

ОПРЕДЕЛЕНИЯ ОКСИДОВ ЖЕЛЕЗА (III), КАЛЬЦИЯ И АЛЮМИНИЯ В МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ОГНЕУПОРАХ МЕТОДОМ АЭС С ИСП В УСЛОВИЯХ МИКРОВОЛНОВОГО РАЗЛОЖЕНИЯ ПРОБЫ

Е. А. Тормышева, Е. В. Смирнова, Т. Н. Ермолаева

Липецкий государственный технический университет

Поступила в редакцию 25.01.10 г.

Аннотация. Разработана методика кислотного вскрытия пробы магнезиальных огнеупоров, содержащих оксиды кальция, железа и алюминия в ходе микроволновой пробоподготовки и анализа методом АЭС с ИСП. Пределы обнаружения (% масс.) Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO составляют $6,7 \cdot 10^{-5}$; $1,1 \cdot 10^{-3}$, $6,8 \cdot 10^{-4}$ соответственно. Методика характеризуется высокой воспроизводимостью и правильностью.

Ключевые слова: микроволновое разложение, огнеупоры, АЭС ИСП.

Abstract. The procedure of microwave acidic-type digestion of the magnesia refractory sample, comprising oxides calcium, iron and aluminium and the analysis by the method of AES ISP was developed. The detection limit (%) Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO are $6,7 \cdot 10^{-5}$; $1,1 \cdot 10^{-3}$, $6,8 \cdot 10^{-4}$ respectively. New procedure are characterized high precision and accuracy.

Keywords: microwave acidic-type digestion, refractory, ISP-AES.

ВВЕДЕНИЕ

Магнезиальные огнеупорные материалы (МОМ) на основе оксида магния (MgO), применяются для футеровки миксеров, высокотемпературных нагревательных печей, леток кислородных конвертеров, в виде плит шиберных затворов сталеразливочных ковшей, стаканов для разлива сталей, пористых фурм для продувки стали газами. Неформованные периклазы используют в качестве набивных масс для вакууматоров стали, индукционных печей [1]. Присутствие в огнеупорах ГОСТИрованных количеств Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO позволяет продлить срок службы высокотемпературных агрегатов. Высокое содержание оксида магния придает МОМ значительную огнеупорность, добавки оксидов кремния и кальция дополнительную устойчивость к эрозии и коррозии под воздействием расплавленного металла, шлака и окалины [1]. Оксид кальция (CaO) существенно продлевает срок службы футеровки в процессе эксплуатации, препятствуя проникновению расплава в облицовочное покрытие. Добавку Fe_2O_3 вводят как дополнительный спекающий компонент.

Используемые в настоящее время стандартные методики (фотометрия, титриметрия, атомно-абсорбционная спектроскопия) определения оксидов в огнеупорах (ГОСТ 2642-86 [2]) длительны,

трудоемки и требуют значительных затрат расходных материалов. Следует отметить, что наиболее продолжительной стадией анализа высокопрочных материалов является пробоподготовка, требующая согласно ГОСТ сплавления навески материала с «тройной смесью», состоящей из карбонатов натрия, калия и борной кислоты в платиновом тигле или предварительного кислотного разложения с последующем доплавлением неразложившегося остатка с пиросерноокислым калием (натрием). Разложение проводят при температуре $1000^\circ C$ в течение 30—60 минут, что приводит к быстрому изнашиванию платиновых тиглей и тем самым увеличению стоимости анализа МОМ.

Анализ публикаций за последние 10 лет показал, что наиболее перспективным методом анализа природных и технических материалов является атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП) [3—5], обеспечивающая, благодаря пространственной и временной стабильности плазмы, хорошую воспроизводимость результатов, значительное сокращение времени многоэлементного анализа, не требующая дополнительных операций концентрирования, маскирования или отделения мешающих матричных компонентов. В сочетании с микроволновой пробоподготовкой в автоклавах, данный метод анализа позволяет с высокой точностью определять большое число компонентов, т.к. уровень фонового сигнала в растворе контрольного опыта после

микроволнового кислотного разложения значительно ниже, чем при пробоподготовке согласно ГОСТ 2642-97, когда в раствор дополнительно переходят компоненты плавня. Кроме этого, важным преимуществом микроволнового разложения является сокращение времени разложения пробы, обусловленное проведением вскрытия при высоких температуре и давлении, развивающихся внутри закрытых сосудов. При этом быстро достигается температура кипения из-за равномерного нагрева всего объема жидкости [6—8].

