



<https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-49-53>
УДК 669

Поступила 28.04.2021
Received 28.04.2021

ОПТИКО-ЭМИССИОННОЙ МЕТОД СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МАССОВОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ФОСФОРА В ВОДНО-МАСЛЯНОЙ ЭМУЛЬСИИ

Н. А. ЗМЕЕВА, О. Ю. ВИНОКУРОВА, ОАО «БМЗ – управляющая компания холдинга «БМК», г. Жлобин, Гомельская обл., Беларусь, ул. Промышленная, 37. E-mail: nhim.plus@bmz.gomel.by. Тел.: +(375 2334) 54343

Разработана методика определения массовой концентрации фосфора в водно-масляной эмульсии, применяемой для волочения проволоки, методом оптико-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Фосфор попадает в эмульсию после травления проволоки в растворе ортофосфорной кислоты, которая удаляет оксиды, появившиеся в процессе образования латуни. Он является одним из определяемых показателей, который дополнительно характеризует состояние эмульсии в период эксплуатации. При этом образуется нерастворимая фосфатная пленка. Образовавшийся слой пленки фосфатов не должен быть излишне толстым, так как он негативно сказывается при дальнейшей переработке (дополнительный фактор загрязнения эмульсии на тонком волочении).

Наиболее перспективным методом определения вредных примесей в эмульсии, в том числе фосфора, является оптико-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой. Метод основан на распылении анализируемой пробы в аргоновой плазме, возбуждаемой высокочастотным электромагнитным полем. Для определения массовой концентрации фосфора необходимо выполнить градуировку спектрометра с индуктивно-связанной плазмой. Для проверки правильности градуировки используется контрольный образец, который готовят из государственного стандартного образца (ГСО) состава водного раствора фосфат-ионов. Далее необходимо подготовить рабочие пробы растворов водно-масляной эмульсии. Затем проводят измерения массовой концентрации фосфора в анализируемой пробе на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Ultima Expert (HORIBA, Франция).

Показатели точности, расширенная неопределенность результатов измерений для метода рассчитаны в соответствии с СТБ ИСО 5725-2.

Ключевые слова. Эмульсия, фосфор, массовая концентрация, волочение проволоки, фосфаты, оксиды, оптико-эмиссионный спектрометр, индуктивно-связанная плазма, интенсивность спектральной линии, длина волны, предел чувствительности, монохроматор, аргон, градуировка, прецизионность, повторяемость, воспроизводимость.

Для цитирования. Змеева, Н. А. Оптико-эмиссионной метод спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой определения массовой концентрации фосфора в водно-масляной эмульсии / Н. А. Змеева, О. Ю. Винокурова // Литье и металлургия. 2021. № 2. С. 49–53. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-49-53>.

OPTICAL-EMISSION SPECTROMETRY METHOD WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA FOR DETERMINING THE MASS CONCENTRATION OF PHOSPHORUS IN AN OIL-WATER EMULSION

N. A. ZMEEVA, O. Yu. VINOKUROVA, OJSC “BSW – Management Company of the Holding “BMC”, Zhlobin City, Gomel Region, Belarus, 37, Promyshlennaya str. E-mail: nhim.plus@bmz.gomel.by. Tel. (+375 2334) 54343

A method for determining the mass concentration of phosphorus in a water-oil emulsion used for wire drawing by inductively coupled plasma optical emission spectrometry has been developed. Phosphorus enters the emulsion after etching the wire in a solution of orthophosphoric acid, which removes oxides that have appeared in the process of forming brass. It is one of the determined indicators that additionally characterizes the state of the emulsion during operation.

This creates an insoluble phosphate film. The resulting phosphate film layer should not be too thick, as it has a negative effect on further processing (an additional factor of contamination of the emulsion on thin drawing).

The most promising method for determining harmful impurities in an emulsion, including phosphorus, is optical emission spectrometry with inductively coupled plasma. The method is based on the sputtering of the analyzed sample in an argon plasma excited by a high-frequency electromagnetic field. To determine the mass concentration of phosphorus, it is necessary to perform calibration of the inductively coupled plasma spectrometer. To check the correctness of the calibration, a control sample is used, which is prepared from the state standard sample (SSS) of the composition of an aqueous solution of phosphate ions. Next, it is necessary to prepare working samples of solutions of water-oil emulsion.

