

DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-3-4-29-40  
УДК 543.054;543.423

# ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДОМЕННЫХ, СТАЛЕПЛАВИЛЬНЫХ, КОНВЕРТЕРНЫХ ШЛАКОВ И СВАРОЧНЫХ ПЛАВЛЕННЫХ ФЛЮСОВ ПРИ РАЗРАБОТКЕ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА ШЛАКООБРАЗУЮЩИХ СМЕСЕЙ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

©И. И. Черникова<sup>a, b</sup>, Т. В. Кострикина<sup>a</sup>, К. В. Тюмнева<sup>a</sup>, Т. Н. Ермолаева<sup>a</sup><sup>a</sup>Липецкий государственный технический университет,  
г. Липецк, Российская Федерация<sup>b</sup>ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат»,  
г. Липецк, Российская Федерация  
E-mail: nsonslso@yandex.ru

Поступила в редакцию 20 ноября 2017 г., после доработки – 27 ноября 2017 г.  
Принята к публикации – 11 декабря 2017 г.

**Введение.** Шлакообразующие смеси играют важную роль для получения «чистого» от неметаллических включений металла. Необходимые свойства шлакообразующих смесей (ШОС) напрямую зависят от химического состава, поэтому контроль содержания индивидуальных компонентов смесей является важным этапом в технологической цепи металлургического производства. В настоящее время для анализа шлакообразующей смеси практикуется метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (АЭС ИСП), требующий пробоподготовки путем сплавления с щелочными плавнями, что делает невозможным определение оксидов калия и натрия в пробе. Поэтому существует необходимость разработки методики одновременного определения оксидов кальция, кремния, магния, алюминия, калия и натрия методом АЭС ИСП, включающей количественное переведение всех компонентов в раствор. Для этих целей предложено использовать микроволновое разложение проб в автоклавах.

**Цель работы.** Разработка методики одновременного определения нормируемых компонентов ШОС методом АЭС ИСП после переведения пробы в раствор в автоклаве в условиях микроволнового нагрева, ее аттестация с применением стандартных образцов шлаков и флюсов.

**Материалы и методы.** Определение компонентного состава ШОС осуществлялось с помощью атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно связанной плазмой «iCAP 6500 Duo»; разложение проб осуществлялось с помощью микроволновой системы «ETHOS PLUS». В качестве объектов исследования выбраны шлакообразующие смеси марок Melubir 9563 и Accutherm ST-SP/235AL4D; AlsifluxGS-C7; SRCP015, SRCP173P. Для градуировки спектрометра и контроля правильности определения нормируемых компонентов использованы СО шлаков доменных, сталеплавильных, конвертерных, а также флюсов сварочных плавящих, имеющих близкий химический состав.

## Ссылка при цитировании:

Применение стандартных образцов доменных, сталеплавильных, конвертерных шлаков и сварочных плавящих флюсов при разработке методики анализа шлакообразующих смесей методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой / И. И. Черникова и др. // Стандартные образцы. 2017. № 3–4. С. 29–40 DOI 10.20915/2077-1177-2017-13-3-4-29-40.

## For citation:

Chernikova I. I., Kostrikin T. V., Tyumneva K. V., Ermolaeva T. N. Using reference materials of blast furnace slag, steelmaking slag, converter slag and fused fluxes when developing a procedure for analysis of slag-forming mixtures using inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. Standartnye obrazcy = Reference materials, 2017, No. 3–4 pp. 29–40 DOI 10.20915/2077-1177-2017-13-3-4-29-40 (In Russ.).

**Результаты исследования.** Разработана методика АЭС ИСП анализа, предназначенная для градуировки спектрометра и контроля правильности определения  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$  стандартных образцов шлаков доменных, сталеплавильных, конвертерных и флюсов сварочных плавяных, которая позволяет быстро и надежно определить целевые компоненты ШОС.

**Ключевые слова:** шлакообразующие смеси, микроволновое разложение, атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно связанной плазмой, индустриальные материалы, металлургическая промышленность, шлак доменный, шлак сталеплавильный, шлак конвертерный, флюс сварочный плавяный, методика анализа, проверка правильности определения компонентов

DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-3-4-29-40

## USING REFERENCE MATERIALS OF BLAST FURNACE SLAG, STEELMAKING SLAG, CONVERTER SLAG AND FUSED FLUXES WHEN DEVELOPING A PROCEDURE FOR ANALYSIS OF SLAG-FORMING MIXTURES USING INDUCTIVELY COUPLED PLASMA ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY

© Inna I. Chernikova<sup>a, b</sup>, Tatyana V. Kostrikinina<sup>a</sup>, Kristina V. Tyumneva<sup>a</sup>, Tatyana N. Ermolaeva<sup>a</sup><sup>a</sup> Lipetsk State Technical University,  
Lipetsk, the Russian Federation<sup>b</sup> PAO «NLMK»  
Lipetsk, the Russian Federation  
e-mail: nsonslso@yandex.ru

Received – November 20, 2017; Revised – November 27, 2017

Accepted for publication – December 11, 2017

**Introduction.** *Slag-forming mixtures play an important role in obtaining metal without non-metallic inclusions. Required properties of slag-forming mixtures (SFMs) directly depend on their chemical composition, that is why control of individual component content in a mixture is an important stage in the technological chain of metallurgical production. At the present time, it is a common practice to use inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES for analyzing SFMs, requiring sample preparation by alloying with alkali fluxes, which makes it impossible to determine potassium and sodium oxides in a sample. That is why it is necessary to work out a procedure for simultaneous determination of calcium, silicon, magnesium, aluminium, potassium, and sodium oxides by the method of ICP-AES, which would include quantitative transferring of all components into a solution. For that purpose, it is suggested to use microwave digestion of samples in autoclaves.*

**The purpose** was to develop a procedure for simultaneous determination of specified components of SFMs using ICP-AES after transferring the sample into a solution in an autoclave under conditions of microwave heating, and to certify it reference materials of slag and fluxes.

