

Статья поступила в редакцию 21.07.2016,
доработана 10.10.2016

УДК 006.9:53.089.68:669.14
DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-3-32-37

СРАВНЕНИЕ МЕТОДОВ АТТЕСТАЦИИ МИКРОПРИМЕСЕЙ ОЛОВА, СУРЬМЫ И СВИНЦА В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ СТАЛЕЙ

Ходаковская И.В., Попкова Г.Н., Базьянова В.В.

Развитие и внедрение новых металлургических технологий, появление дополнительных показателей химического состава, контролируемых в металлургических материалах требует разработки новых, более современных методов аналитического контроля. Особое внимание уделяется определению низких концентраций олова, сурьмы, свинца и цинка, так как их присутствие влияет на свойства металла.

✓ **Ссылка при цитировании:** Ходаковская И.В., Попкова Г.Н., Базьянова В.В. Сравнение методов аттестации микропримесей олова, сурьмы и свинца в стандартных образцах сталей // Стандартные образцы. 2016. № 3. С. 32–37. DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-3-32-37.

Авторы:

ХОДАКОВСКАЯ И.В.

Инженер ЗАО «Институт стандартных образцов»
Российская Федерация, 620057,
г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13а
Тел./факс: 8 (343) 228-18-99, 228-19-98
E-mail: iso@icrm-ekb.ru

ПОПКОВА Г.Н.

Старший научный сотрудник ЗАО «Институт
стандартных образцов», канд. хим. наук

БАЗЬЯНОВА В.В.

Инженер ЗАО «Институт стандартных образцов»

Введение

Развитие и внедрение новых металлургических технологий, появление дополнительных показателей химического состава, контролируемых в металлургических материалах, требуют разработки новых, более современных методов аналитического контроля. Особое внимание уделяется определению низких концентраций олова, сурьмы и свинца, так как их присутствие влияет на свойства металла [1–6].

Проведена сравнительная характеристика современных методов определения олова, сурьмы и свинца в стандартных образцах углеродистых и легированных сталей. Основными критериями сравнения были взяты

нижняя граница определяемых концентраций, селективность, экспрессность и метрологические характеристики методов.

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии

Атомно-абсорбционный анализ достаточно близок к методам традиционной «мокрой» химии. Однако, в отличие от большинства химических методов, атомно-абсорбционная спектроскопия имеет очень высокую селективность. Поэтому очень редко требуется отделение сопутствующих элементов, так как их присутствие обычно не вызывает заметной систематической ошибки [7].

Прямое атомно-абсорбционное определение данных элементов вызывает определенные затруднения в связи с тем, что для данных элементов рабочей является дальняя ультрафиолетовая область спектра, в которой наблюдаются повышенное собственное поглощение пламени, недостаточная интенсивность ламп с полым катодом, невысокая чувствительность.

Снижение нижней границы определяемых концентраций достигается в методе атомной абсорбционной спектроскопии введением анализируемой пробы в газообразном состоянии в пламя или электротермический атомизатор. Сурьма, свинец и олово образуют гидриды, газообразные при обычной температуре, которые легко могут быть выделены из водных растворов. При реализации гидридообразования в методе атомно-абсорбционной спектроскопии происходит быстрое химическое отделение определяемого элемента от матрицы и других компонентов пробы. При этом значительно возрастают чувствительность и селективность метода, так как при образовании гидридов происходит не только концентрирование элементов, но и практически полное отделение их от матрицы [7–9].

Исследована возможность применения атомно-абсорбционного метода с предварительной генерацией гидридов для аттестационного анализа. Работу проводили на атомно-абсорбционном спектрометре SOLAAR S4 фирмы Thermo, оборудованном устройством для анализа пара VP90.

Найдены оптимальные условия образования гидридов: для сурьмы – 0,2 моль/дм³ в среде соляной, азотной или серной кислот, олова – 0,1 моль/дм³ в среде азотной кислоты, свинца – 0,1 моль/дм³ в среде соляной кислоты [8, 9]. Изучение влияния сопутствующих компонентов на определение элементов показало, что значимое влияние оказывают железо, медь и никель. Присутствие этих компонентов даже в соизмеримых количествах приводит к понижению абсорбции растворов.

