

JERNKONTORETS FORSKNING

Järn- och stålframställning

Analytisk kemi

Jernkontorets utbildningspaket – del 6



Förord

Jernkontorets utbildningspaket är ett läromedel i tolv delar som täcker hela produktionskedjan vid stålframställning.

Utbildningspaketet vänder sig i första hand till anställda vid stålföretagen, elever vid gymnasie- och högskolor samt stålföretagens kunder.

Läromedlet är författat av experter inom nordisk stålindustri.

Delar av paketet har reviderats.

Utbildningspaketet omfattar följande områden:

Del	Titel	Senaste utgåva
1	Historia, grundläggande metallurgi	2016
2	Malmbaserad processmetallurgi	2000
3	Skrotbaserad processmetallurgi	2000
4	Skänkmetallurgi och gjutning	2000
5	Underhåll och driftsekonomi	2001
6	Analytisk kemi	1996
7	Energi och ugnsteknik	1997
8	Bearbetning av långa produkter	2015
9	Bearbetning av platta produkter	2015
10	Oförstörande provning	2007
11	Olegerade och låglegerade stål	1996
12	Rostfritt stål	2015

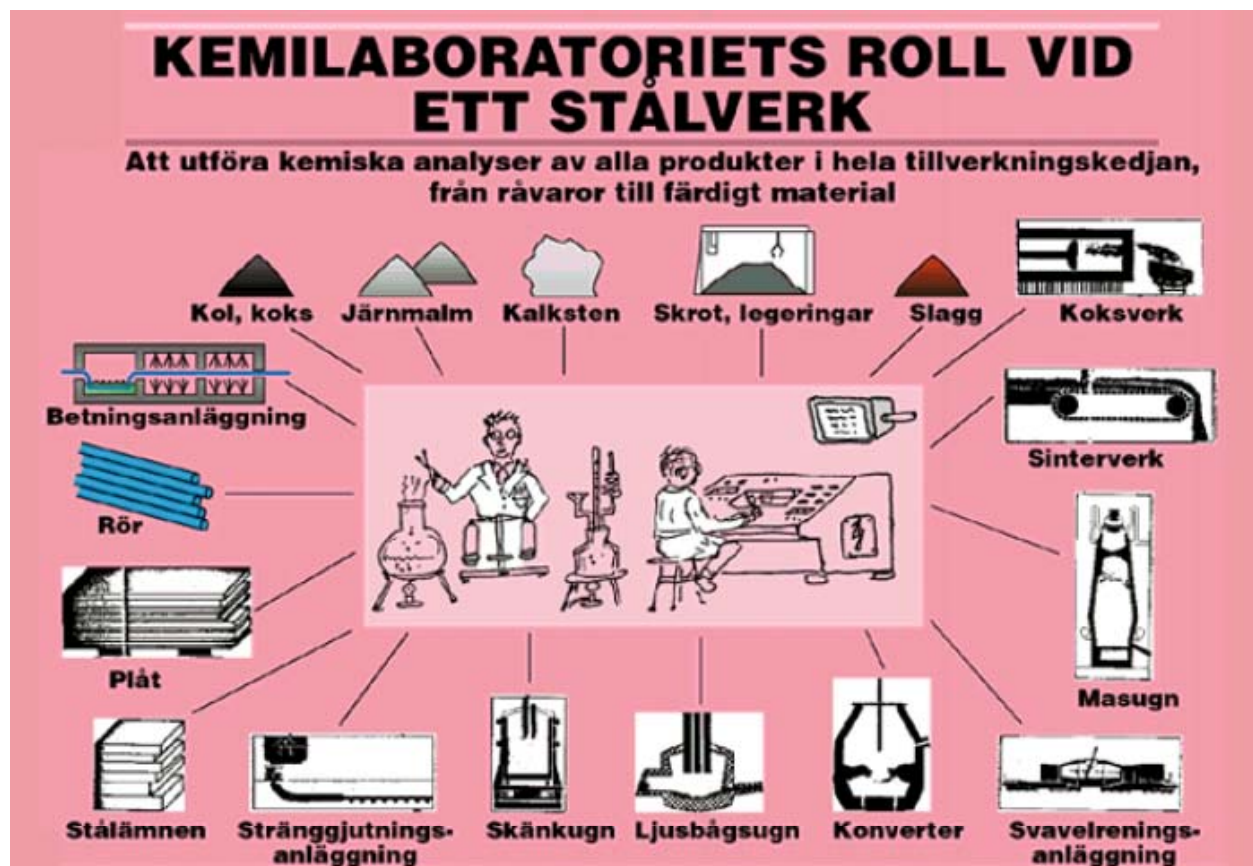
Innehåll, Analytisk kemi, del 6

1	KEMILABORATORIETS ROLL VID ETT STÅLVERK	2
2	PROVTAGNING OCH PROVBEREDNING	3
2.1	Allmänt om provtagning	3
2.2	Provtagning och provberedning av järnråvaror såsom malm, slig och sinter	4
2.3	Provtagning och provberedning av kol och koks	8
2.4	Provtagning och provberedning av ferrolegeringar	9
2.5	Provtagning och provberedning av skrot	9
2.6	Provtagning och provberedning av tillsatsmaterial och hjälpprodukter	11
2.7	Provtagning och provberedning av slagg	12
2.8	Provtagning och provberedning av råjärn	13
2.9	Provtagning och provberedning av stål	15
3	ANALYS	19
3.1	Våtkemiska analyser, gravimetriska och volymetriska	20
3.2	Instrumentella analyser efter våtkemisk upplösning	24
3.3	Instrumentella analyser på fasta prov	34
4	TILLÄMPNING AV OLIKA ANALYSMETODER	54
4.1	Oxidiska råvaror	54
4.2	Metalliska råvaror	54
4.3	Tillsats- och restprodukter	54
4.4	Råjärn och stål	54
4.5	Valsoljor	55
4.6	Betbad	55
4.7	Övrigt	57
5	MATERIALIDENTIFIERING	57
5.1	Instrument baserade på OES	58
5.2	Instrument baserade på XRF	59
5.3	Analysprestanda	59
6	MÄTOSÄKERHET OCH KVALITETSSÄKRING	59
6.1	Definitioner	59
6.2	Repeterbarhet och reproducerbarhet	61
6.3	Kvalitetssäkring	62
6.4	Kvalitetssystem	62
6.5	Kvalitetskrav	62
6.6	Validering	62
6.7	Intern och extern kvalitetskontroll	63
6.8	Referensmaterial	64
7	AUTOMATION	64
7.1	Containerlaboratorium	64
7.2	Partiell automatisering	65
7.3	Hel automatisering	66
8.	LITTERATURFÖRTECKNING	68

Analytisk kemi, del 6

1 Kemilaboratoriets roll vid ett stålverk

Kemilaboratoriet spelar en central roll vid ett stålverk, dels genom att tillhandahålla analyser på alla material som krävs vid själva ståltillverkningen, och dels genom att kontrollera sammansättningen av de färdiga produkterna. Laboratoriet har således en både styrande och kontrollerande funktion.



Figur 1:1

Den kemiska sammansättningen är av avgörande betydelse för egenskaperna hos alla material, och inte minst gäller detta ett så viktigt konstruktionsmaterial som stål. Avancerade tillverkningsmetoder och snäva haltintervall, gör att den kemiska analysen fått ökad betydelse vid råvarukontroll, för processtyrning och vid kontroll av färdigt material.

Man brukar indela ståltillverkning i malmbaserad och skrotbaserad tillverkning. Som namnen antyder utgörs råvaran i första fallet av malm eller slig, som vanligen förädlas till sinter, medan vid skrotbaserad tillverkning skrot är den huvudsakligaste råvaran. Flertalet andra råvaror, tillsats- och hjälpprodukter är i stort sett gemensamma för båda tillverkningsätten.

Nedan anges några av de vanligaste produkterna som analyseras vid ett kemiskt laboratorium:

Råvaror

- * malm, slig, sinter
- * kol, koks
- * skrot
- * metaller, metalloxider

- * ferrolegeringar
- * kalksten, bränd kalk

Tillsats- och hjälpprodukter

- * eldfasta material, sprutmassor
- * gjutpulver
- * glaspulver
- * valsolja
- * betbad
- * lösningsmedel

Media

- * olja
- * gas
- * vatten

Restprodukter

- * slagg
- * stoft
- * rökgaser
- * avloppsvatten
- * slam

Produkter

- * råjärn
- * smält stål
- * ämnen
- * slutprodukter

2 Provtagning och provberedning

2.1 Allmänt om provtagning

Provtagningen är det första och grundläggande steget av de arbetsmoment som en kemisk analys omfattar. Tyvärr brister det ofta i utförandet av provtagningen, i många fall beroende på dålig utbildning eller avsaknad av instruktioner. Vikten av en korrekt utförd provtagning belyses av att man brukar hänföra ca 80 % av det totala analysfelet till provtagningen.

Utformningen av provtagningen beror bl a på följande parametrar:

- * varans fysikaliska form, t ex flytande, fast, kornformig
- * kvantitet
- * homogenitet/heterogenitet
- * status vid provtagningen (t ex om varan är lagrad eller i rörelse)

En god hjälp vid början av all provtagning är att upprätta en **provtagningsplan**. En fullständig provtagningsplan omfattar följande element:

- * beskrivning av det material som skall provtas
- * storleken av varje delprov
- * antal delprover
- * var proven skall tas
- * hur proven skall tas
- * sätt att förvara och bereda proven

Provtagningsplanen skall säkerställa att uttagna prover är representativa samt ge en indikation om lämplig statistisk provtagningsmodell. Ifråga om bulkvaror eller mängdvaror brukar man tala om fyra olika provtagningsmodeller:

1. Obundet slumpmässigt urval
2. Urval efter delkvantiteter
3. Tvåstegsurval
4. Systematisk modell

Modell 1 används om varan är homogen. Om materialet däremot är indelat i delkvantiteter (strata), t ex behållare eller vagnar, och varje stratum för sig är nära nog homogent, men skillnader finns mellan strata, så bör provtagningen ske enligt modell 2 eller 3. Om en kvantitet som skall provtas består av ett antal behållare, kan t ex varje behållare provtas (modell 2) eller endast en viss andel av behållarna (modell 3).

Exempel på en systematisk modell (modell 4) är det fall, då endast den första (primära) provenheten tas ut slumpmässigt och efterföljande provenheter tas ut systematiskt, t ex efter lika tids- eller mängdintervall.

2.2 Provtagning och provberedning av järnråvaror såsom malm, slig och sinter

2.2.1 Provtagning

Gemensamt vid provtagning av dessa råvaror är att det vanligen handlar om mycket stora kvantiteter, upp till hundratals tusen ton, och att materialet kan variera såväl m a p kemisk sammansättning som kornstorlek. Dessutom kan varan förändras under transport och lagring. Detta gäller främst fukthalten.

Då priset vid köp av järnmalm främst baseras på järnhalten, visar följande räkneexempel hur viktigt det är att det prov som analyseras är representativt för hela varumängden:

Av en båtlast om 100 kton järnmalm erhålls till slut ett analysprov om 50-100 g. Av detta prov används endast 1 g för bestämning av Fe-halten. Förhållandet analyserad massa/total provkvantitet blir således $= 1/100\ 000\ 000\ 000$!