Then, the mass concentration of phosphorus in the analyzed sample is measured using an inductively coupled plasma optical emission spectrometer Ultima Expert (HORIBA, France).

Accuracy indicators, extended uncertainty of measurement results for the method are calculated in accordance with STB ISO 5725-2.

Keywords. *Emulsion, phosphorus, mass concentration, wire drawing, phosphates, oxides, optical emission spectrometer, inductively coupled plasma, spectral line intensity, wavelength, sensitivity limit, monochromator, argon, calibration, precision, repeatability, reproducibility.*

For citation. *Zmeeva N. A., Vinokurova O. Yu. Optical-emission spectrometry method with inductively coupled plasma for determining the mass concentration of phosphorus in an oil-water emulsion. Foundry production and metallurgy, 2021, no. 2, pp. 49–53. <https://doi.org/10.21122/1683-6065-2021-2-49-53>.*

Водно-масляная эмульсия, применяемая для волочения, проходит контроль параметров в соответствии с требованиями, предъявляемыми к рабочему раствору водно-масляной эмульсии [1]. Одним из определяемых показателей является массовая концентрация фосфора, который дополнительно характеризует состояние эмульсии в период эксплуатации.

Фосфор попадает в эмульсию после травления проволоки в растворе ортофосфорной кислоты, которая удаляет оксиды, появившиеся в процессе образования латуни. После полного удаления оксидов цинка и меди с поверхности латуни в ванне идет образование пленки нерастворимых фосфатов на поверхности проволоки [2]. Слой пленки фосфатов не должен быть излишне толстым, так как он негативно сказывается при дальнейшей переработке проволоки (дополнительный фактор загрязнения эмульсии на тонком волочении).

Помимо прочего, фосфорсодержащие компоненты входят в состав самой водно-масляной эмульсии, что является дополнительным фактором присутствия фосфора в эмульсии.

Цель настоящей работы – определение массовой концентрации фосфора в водно-масляном растворе эмульсии.

Наиболее перспективным методом определения вредных примесей в водно-масляной эмульсии, в том числе фосфора, является оптико-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП) [3]. К преимуществам ИСП относятся высокая концентрация электронов порядка 10^{15} см^{-3} , а также высокая температура (более 600 K), что позволяет практически полностью атомизировать любые анализируемые вещества [4].

Метод основан на распылении анализируемой пробы в аргоновой плазме, возбуждаемой высокочастотным электромагнитным полем. При этом происходит возбуждение входящих в состав пробы атомов химических элементов. Эмиссионный спектр анализируемой пробы снимается в диапазоне от 120 до 800 нм [5]. Интенсивность спектральной линии на длине волны 213,618 нм в полученном эмиссионном спектре анализируемой пробы прямо пропорциональна концентрации атомов фосфора в анализируемой пробе.

На основании построенной эмпирической зависимости интенсивности спектральной линии [5] фосфора на длине волны 213,618 нм от концентрации фосфора рассчитывается концентрация фосфора в анализируемой пробе. Определение массовой концентрации фосфора в водно-масляной эмульсии состоит из подготовки к выполнению измерений и порядка выполнения измерений. Для определения массовой концентрации фосфора необходимо выполнить градуировку [5] спектрометра с индуктивно-связанной плазмой, используя градуировочные растворы с массовой концентрацией фосфора 1,0; 3,0; 5,0; 10,0 мг/дм³. Для этого взвешивают навеску 4,3930 г калия фосфорнокислого однозамещенного, количественно переносят в мерную колбу вместимостью 1000 см³, растворяют навеску, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают. Получают матричный раствор с концентрацией фосфора 1000 мг/дм³. Из него готовят градуировочные растворы с соответствующей концентрацией фосфора (рис. 1).

Для проверки правильности градуировки используется образец контроля, который готовят из ГСО состава водного раствора фосфат-ионов с массовой концентрацией фосфат-ионов 1,0 г/дм³. Отбирают 5 см³ раствора, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 50 см³, объем доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают. Из полученного раствора отбирают аликвоту 10 см³ в колбу на 100 см³, также доводят до метки дистиллированной водой и тщательно перемешивают. Опорное значение массовой концентрации фосфора в полученном образце контроля соответствует 3,28 мг/дм³.