Поэтому разработка методики определения оксидов кальция, железа (III), и алюминия в МОМ методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с пробоподготовкой в условиях микроволнового нагрева в автоклаве актуальна для лабораторий предприятий металлургической промышленности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе использовали без предварительной очистки следующие кислоты: азотную «ос.ч.», соляную и фтороводородную, серную и фосфорную «х.ч.»; металлические железо карбонильное «ос.ч.» (ТУ 6-09-3000-78), магний первичный в чушках [ГОСТ 804-93]; алюминий первичный [ГОСТ 11069-2001]; кальций углекислый [ГОСТ 4530-76] (предварительно высушенный при 100 °С в течение часа).

Стандартные растворы Al_2O_3 , MgO , CaO , Fe_2O_3 с концентрацией 0,001 г/мл готовили из соответствующих металлов и их солей в пересчете на оксиды по точной навеске.

Проверку правильности методики и контроля полноты разложения пробы проводили с использованием государственного стандартного образца (СО)

состава огнеупора магнезиального типа — К6в.

Пробоподготовку СО и производственных проб осуществляли с применением микроволновой системы «Milestone High Performance Microwave Labstation ETHOS PLUS» (Италия) с автоклавами ротора высокого давления HPR-1000/10S (внутренний объем 100 мл, рабочее давление 100 атм). Система управляется через персональный компьютер с операционной системой Windows 98 и программным обеспечением EASYWAVE 3.2, предназначенным для задания и последующего контроля параметров микроволнового разложения. Контроль изменения температуры внутри автоклавов осуществляли с применением волоконно-оптического зонда АТС-400. Для герметизации автоклавов использовали динамометрический ключ.

При разработке методики микроволнового вскрытия проб магнезитов, варьировали качественный и количественный состав реакционной смеси кислот для разложения, скорость повышения температуры и продолжительность разложения, характер изменения мощности магнетрона. При разложении навески образца, массой 0,1 г наилучшие результаты получены при использовании смеси концентрированных $HCl : HNO_3 : HF : H_3PO_4 : H_2SO_4$, взятых в объемных отношениях 6 : 2 : 1 : 10 : 4 и проведении деструкции анализируемых образцов по температурной программе разложения указанной в табл. 1.

Оптимальная температура реакционной смеси составляет 235 °С при мощности магнетрона 1000 Вт. Полное разложение образца при выбранной температуре происходит в течение 30 мин. Разогрев смеси идет плавно и равномерно в случае, если время достижения оптимальной температуры составляет 7 мин, а выдержка при промежуточной

Таблица 1

Температурная программа микроволнового разложения магнезитов

Шаг	Продолжительность		Температура T , °С	Мощность, Вт
	нагрева до температуры T , мин	выдерживания пробы при температуре T , мин		
1	2	3	50	300
2	5	3	120	500
3	7	3	180	800
4	7	30	235	1000
Общая вентиляция	30		Снижение до 25	0

температуре 150 °С — 3 мин. После окончания цикла микроволнового воздействия автоклавы охлаждали воздухом в микроволновой камере до температуры 25 °С.

Полученные растворы доводили до метки водой в мерных колбах (100 см³) и перемешивали, после чего подвергали анализу методом АЭС с ИСП на спектрометре «Optima 4300 DV» фирмы «Perkin Elmer Instruments» (США). Технология анализа контролировалась посредством персонального компьютера с операционной системой Windows 2000 и программным обеспечением WinLab32. Параметры работы прибора: ВЧ-мощность — 1300 ватт; поток через распылитель — 0,85 л/мин; вспомогательный поток — 0,2 л мин; плазмообразующий поток — 15 л/мин; расход образца — 1,5 л/мин; скорость потока насоса — 1,5 мл/мин.

Спектроскопическое определение проводили при следующих длинах волн, нм: алюминий — 308,215; железо (III) — 259,939; кальций — 315,887.