На основании проведенных исследований разработаны методики измерения содержания сурьмы и олова в углеродистых и легированных сталях, которые применены для аттестации сурьмы и олова в стандартных образцах утвержденного типа (ГСО) углеродистых и легированных сталей: ГСО 1809–91П (УНЛ6в), ГСО 1692–87П (С9г). Из-за малой чувствительности метода реакцию гидридообразования свинца не удалось использовать для определения свинца в данных ГСО. Предел обнаружения свинца по данной методике измерений составляет от 0,1 %. В анализируемых стандартных образцах стали содержание свинца составляет 0,00017 % и 0,00029 %. Массовую долю свинца в данном случае определяли другими методами.

Атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой

В последнее время в аналитической практике химических лабораторий широко используется атомно-эмиссионный метод с индуктивно-связанной плазмой. Данный метод обладает преимуществами перед другими методами анализа. Прежде всего это связано с возможностью одновременного определения содержания нескольких элементов в анализируемой пробе, широким диапазоном определяемых концентраций, низкими пределами обнаружения. Градуировочные графики, связывающие содержание определяемого элемента с аналитическим сигналом, обычно линейны в интервале пяти порядков величины концентрации [10, 11].

Рассмотрена возможность применения метода для одновременного определения малых концентраций свинца, сурьмы и олова в материалах стандартного образца углеродистых и легированных сталей.

Измерения проводили на спектрометре iCAP 6500 DUO (производство Thermo Fisher Scientific, США).

Изучены оптимальные условия регистрации спектров определяемых элементов, а именно свободные от наложений и имеющие наибольшую чувствительность аналитические линии элементов. С использованием атласов спектральных линий, программного обеспечения средства измерений были выбраны аналитические линии определяемых элементов: Pb – 216,9 нм, Sb – 217,5 нм, Sn – 189,9 нм, Zn – 202,5 нм.

Для растворения анализируемых проб использовали систему Hot Block (производства Environmental Express, США), которая позволяет проводить растворение в закрытых полипропиленовых пробирках при низких температурах и малыми объемами расходуемых кислот. Для полного переведения исследуемого материала в раствор применяли различные способы растворения: в разбавленной азотной кислоте, в смеси соляной и азотной кислот и в смеси этих кислот с добавлением плавиковой кислоты. В результате был выбран способ растворения в смеси соляной и азотной кислот в присутствии небольших количеств плавиковой кислоты, обеспечивающей полный перевод элементов в раствор. Растворение проводили в полипропиленовых пробирках объемом 50 см³ при температуре 95 °С, время растворения в зависимости от состава пробы составляло 1–3 часа.

Полученные данные позволили разработать методику измерений для одновременного определения анализируемых элементов в углеродистых и низколегированных сталях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой.

Инверсионно-вольтамперометрический метод

Электрохимические методы анализа занимают важное место в практике аналитической химии, в том числе и при анализе материалов металлургического производства. При аттестации стандартных образцов метод инверсионной вольтамперометрии занимает особое место, обеспечивая определение содержания определяемых элементов с низким пределом обнаружения [12–15].

Работа проводилась на вольтамперометрическом анализаторе TA-4 с программным обеспечением VALabTx, разработанным ООО «НПП «Томьаналит», позволяющим улучшить воспроизводимость и чувствительность определений. Анализатор снабжен источником ультрафиолетового излучения для разрушения органических веществ и системой подачи инертного газа в ячейки, электрохимическими ячейками двух- и трехэлектродными объемом 10 см³. В систему электродов входят электрод сравнения и вспомогательный электрод – хлоридсеребряные электроды (Ag/AgCl/1 моль/дм³ KCl), изготовленные НПП «Томьаналит». Рабочие электроды – ртутный пленочный (РПЭ), ртутнографитовый (РГЭ) и графитовые электроды.

Сложный состав анализируемых объектов не позволяет проводить определение указанных выше элементов без предварительного отделения сопутствующих компонентов, поэтому используются различные способы концентрирования и отделения их от матрицы.

Определение массовой доли олова необходимо проводить после предварительного отделения на гидроокиси бериллия при pH = 8. Концентрирование олова проводят на РГЭ при потенциале –1,0 В на фоне 1 М раствора соляной кислоты.

Содержание свинца определяют после хроматографического разделения основы и определяемых элементов на анионите АН-31. Предварительное концентрирование свинца проводят на РПЭ при потенциалах –1,5 В и –1,1 В соответственно на фоне муравьиной кислоты.

Определение массовой доли сурьмы проводили после отделения сурьмы соосаждением на гидратированном диоксиде марганца при pH 1–1,2. Предварительное концентрирование сурьмы проводили на РПЭ при потенциалах –1,5 В и –1,1 В на фоне соляной кислоты с добавлением аскорбиновой кислоты для восстановления железа.