**Materials and methods.** *Compositional analysis of slag-forming mixtures was conducted using an atomic emission spectrometer with inductively coupled plasma «iCAP 6500 Duo»; sample digestion was conducted with the use of the microwave system «ETHOS PLUS». The following brands of SFMs were chosen as research objects: Melubir 9563 and Accutherm ST-SP/235AL4D; AlsifluxGS-C7; SRCP015, SRCPI73P. For calibrating the spectrometer and controlling correctness of determining the specified components, the following reference materials were used: reference materials of blast furnace slag, steelmaking slag, converter slag, and fused fluxes, which have close chemical composition.*

**Research results.** *An ICP-AES analysis procedure has been developed for calibrating the spectrometer and controlling correctness of determining CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O in reference materials of blast furnace slag, steelmaking slag, converter slag and fused fluxes, which allows to establish target components of SFMs quickly and reliably.*

**Keywords:** slag-forming mixtures, microwave digestion, inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, industrial materials, metallurgy, blast furnace slag, steelmaking slag, converter slag, fused flux, analysis procedure, control on the correctness of component determination

**Используемые сокращения:**

ШОС – шлакообразующие смеси

АЭС ИСП – Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой

СО – стандартные образцы

**Abbreviations used in the article:**

SFMs – slag-forming mixtures

ICP-AES – inductively coupled plasma atomic emission spectrometry

RMs – reference materials

## Введение

В настоящее время в металлургической промышленности при производстве высококачественных сталей применяются ШОС, играющие важную роль для получения «чистого» от неметаллических включений металла [1]. ШОС представляет собой многокомпонентную систему, которая выполняет ряд функций: защищает металл от вторичного окисления, обеспечивает теплоизоляцию зеркала металла, поглощает всплывающие из стали неметаллические включения, является смазкой между стенкой кристаллизатора и корочкой слитка, стабилизирует процесс теплоотдачи от затвердевающего слитка к стенкам кристаллизатора. Необходимые свойства ШОС напрямую зависят от химического состава, поэтому контроль содержания индивидуальных компонентов смесей является важным этапом в технологической цепи металлургического производства.

## Обзор литературы

Основными компонентами, содержание которых регламентируется нормативными документами [2; 3 и др.], являются CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O. Обычно при анализе химического состава ШОС руководствуются ГОСТ 2642 [4–8] и ГОСТ 22974 [9–12], рекомендуя трудоемкие титриметрические, гравиметрические, фотометрические и атомно-абсорбционные методы анализа. Как правило, данные методы являются одноэлементными и требуют индивидуальной пробоподготовки для каждого определяемого компонента, что увеличивает продолжительность анализа. Поэтому в настоящее время в лабораториях металлургических предприятий при анализе ШОС практикуется метод АЭС ИСП. Методика АЭС ИСП [13] включена в «Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений» и рекомендована для определения CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ШОС. Подготовка проб в соответствии с данной методикой производится

путем сплавления с щелочными плавнями, что делает возможным определение оксидов калия и натрия в пробе. Наряду с указанной методикой [13] в технологический регламент металлургических предприятий включена методика, регламентирующая определение K<sub>2</sub>O и Na<sub>2</sub>O методом АЭС ИСП после выпаривания пробы с фтористоводородной кислотой в стеклоуглеродных чашках [14]. Процедура выпаривания может приводить к потерям кремния в виде летучего соединения, а также исключает возможность его определения в пробе наряду с оксидами щелочных металлов. Следовательно, в настоящее время отсутствует унифицированный подход к одновременному определению всех нормируемых компонентов ШОС. Поэтому существует необходимость разработки методики определения оксидов кальция, кремния, магния, алюминия, калия и натрия методом АЭС ИСП, включающей количественное переведение всех компонентов в раствор. Особенно перспективно использование для этой цели метода микроволновой пробоподготовки, положительно зарекомендовавшего себя при разложении различных промышленных материалов [15–18].

Обычно разработка методики анализа сопровождается проведением метрологической экспертизы, которая включает в себя проверку правильности определения компонентов в СО, аналогичных по составу анализируемому материалу. Однако СО ШОС отсутствуют, вот почему было важно подобрать близкие по химическому составу и свойствам образцы, которые могут быть использованы для данной цели.

Целью работы является разработка методики одновременного определения нормируемых компонентов ШОС методом АЭС ИСП после переведения пробы в раствор в автоклаве в условиях микроволнового нагрева, ее аттестация с применением стандартных образцов шлаков и флюсов.

**Методы и материалы**

В качестве объектов исследования выбраны шлакообразующие смеси марок Melubir 9563 и Accutherm

ST-SP/235AL4D (IMERYS Metalcasting Germany GmbH); AlsifluxGS-C7 (ООО «ИнтокастРус»); SRCP015, SRCP173P (SheffieldHi-TechRefractories) (табл. 1).

Таблица 1. Диапазон нормируемых содержаний ШОС  
Table 1. The range of specified SFM content

Марки ШОС	Диапазон нормируемых содержаний, %					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
<b>Melubir 9563</b>	30,2-33,6	26,3-29,3	0,8-2,4	8,1-9,9	до 2,0	4,9-5,9
<b>AlsifluxGS-C7</b>	27,5-30,5	29,5-32,5	2,8-4,8	4,5-6,5	8,0-10,0	
<b>SRCP015</b>	24,4-29,4	28,7-34,2	4,65-5,75	4,7-6,7	10,3-13,7	
<b>SRCP173P</b>	36,3-39,5	28,5-32,0	1,45-2,65	2,70-3,65	7,10-9,15	
<b>AccuthermST-SP/235AL4D</b>	18,9-21,9	35,5-38,5	до 1,8	3,3-4,3	до 0,9	9,8-11,8