Параметры градуировочной функции рассчитывали по методу трех эталонов с концентрациями компонентов 0,1 %, 1 %, 3 % для оксидов алюминия и железа (III); 0,1 %, 1 %, 4 % для оксида кальция. Масса образца при анализе МОМ составляла 0,1 г.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для анализа методом АЭС ИСП необходимо переведение пробы в раствор. Очень важно правильно подобрать соотношение кислот в составе растворителя. Учитывая особенности химического состава стандартных образцов [6, 9, 10], обязательным компонентом смеси для разложения является соляная кислота, которая при взаимодействии с MgO, CaO, Al₂O₃, Fe₂O₃ образует с ионами металлов растворимые соли. Реакционную способность растворителя существенно повышает присутствие плавиковой кислоты. Наилучшие результаты показывает смесь концентрированных соляной, азотной, фтороводородной, серной и ортофосфорной кислот. Соляная кислота взаимодействует с материалами более эффективно в присутствии азотной кислоты. Эффективность воздействия на пробу соляной и азотной кислот в соотношении 3 : 1 обусловлена образованием нитрозилхлорида NOCl. При нагревании нитрозилхлорид диссоциирует с образованием атомарного хлора с повышенной окислительной реакционной способностью [6]. Преимущественное содержание в растворе для вскрытия низкокипящих кислот создает избыточное давление внутри сосудов с реакционной смесью, приводит к разгерметизации автоклавов и, как

следствие, потере компонентов проб. Для снижения давления внутри сосудов в смесь вводили высококипящие серную и ортофосфорную кислоты.

Кроме того, во избежание вскрытия автоклавов, в работе был использован ступенчатый нагрев реакционной смеси, обеспечивающий оптимальную скорость разложения без бурного газообразования внутри сосуда (табл. 1).

Последующее использование метода АЭС ИСП делает возможным за один измерительный цикл определять весь перечень нормируемых примесей. Основным критерием при выборе аналитических линий является их спектральная чистота по отношению к матричным компонентам пробы (магний). Серия опытов показала, что длины волн (нм) алюминия — 308,215; железа (III) — 259,939; кальция — 315,887 пригодны для определения компонентов в заданных диапазонах концентраций аналитов. По результатам анализа серии модельных растворов состава магнезиальных огнеупоров установлена линейная зависимость интенсивности аналитического сигнала от концентрации компонентов. Выделение положительного аналитического сигнала проводилось автоматически с учетом сигнала фона, полученного при анализе контрольной пробы.

Пределы обнаружения C_{\min} ($n = 10, P = 0,95$) рассчитывали с учетом результатов анализа контрольного раствора по 3s-критерию. Они составляют (% масс.) $6,7 \cdot 10^{-5}$; $1,1 \cdot 10^{-3}$; $6,8 \cdot 10^{-4}$ для Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO соответственно.

Для контроля правильности разработанной методики проводили анализ стандартного образца (СО) — К6в (ГСО 4504-89 — огнеупор магнезитовый типа П-89) (табл. 2). Результаты определения оксидов по разработанной методике сопоставлены с паспортными данными СО, применение простого теста Стьюдента не выявило систематической погрешности в результатах анализа.

Методика апробирована при анализе производственных образцов МАГМАСС-85. Результаты определения оксидов алюминия, железа (III), кальция сопоставлены с данными, полученными ГО-

Таблица 2
Результаты анализа СО К6в ($P = 0,95; n = 10$)

Компонет	Введено, %	Найдено, %	S_r
Al ₂ O ₃	0,540	0,537 ± 0,003	0,007
Fe ₂ O ₃	2,230	2,235 ± 0,006	0,004
CaO	2,93	2,92 ± 0,01	0,001

Результаты анализа торкрет-массы огнеупорной неформованной МАГМАС-85 ($P = 0,95$; $n = 10$)

Параметр	Результат анализа					
	СФМ	АЭС ИСП	ААС	АЭС ИСП	ААС	АЭС ИСП
	Al ₂ O ₃		Fe ₂ O ₃		СаО	
\bar{x} , %	0,89	0,88	1,92	1,91	2,42	2,43
S_r	0,06	0,08	0,04	0,05	0,07	0,05
Δ , %	0,04	0,05	0,05	0,07	0,12	0,09

СТИрованными методами атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) и спектрофотометрии (СФМ) (табл. 3).