För flera råvaror finns internationella standarder som beskriver provtagningsproceduren i detalj, såväl vid manuell som vid mekaniserad provtagning. Exempel på sådana standarder är ISO 3081, som beskriver manuell provtagning av järnmalm, och ISO 3082, som handlar om mekaniserad provtagning av järnmalm. En nyligen framtagna standard för mekaniserad provtagning av kol är ISO 9411.

Manuell provtagning är arbetskrävande men flexibel och passar vid provtagning av mindre partier samt för produkter i upplag, containers, vagnar etc. Mekaniserad provtagning är att föredra vid stora partier och bör utföras då varan är i rörelse, t ex vid lastning eller lossning.

Nedan beskrivs i korthet gången vid provtagning av en båtlast järnmalm. De parametrar man måste känna till innan provtagningen påbörjas är:

- * partiets vikt
- * max kornstorlek
- * kvalitetsvariationer m a p Fe-halt, fukthalt och kornstorlek ("stor, medel, liten")

Därefter erhålls ur standardens tabeller:

- * minsta mängd av varje delprov
- * antal delprover

Provuttagen fördelas jämnt under hela lossningen (systematisk provtagningsmodell). Exempel: 100 kton järnmalm med kornstorlek 10 mm och medelstor kvalitetsvariation. Ur tabell i ISO 3081 erhålls: Min vikt per delprov = 0,3 kg, antal delprov = 90. Minsta provmängd totalt blir således = 27 kg. Vid mekaniserad provtagning blir provmängden dock automatiskt större. Andra kornformiga råvaror, bl a metalloxider, kan behandlas på motsvarande sätt.

Utrustning

Vid manuell provtagning från upplag, behållare, vagnar o dyl är verktyget helt enkelt en skyffel, som dock måste ha vissa mått beronde på kornstorleken hos materialet. Manuell provtagning från transportband bör endast utföras på stoppat band. Figur 2:1.a visar en anordning som underlättar provtagningen. Avståndet mellan verktygets sidor skall vara minst 3 gånger maximala kornstorleken. Dessutom måste hela tvärsnittet av godsmängden på bandet skrapas av.

Mekaniserad provtagning utförs enklast då godset är i rörelse, t ex lastas eller lossas och transporteras med band. Bästa provtagningsstället är i ett stup från bandet. Figur 2:1.b visar exempel på utförande av en sådan provtagare. Även här gäller att provtagarens öppning skall vara minst tre gånger maximala kornstorleken. Det är också möjligt att ta prov på band i rörelse med sk hammarprovtagare, se figur 2:1.c. Mekaniserad provtagning är ofta kombinerad med automatisk provberedning.



Figur 2:1, a-c

2.2.2 Provberedning

Manuell provberedning

Arbetsmomenten vid provberedning av kornformigt material är krossning, delning, malning och åter delning. Hur många gånger vart och ett av dessa arbetsmoment skall utföras, beror på materialets ursprungliga kornstorlek och massa. Det slutliga analysprovet skall väga minst 50 g. Kornstorleken hos analysprovet bör inte överstiga 70 µm. ISO standard 3083 beskriver metodiken för provberedning av järnmalm.

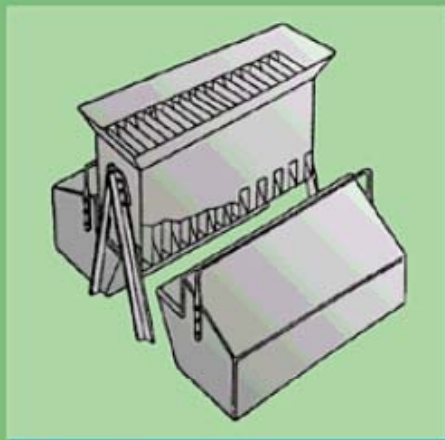
För krossning används mestadels käftkross, fig 2:2.a, men även hammarkross, fig 2:2.b, och valskross, fig 2:2.c, är vanliga.



Figur 2:2, a-c

Manuell delning av provet utförs oftast med hjälp av en enkel delningsapparat, fig 2:3.a, där provet halveras vid varje delning. För finmalning av slutprovet är skivsvängkvarn, fig 2:3.b, överlägsen de flesta andra typer av kvarnar.

PROVBEREDNING AV KORNFORMIGA PRODUKTER



Manuell delningsapparat



Skivsvängkvarn

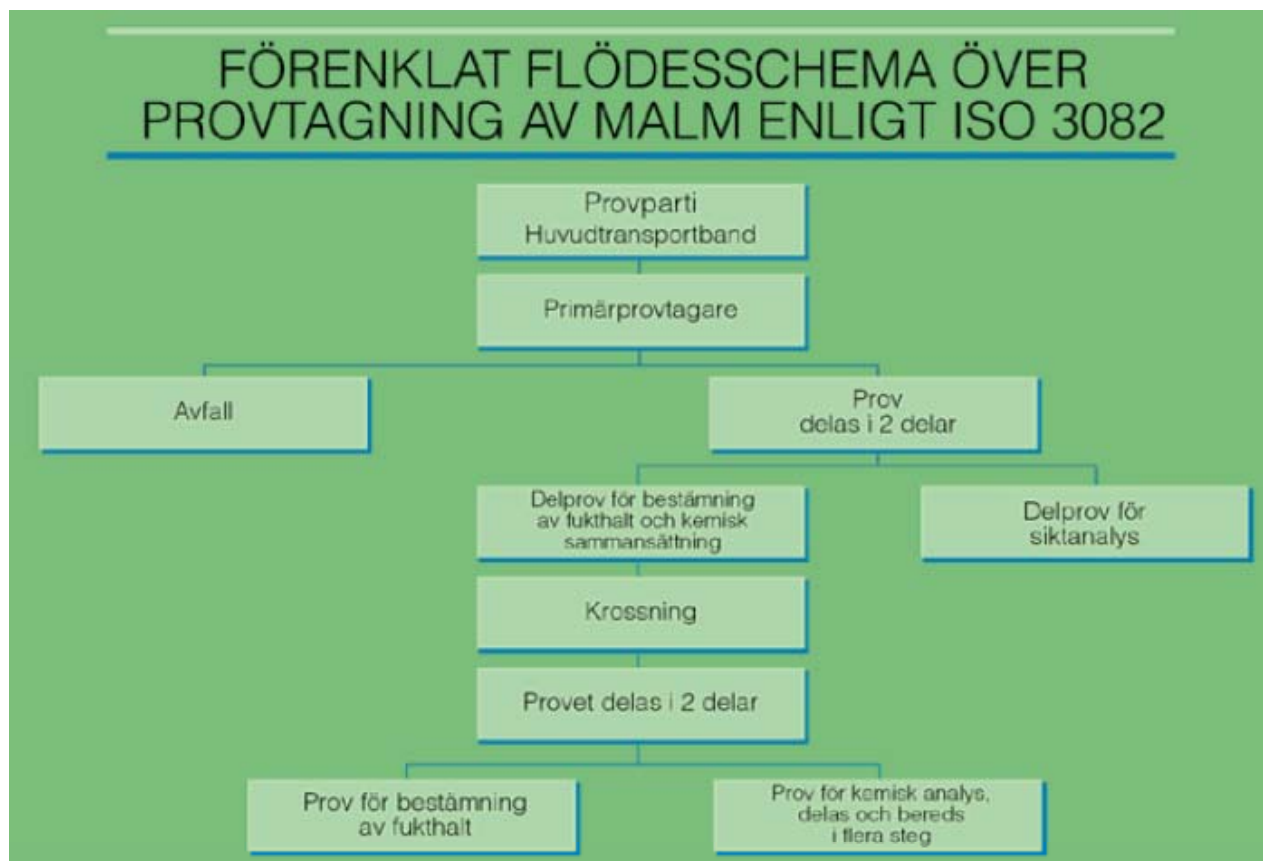


Malfat

Figur 2:3, a-b

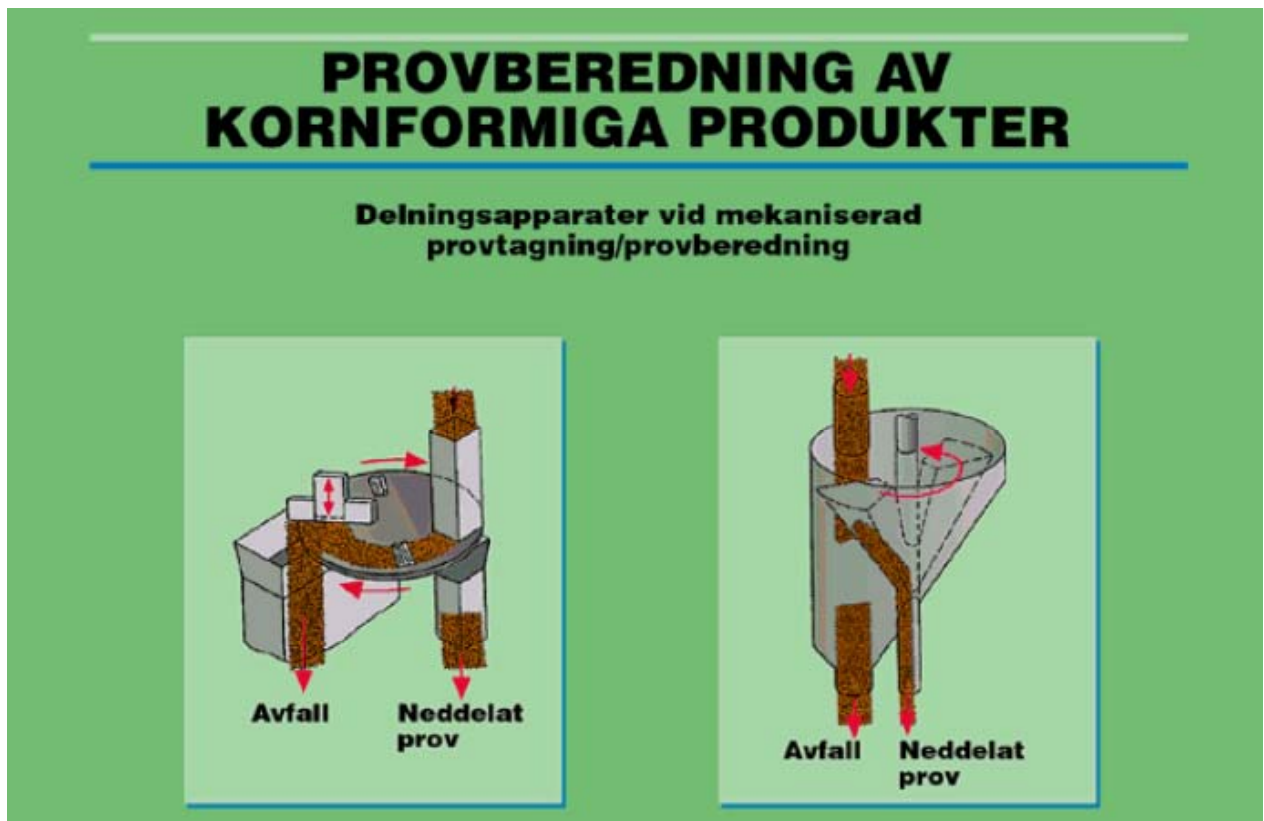
Mekaniserad provberedning

Som tidigare nämnts kombineras ofta mekaniserad provtagning och provberedning. Fig 2:4 återger ett flödesschema över en sådan process. Observera att materialet delas i tre flöden: siktanalys, fuktbestämning och kemisk analys.