Обсуждение результатов

Испытания СО (С1в и С9г) с целью их аттестации проводили тремя методами: методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС), методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) и методом инверсионной вольтамперометрии (ИВА). Основными критериями сравнения были взяты характеристическая концентрация определяемых элементов, селективность, экспрессность и метрологические характеристики методов. Рассчитанные на основании испытаний аттестованные значения СО приведены в табл. 1–3. На основании полученных результатов измерений массовой доли анализируемых элементов были оценены значения границы погрешности аттестованных значений. Математико-статистическая обработка результатов проведена в соответствии с [16].

В результате проведенного сравнения методов измерений установлено, что метрологические характеристики рассмотренных методов соответствуют требованиям, предъявляемым к методам, используемым при характеристике стандартных образцов объектов черной металлургии, и могут применяться при определении значений аттестуемых характеристик стандартных образцов углеродистой и легированных сталей. Все три рассмотренных метода используются в практике аналитической лаборатории и являются взаимодополняющими друг друга. Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой представляется наиболее перспективным методом определения микроколичеств исследуемых элементов в углеродистых и легированных сталях.

Вывод

На основании проведенных исследований разработаны методики измерения содержания микропримесей свинца, сурьмы и олова в стандартных образцах углеродистой и легированной сталей.

Разработанные методики аттестованы и используются в практике аналитической лаборатории Испытательного аналитического центра Института стандартных образцов, применены при аттестации олова, сурьмы и свинца в государственных стандартных образцах состава углеродистых и легированных сталей.

Таблица 1

Результаты определения содержания олова в стандартных образцах углеродистой и легированных сталей

Индекс СО	Аттестованное значение массовой доли олова, %	Абсолютная погрешность аттестованного значения $\pm\Delta$, ($P = 0,95$), %	Метод определения	Средний результат воспроизведения массовой доли олова, % ($N = 2$; $n = 5$)	Норматив контроля точности, Кт ($P = 0,90$)	Нижняя граница определения массовой доли олова, %
С9г	0,0040	0,0002	ААС	0,0040	0,0009	0,0002
			АЭС с ИСП	0,0042		0,0002
			ИВА	0,004		0,0002
УНЛ 6в	0,0004	0,0001	ААС	0,00031	0,00016	0,0002
			АЭС с ИСП	0,00033		0,0002
			ИВА	0,00036		0,0002

Таблица 2

Результаты определения содержания сурьмы в стандартных образцах углеродистой и легированных сталей

Индекс СО	Аттестованное значение массовой доли сурьмы, %	Абсолютная погрешность аттестованного значения $\pm\Delta$, ($P = 0,95$), %	Метод определения	Средний результат воспроизведения массовой доли сурьмы, % ($N = 2$; $n = 5$)	Норматив контроля точности, Кт ($P = 0,90$)	Нижняя граница определения массовой доли сурьмы, %
С9г	0,0009	0,0001	ААС	0,00088	0,0003	0,00005
			АЭС с ИСП	0,00093		0,0002
			ИВА	0,0010		0,0002
УНЛ 6в	0,0004	0,0001	ААС	0,00046	0,00016	0,00005
			АЭС с ИСП	0,00045		0,0002
			ИВА	0,00035		0,0002

Таблица 3

Результаты определения содержания свинца в стандартных образцах углеродистой и легированных сталей

Индекс СО	Аттестованное значение массовой доли свинца, %	Абсолютная погрешность аттестованного значения $\pm\Delta$, ($P = 0,95$), %	Метод определения	Средний результат воспроизведения массовой доли свинца, % ($N = 2$; $n = 5$)	Норматив контроля точности, Кт ($P = 0,90$)	Нижняя граница определения массовой доли свинца, %
С9г	0,00029	0,00004	ААС	–	0,00012	0,1
			АЭС с ИСП	0,00026		0,0001
			ИВА	0,00030		0,00005
УНЛ 6в	0,00017	0,00003	ААС	–	0,00009	0,1
			АЭС с ИСП	0,00021		0,0001
			ИВА	0,00015		0,00005