Необходимо подготовить рабочие пробы растворов водно-масляной эмульсии. Для этого отбирают пипеткой 1,0 см³ анализируемого раствора, переносят количественно в мерную колбу вместимостью 250 см³, доводят объем раствора до метки дистиллированной водой, тщательно перемешивают.

Затем проводят измерения массовой концентрации фосфора в анализируемой пробе на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Ultima Expert (HORIBA, Франция).

Спектрометр Ultima Expert характеризуется большим количеством аналитических показателей: точность, повторяемость, воспроизводимость, селективность, чувствительность и предназначен для

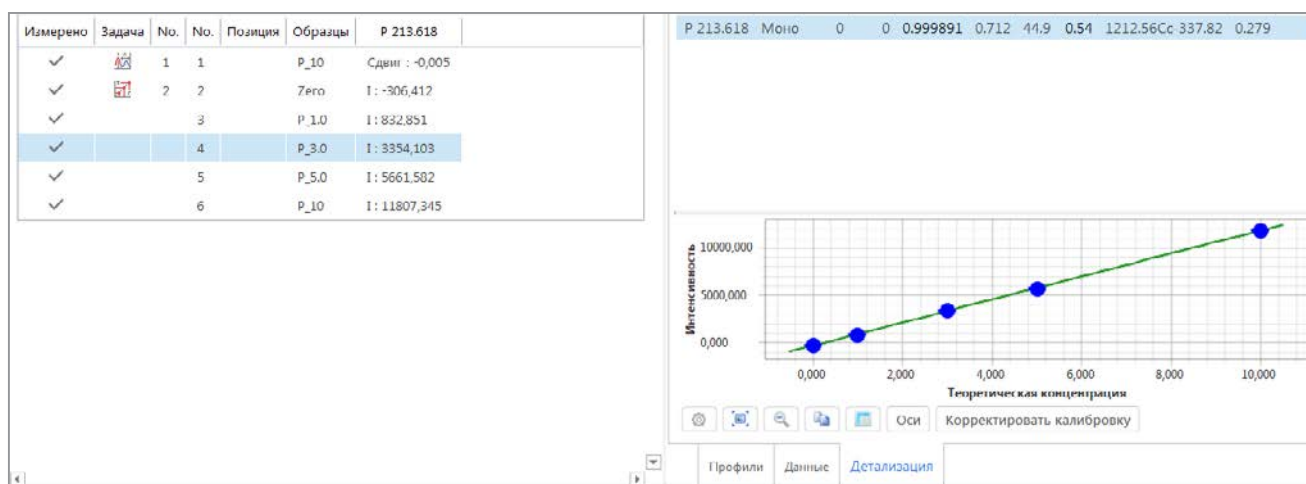


Рис. 1. График градуировки

измерения массовой концентрации химических элементов при анализе жидкостей с высокой степенью чувствительности в условиях реального производственного процесса. Монохроматор Ultima Expert использует оптическую схему Черни-Тернера с фокусным расстоянием монохроматора 1 м [6], с двумя дифракционными решетками (рис. 2).

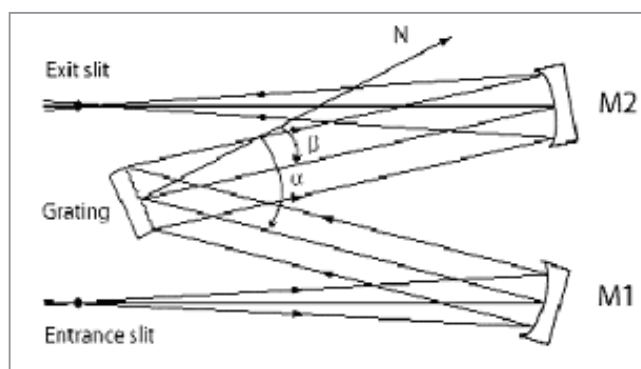


Рис. 2. Оптическая схема

Монохроматор включает в себя регулируемую входную щель, два вогнутых зеркала M1 и M2, плоскую решетку, вращающуюся на своей оси, регулируемую выходную щель, два фотоэлектронных умножителя. Дифракционная решетка изготовлена из стеклянной подложки, покрытой светочувствительной пленкой, на которую голографическим способом нанесено большое количество линий (от 1800 до 4320 линий/мм).

Точность прибора оценивается разностью между средним измеренным значением и фактическим значением концентрации элемента. Главным образом она зависит от калибровочной кривой и пробоподготовки.