Figur 2:4

För krossning och malning används i princip samma typ av utrustning som vid manuell provberedning fast med större dimensioner. Delningsapparater för kontinuerliga godsströmmar finns av flera typer. Fig 2:5.a-b visar ett par vanliga modeller.



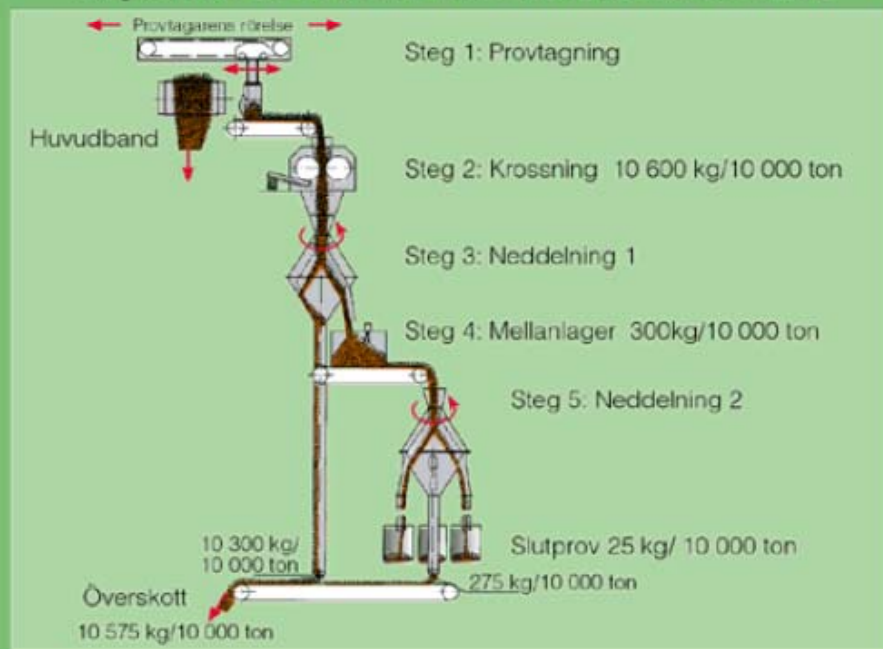
Figur 2:5, a-b

2.3 Provtagning och provberedning av kol och koks

I huvudsak är metoder och utrustning för provtagning och provberedning av kol och koks desamma som för järnråvaror. I jämförelse med järnmalm har dock kol och koks lägre volymvikt och grövre kornstorlek (särskilt koks), vilket ställer speciella krav på utrustningen. Figur 2:6 visar en anläggning för mekaniserad provtagning och provberedning av kol.

MEKANISERAD PROVTAGNING OCH PROVBEREDNING AV KOL

Kapacitet: 1 000 ton/h. Max kornstorlek Ø 50 mm



Figur 2:6

2.4 Provtagning och provberedning av ferrolegeringar

Ferrolegeringar hör till de svårare produkterna att provta och provbereda p g a materialets kraftiga segringar, och genom att många legeringar är mycket hårda och sega att bearbeta. Som exempel på segringar kan nämnas att kiselhalten mellan enskilda bitar av ferrokisel i samma parti i extremfall kan variera med 20 % vid nivån 75 %. För krom i ferrokrom har motsvarande skillnader mellan enskilda bitar i samma parti uppmätts till ca 7 %.

Princip och tillvägagångssätt för provtagning och provberedning av ferrolegeringar är i övrigt lika som för järnmalm, även om mängder och antal avseende delproven är annorlunda.

ISO standard 4151 beskriver utförandet av provtagning och siktanalys av ferrolegeringar, och ISO 3713 behandlar provberedning. För krossning av ferrolegeringar är käftkross av kraftig modell lämpligast, och för malning kan konkross och skivsvängkvarn av hårdmetall rekommenderas. Genom att kontrollen av ferrolegeringar hos användaren är så arbetskrävande, är det dock alltmer vanligt att dessa produkter köps med certifikat, som garanterar vissa analysgränser.

2.5 Provtagning och provberedning av skrot

Vid skrotbaserad ståltillverkning är skrotet den viktigaste råvaran. Man skiljer på internt och externt skrot, varav det senare vanligen behöver kontrolleras bättre. Det interna skrotet utgörs i regel av returstål och sk grovskrot, såsom skällor o dyl.

Provtagning av skrot är om möjligt ännu svårare än provtagning av ferrolegeringar, vilket beror på att skrot ofta levereras blandat i olika former. Det kan röra sig om plåtklipp, band, stänger, gjutgoods, spån mm. Provtagningen måste därför göras manuellt genom att plocka bitar i uppskat-

tat mängdförhållande till varje skrotsort som ingår i partiet. Vid behov måste bitar sågas eller kapas av större stycken.

PROVTAGNING AV SKROT FRÅN JÄRNVÄGSVAGN



Figur 2:7

Fig 2:7 visar provtagning av skrot från järnvägsvagn. Provmängden bör vara i proportion, dels till skrotpartiets storlek, och dels till de däri ingående skrotsorterna. Avsikten är ju att få ett så representativt prov som möjligt. Det uttagna provet smälts i en högfrequensugn (HF-ugn), och ur smältan gjuts ett prov för spektrometrisk analys i likhet med ett stålprov. Fig 2:8 visar gjutning av analysprov efter omsmältning i HF-ugn.

GJUTNING AV ANALYSPROV EFTER OMSMÄLTNING I HF-UGN



Figur 2:8

Man brukar använda tre olika provtagningsförfaranden alltefter partiets storlek och sammansättning:

- * Vid mindre poster, som t ex levereras per järnväg, tas ca 60 provbitar i varje vagn. Proven smälts i en liten HF-ugn, provvikt max 200 g.
- * Vid poster över 200 ton tas sammanlagt 5 kg prov, som smälts tillsammans i en HF-ugn.
- * Vid stora poster och misstanke om stora variationer i sammansättningen, kan man provsmälta en hel LB-ugn, t ex 65 ton. En vanlig regel i sådana sammanhang är att minst 10 % av det levererade partiet skall provsmältas.

En enkel materialidentifiering kan göras direkt på skrotgården med hjälp av bärbara analysatorer, t ex en röntgenanalysator med radioaktiv isotop som strålkälla, se kapitel 5. För att undvika intag av radioaktivt skrot, görs numera också en kontroll med strålmätningstrustning i samband med mottagning av ett skrotparti.

2.6 Provtagning och provberedning av tillsatsmaterial och hjälp-produkter

Till denna grupp av produkter räknas bl a kalksten, kalk, täckmedel, gjutpulver och glaspulver. Eldfasta material såsom massor och tegel kan också räknas hit. Kalksten levereras ofta i så stora kvantiteter, att provtagningen kan utföras på samma sätt som med järnmalm, dvs enligt systematisk provtagningsmodell. För kalk kan samma förhållande gälla ifråga om kvantitet. Kalk är emellertid en reaktiv produkt som absorberar fukt och koldioxid.

Därför måste varje delprov förvaras i fyllda och slutna behållare samt om möjligt provberedas och analyseras direkt efter provtagning. Övriga produkter levereras vanligen i förpackningar eller behållare, varför provtagning bör utföras enligt stratifierat urval eller tvåstegsurval.

Provberedning kan utföras enligt samma metoder och med hjälp av samma utrustning som beskrivs under punkt 2.2.2.

2.7 Provtagning och provberedning av slagg

2.7.1 Slagg som restprodukt

Man bör skilja på två typer av slagg, nämligen masugnsslagg och stålugnsslagg (slag från konverter, ljusbågsugn, skänkung).

Masugnsslagg har låg järnoxidhalt och saknar i regel metalliska beståndsdelar. Dessutom granuleras den ofta, vilket underlättar provtagning och provberedning. I princip kan dessa arbetsmoment utföras på samma sätt som för järnmalm.

Slagg från stålugnar innehåller däremot ofta ansevära mängder metalliska beståndsdelar (främst järn), vilket försvårar såväl provtagning som provberedning. För att få tillräcklig representativitet bör därför större provmängder behandlas än vid masugnsslagg. Delproven bör förkrossas och siktas, alternativt magnetsepareras för att avskilja de metalliska beståndsdelarna. Därefter kan proven behandlas som masugnsslagg.

2.7.2 Slaggprov för processtyrning

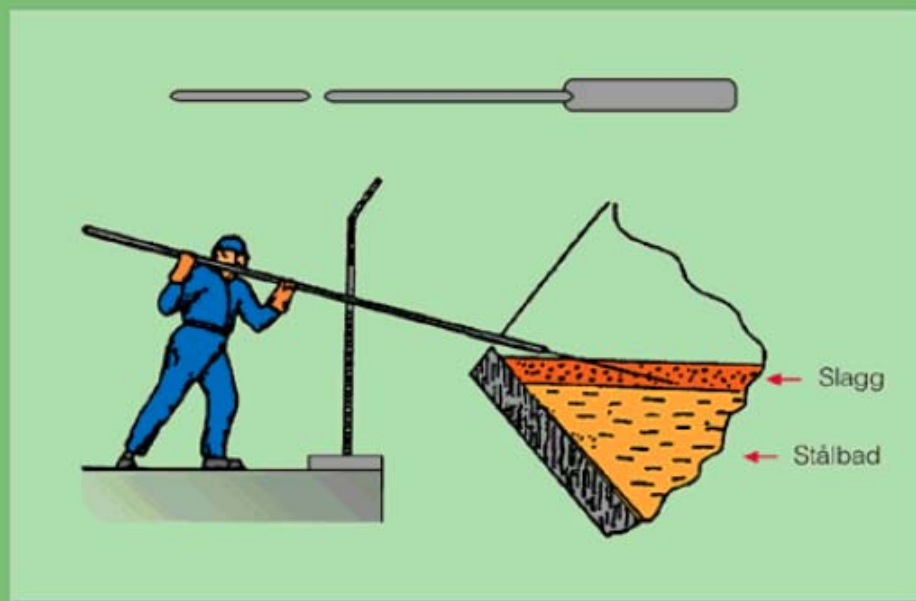
Slaggens funktion i processen är dels att skydda stålsmältan mot oxidation, dels att ta upp föroreningar i stålet såsom fosfor och svavel. Slaggens raffinering förmåga styrs genom dess basicitet, dvs förhållandet mellan kalcium- och kiselhalten.

Man måste också ta hänsyn till slaggsammansättningen för att undvika onödigt slitage på ugnsinfodringen. Här är det fråga om provtagning vid hög temperatur (1100 – 1600 °C) och av en produkt i smält form. Vanligen tas 1-3 slaggprov per tappning eller charge. Provet bör betraktas som ett stickprov. Tack vare att slaggen är smält är dock representativiteten förhållandevis god.

Slaggprov från masugn tas i ränna i samband med tappning (utslag). Det vanligaste sättet är att ta provet med en skopa och hålla smältan på en järnhäll, där slaggen får stelna. Därefter krossas provet manuellt eller med hjälp av en enkel käftkross och sänds till laboratoriet med rörpost.