Сопоставление дисперсий анализа по критерию Фишера не выявила значимых расхождений, следовательно, разработанные и ГОСТИрованные методики равнозначны. Статистическая обработка результатов анализа по модифицированному тесту Стьюдента показало отсутствие систематической погрешности при определении примесных компонентов — оксидов кальция, железа и алюминия по разработанной методике.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследований, проведенных с целью оптимизации пробоподготовки МОМ, свидетельствуют о перспективности применения микроволнового излучения при вскрытии пробы, отсутствии потерь компонентов и возможности дальнейшего высокочувствительного определения оксидов алюминия, железа (III), кальция методом АЭС ИСП.

Предлагаемая методика, исключает применение дорогостоящей платиновой посуды, сокращает перечень и объемы применяемых для разложения реагентов (расход кислот сокращен почти в 2 раза), значительно уменьшает продолжительность анализа как за счет сокращения времени пробоподготовки (в 3 раза), так и вследствие определения всех нормируемых компонентов в одной навески.

Методика апробирована на производственных образцах торкрет-массы и может быть рекомендована для лабораторного контроля магнезиальных огнеупоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Беляков А. В.* Теоретические основы технологии огнеупорных материалов [Текст] / А. В. Беляков. — М.: Наука, 1985. — 322 с.
2. ГОСТ 2642—86. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксидов кальция, магния, железа (III) [Текст]. — Взамен ГОСТ 2642—81; Введ. 1987-07-01. М.: Издательство стандартов, 1988. — 661 с.
3. *Krivan V., Barth P., Hassler J.* Analyse von Hochleistungskeramiken mit atomspektrometrischen Methoden: durch-Bruch in neue Leistungsdimensionen durch direkte Feststofftechniken / V. Krivan, P. Barth, J. Hassler // ICP Inf. Newslett. 2007. т.32. N 12. p.1310—1311.
4. *Неробеева И. В., Ермолаева Т. Н.* Определение бора в высокоглиноземистом полупродукте методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / И. В. Неробеева, Т. Н. Ермолаева // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т.74. №5. С. 3—6.
5. *Отмахов В. И.* Атомно-эмиссионный спектральный анализ бакоровых огнеупоров / В. И. Отмахов // Аналитика и контроль. 2002. Т.6. № 3. с. 273—275.
6. *Карпов Ю. А., Савостин А. П.* Методы пробоборы и пробоподготовки [Текст] / Ю. А. Карпов — М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. — 243 с.
7. *Макаров В.* Микроволновое излучение в химии. Экономия времени и денег / В. Макаров // Электроника и экология. 1999. № 5.с. 12—17.
8. *Кингстон Г. М.* Пробоподготовка в микроволновых печах. Теория и практика [Текст] / Г. М. Кингстон, Л. Б. Джесси. — М.: МИР, 1991. — 335 с.
9. *Бок Р.* Методы разложения в аналитической химии [Текст] / Р. Бок. — М.: Химия, 1984. — 432 с.
10. *Дробышев А.И.* Основы атомного спектрального анализа [Текст] / А.И. Дробышев. — СПб.: Из-во С.-Петербур. Ун-та, 2000. — 356 с.

Ермолаева Татьяна Николаевна — проф., кафедра химии, Липецкий государственный технический университет; тел: (4742) 328155, e-mail: ermolaeva@stu.lipetsk.ru

Ermolaeva T. N. — professor, Chemistry chair, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 328155, e-mail: ermolaeva@stu.lipetsk.ru

Смирнова Елена Всеволодовна — аспирантка, кафедры химии, Липецкий государственный технический университет; тел: (4742) 328155, e-mail: Alyenka13@yandex.ru

Smirnova E. V. — Post-graduate student, Chemistry chair, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 328155, e-mail: Alyenka13@yandex.ru

Тормышева Екатерина Александровна — аспирантка, кафедра химии, Липецкий государственный технический университет; тел: (4742) 328131, e-mail: katnlmk@mail.ru

Tormysheva E. A. — Post-graduate student, Chemistry chair, Lipetsk State Technical University; tel.: (4742) 328155, e-mail: katnlmk@mail.ru