Предел чувствительности выражается формулой, в расчете которой участвуют среднеквадратическое отклонение относительно холостой пробы и фоновая эквивалентная концентрация. Расчет осуществляется автоматически в программе оптико-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой Ultima Expert.

Массовую концентрацию фосфора X , мг/дм³, в водно-масляной эмульсии вычисляют по формуле:

$$X = A \cdot 250, \quad (1)$$

где A – показания спектрометра по массовой концентрации фосфора, мг/дм³;

250 – коэффициент пересчета, учитывающий разбавление пробы.

Для пересчета массовой концентрации фосфора в массовую концентрацию фосфат-ионов X_1 , мг/дм³, применяется формула:

$$X_1 = X \cdot 3,06, \quad (2)$$

где 3,06 – коэффициент пересчета с массовой концентрации фосфора на массовую концентрацию фосфат-ионов, мг/дм³.

Показатели точности, расширенная неопределенность результатов измерений [7] для метода рассчитаны в соответствии с СТБ ИСО 5725–2 «Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений» приведены в таблице.

Показатели прецизионности, пределы повторяемости и воспроизводимости, расширенная неопределенность результатов измерений массовой концентрации фосфора в эмульсии

Диапазон измерений, мг/дм ³	Стандартное отклонение повторяемости S_p , мг/дм ³	Предел повторяемости r , мг/дм ³	Стандартное отклонение воспроизводимости S_R , мг/дм ³	Предел воспроизводимости R , мг/дм ³	Расширенная неопределенность результатов измерений $U(X)$, мг/дм ³
От 0 до 1000 вкл.	4,64	13,0	7,01	19,6	14,0
От 1000 до 2000 вкл.	6,59	18,5	13,91	39	27,8

Определение фосфора в эмульсии проводили на восьми эмульсионных станциях с периодичностью один раз в неделю в течение года. Опытным путем было установлено, что с увеличением срока эксплуатации эмульсии количество фосфора в водно-масляном растворе уменьшается [ГОСТ 18309-2014. Вода. Методы определения фосфорсодержащих веществ. М.: Межгос. Совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2016].

Концентрация фосфора в эмульсии на основе концентрата Multidraw VSV 77R и Multidraw STC 05 приведена на рис. 3, 4.