Provtagning av slagg ur konverter eller annan typ av stålugn kan också utföras med skopa, men för att undvika kontaminering av slaggen med stålpartiklar, är det bättre att använda ett sk slaggsvärd. Detta består av ett ca 5 cm brett och 50 cm långt plattjärn fastsatt på en stång. Svärdet doppas snabbt i slaggsiktet, varvid ett skal av slaggen fryser på svärdet. Slaggen knackas av och sänds med rörpost till laboratoriet. Figur 2:9 visar schematiskt provtagning av slagg i LD-konverter.

PROVTAGNING AV SLAGG I LD-KONVERTER



Figur 2:9

2.7.3 Provberedning av slagg

I laboratoriet provbereds slaggen genom eventuell förkrossning i en käftkross eller motsvarande, samt genom finmalning i skivsvängkvarn. Konverterslagg behöver vanligen magnetsepareras för att avlägsna metalliskt järn. Magnetseparering utförs lämpligen mellan förkrossning och finmalning. Om slaggen innehåller omagnetiska metalliska beståndsdelar kan dessa avskiljas genom siktning. För vidare provpreparering, se avsnittet för röntgenanalys, kapitel 3.3.3.

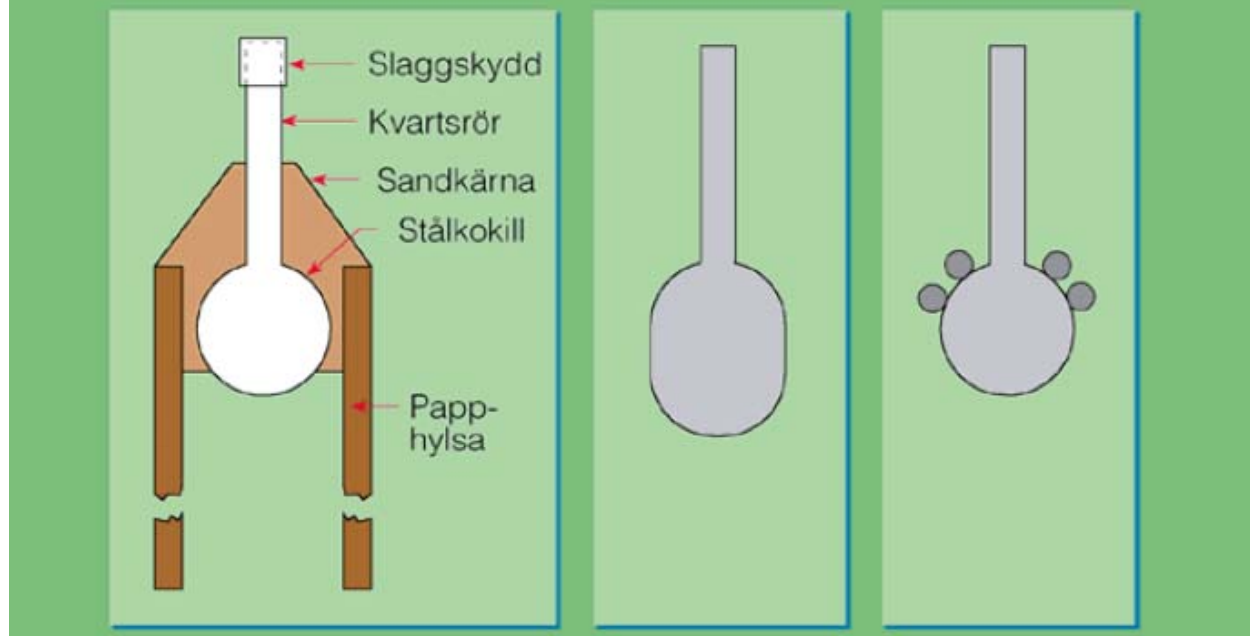
2.8 Provtagning och provberedning av råjärn

2.8.1 Provtagning

Vid de integrerade stålverken utförs provtagning dels vid masugnar i samband med tappning, och dels i öppna skänkar och torpeder i samband med svavelrening och chargering i konverter. Råjärnsproven har tidigare vanligen tagits med skopa, varefter järnet gjutits i en stål- eller kopparkokill. Under senare år har man alltmer gått över till att använda engångsprovtagare, som är enklare att använda och som ger mer representativa prover. Engångsprovtagarna kan ha olika utformning alltefter provtagningsförhållandena.

Generellt består en engångsprovtagare av en papphylsa av varierande längd (0,3 – 1,2 m). Hylsan kan också vara tillverkad av pressad och limmad mineralull, vilket eliminerar stänk vid provtagningen. I ena änden av hylsan är en stålkokill monterad, och i kokillen sitter ett kvartsrör, genom vilket det flytande järnet passerar, då provtagaren doppas i smältan. För att förhindra att slagg kommer in i kokillen, är en tunn stålhatt fastlimmad på röret. För att få snabbare kylning av provet kan stålkokillen ersättas med en kopparkokill, vilket dock fördyrar provtagaren. Snabb kylning kan vara motiverad, om man vill ha en vit stelningsstruktur hos provet, vilket är önskvärt om analysen skall utföras med optisk emissionspektrometri (OES). Fig 2:10.a visar en råjärnsprovtagare av vanlig modell, vilken i princip också gäller stålprovtagare, punkt 2.9.1.

PROVTAGARE FÖR RÅJÄRN OCH STÅL SAMT EXEMPEL PÅ PROVFORMER



Figur 2:10, a-c

Provets form kan vara oval eller rund med en diameter av 32 – 35 mm och med en vidsittande pinne med diametern ca 6 mm (därav benämningar såsom disc-pin eller lollipop).

Tjockleken på provet kan variera mellan 5 och 12 mm. Med vissa provtagare erhålls kulor på provet vilka väger ca 0,5 g vardera och är lätta att knacka av för separat kol- och svavelbestämning. Fig 2:10.b och 2:10.c visar ett par provformer av råjärn.

2.8.2 Provberedning

Vid provberedning av råjärnsprover gäller det att åstadkomma en ren metallisk yta på provet så att det lämpar sig för en spektrometrisk analys. Analysen kan utföras endera med röntgenfluorescensspektrometri (vanligast) eller med optisk emissionspektrometer.

Provberedningen utförs bäst genom slipning, eftersom proven är hårda och spröda p g a den höga kolhalten. Avverkningen på ytan bör vara 0,5 – 1 mm, alltefter hur bra proven är. Provberedningen kan utföras endera med slipsten eller slippapper, varvid automatisk utrustning, där olika slippparametrar kan ställas in, är att föredra (se vidare under automation).

Ett vanligt problem vid snabb provberedning är att proven blir varma och blåanlöpta. Detta kan undvikas genom att välja grövre och lösare slipmedel samt, om nödvändigt, minska avverknings-hastigheten. Kylning av proven bör ske med luft. Vattenkylning är inte lämpligt, då vatten kan tränga in i mikrosprickor och störa spektrometeranalysen.

För separat kol- och svavelbestämning med förbränningsanalys är tidigare nämnda kulor lämpliga. Även provpinnen kan användas, vilken i så fall krossas så att lagom stora bitar kan vägas in. Oxidskiktet på kulor och pinne tycks inte störa dessa bestämningar.

2.9 Provtagning och provberedning av stål

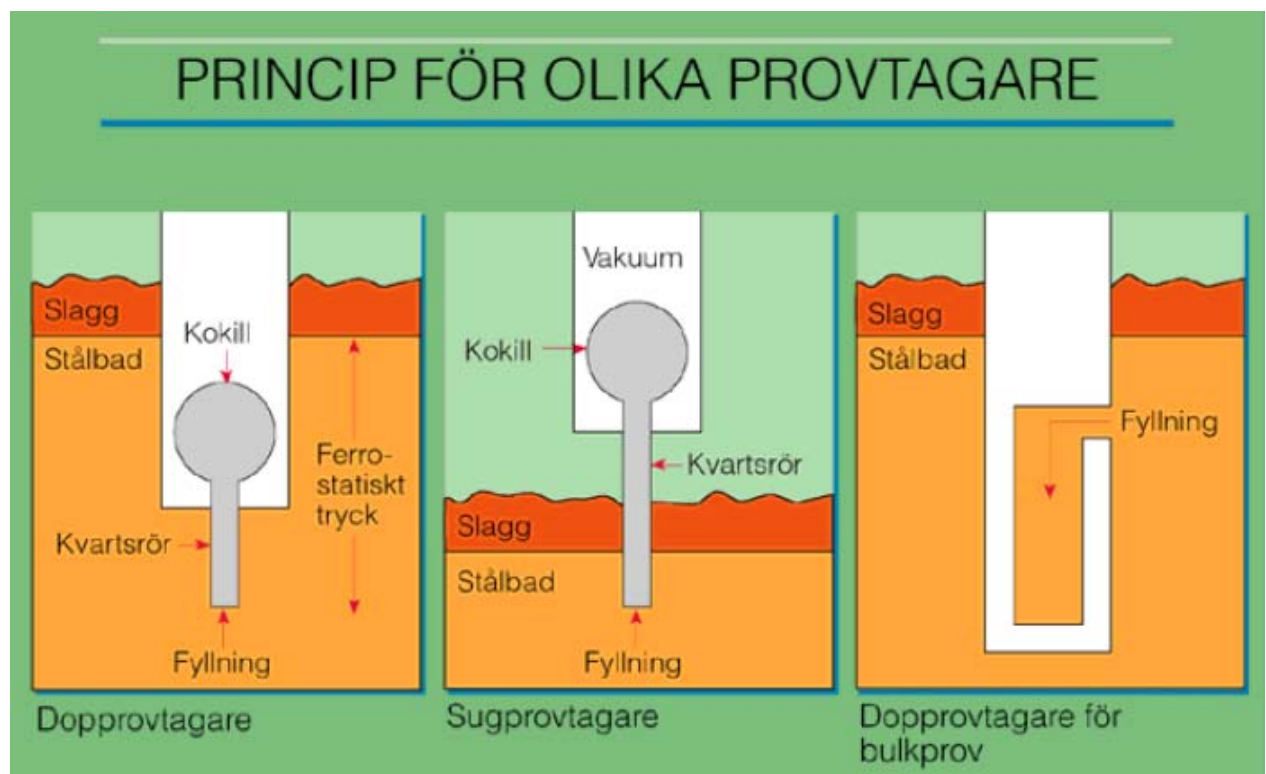
2.9.1 Provtagning av stål i flytande form

Provtagning av flytande stål kan indelas i två huvudgrupper: förprov respektive slutprov eller chargeprov. Förprov tas dels för att kontrollera och styra processen och dels för att kunna beräkna legeringstillsatser. Som namnet antyder, tas slutprovet i slutet av tillverkningskedjan, d v s i samband med gjutning av chargin. Slutproven, vanligen minst två per charge, skall representera hela chargin och inom vissa toleranser överensstämma med kontrollanalys av det färdiga materialet.

Förprov tas vid följande stålprocesser:

- * syrgaskonverter, t ex LD, OBM, AOD
- * ljusbågsugn
- * skänkgugn, RH, ESR m fl
- * injektionsanläggning

Såsom i fallet med råjärnsprovtagning används i dag mest engångsprovtagare, vilka ger mer representativa prover än skopa och kokill. Principiellt kan man skilja på tre typer av engångsprovtagare beroende på hur provtagaren fylls. Fig 2:11.a-c åskådliggör skillnaderna mellan dessa.



