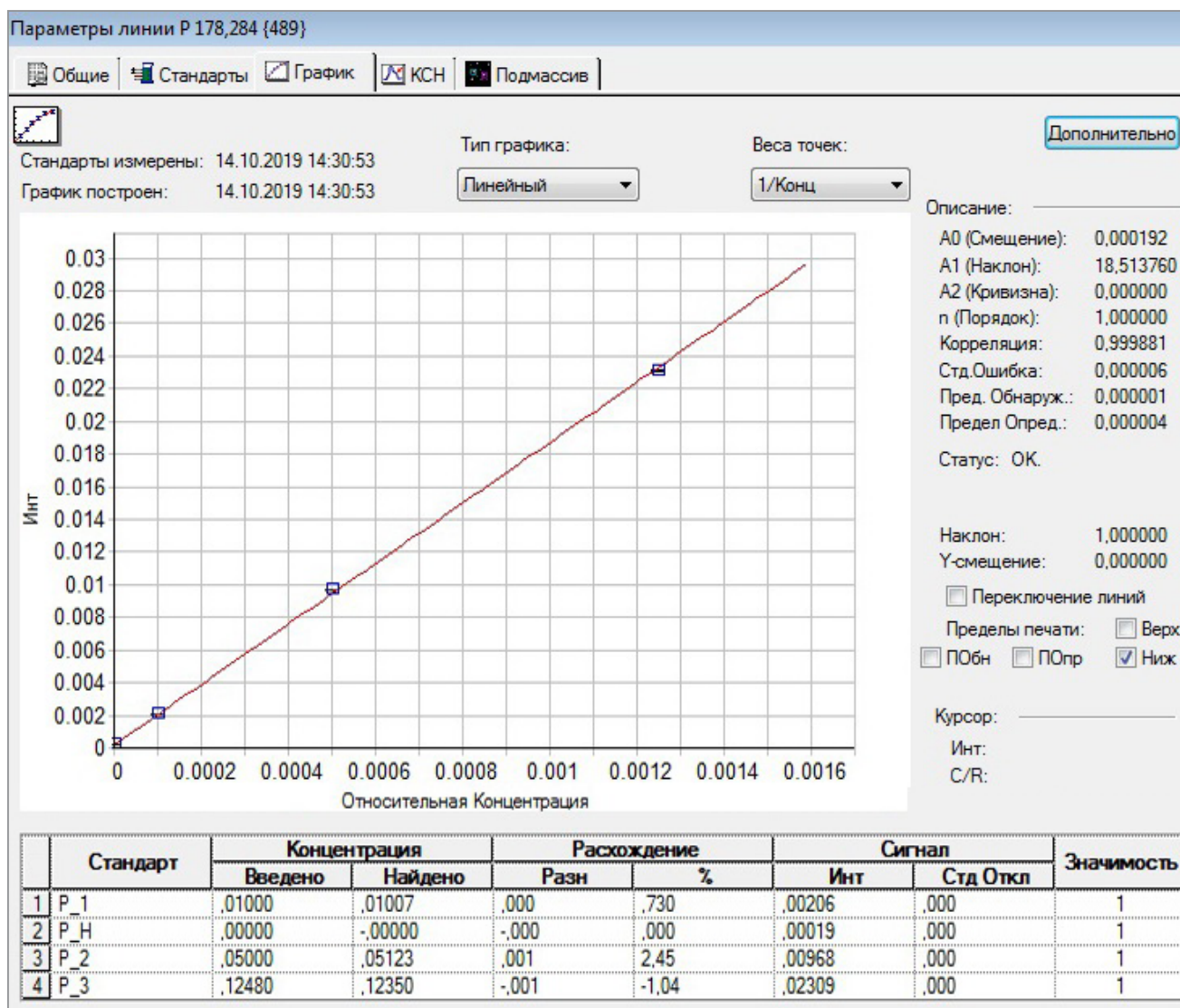


Рис. 2. Градуировочный график

Градуировочный график, приведенный на рис. 2, показал хорошую корреляцию, которая составила 0,99988, что является показателем правильности градуировки спектрометра.