ЛИТЕРАТУРА

1. Анализ черных металлов, сплавов и марганцевых руд / В.В. Степин [и др.]. М.: Металлургия, 1971. 392 с.
2. Анализ цветных металлов и сплавов / В.В. Степин [и др.]. М.: Металлургия, 1974. 207 с.
3. Определение малых концентраций компонентов в материалах черной металлургии / В.В. Степин [и др.]. М.: Металлургия, 1987. 256 с.
4. *Спиваковский В.Б.* Аналитическая химия олова. М.: Наука, 1975. 252 с.
5. *Немодрук А.А.* Аналитическая химия сурьмы. М.: Наука, 1978. 224 с.
6. *Полянский Н.Г.* Аналитическая химия свинца. М.: Наука, 1986. 360 с.
7. *Пупышев А.А.* Атомно-абсорбционный спектральный анализ. М.: Техносфера, 2009. 784 с.
8. *Попкова Г.Н., Федорова С.Ф.* Аттестация микропримесей в стандартных образцах сталей атомно-абсорбционным методом с генерацией гидридов // Стандартные образцы в измерениях и технологиях: Сб. трудов I Междунар. науч. конф. (Екатеринбург, 10–14 сент. 2013 г.). Ч. II. Екатеринбург, 2013. 254 с. С. 40–41.
9. *Попкова Г.Н., Федорова С.Ф.* Атомно-абсорбционное определение микропримесей мышьяка и сурьмы в сталях с предварительной генерацией гидридов // Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 54–59.
10. *Пупышев А.А., Данилова Д.А.* Атомно-эмиссионный спектральный анализ с индуктивно связанной плазмой и тлеющим разрядом по Гримму. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2002. 186 с.
11. *Чудинов Э.Г.* Атомно-эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой // Сборник итоги науки и техники. (Серия «Аналитическая химия»). Т.2. М., 1990.
12. *Хенце Г.* Полярография и вольтамперометрия. Теоретические основы и аналитическая практика. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. 284 с.
13. *Шемякин Ф.М., Степин В.В.* Ионнообменный хроматографический анализ металлов. М.: Металлургия, 1970. 392 с.
14. *Ласточкина А.Н., Тиунова С.В., Попкова Г.Н.* Применение вольтамперометрического анализатора ТА-4 при анализе материалов металлургического производства // Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 60–63.
15. *Лебедев А.М., Каменев А.И., Ищенко А.А.* Инверсионно-вольтамперометрические измерения аналитических сигналов Cd (II) и Pb (II) на ртутно-графитовых электродах // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. № 1. С. 82–86.
16. СТО 20872050.СМК.СК.09–2012 Математико-статистическая обработка результатов установления химического состава стандартных образцов. Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2012.

The article is received: 21.07.2016

The article is corrected : 10.10.2016

УДК 006.9:53.089.68:669.14

DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-3-32-37

COMPARISON OF METHODS FOR CERTIFICATION OF STANNIC, STIBIUM AND LEAD TRACES IN REFERENCE MATERIALS FOR STEEL

I.V. Khodakovskaya, G.N. Popkova, V.V. Bazianova

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM)
13a, ul. Ul'ianovskaia, Ekaterinburg, 620057, Russian Federation,
tel/fax : +7 343 228-18-99/ +7 228-18-98, e-mail: iso@icrm-ekb.ru

Development and introduction of new metallurgical technologies, new additional chemical compound indexes controlled in metallurgical materials demand to develop the new, more advanced methods of analytical control. The particular attention should be paid to identify the traces of stannic, stibium and lead because of their influence on metal characteristics.

- ✓ **When quoting reference:** Khodakovskaya I.V., Popkova G.N., Bazianova V.V. Sravnenie metodov attestatsii mikroprimesej olova, sur'my i svintsa v standartnykh obraztsakh stalej [Comparison of methods for certification of stannic, stibium and lead traces in reference materials for steel]. *Standartnye obrazcy – Reference materials*, 2016, No. 3, pp. 32–37. DOI 10.20915/2077-1177-2016-0-3-32-37. (In Russian).