Figur 2:11, a-c

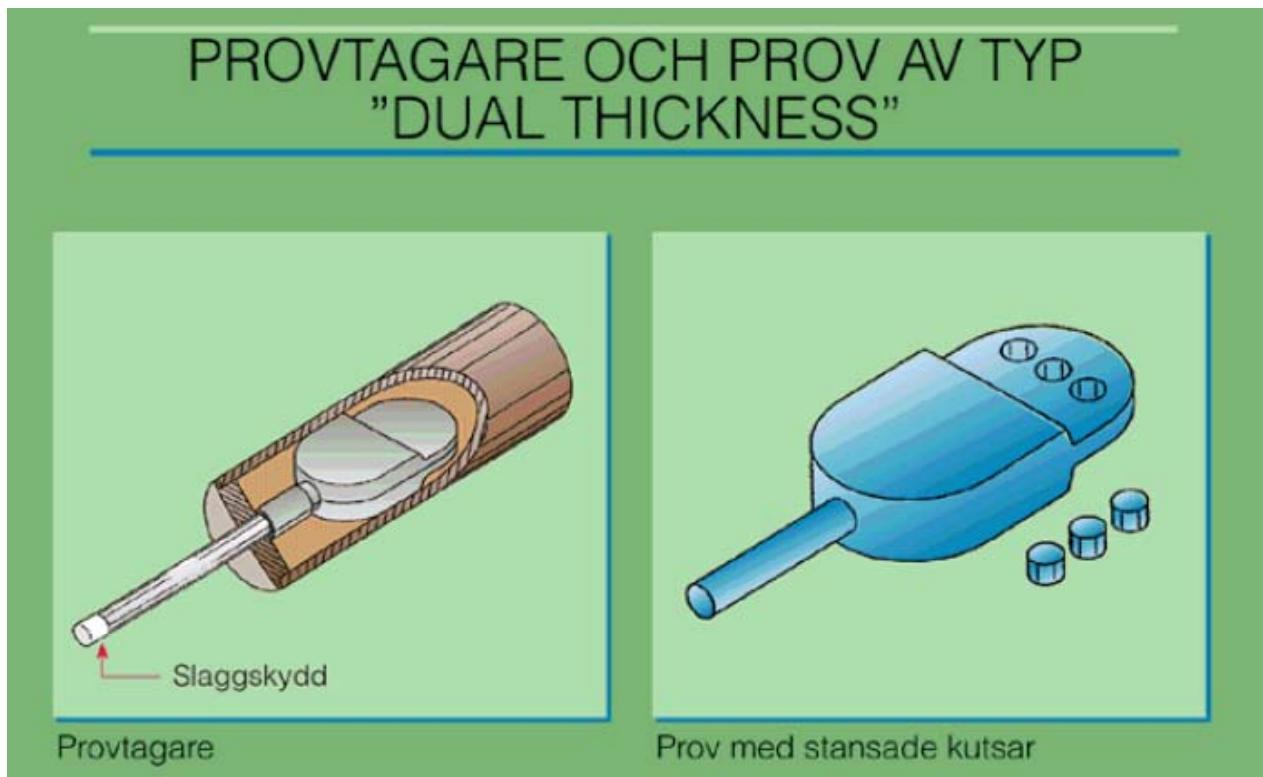
Provtagarna enligt typ 2:11.a och b är konstruerade på samma sätt som råjärnsprovtagarna, och provformen kan vara rund eller oval.

Provtyp 2.11.c ger ett cylindriskt prov med diametern 25-35 mm. Denna provtagare utgörs av en papphylsa med stålinfodring, eller av en keramisk kokill. I det senare fallet blir provet vanligen något koniskt.

Vid provtagning av otätat stål krävs ett tätningsmedel i provtagaren, vanligen en aluminiumtråd. Alternativt kan titan eller zirkon användas.

En annan provtyp som används alltmer är försedd med en tunga, 4-5 mm tjock, ur vilken kutsar kan stansas för separat bestämning av kol, svavel och kväve. En vanlig benämning på denna typ av prov är "Dual thickness". Tungan kan alternativt vara placerad på samma sida som pinnen.

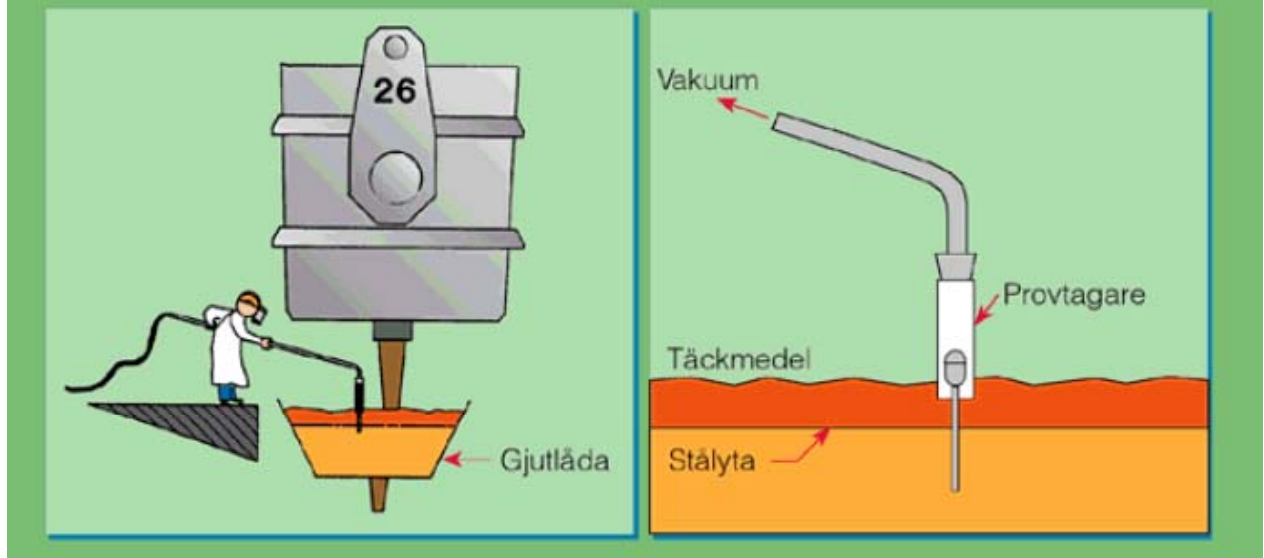
Fig 2:12.a visar provtagare och fig 2:12.b "dual thickness"-prov med utstansade kutsar. Denna provform lämpar sig särskilt för automatisk provberedning.



Figur 2:12, a-b

Slutproven bör tas i samband med gjutning. Vid stränggjutning är det vanligast att ta proven i gjutlådan eller kokillen. Då gjutpulvret i kokillen innehåller kol, som kan kontaminera, är det bättre att ta proven i gjutlådan. Där kan såväl dopprovtagare som sugprovtagare användas. Vid götgjutning var det tidigare vanligt att ta slutproven i gjutstrålen, vilket i regel gav fina prov. I och med ökad användning av skyddad gjutning, blir detta inte möjligt. I stället kan proven tas i kokillen med sugprovtagare eller i skänken med dopprovtagare. Fig 2:13 visar provtagning med sugprov i gjutlåda vid stränggjutning.

PROVTAGNING I GJUTLÅDA MED SUGPROVTAGARE



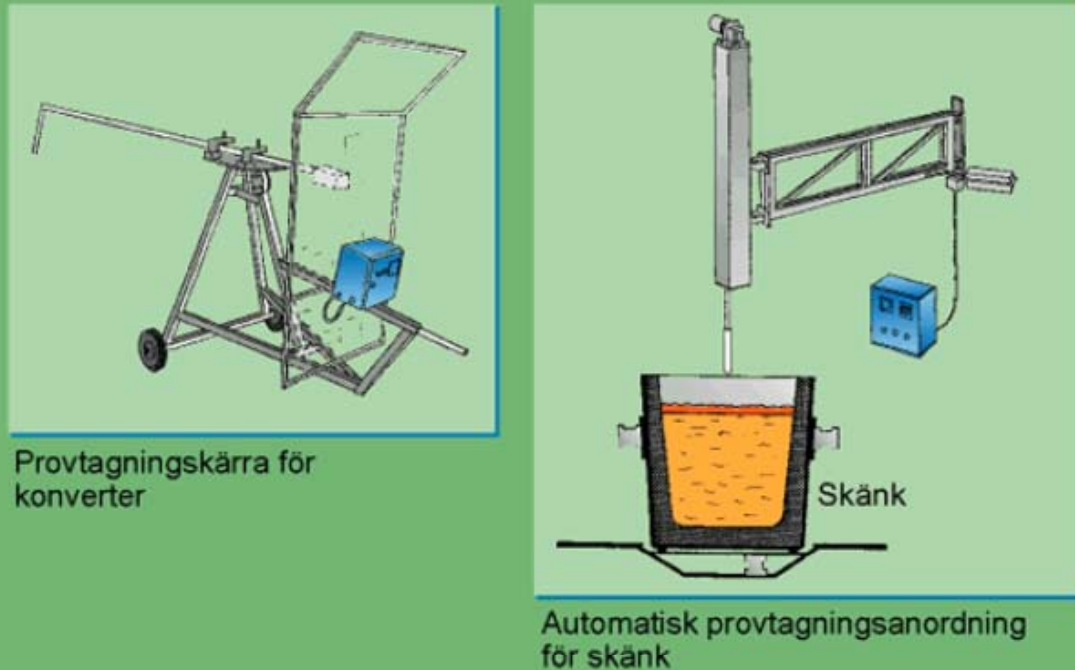
Figur 2:13

Provtagningsutrustning

Det vanligaste hjälpmedlet är helt enkelt en lans, som provtagaren träs på och som hanteras manuellt. Detta fungerar bra vid uttag av slutprov, då det oftast är lätt att komma nära provtagningsstället.

Vid uttag av förprov i konverter och skänk underlättar det dock med någon form av mekanisk hjälpanordning. Fig 2:14.a visar en enkel kärre för provtagning i konverter och fig 2:14.b en automatisk anordning för provtagning i skänk. Dessa anordningar kan förses med en sensor på lanssen som känner av doppdjupet.

PROVTAGNINGSANORDNINGAR FÖR KONVERTER OCH SKÄNK



Figur 2:14, a-b

En annan avancerad utrustning som används på konvertrar är den s k sublansen. Denna anordning är fast monterad ovanför ugnen och hissas ned för samtidig provtagning, temperaturmätning och registrering av kolhalten (kolhalten erhålls ur stålets stelningskurva). Sonder finns också för kombinationen syre, temperatur och prov.

2.9.2 Provtagning av stål i fast form

Vid provtagning av färdigt material kan ett provparti t ex bestå av ett antal enheter såsom ämnen, plåtar, balkar, stänger. Det är då viktigt att individuellt provta så många enheter att tillräcklig representativitet erhålls. Analysprovet kan antingen vara kompakt (prov för spektrometeranalys) eller spånformigt. Kompakta bitar kan tas ut genom sågning, kapning, stansning, etc, varvid bör tillses att effekter från ytor, centrumpartier och segringar undviks. Spånprov tas ut genom borrar, fräsning, hyvling eller svarvning. Provmaterialet skall tas från provenhetens hela tvärsnitt. Kylmedel såsom vatten eller olja får ej användas.