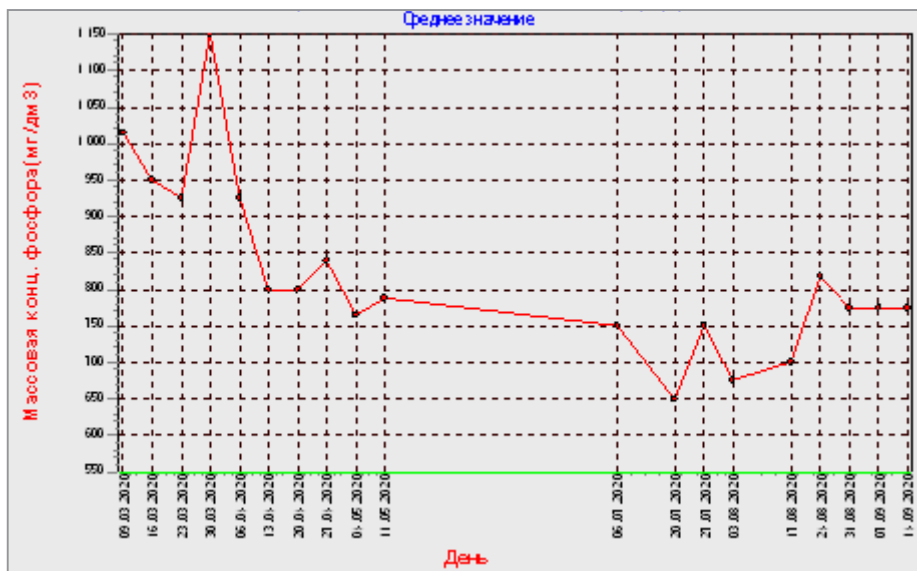


Рис. 3. Концентрация фосфора в эмульсии на основе концентрата Multidraw VSV 77R

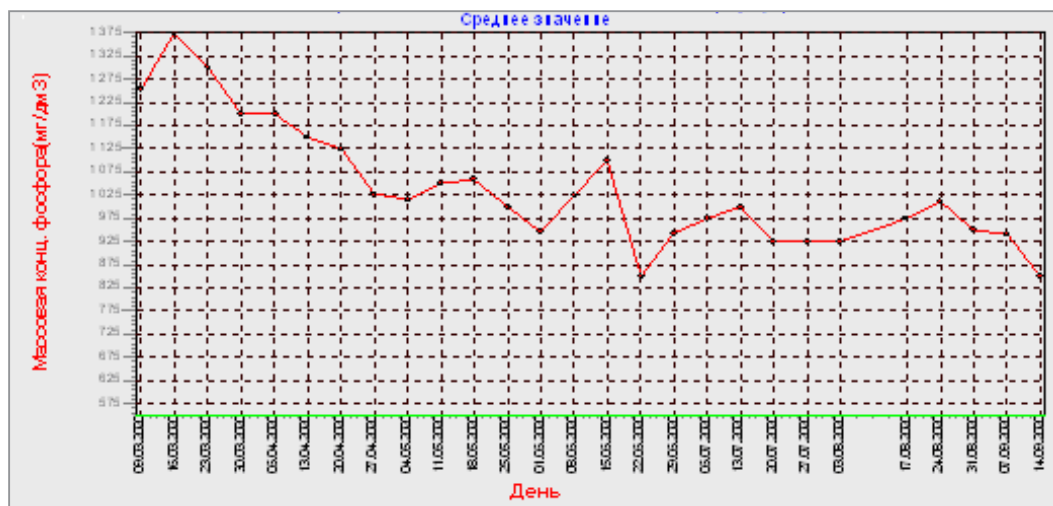


Рис. 4. Концентрация фосфора в эмульсии на основе концентрата Multidraw STC 05

Выводы

Метод определения фосфора на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой не требует длительной пробоподготовки, что дает возможность уменьшить время выдачи результатов. Методика апробирована на образцах водно-масляной эмульсии и рекомендуется для определения содержания фосфора, который характеризует состояние эмульсии в период эксплуатации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юхвец, А. И. Волоочильное производство / А. И. Юхвец. Ч. 1. М.: Metallurgija, 1965.
2. Перлин, И. Л. Теория волочения / И. Л. Перлин, Н. З. Ерманок. 2-изд. М.: Metallurgija, 1971.
3. Томпсон М. Практическое руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой / М. Томпсон, Д. Уолш. М.: Недра, 1988.
4. Васильев, В. П. Аналитическая химия / В. П. Васильев. В 2-х ч. Ч. 2. Физико-химические методы анализа. М.: Высш. шк., 1989.
5. Гармаш, А. В. Введение в спектроскопические методы анализа. Оптические методы анализа / А. В. Гармаш. М., 1995.
6. Пейсахсон, И. В. Оптика спектральных приборов / И. В. Пейсахсон. Л., 1970.
7. Дворкин, В. И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа / В. И. Дворкин. М.: Химия, 2001.

REFERENCES

1. Juhvec A. I. *Volochil'noe proizvodstvo* [Drawing production]. Moscow, Metallurgija Publ., 1965, vol. 1, 375 p.
2. Perlin I. L., Ermanok M. Z. *Teorija volochenija* [Drawing theory] Moscow, Metallurgija Publ., 1971, 448 p.
3. Tompson M., Uolsh D. *Prakticheskoe rukovodstvo po spektrometricheskomu analizu s induktivno-svjazannoj plazmoj* [A Practical Guide to Inductively Coupled Plasma Spectrometric Analysis]. Moscow, Nedra Publ., 1988.
4. Vasil'ev V. P. *Analiticheskaja himija. Fiziko-himicheskie metody analiza* [Analytical chemistry. Physicochemical methods of analysis]. Moscow, Vysshaja shkola Publ., vol. 2, 1989.
5. Garmash A. V. *Vvedenie v spektroskopicheskie metody analiza. Opticheskie metody analiza* [Introduction to spectroscopic methods of analysis. Optical analysis methods]. Moscow, 1995.
6. Pejsahson I. V. *Optika spektral'nyh priborov* [Spectral instrument optics]. Leningrad, 1970.
7. Dvorkin V. I. *Metrologija i obespechenie kachestva kolichestvennogo himicheskogo analiza* [Metrology and quality assurance of quantitative chemical analysis]. Moscow, Himija Publ., 2001, 263 p.