REFERENCE

- Stepin V.V., Silaeva E.V., Kurbatova V.I., Hanova T.F., Barbash T.L., Ponosov V.I. *Analiz chërnykh metallov, splavov i margantsevykh rud* [Ferrous metal, alloys and manganese ore analysis]. Moscow, Metallurgii Publ., 1971, 392 p. (In Russian).
- Stepin V.V., Silaeva E.V., Kurbatova V.I., Kurbatova V.I., Fedorova N.D., Ponosov V.I. *Analiz tsvetnykh metallov i splavov* [Non-ferrous metal and alloys analysis]. Moscow, Metallurgii Publ., 1974, 207 p. (In Russian).
- Stepin V.V., Kurbatova V.I., Fedorova N.D., Stashkova N.V. *Opreделение malykh kontsentsratsij komponentov v materialakh chërnoj metallurgii* [Determination of weak component concentrations in ferrous metallurgy materials]. Moscow, Metallurgii Publ., 1987, 256 p. (In Russian).
- Spivakovskij V.B. *Analiticheskaja khimiia olova* [Analytical chemistry of stannum]. Moscow, Nauka Publ., 1975, 252 p. (In Russian).
- Nemodruk A.A. *Analiticheskaja khimiia sur'my* [Analytical chemistry of stibium]. Moscow, Nauka Publ., 1978, 224 p. (In Russian).
- Poljanskij N.G. *Analiticheskaja khimiia svintsa* [Analytical chemistry of lead]. Moscow, Nauka Publ., 1986, 360 p. (In Russian).
- Pupyshev A.A. *Atomno-absorbtsionnyj spektral'nyj analiz* [Atomic absorption spectral analysis]. Moscow, Tekhnosfera Publ., 784 p. (In Russian).
- Popkova G.N., Fedorova S.F. Attestatsiia mikroprimesej v standartnykh obraztsakh stalej atomno-absorbtsionnym metodom s generatsiej gidridov [Certification of trace substances in steel certified reference materials by aas with the hydrides generation]. *Trudy Ith Mezhdunar. nauch. konf. «Standartnye obraztsy v izmereniiakh i tekhnologiiakh»* [Proc. Ith International Scientific Conference «Reference Materials in Measurement and Technology»]. Ekaterinburg, 10–14 September 2013. FGUP «Ural Scientific Research Institute of Metrology», 2013, vol. II, 43 p. (In Russian).
- Popkova G.N., Fedorova S. F. Atomno-absorbtsionnoe opredelenie mikroprimesej mysh'ia i sur'my v staliakh s predvaritelnoj generatsiej gidridov [Atomic-absorption method of the determination of arsenic and antimony traces in steels with preliminary hydride generation]. *Standartnye obrazcy – Reference materials*, 2012, No. 4, pp. 54–59. (In Russian).
- Pupyshev A.A., Danilova D.A. *Atomno-ëmissionnyj spektral'nyj analiz s induktivno sviazannoj plazmoj i tlejushchim razriadom po Grimmu* [Atomic absorption spectral analysis with inductive-connected plasma and glow discharge according Grimm]. Ekaterinburg, GOU VPO UGTU-UPI Publ., 2002, 186 p. (In Russian).
- Chudinov Je.G. Atomno-ëmissionnyj analiz s induktivno sviazannoj plazmoj [Atomic emission analysis with inductive-connected plasma]. *Collection of scientific and technical findings. Analytical chemistry series*. Moscow, vol. 2, 1990. (In Russian).
- Hence G. *Polarografiia i voltamperometriia. Teoreticheskie osnovy i analiticheskaja praktika* [Polarography and voltammetry. Theoretical basis and analytical practice]. Moscow, BINOM. Laboratoriia znaniy, 2010, 284 p.
- Shemjakin F.M., Stepin V.V. *Ionnoobmennyy khromatograficheskij analiz metallov* [Ion exchange chromatographic analysis of metals]. Moscow, Metallurgii Publ., 1970, 392 p.
- Lastochkina A.N., Tiunova S.V., Popkova G.N. Primenenie voltamperometriceskogo analizatora TA-4 pri analize materialov metallurgicheskogo proizvodstva [The use of TA-4 voltammetric analyzer in the analysis of metallurgical production materials]. *Standartnye obrazcy – Reference materials*, 2012, No. 4, pp. 60–63. (In Russian).
- Lebedev A.M., Kamenev A.I., Ischenko A.A. *Invercionno-voltamperometrichekije izmereniia analiticheskikh signalov Cd (II) i Pb (II) na rtutno-grafitovykh elektrodakh* [Stripping voltammetric measurements of Cd(II) and Pb(II) analytical signals at mercury-graphite electrode]. Review MITHT, 2011, vol. 6, № 1, pp. 82–86.
- STO 20872050.SMK.SK.09–2012 Matematiko-statisticheskaja obrabotka rezultatov ustanovleniia khimicheskogo sostava standartnykh obraztsov [Mathematic and statistic processing of results of chemical composition determination of reference materials]. Ekaterinburg, ZAO «ISO» Publ., 2012.