Вследствие отсутствия СО ШОС в работе использованы СО шлаков доменных, сталеплавильных, конвертерных и флюсов сварочных плавящихся, которые имеют близкий к исследуемым образцам ШОС химический состав. Для градуировки спектрометра (табл. 2) применяли стандартные образцы утвержденных типов состава шлака доменного (Ш36) ГСО 1784-89П<sup>1</sup>, шлака сталеплавильного (Ш4г) ГСО 1895-90П<sup>2</sup>, флюса сварочного плавящегося типа ОСЦ-45 (Ш66) ГСО 1481-93П<sup>3</sup> производства ЗАО «ИСО»; импортные СО: SX32-23, SX32-19<sup>4</sup> производства DILLINGER HUTTE Laboratory, BCS-CRM No.362<sup>5</sup> Mine tailings sample производства Bureau of Analysed Samples Ltd. Для контроля правильности определения компонентов применяли СО утвержденных типов состава шлака доменного (Ш16) ГСО 1783-89П<sup>6</sup>, шлака конвер-

терного (Ш5в) ГСО 1776-87П, флюса сварочного плавящегося типа АН-20С (Ш7в) ГСО 1769-88П<sup>7</sup> производства ЗАО «ИСО». Для контроля правильности также были использованы образцы, приготовленные путем введения добавки аттестованного раствора Na<sub>2</sub>O (0,001г/мл) в СО SX32-19, поскольку значения Na<sub>2</sub>O в производственных пробах ШОС значительно превышали аттестованные значения данного компонента в СО.

Анализ ШОС выполняли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой «iCAP 6500 Duo» фирмы «ThermoFisherScientific» США (табл. 3). Для контроля параметров применяли персональный компьютер с операционной системой Windows 7 и программным обеспечением iTEVA. Разложение проб осуществляли с помощью микроволновой системы «Milestone High Performance Microwave Labstation ETHOS PLUS» (Италия) с 10 автоклавами высокого давления (HPR) – реакционными сосудами из тефлона с рабочим давлением 100 атм. Изменение температуры внутри автоклава контролировали с помощью оптоволоконного зонда АТС-400. Для надежной герметизации реакционных сосудов использовали динамометрический ключ.

<sup>1</sup> ГСО 1784-89П Стандартный образец состава шлака доменного (Ш3) // Росстандарт [сайт]. URL: [www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=ГСО%201784-89П](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=ГСО%201784-89П)

<sup>2</sup> ГСО 1895-90П Стандартный образец состава шлака сталеплавильного (Ш4) // Росстандарт [сайт]. URL: [www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=ГСО%201895-90П](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=ГСО%201895-90П)

<sup>3</sup> ГСО 1481-93П Стандартный образец флюса сварочного плавящегося типа ОСЦ-45 (Ш6) // Росстандарт [сайт]. URL: [www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=ГСО%201481-93П](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=ГСО%201481-93П)

<sup>4</sup> Certified reference material BF-slag (Code: SX32) // [www.labor-soft.ro/Breitlander/Cataloge/CRM%20Dillinger.pdf](http://www.labor-soft.ro/Breitlander/Cataloge/CRM%20Dillinger.pdf)

<sup>5</sup> BCS-CRM No.362 Mine tailings sample // Bureau of Analysed Samples Ltd [сайт]. URL: [http://www.basrid.co.uk/index.php?option=com\\_virtuemart&view=productdetails&virtuemart\\_product\\_id=246&virtuemart\\_category\\_id=224](http://www.basrid.co.uk/index.php?option=com_virtuemart&view=productdetails&virtuemart_product_id=246&virtuemart_category_id=224)

<sup>6</sup> ГСО 1783-89П Стандартный образец состава шлака доменного (Ш1) // Росстандарт [сайт]. URL: [www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=ГСО%201783-89П](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=ГСО%201783-89П)

<sup>7</sup> ГСО 1769-88П Стандартный образец флюса сварочного плавящегося типа АН-20С (Ш7) // Росстандарт [сайт]. URL: [www.fundmetrology.ru/09\\_st\\_obr/view.aspx?regn=ГСО%201769-88П](http://www.fundmetrology.ru/09_st_obr/view.aspx?regn=ГСО%201769-88П)

Таблица 2. Характеристики СО, использованных для построения градуировочных зависимостей  
 Table 2. Characteristics of RMs used for plotting calibration curves

СО	Аттестованные содержания компонентов, % масс.					
	CaO	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O
Ш36	31,7	30,1	12,1	14,5	-	-
Ш4г	25,5	16,7	18,3	3,62	-	-
Ш66	12,72	39,2	1,60	-	-	-
SX32-23	38,09	38,07	9,53	9,39	1,62	0,39
SX32-19	39,54	39,26	7,47	10,0	0,744	0,299
SX32-19*	-	-	-	-	-	12,299
BCS-CRM No.362	44,21	-	0,068	0,667	0,14	0,084

Примечание: \* – образец приготовлен путем введения добавки аттестованного раствора Na<sub>2</sub>O (0,001 г/мл) в СО SX32-19

Таблица 3. Операционные параметры измерений  
 Table 3. Operational parameters of measurements

Параметры ИСП	Мощность высокочастотного генератора	1150 Вт
	Вспомогательный поток аргона	0,5 л/мин
	Распылительный поток аргона	0,6 л/мин
	Охлаждающий поток аргона	14 л/мин
	Наблюдение плазмы	Радиальное/аксиальное
Параметры ввода образцов	Скорость перистальтического насоса	60 оборотов/мин
	Время промывки	40 с
	Время успокоения перистальтического насоса	5 с
	Регистрация сигнала	30 с

## Результаты

При микроволновом разложении важен состав реакционной смеси, а также выбор оптимальных температурно-временных параметров нагрева, исключающих увеличение давления в автоклаве свыше регламентированного, что может быть причиной его разгерметизации. Высокая стойкость к кислотному разложению ШОС обусловлена наличием в образцах простых (CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и сложных (CaO·MgO·SiO<sub>2</sub>, 2CaO·SiO<sub>2</sub>, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO·Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и др.) оксидов элементов, карбидов, нитридов и силикатов. Поэтому для растворения предложено применять концентрированные соляную, азотную и плавиковую кислоты. Известно, что использование плавиковой кислоты при растворении об-

разцов с высоким содержанием оксида кремния [19] может приводить к резкому возрастанию давления внутри автоклава вследствие образования летучего фторида кремния. Поэтому во избежание неконтролируемого вскрытия автоклава для снижения избыточного давления было предложено вводить в реакционный сосуд в сухом виде борную кислоту, которая, кроме того, снижает вероятность образования нерастворимых фторидных комплексов элементов (Ca[SiF<sub>6</sub>], MgF<sub>2</sub> и [AlF<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>). Варьируя качественный и количественный состав кислотной смеси (исследованные варианты приведены в табл. 4), температуру и продолжительность растворения, выбирали наиболее эффективные условия микроволнового разложения проб ШОС.