Показатели точности и правильности метода были получены из эксперимента, организованного и подвергнутого анализу в соответствии СТБ ИСО 5725-1 – СТБ ИСО 5725-6*.

Проверку правильности разработанной методики проводили путем анализа ГСО. Полученные результаты сопоставляли с показателями правильности стандартизированных методик (табл. 2).

Таблица 2. Результаты анализа ГСО стали по стандартной и разработанной методике

Индекс ГСО стали	Стандартный фотометрический метод (ГОСТ 22536.3-88)	Метод АЭС-ИСП
С10-1а	0,01±0,0015	0,01±0,0013
УНЛ11г	0,022±0,004	0,022±0,002
УНЛ3в	0,108±0,009	0,108±0,005
УГ76	0,3±0,02	0,3±0,02
Ч3е	1,462±0,03	1,462±0,03

Показатели точности и расширенной неопределенности разработанной методики приведены в табл. 3.

* СТБ ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. РУП «Белорусский государственный институт метрологии (БелГИМ)».

Т а б л и ц а 3. Показатели точности и расширенной неопределенности

Диапазон измерений, %	Стандартное отклонение повторяемости S_r , %	Предел повторяемости r , %	Стандартное отклонение воспроизводимости S_R , %	Предел воспроизводимости R , %	Расширенная неопределенность результатов измерений $U(X)$, %, для уровня доверия 95 %
От 0,005 до 0,01 вкл.	0,00065	0,0018	0,00065	0,0018	0,0034
Св. 0,01 до 0,1 вкл.	0,0017	0,005	0,0017	0,005	0,006
Св. 0,1 до 0,5 вкл.	0,0037	0,01	0,0037	0,01	0,02
Св. 0,5 до 1,0 вкл.	0,013	0,04	0,013	0,04	0,1
Св. 1,0 до 3,0 вкл.	0,0098	0,03	0,0139	0,04	0,18

Выводы

Таким образом, разработка метода измерения фосфора в сталях методом АЭС-ИСП позволяет проводить испытания с минимальным количеством реактивов в течение короткого промежутка времени. Использование синтетических градуировочных образцов позволяет выполнять испытания без наличия большого количества стандартных образцов. Применение метода относительных концентраций позволяет проведение анализа оператором, не имеющим большой квалификации. Точность получаемых результатов сопоставима с точностью стандартизированных методик.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Бигиев А. М., Бигиев В. А.** *Металлургия стали. Теория и технология плавки стали.* Магнитогорск, 2000. 201 с.
2. **Бухбиндер Г. Л., Коротков В. А., Арак М. Н., Шихарева Н. П.** Анализ катодной меди на спектрометрах серии iCAP 6000 // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 3. С. 11–13.
3. **Дымов А. М.** *Технический анализ. Контроль химического состава железных сплавов.* М., 1964. С. 86–87

REFERENCES

1. **Bigiev A. M., Bigiev V. A.** *Metallurgiya stali. Teoriya i tehnologiya plavki stali* [Steel metallurgy. The theory and technology of fusion steel]. Magnitogorsk, 2000, 201 p.
2. **Buhbinder G. L., Korotkov V. A., Arak M. N., Shihareva N. P.** The analysis of cathodic copper on series spectrometers iCAP 6000 [Analysis of Copper Cathodes with iCAP 6000 Series]. *Zavodskaya laboratoriya. Diagnostika materialov = Factory laboratory. Diagnostics of materials*, 2011, vol. 77, no. 3, pp. 11–13.
3. **Dymov A. M.** *Tekhnicheskij analiz. Kontrol himicheskogo sostava zheleznyh splavov* [The technical analysis. Control of a chemical compound of iron alloys]. Moscow, 1964, pp. 86–87.