Utförandet av provtagning av stålprodukter finns beskrivet i ett flertal standarder. Där finns också toleranser angivna för hur stora differenserna får vara mellan kontrollanalys och charge-analys för de enskilda elementen. Exempel på standarder är SS 11 01 05, ASTM E59-82 och JIS G 03 21.

2.9.3 Provberedning av stål för spektrometrisk analys

I likhet med provberedning av råjärn är det nödvändigt att avverka så mycket av stålprovet att eventuella effekter från provytan undviks.

När det gäller lollipop-prover räcker det vanligen att avverka 0,5 – 1 mm. För vissa stålsorter krävs dock en avverkning på 1,5 – 2 mm för att få tillförlitliga värden på kol. Mjuka stål kan med fördel bearbetas med fräsning och efterföljande lätt slipning, medan hårda stål bäst bearbetas

med enbart slipning, först grov- och sedan finslipning. Vanlig grovlek på slippapper är 40 resp 120 mesh.

Om analysen utförs med röntgenfluorescens krävs i regel en finare yta än om gnistspektrometer används. Vid röntgenanalys måste ytan dessutom vara reproducerbar och fri från föroreningar. Däremot nöjer sig en del laboratorier med enbart fräsning när det gäller analys med OES.

För provberedning av färdigt material gäller i huvudsak samma regler som ovan. Om proven skurits ut med gasbrännare måste dock kraftigare avverkning ske.

2.9.4 Provberedning av stål för analys med förbränning eller smältextraktion

Förbränningsanalys tillämpas vanligen för separat bestämning av kol och svavel. Om lollipop-prover används, kan pinnen utnyttjas genom att klippa eller kapa av lagom stora bitar, 0,5-1 g. Den allt vanligare provtypen med en tunn platta ("dual thickness", fig 2:12.b) underlättar provberedningen genom möjligheten att stansa kutsar ur plattan.

Provberedning för bestämning av ultralåga kolhalter, <50 ppm, kräver särskild försiktighet p g a risken för kontaminering. En separat provberedningslinje är då att rekommendera. En del laboratorier föredrar spånformigt prov vid bestämning av dessa låga kolhalter.

För bestämning av kväve med smältextraktion kan såväl bitar från pinnen som stansade kutsar användas. I princip skulle detta förfarande också kunna tillämpas vid bestämning av syre. Erfarenheten visar dock att man får stor spridning på analysvärdena, varför separat provtagning för syre är att rekommendera.

2.9.5 Provberedningsutrustning

För de vanligaste arbetsmomenten som krävs vid provberedning av råjärn och stål, dvs fräsning, slipning, borrar, stansning, kapning och sågning, kan i princip gängse standardutrustning användas. Det finns dock speciell utrustning för alla dessa arbetsmoment, vilket underlättar provberedningsarbetet och gör det snabbare. Man kan välja mellan helt manuell utrustning och halv- eller helautomatisk sådan. I det sistnämnda fallet kombineras ofta flera av nämnda arbetsmoment i samma maskin. Se vidare avsnittet för automation, kap 7.

3 Analys

Vid ett modernt stålverkslaboratorium används alltmer instrumentella analysmetoder och helst sådana metoder som inte kräver tidsödande provpreparering. De klassiska våtkemiska analysmetoderna är dock svåra att helt ersätta. Detta gäller särskilt i kontrollsammanhang såsom vid analys av referensmaterial, vid grundkalibrering av analysinstrument, vid skiljeanalys mellan laboratorier etc.

Andra skäl kan vara att provformen inte medger instrumentell analys. Det är viktigt att påpeka att en våtkemisk analys oftast är mycket tidskrävande, varför kostnaden för en sådan blir 5-10 gånger högre än en spektrometrisk analys.

I denna framställning har valts att dela in analysavsnittet i följande delar:

1. Våtkemiska analyser; gravimetriska och volymetriska
2. Instrumentella analyser efter våtkemisk upplösning
3. Instrumentella analyser på fasta prov

Av utrymmesskäl behandlas endast sådana metoder och analyser som är typiska vid ett stålverkslaboratorium. Enkla metoder såsom pH, jonselektiva elektroder och konduktivitet förbigås. Gas-kromatografi och jonkromatografi kan inte heller inrymmas i denna framställning.

3.1 Våtkemiska analyser, gravimetriska och volymetriska

3.1.1 Provuoplösning

Första steget i den våtkemiska analysen är att lösa upp provet, vilket inte alltid är så lätt. Att ett syrafast stål måste vara motsåndskraftigt mot syror, säger sig ju självt. Analytikern erhåller vanligen provet i finfördelad form: finmalt pulver om det är ett mineral, och spån om det är fråga om ett stål- eller metalliskt prov. De vanligaste lösningsmedierna är de starka syrorna, saltsyra (HCl), salpetersyra (HNO₃), svavelsyra (H₂SO₄), perklorosyra (HClO₄) samt fluorvätesyra (HF), eller blandningar av dessa.

Alla prov går ej att lösa i enbart syra. Om olösta rester finns kvar, kan dessa lösas genom att smälta (uppsluta) återstoden i ett salt. Vanliga sådana salter är natriumkarbonat (Na₂CO₃), kaliumdisulfat (K₂S₂O₇) och natriumtetraborat (Na₂B₄O₇). Smältan löses i syra och sammanförs med ursprungsprovet. Det förekommer också att man uppsluter ett prov direkt utan föregående syraupplösning. Ett klassiskt sådant exempel är uppslutning av ferrolegeringar i natriumperoxid (Na₂O₂) i nickeldeglar.

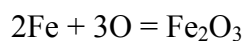
Under senare år har mikrovågsgugstekniken börjat användas i allt större utsträckning. Denna teknik minskar upplösningstiden, gör upplösningen effektivare och bidrar till att mindre aggressiva syror kan användas. Man skiljer främst på två principer när det gäller mikrovågsgugstekniken. Den vanligaste är upplösning vid förhöjt tryck i slutna "bomber" tillverkade av teflon. Den andra principen är upplösning i öppna bägare eller rör med användning av fokuserade mikrovågor. Den senare tekniken underlättar automatisering av upplösningsförloppet.

3.1.2 Gravimetrisk analys

Först en snabbrepetition om kemiska reaktioner och stökiometri. Följande lag gäller allmänt om kemiska reaktioner:

Den totala massan av de ämnen som reagerar med varandra, är alltid lika med den totala massan av de ämnen som bildas genom reaktionen.

Detta innebär att det alltid finns lika många atomer av varje element före som efter reaktionen. En kemisk formel uttrycker en kemisk förenings sammansättning såväl kvalitativt som kvantitativt. När järn oxideras fullständigt kan det förenklat uttryckas:



Formeln visar att det går åt 3 syreatomer för att oxidera 2 järnatomer. Med ledning av formeln och atomvikterna, Fe=55,85 och O=16,0, är det också lätt att räkna ut att järnoxid innehåller: $(3 \cdot 16) / (2 \cdot 55,85 + 3 \cdot 16) \cdot 100 = 30,1\%$ syre. För att kunna ställa upp en reaktionsformel måste man således känna till utgångsämnen (reaktanter) och de ämnen som bildas (reaktionsprodukterna).

Vid gravimetrisk analys utförs slutbestämningen genom vägning. Då lösningen oftast innehåller andra ämnen, gäller det att först separera det aktuella ämnet från de övriga. Detta kan ske med **fysikaliska** eller **kemiska** metoder. Som exempel på fysikaliska metoder kan nämnas **sedimentering** och **flotation** samt i vissa fall **filtrering**. I analyssammanhang är det dock vanligare att använda kemiska separationsmetoder. Här är **utfällning** i lösning den helt dominerande metoden.

En annan metod är **avdrivning** genom upphettning, som kan indelas i en **direkt** och en **indirekt metod**. I den direkta metoden absorberas det förflyktigade ämnet, t ex koldioxid eller vatten, selektivt i en annan substans, och i den indirekta metoden endera förflyktigas ämnet selektivt eller stannar ensamt kvar som återstod efter avdrivning.

Då utfällning är den vanligaste metoden vid gravimetrisk analys, kommenteras denna metod närmare. Utfällning av ett ämne sker oftast genom tillsats av ett annat ämne, som bildar en svårslöslig förening med det förra. En förutsättning för kvantitativ utfällning av ett element är således att den bildade föreningen är svårslöslig.

Ett ämnes löslighet bestäms av dess löslighetsprodukt, ks. Ju mindre löslighetsprodukten är desto svårslösligare är föreningen. Så är t ex de flesta sulfider svårslösliga. Kopparsulfid har löslighetsprodukten 10^{-36} . Med utgångspunkt från formeln $\text{CuS} = \text{Cu}^{2+} + \text{S}^{2-}$ erhålls genom massverkningslagen uttrycket:

$$[\text{Cu}^{2+}] \times [\text{S}^{2-}] = 10^{-36}$$

Detta betyder att en lösning mättad med kopparsulfid endast innehåller 10^{-18} mol eller $6,4 \times 10^{-11}$ µg Cu^{2+} per liter i lösning. I beräkningar används ofta den negativa logaritmen, pks, för löslighetsprodukten. Följande tabell ger exempel på värden för ks och pks för några svårslösliga ämnen:

Ämne	ks	pks
AgCl	10^{-10}	10,0
Fe(OH)	10^{-36}	36
FeS	10^{-19}	19
CaCO ₃	10^{-8}	8,0

En vanlig komplikation vid fällningsreaktioner är medfällning av andra svårslösliga föreningar. Det finns olika sätt att undvika detta. Följande metoder är, var för sig eller i kombination, vanliga för att undvika medfällning:

- * justering av pH, vanligen med buffertlösning
- * tillsats av komplexbindande ämnen
- * oxidation eller reduktion av det ämne som skall fällas
- * separation med hjälp av ett organiskt lösningsmedel
- * jonbytesseparation
- * fällning med specifik organisk reagens

Efter utfällning av ett ämne avskiljs det genom filtrering. Fällningen tvättas och torkas vid 105 – 110°C. I vissa fall kan utvägning göras på det torkade provet, men p g a risk för närvaro av kristallvatten, är det säkrare att glödga filter och fällning till konstant vikt. Glödgningstemperaturen kan variera mellan 800°C och 1200°C, allt efter fällningens art och eventuell risk för glödgningsförlust.

En klassisk gravimetrisk metod som fortfarande används ganska frekvent är bestämning av kisel i tackjärn, stål och mineraler. Metoden är tillförlitlig och enkel, tack vare att kisel lätt fälls ut selektivt i form av kiselsyra i starkt sur lösning. Efter filtrering, torkning och glödgning tillsätts fluorvätesyra och något svavelsyra. Vid efterföljande upphettning förflyktigas kisel i form av kisel tetrafluorid (SiF_4), och kiselhalten erhålls enkelt genom viktdifferensen före och efter avrykningen.

3.1.3 Volymetrisk analys

Volymetrisk analys eller titreranalys är den del av den kvantitativa analysen, där man använder lösningar av känd halt (standardlösningar, titrerlösningar). Titreringslösningen innehåller ett ämne A, som kvantitativt reagerar med det ämne B, vars mängd skall bestämmas.