Таблица 4. Выбор реакционной смеси для разложения ШОС  
Table 4. The choice of a reaction mixture for digesting SFMs

№ смеси	Состав кислотной смеси	Температура, °С		
		100	150	200
1	1г $H_3BO_3$ + 2мл HCl + 2мл HF + 1мл $HNO_3$	-	-	-
2	2г $H_3BO_3$ + 3,5мл HCl + 3,5мл HF + 1мл $HNO_3$	-	±	±
3	3г $H_3BO_3$ + 5мл HCl + 5мл HF + 1мл $HNO_3$	-	±	±
4	1г $H_3BO_3$ + 5мл HCl + 5мл HF + 2мл $HNO_3$	-	±	!
5	2г $H_3BO_3$ + 3,5мл HCl + 3,5мл HF + 2мл $HNO_3$	-	±	+

Условные обозначения:  
 - – присутствие нерастворимого осадка в растворе;  
 ± – мутный раствор;  
 + – визуально прозрачный раствор, осадок отсутствует;  
 ! – разгерметизация автоклава.

Эксперимент проводили с применением СО с минимальной массой представительной пробы ( $m_H=0,1$ г), рекомендованной при одноступенчатом нагреве до 100°C, 150°C и 200°C и выдерживании при максимальной температуре в течение 30 мин [13, 14]. Путем визуального контроля полноты разложения и предварительного АЭС ИСП анализа установлено, что количественное переведение проб ШОС в раствор достигается при использовании реакционной смеси № 5: 2 г  $H_3BO_3$  + HCl:HF: $HNO_3$  (7:7:4).

При выборе температуры и времени микроволнового нагрева проб ШОС было установлено, что оптимально

использовать двухступенчатый процесс разложения. Относительно невысокая скорость нагрева (13°C/мин) и выдерживание при промежуточной температуре (100°C) в течение 2 мин исключает вскрытие автоклавов и потерю целевых компонентов образцов ШОС, а также позволяет снизить максимальную температуру до 165°C и время выдерживания при максимальной температуре до 20 мин (рис. 1). Таким образом, общее время разложения сокращается до 33 мин, что в 2 раза меньше по сравнению с продолжительностью разложения шлакообразующих смесей, описанного в [13, 14], составляющей 60 мин.

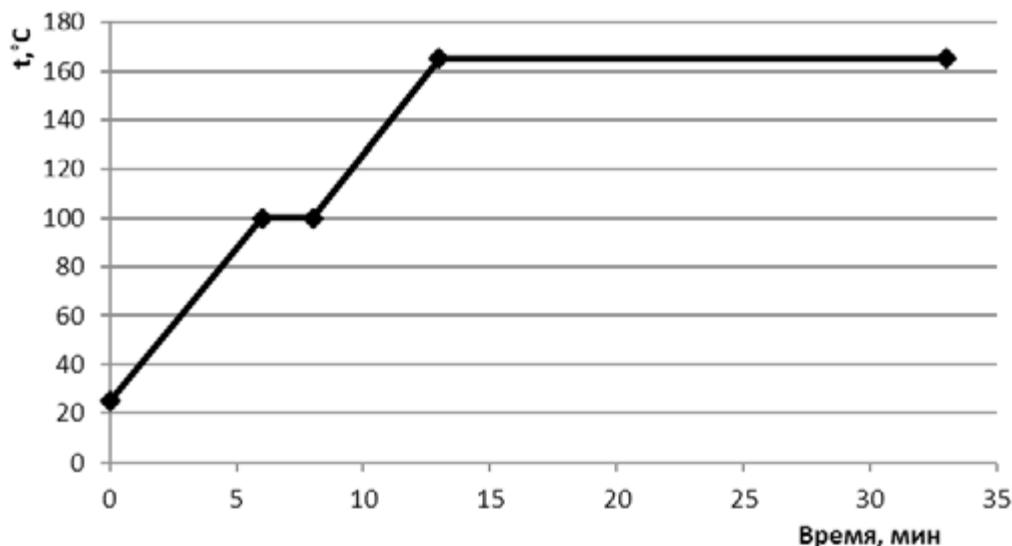


Рис.1. Условия микроволнового нагрева при разложении проб ШОС

Fig. 1. Conditions of microwave heating when digesting SFM samples

Перед проведением АЭС ИСП анализа ШОС осуществляли выбор длин волн аналитических линий, руководствуясь значениями интенсивностей и отсутствием значимых спектральных наложений. Было отмечено, что при микроволновом разложении образцов, в отличие от сплавления, наблюдается существенное уменьшение фонового сигнала. Кроме того, при построении градуировочных графиков (табл. 5) для определения CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовали суммарные значения интенсивностей нескольких аналитических линий, поскольку данный прием приводил к увеличению коэффициентов корреляции градуировочных зависимостей. Для улучшения воспроизводимости сигналов также была изучена возможность применения в качестве внутреннего стандарта иттрия

и кадмия. Выбор элемента сравнения делали в пользу наименьшего значения величин среднеквадратичного отклонения, полученных в результате анализа СО методом АЭС ИСП с учетом выбранных длин волн элементов. В итоге, предложено использовать кадмий, который позволяет снизить величину относительного стандартного отклонения результатов определений CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Na<sub>2</sub>O на 30 %; SiO<sub>2</sub> и MgO – на 20 %; K<sub>2</sub>O – на 10 %. Таким образом, градуировочные графики представляли зависимость

$$I_{\text{отн}} = bC + a, \quad (1)$$

где  $I_{\text{отн}}$  – относительная интенсивность аналитической линии;  $C$  – концентрация компонента, % масс.;  $b$  и  $a$  – коэффициенты градуировочной функции.

Таблица 5. Условия АЭС ИСП анализа проб ШОС  
Table 5. Conditions of ICP-AES analysis of MF samples

Компонент	Длины волн аналитических линий, нм	Параметры градуировочной функции		Диапазон градуировки, % масс.	Коэффициент корреляции
		b	a		
CaO	315,887; 318,128	0,09	0,022	12,72- 44,21	0,999
SiO <sub>2</sub>	212,412; 251,611	0,007	0,008	16,7- 39,26	0,997
MgO	279,079; 285,213	2,0	0,21	0,068- 18,3	>0,999
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	309,271; 396,152	0,11	0,052	0,667- 14,5	0,997
K <sub>2</sub> O	766,490	0,16	0,06	0,14- 1,62	0,999
Na <sub>2</sub> O	589,592	1,8	0,28	0,084 – 12,299	>0,999

Значения коэффициентов корреляции градуировочных функций (табл. 5) для определяемых компонентов свидетельствуют о линейном характере зависимости в представленном диапазоне концентраций.

Проверка правильности определения компонентов в ШОС была выполнена согласно Рекомендациям М 24 [20] на основе воспроизведения аттестованных характеристик в СО и СО с добавкой аттестованного раствора Na<sub>2</sub>O. Для проведения анализа навеску ШОС массой 0,1 г помещали в тефлоновый сосуд микроволновой системы. К навеске добавляли 2 г H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>, перемешивали содержимое сосуда и последовательно приливали 3,5 мл HCl, 3,5 мл HF и 2 мл HNO<sub>3</sub>. Автоклавы герметизировали и осуществляли разложение в соответствии с разработанной программой (рис. 1). Параллельно через все стадии пробоподготовки проводили СО и холостую пробу. После завершения растворения растворы охлаждали и количественно переносили в мерные колбы на 100 мл, доводили до отметки дистиллированной водой и пере-

мешивали (раствор 1). Из раствора 1 отбирали аликвоту 10 мл в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляли 1 мл Cd(0,001г/мл) и аликвоту аттестованной смеси Na<sub>2</sub>O концентрацией 0,001г/см<sup>3</sup> (1,2 мл – SX32-19 и 0,3 мл – Ш7в), доводили до метки дистиллированной водой и перемешивали. Полученные растворы СО, холостой и производственных проб распыляли в ИСП спектрометра, измеряли относительные интенсивности элементов на выбранных длинах волн (табл. 4). Градуировочные графики для определения аналитов строили по аттестованным значениям компонентов в СО (табл. 2) в координатах относительная интенсивность – концентрация (% масс.). Для расчета показателя точности  $P_r$ , показателя повторяемости  $P_r$ , показателя воспроизводимости  $P_{RL}$  (табл. 6) выполнено по 50 серий измерений ( $n=2$ ) для CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O. Значения показателей точности измерений массовых долей компонентов приняты в соответствии с Рекомендациями М 20 [21].

Таблица 6. Результаты анализа СО ШОС

Table 6. Results of MF RMs analysis

Компонент	СО	Содержание, % масс		Рассчитанные значения показателей, доли		
		аттестованное	найденное	$P_T$	$P_r$	$P_{Rn}$
CaO	Ш7В	24,0	24,0±0,7	0,70	0,07	0,84
	Ш16	38,8	38,9 ± 0,7	0,62	0,06	0,82
SiO <sub>2</sub>	Ш5В	16,0	16,0 ± 0,3	0,58	0,34	0,68
	Ш16	37,9	37,9 ± 0,5	0,66	0,15	0,80
MgO	Ш5В	3,14	3,09 ± 0,18	0,72	0,21	0,54
	Ш16	9,35	9,32 ± 0,25	0,67	0,17	0,82
	Ш7В	11,4	11,3 ± 0,4	0,72	0,14	0,84
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ш5В	1,25	1,24 ± 0,12	0,40	0,30	0,43
	Ш16	8,48	8,47 ± 0,29	0,21	0,31	0,28
K <sub>2</sub> O	Ш7В	0,94	0,94 ± 0,08	0,45	0,33	0,55
Na <sub>2</sub> O	Ш7В	1,41	1,41 ± 0,12	0,65	0,33	0,79
	Ш7В*	4,41	4,40 ± 0,19	0,44	0,34	0,61

Примечание: \* – образец приготовлен путем введения добавки аттестованного раствора Na<sub>2</sub>O (0,001 г/мл) в стандартный образец Ш7В

Как следует из данных, приведенных в табл. 6, значения показателей точности не превышают допустимых значений ( $P_T \leq 0,75$ ;  $P_r \leq 0,35$ ;  $P_{Rn} \leq 0,85$ ), следовательно, погрешность измерений соответствует регламентированным Рекомендациями М 20 [21] требованиям. Это позволяет рекомендовать данную методику к применению на металлургических предприятиях для анализа ШОС методом АЭС ИСП с микроволновой подготовкой проб.

Данная методика апробирована при анализе производственных образцов ШОС марок Melubir 9563, AccuthermST-SP/235 AL4D, AlsifluxGS-C7, SRCP015, SRCP173P (табл. 7). Результаты определения нормируемых компонентов по разработанной методике сопоставлены с данными, полученными по методикам, описанным в [13, 14].