Således utförs en titrering genom att man till en lösning av B tillför ekvivalent mängd av A, vilket sker med hjälp av en graderad byrett eller motorbyrett. Titreringen avbryts när "ekvivalenspunkten" är uppnådd. Genom avläsning på byretten erhålls förbrukad mängd titrerlösning, och med kännedom om dess halt kan mängden av B beräknas. Omvänt kan titrerlösningens halt bestämmas om mängden av ämnet B är känd. Man talar i sådant fall om att "ställa" titrerlösningen mot titrer-substansen B.

Titreringens ekvivalenspunkt bestäms endera med hjälp av en indikator genom dess färgomslag eller med hjälp av en elektrod, som kan registrera en potentialförändring eller förändring av pH vid syra-bas titreringar. Titreringslösningens halt anges i mol per liter färdig lösning och kallas **molaritet**, som betecknas M. En HCl-lösning med koncentrationen, $C=0,1$ mol/l betecknas 0,1 M HCl. Följande tabell visar några vanliga färgindikatorer med omslagsintervall och färg vid sur och basisk reaktion:

Indikator	Omslag vid pH	Sur	Basisk
Tymolblått	1,2 – 2,8	röd	gul
Metylorange	3,1 – 4,4	röd	orange
Bromtymolblått	6,0 – 7,6	gul	blå
Fenolftalein	8,0 – 9,8	färglös	rödviolett

Olika titrermetoder

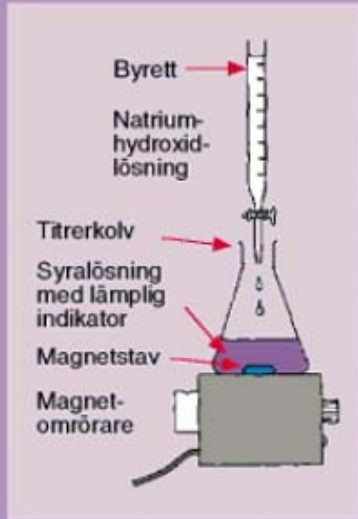
Man skiljer på följande titrermetoder:

- * syra-bastitrering
- * redoxtitrering
- * fällningstitrering
- * komplexometrisk titrering

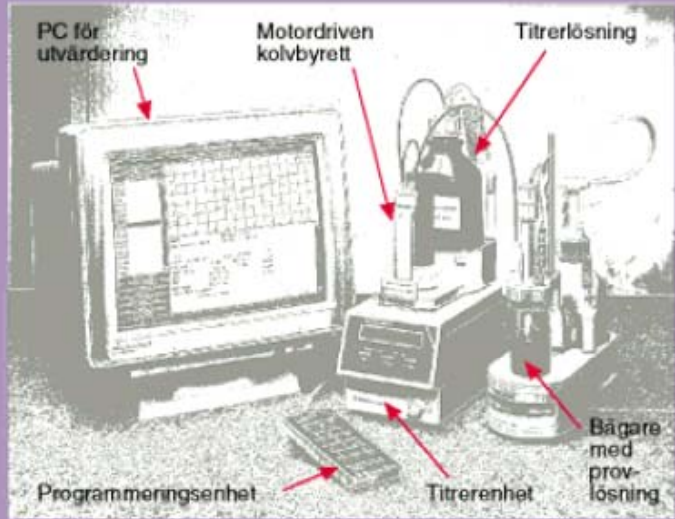
Med **syra-bastitrering** bestämmer man mängden syra eller bas i ett prov. Om mängden syra i ett prov skall bestämmas, fig 3.1.a, har man i byretten en basisk lösning, ex natriumhydroxid, vars koncentration är noggrant känd. Natriumhydroxidlösningen får långsamt droppa ner i syralösningen tills ekvivalenspunkten är nådd. Den mängd bas man då tillsatt är ekvivalent med mängden syra i titrerkolven. Ekvivalenspunkten kan bestämmas med en indikator.

TITRERUTRUSTNING

Manuell titrerutrustning



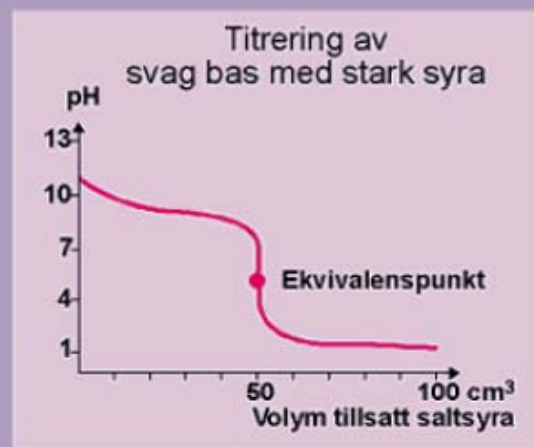
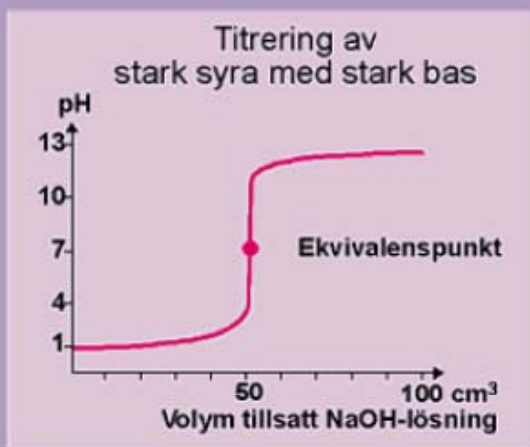
Automatisk titrerutrustning



Figur 3:1, a-b

Med hjälp av en glaselektrod och pH-meter, kan man ta upp en titrerkurva och få en bättre bild av hela titrerförloppet. Fig 3.2.a och b visar två exempel på syra-bastitreringar, där ekvivalenspunktens läge ger anvisning om lämpliga indikatorer.

EXEMPEL PÅ TITRERKURVOR

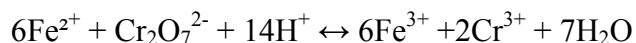


Figur 3:2, a-b

En stor grupp titrermetoder grundar sig på oxidations- och reduktionsreaktioner och sammanfattas under namnet **redox-titreringar**. Bland oxiderande titrerlösningar kan nämnas kaliumpermanganat, kaliumdikromat, kaliumjodat, cerium(IV)sulfat, och bland reducerande titrerlösningar natriumtiosulfat, järn(II)sulfat, titan(III)klorid, och tenn(II)klorid.

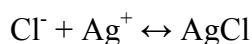
En klassisk titrermetod är bestämning av järn i järnmalm med endera kaliumpermanganat- eller kaliumdikromatlösning. I båda fallen måste det trevärda järnet före titrering reduceras till tvåvärt, vilket vanligen sker med hjälp av tenn(II)-kloridlösning. Då kaliumpermanganat används, kan ekvivalenspunkten bestämmas genom den egenfärg Mn^{4+} -jonen har (violett), medan man i fallet kaliumdikromat måste använda en redoxindikator, vanligen difenylaminsulfonsyra.

Reaktionsformeln i det sistnämnda fallet är:

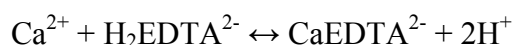


Fällningstitrering kan användas för kvantitativ analys, om reaktionen är så fullständig att jonslaget i provet, ur analytisk synpunkt, utfälls helt i ekvivalenspunkten utan nämnvärt överskott av fällningsmedlet. Dessutom måste första droppen av fällningsmedlet i överskott kunna indikeras tydligt. En känd sådan metod är titrering av Cl^- enligt Mohr med silvernitratt som titrator och kaliumkromat som indikator. Vid ekvivalenspunkten bildas en röd fällning av Ag_2CrO_4 .

Reaktionsformeln för titreringen är:



Som exempel på **komplexometrisk titrering** kan nämnas titrering med EDTA (etylendiamintetraättisyra), som är en fyrvärd syra. Vanligen används natriumsaltet. Den tvåvärda anjonen av EDTA bildar stabila komplex med många metalljoner. Vanliga tillämpningar är bestämning av Ca, Mg, Zn och Pb. Titreringens slutpunkt kan bestämmas med hjälp av en metallindikator, t ex eriokromsvart T eller xylenorange, eller med potentiometrisk indikering. Reaktionsformeln vid titrering av kalcium kan skrivas:



Automatisk titrering

Automatisk titrering används i allt större utsträckning, i synnerhet vid stora provserier. Metoden är mer objektiv än manuell titrering, och man får en säkrare bestämning av ekvivalenspunkten. En utrustning för automatisk titrering visas i fig 3:1.b.

Utrustningen består av titreringsenhet med mikroprocessor, omrörare, programmeringsenhet och bildskärm för utvärdering av resultatet. I bägaren med provlösningen nedsänkes en pH-elektrod eller metallektrod för potentiometrisk indikering.

Titreringsenheten reglerar tillsatsen av titrerlösningen och i närheten av ekvivalenspunkten sker tillförseln mycket långsamt. pH-värdet respektive emk-värdet registreras som funktion av tillförd volym titrerlösning, och det hela presenteras på en bildskärm och/eller skrivare. Se exempel på titrerkurvor i fig 3.2.a-b. För att helt kunna utnyttja en automatisk titrerutrustning bör även en automatisk provväxlare ingå.

3.2 Instrumentella analyser efter våtkemisk upplösning

Allmänt

Flera instrumentella metoder inom analytisk kemi grundar sig på att man i provet alstrar (emitterar) eller absorberar någon form av elektromagnetisk strålning, vars frekvens är karakteristisk för provets beståndsdelar, och vars intensitet är beroende av koncentrationen av respektive komponent i provet. Följande analysmetoder hör till denna kategori, och då de används vid de flesta stålverkslaboratorier, kommer de att beskrivas närmare i olika avsnitt.