Таблица 7. Результаты определения компонентов ШОС по стандартным и разработанной методикам

(n=11,  $F_{табл}=2,98$ ;  $t_{табл}=2,23$ )

Table 7. Results of determining MF components in line with standard and developed procedures

(n=11,  $F_{табл}=2,98$ ;  $t_{табл}=2,23$ )

Образец	Компонент	Стандартный метод		Разработанный метод		$F_{эксп}$	$t_{эксп}$
		±, % масс.	$S_r$ , доли	±, % масс.	$S_r$ , доли		
Melubir 9563	CaO	32,5 ± 0,7	0,03	32,7 ± 0,7	0,03	1,00	0,45
	SiO <sub>2</sub>	28,8 ± 0,5	0,03	28,4 ± 0,6	0,03	1,44	1,14
	MgO	1,84 ± 0,07	0,06	1,89 ± 0,08	0,06	1,31	1,05
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,27 ± 0,29	0,05	8,37 ± 0,3	0,05	1,07	0,53
	K <sub>2</sub> O	0,41 ± 0,02	0,07	0,42 ± 0,02	0,07	1,00	0,79
	Na <sub>2</sub> O	5,6 ± 0,20	0,05	5,4 ± 0,20	0,06	1,00	1,58

Образец	Компонент	Стандартный метод		Разработанный метод		$F_{\text{экс}}$	$t_{\text{экс}}$
		$\pm$ , % масс.	$S_p$ , доли	$\pm$ , % масс.	$S_p$ , доли		
AccuthermST-SP/235 AL4D	CaO	21,1 $\pm$ 0,7	0,05	21,4 $\pm$ 0,6	0,04	1,36	0,73
	SiO <sub>2</sub>	36,7 $\pm$ 0,5	0,02	36,3 $\pm$ 0,6	0,03	1,44	1,14
	MgO	1,00 $\pm$ 0,04	0,06	1,02 $\pm$ 0,04	0,06	1,00	0,79
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,30 $\pm$ 0,19	0,07	4,39 $\pm$ 0,20	0,07	1,11	0,73
	K <sub>2</sub> O	0,42 $\pm$ 0,01	0,04	0,43 $\pm$ 0,01	0,04	1,00	1,58
	Na <sub>2</sub> O	10,8 $\pm$ 0,4	0,06	11,0 $\pm$ 0,5	0,07	1,56	0,70
AlsifluxGS-C7	CaO	28,2 $\pm$ 0,7	0,04	28,0 $\pm$ 0,6	0,03	1,36	0,48
	SiO <sub>2</sub>	31,5 $\pm$ 0,4	0,03	31,1 $\pm$ 0,6	0,03	2,25	1,24
	MgO	3,64 $\pm$ 0,15	0,06	3,76 $\pm$ 0,17	0,07	1,28	1,18
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,68 $\pm$ 0,20	0,06	4,80 $\pm$ 0,20	0,06	1,00	0,95
	K <sub>2</sub> O	0,29 $\pm$ 0,01	0,05	0,28 $\pm$ 0,01	0,05	1,00	1,58
	Na <sub>2</sub> O	9,0 $\pm$ 0,3	0,05	8,8 $\pm$ 0,4	0,07	1,78	0,89
SRCP015	CaO	26,0 $\pm$ 0,7	0,04	25,8 $\pm$ 0,6	0,04	1,36	0,48
	SiO <sub>2</sub>	30,9 $\pm$ 0,6	0,03	31,3 $\pm$ 0,6	0,03	1,00	1,05
	MgO	4,97 $\pm$ 0,18	0,05	4,92 $\pm$ 0,20	0,06	1,23	0,42
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,38 $\pm$ 0,25	0,07	5,23 $\pm$ 0,24	0,07	1,09	0,97
	K <sub>2</sub> O	0,52 $\pm$ 0,01	0,03	0,51 $\pm$ 0,01	0,03	1,00	1,58
	Na <sub>2</sub> O	11,6 $\pm$ 0,4	0,05	11,5 $\pm$ 0,5	0,07	1,56	0,35
SRCP173P	CaO	36,7 $\pm$ 0,7	0,03	36,5 $\pm$ 0,6	0,03	1,36	0,48
	SiO <sub>2</sub>	29,2 $\pm$ 0,5	0,03	28,8 $\pm$ 0,5	0,03	1,00	1,26
	MgO	2,46 $\pm$ 0,10	0,06	2,52 $\pm$ 0,11	0,07	1,21	0,90
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3,56 $\pm$ 0,16	0,07	3,68 $\pm$ 0,17	0,07	1,13	1,15
	K <sub>2</sub> O	0,21 $\pm$ 0,01	0,07	0,20 $\pm$ 0,01	0,07	1,00	1,58
	Na <sub>2</sub> O	8,4 $\pm$ 0,3	0,05	8,3 $\pm$ 0,4	0,07	1,78	0,45

Дисперсии и средние результаты, полученные по разработанной и стандартной методикам, оценивали с применением критерия Фишера и модифицированного теста Стьюдента [22]. Сравнение воспроизводимости определения нормируемых компонентов в производственных пробах ШОС показало, что дисперсии отличаются незначимо и результаты принадлежат одной генеральной совокупности ( $F_{\text{табл}} = 2,98 > F_{\text{экс}}$ ). Дальнейшая обработка результатов анализа с использованием модифицированного теста Стьюдента показала отсутствие систематической погрешности и подтвердила правильность определения компонентов ШОС по разработанной методике ( $t_{\text{табл}} = 2,23 > t_{\text{экс}}$ ).

По итогам проведенных в данной работе исследований разработана методика АЭС ИСП анализа с при-

менением для градуировки спектрометра и контроля правильности определения CaO, SiO<sub>2</sub>, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>O стандартных образцов шлаков доменных, сталеплавильных, конвертерных и флюсов сварочных плавяных, позволяет быстро и надежно определить целевые компоненты ШОС. Применение микроволновой подготовки проб минимизирует количество применяемых реактивов, исключает процедуру сплавления, а также в 3 раза сокращает продолжительность анализа по сравнению с методиками, применяемыми в настоящее время для анализа ШОС лабораториями металлургических предприятий. Сведения об аттестованной методике измерений будут переданы в Федеральный информационный фонд по обеспечению единства измерений.

**Вклад соавторов**

Ермолаева Т. Н.: научное руководство, обсуждение результатов эксперимента, критический анализ и доработка текста.

Черникова И. И.: определение замысла и методологии статьи, сбор литературных данных, проведение практических исследований по подбору условий анализа для разработки методики, написание текста статьи

Кострикина Т. В.: сбор литературных данных, проведения анализа по стандартным методикам для набора статистических данных

Тюмнева К. В.: сбор литературных данных, проведение анализа по стандартным методикам для набора статистических данных

**Благодарности**

Авторы выражают глубокую признательность рецензентам за детальное рассмотрение рукописи и ценные замечания.

*Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.*

**ЛИТЕРАТУРА**

1. Лебедев И. В. Повышение ассимилирующей способности шлакового расплава в промежуточном ковше при непрерывной разливке низкоуглеродистых сталей, раскисленных алюминием: автореф. дис. канд. техн. наук: 05.16.02 / Лебедев Илья Владимирович. М., 2014. 24 с.
2. ТУ 1523-001-09503145-2014. Смеси шлакообразующие гранулированные Alsiflux GS-C7, Alsiflux GS-512/L-2, Syntherm GS 1015/P. Технические условия.
3. ТУ 1511-002-24309647. Шлакообразующие смеси ШОС-10 и ШОС-20. Технические условия
4. ГОСТ 2642.3 – 2014 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида кремния (IV). М.: Изд-во стандартов, 2015. 17 с.
5. ГОСТ 2642.4 – 2016 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида алюминия. М.: Изд-во стандартов, 2016. 18 с.
6. ГОСТ 2642.7-97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида кальция. М.: Изд-во стандартов, 2002. 8 с.
7. ГОСТ 2642.8-97 Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения оксида магния. М.: Изд-во стандартов, 2004. 8 с.
8. ГОСТ 2642.11-97. Огнеупоры и огнеупорное сырье. Методы определения окисей калия и натрия. М.: Изд-во стандартов, 2004. 4 с.
9. ГОСТ 22974.2-96 Флюсы сварочные плавные. Методы определения оксида кремния. М.: Изд-во стандартов, 1999. 5 с.
10. ГОСТ 22974.4-96. Флюсы сварочные плавные. Метод определения оксида алюминия М.: Изд-во стандартов, 1999. 5 с.
11. ГОСТ 22974.5-96. Флюсы сварочные плавные. Методы определения оксида кальция и оксида магния М.: Изд-во стандартов, 1999. 5 с.
12. ГОСТ 22974.10-96. Флюсы сварочные плавные. Методы определения оксида натрия и оксида калия М.: Изд-во стандартов, 1999. 3 с.

**REFERENCES**

1. Lebedev I. V. Increase of the assimilative capacity of the slag melt in the intermediate ladle during the continuous casting of low-carbon steel, deoxidized with aluminum. Ph.D. thesis abstract, Moscow, 2014, 24 p. (In Russ.)
2. TU 1523-001-09503145-2014 Granulated slag-forming mixtures Alsiflux GS-C7, Alsiflux GS-512/L-2, Syntherm GS 1015/P. Technical specifications. (In Russ.)
3. TU 1511-002-24309647 Slag-forming mixtures ShOS-10 and ShOS-20. Technical specifications. (In Russ.)
4. GOST 2642.3-2014 Refractories and refractory raw materials. Methods for determination of silicon (IV) dioxide. Moscow, Izd. standartov, 2015, 17 p. (In Russ.)
5. GOST 2642.4-2016 Refractories and refractory raw materials. Methods for determination of aluminium oxide. Moscow, Izd. standartov, 2016, 18 p. (In Russ.)
6. GOST 2642.7-97. Refractories and refractory raw materials. Methods for determination of calcium oxide. Moscow, Izd. standartov, 2002, 8 p. (In Russ.)
7. GOST 2642.8-97 Refractories and refractory raw materials. Methods for determination of magnesium oxide. Moscow: Izd. standartov, 2004, 8 p. (In Russ.)
8. RF State Standart GOST 2642.11-97. Refractories and refractory raw materials. Methods for the determination of potassium and sodium oxide, Moscow, Izd. standartov, 2004, 4 p. (In Russ.)
9. GOST 22974.2-96 Melted welding fluxes. Methods of silicon oxide determination. Moscow, Izd. standartov, 1999, 5 p. (In Russ.)
10. GOST 22974.4-96 Melted welding fluxes. Method of aluminium oxide determination. Moscow, Izd. standartov, 1999, 5 p. (In Russ.)
11. GOST 22974.5-96 Melted welding fluxes. Methods of calcium and magnesium oxides determination. Moscow, Izd. standartov, 1999, 5 p. (In Russ.)
12. GOST 22974.10-96 Melted welding fluxes. Methods of sodium and potassium oxides determination. Moscow, Izd. standartov, 1999, 3 p. (In Russ.)

13. AM 05757665-252-002-2016. Методика (метод) измерений. Огнеупоры и огнеупорное сырье, известняки и известковые материалы, флюсы, шлаковые материалы и шлакообразующие смеси. Определение массовых долей оксида кремния (IV), оксида кальция, оксида магния, оксида алюминия, оксида марганца (II), оксида титана (IV), оксида хрома (III), оксида циркония (IV), оксида железа (III), оксида ванадия (V), оксида фосфора (V), серы атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой. ФР.1.31.2016.23823.
14. СТП SMK 05757665-8.2-103-2007. Измерение, анализ и улучшение. Мониторинг и измерение. Методика выполнения измерений массовых долей оксида калия и оксида натрия в шлакообразующих смесях.
15. Тормышева Е. А., Смирнова Е. В., Ермолаева Т. Н. Микроволновая пробоподготовка наплавочных материалов для анализа методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т.76. №10. С. 10–14.
16. Черникова И. И., Томила Е. А., Кукина В. А., Ермолаева Т. Н. Оптимизация условий микроволновой пробоподготовки в анализе феррованадия и феррониобия методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 2. С. 12–17.
17. Якубенко Е. В., Войткова З. А., Ермолаева Т. Н. Микроволновая пробоподготовка огнеупоров и огнеупорного сырья для определения оксидов магния, алюминия, кремния, кальция и железа (III) методом АЭС-ИСП / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2014. Т. 80. № 3. С. 15–19.
18. Алексеев А. В., Якимович П. В. Микроволновая пробоподготовка хрома для определения вредных примесей методом ИСП-МС / Электронный научный журнал «ТРУДЫ ВИАМ»-2015. Doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-12-12.
19. Якубенко Е. В., Толмачева О. В., Черникова И. И., Ермолаева Т. Н. Анализ кремнеземистых огнеупоров методом АЭС-ИСП в сочетании с микроволновой пробоподготовкой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 4. С. 26–30.
20. М 24-2012 Рекомендация. Аттестация методик (методов) измерений показателей состава и свойств объектов металлургического производства, производственного экологического контроля, мониторинга состояния окружающей природной среды, химических факторов производственной среды. Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2012. 37 с.
21. М 20-2010 Рекомендация. Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии. – Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2010. 37 с.
22. Вершинин В. И., Перцев Н. В. Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента: учебное пособие. Омск: Изд-во ОмГУ, 2005. 216 с.
13. AM 05757665-252-002-2016 Method of measurement. Refractories and refractory raw materials, limestone and calcareous materials, fluxes, slag materials and slag-forming mixtures. Determination of the mass fractions of silica (IV) oxide, calcium oxide, magnesium oxide, aluminum oxide, manganese (II) oxide, titanium (IV) oxide, chromium (III) oxide, zirconia (IV) oxide, iron (III) oxide, vanadium oxide (V), phosphorus (V) oxide, sulfur by atomic-emission method with inductively coupled plasma. FR.1.31.2016.23823. (In Russ.)
14. STP SMK 05757665-8.2-103-2007. Measurement, analysis and improvement. Monitoring and measurement. Method for performing measurements of the mass fractions of potassium oxide and sodium oxide in the slag-forming mixtures. (In Russ.)
15. Tormysheva E. A., Smirnova E. V., Ermolaeva T. N. Microwave sample preparation of facing materials for analysis using the method of atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma. Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2011; 47(15): 1623–1626. (In Russ.)
16. Chernikova I. I., Tomilina E. A., Kukina V. A., Ermolaeva T. N. Optimization of Microwave Sample Preparation in ICP-AES Analysis of Ferrovandium and Ferroniobium. Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2017;83(2):12-17. (In Russ.)
17. Yakubenko E. V., Voytkova Z. A., Ermolaeva T. N. Microwave sample preparation of refractories and refractory raw materials for the determination of magnesium, aluminum, silicon, calcium and iron (III) oxides by the method of ICP-AES. Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2014; 80(3)15–19. (In Russ.)
18. Alekseev A. V., Yakimovitch P. V. Microwave sample preparation of chrome for determination of contaminants by method of ICP-MS. Trudy VIAM=Proceedings of VIAM. 2015. Doi: 10.18577/2307-6046-2015-0-11-12-12 (In Russ.)
19. Yakubenko E. V., Tolmacheva O. V., Chernikova I. I., Ermolaeva T. N. Analysis of Silica Refractories using ICP-AES combined with Microwave Sample Preparation. Industrial laboratory. Diagnostics of materials. 2017;83(4):26-30. (In Russ.)
20. Recommendation. Certification of methods of measurements of the composition and properties of metallurgical production facilities, industrial environmental monitoring, environmental monitoring, chemical factors in the production environment. Ekaterinburg. ZAO «ISO», 2012, 37 p. (In Russ.)
21. M 20-2010 Recommendation. Norms of accuracy of quantitative chemical analysis of materials of ferrous metallurgy. Ekaterinburg. ZAO «ISO», 2010, 37 p. (In Russ.)
22. Vershinin V. I., Pertsev N. V. Planning and mathematical processing of the results of a chemical experiment: a tutorial. Omsk: Izd. OmGU, 2005, 216 p. (In Russ.)

#### ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

**Черникова Инна Игоревна** – аспирантка Липецкого государственного университета, кафедра химии. Место работы: ПАО «Новолипецкий металлургический комбинат», инженер  
Российская Федерация, г. Липецк, ул. Московская, 30  
e-mail: nsonslso@yandex.ru

**Кострикина Татьяна Владимировна** – студентка Липецкого государственного технического университета, кафедра химии  
Российская Федерация, г. Липецк, ул. Московская, 30  
e-mail: tanyakostrikykyna@icloud.com

**Тюмнева Кристина Владимировна** – студентка Липецкого государственного технического университета, кафедра химии  
Российская Федерация, г. Липецк, ул. Московская, 30  
e-mail: bkv-1996@yandex.ru

**Ермолаева Татьяна Николаевна** – д-р хим. н., профессор кафедры химии Липецкого государственного технического университета  
Российская Федерация, г. Липецк, ул. Московская, 30  
e-mail: ermolaeva@stu.lipetsk.ru

#### INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

**Inna I. Chernikova** – postgraduate student at Lipetsk State Technical University, Department of Chemistry. Place of employment: PAO «NLMK», engineer  
30 Moskovskaya St., Lipetsk 398600 the Russian Federation  
e-mail: nsonslso@yandex.ru

**Tatyana V. Kostrikina** – student at Lipetsk State Technical University, Department of Chemistry  
30 Moskovskaya St., Lipetsk 398600 the Russian Federation  
e-mail: tanyakostrikykyna@icloud.com

**Kristina V. Tyumneva** – student at the Lipetsk State Technical University, Department of Chemistry  
30 Moskovskaya St., Lipetsk 398600 the Russian Federation  
e-mail: bkv-1996@yandex.ru

**Tatyana N. Ermolaeva** – D. Sc. (Chem.), professor, at Lipetsk State Technical University, Department of Chemistry  
30 Moskovskaya St., Lipetsk 398600 the Russian Federation  
e-mail: ermolaeva@stu.lipetsk.ru