- * UV, VIS och IR spektrofotometri
- * AAS, atomabsorptionsspektrometri
- * OES, optisk emissionsspektrometri (= AES, atomemissionsspektrometri)
- * ICP, induktivt kopplat plasma som ljuskälla
- * XRF, röntgenfluorescensspektrometri

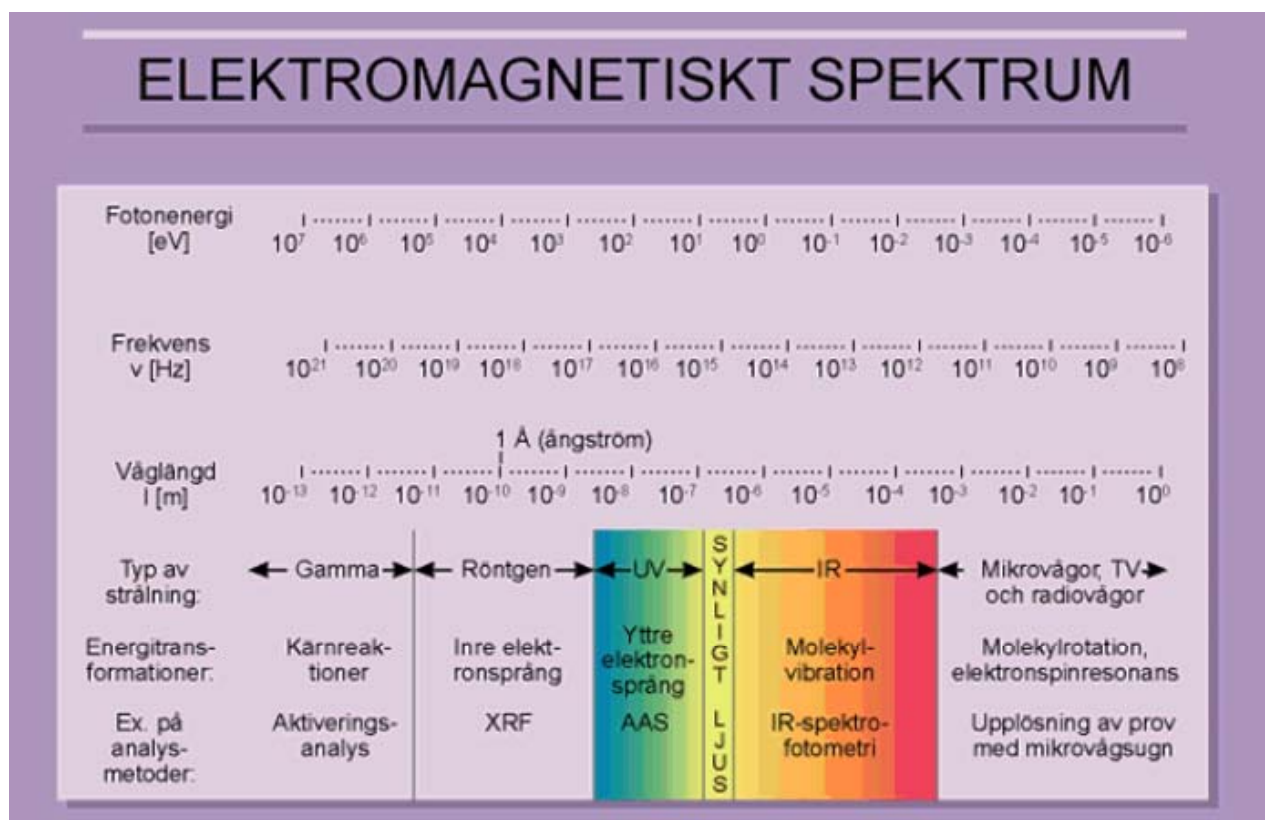
Elektromagnetisk strålning

Från fysiken erinrar vi oss att ljuset kan betraktas både som en vågrörelse och som en ström av partiklar eller fotoner, som oscillerar sinusformigt.

Våglängden betecknas λ och frekvensen ν med enheterna meter, m, respektive svängningar per sekund, s^{-1} eller Hertz (Hz). Med hjälp av den s k ljuskonstanten c , som är = ljusets hastighet i vakuum, $3 \cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, erhålls sambandet $c = \nu \cdot \lambda$.

Från fysiken vet vi också att energin E , hos en foton är direkt proportionell mot frekvensen enligt $E = h \cdot \nu$, där h betecknar Plancks konstant ($6,6256 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$). Nästan hela det elektromagnetiska spektrat kan utnyttjas för analytiska ändamål.

I fig 3:3 är den elektromagnetiska strålningen uppdelad i olika spektralområden med hänsyn till strålningens energi, frekvens och våglängd. I figuren anges också energitransformationer, som kan äga rum inom de olika spektralområdena samt exempel på analysmetoder, som baseras på dessa transformationer.



Figur 3:3

3.2.1 UV- och VIS-spektrofotometri

Allmänt om ljusabsorption

Joner av vissa ämnen visar en egenfärg i lösningar. Detta fenomen kan förklaras av "förskjutningar" av elektronerna omkring atomkärnan. De s k övergångsmetallerna karakteriseras av

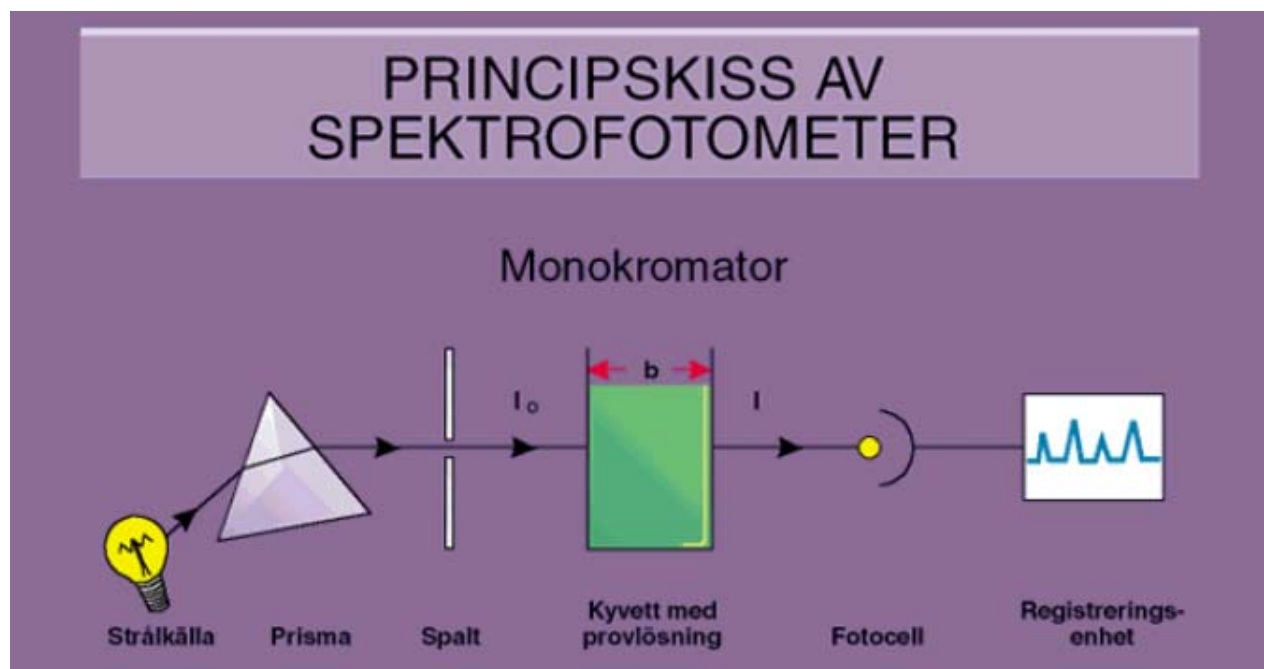
ofullständigt fyllda inre elektronskal, och det är känt att t ex krom- och manganföreningar uppvisar karakteristiska färger. I vissa organiska molekyler förekommer ofullständiga bindningar, där en elektron oscillerar fram och tillbaka mellan olika alternativa lägen. Detta brukar också ge upphov till färgeffekter. Föreningar mellan sådana organiska substanser (reagens) och olika metalljoner uppvisar ofta karakteristiska absorptionsfenomen, vilket utnyttjas inom spektrofotometrin.

Färgade lösningar absorberar delvis en genomfallande ljusstråle. Absorptionen är selektiv inom vissa våglängder och beroende av de aktuella bindingsenergierna hos färgkomplexen. Inom spektrofotometrin använder man sig av absorptionsfenomenen i de ultravioletta (UV) och synliga spektralområdena (VIS), d v s våglängdsområdet 180 – 850 nm.

Läget av absorptionsmaxima längs våglängdsskalan medger en **kvalitativ analys** av föreningen ifråga, medan graden av absorption är beroende av det absorberande ämnets koncentration i lösningen. Genom att mäta absorptionsgraden kan man således genomföra en **kvantitativ analys**.

Mätning av ljusabsorption

Färgintensiteten hos en lösning kan i enklaste fall uppskattas visuellt genom jämförelse med en serie standardlösningar (kolorimetri). För kvantitativa mätningar används dock speciella instrument, spektrofotometrar. Principen för ett sådant instrument framgår av fig 3:4.



Figur 3:4

Lösningen som skall analyseras nedförs i en glaskyvett (vanligen kvartsglas) med noga bestämd tjocklek. Intensiteten hos en monokromatisk ljusstråle, som passerar kyvetten med provlösningen, mäts med en fotocell och registreras på lämpligt sätt. Sambandet mellan infallande ljus I_0 , och det ljus som passerar kyvetten I , beskrivs genom Lambert-Beers lag. I förenklad form har denna lag följande utseende:

$$\log_{10} (I_0 / I) = a \cdot b \cdot c = A$$

där a = absorptionskonstant karakteristisk för varje ämne vid den aktuella våglängden, b = kyvettjockleken och c = det absorberande ämnets koncentration. Produkten abc benämns **absorbans** (A), och eftersom såväl a som b brukar vara konstanta vid en bestämd analysprocess, varierar A linjärt med koncentrationen c .

Instrumentsignalen erhålls således i form av absorbans, vilken plottas som funktion av koncentrationen vid upptagning av en kalibreringskurva. Ursprungsintensiteten I_0 , brukar bestämmas med hjälp av ett s k blindprov, vilket beretts av samma kemikalier som proven, utom att själva färgreagenset uteslutits.

Fotoceller ger inom ett stort område linjär respons, d v s en viss ökning av den infallande ljusenergin ger en motsvarande ökning i den utgående fotoströmmen vid såväl låg som hög absolut ljusintensitet. Vid mätning av absorbansförändringen i en kraftigt färgad lösning blir emellertid den genomfallande ljusintensiteten så svag att fotocellens känslighet blir otillräcklig. Omvänt kommer koncentrationsförändringen i mycket utspädda lösningar inte att kunna mätas med tillräcklig noggrannhet. Optimal noggrannhet får man i lösningar vars absorbans ligger mellan 0,1 och 1, vilket i ljustransmission motsvarar 80 – 10 %. Genom lämpliga utspädningar och val av kyvettjocklek bör provets absorbans anpassas till detta intervall. Vanliga dimensioner på kyvetter är mellan 1 och 5 cm.

UV-VIS-spektrofotometern

För den synliga delen av spektrum används vanligen glödlampor, som ger ett kontinuerligt vitt ljus, medan för det ultravioletta området väte- eller kvicksilverlampor kan användas.

I enklare spektrofotometrar används filter i stället för monokromator, och de s k interferensfiltren ger en ganska god monokromatisering av ljuset. De flesta av dagens spektrofotometrar är dock försedda med gittermonokromator. Ett gitter har fördelen framför prisma, som var vanligare förr, att ge en linjär upplösning av spektrat för hela våglängdsområdet.

Skissen i fig 3:4 visar en spektrofotometer med enkel strålgång. För att uppnå bättre stabilitet och för kompensation av intensitets- och bakgrundsvariationer vid scanning, används ofta dubbelstråleinstrument. Den infallande strålen delas då i två ljusstrålar, varav den ena får passera provlösningen och den andra en referenslösning (blindprov). Skillnaden i intensitet mellan strålarna utgör instrumentsignalen som registreras.

Tillämpningar

Spektrofotometriska metoder användes mer tidigare innan AAS och ICP slog igenom, men metoderna är fortfarande aktuella vid bestämning av många metaller i låga koncentrationer. De används också ofta som referensmetoder och vid analys av referensmaterial. Den s k molybdatmetoden är fortfarande den mest använda kontrollmetoden vid noggrann bestämning av fosfor.

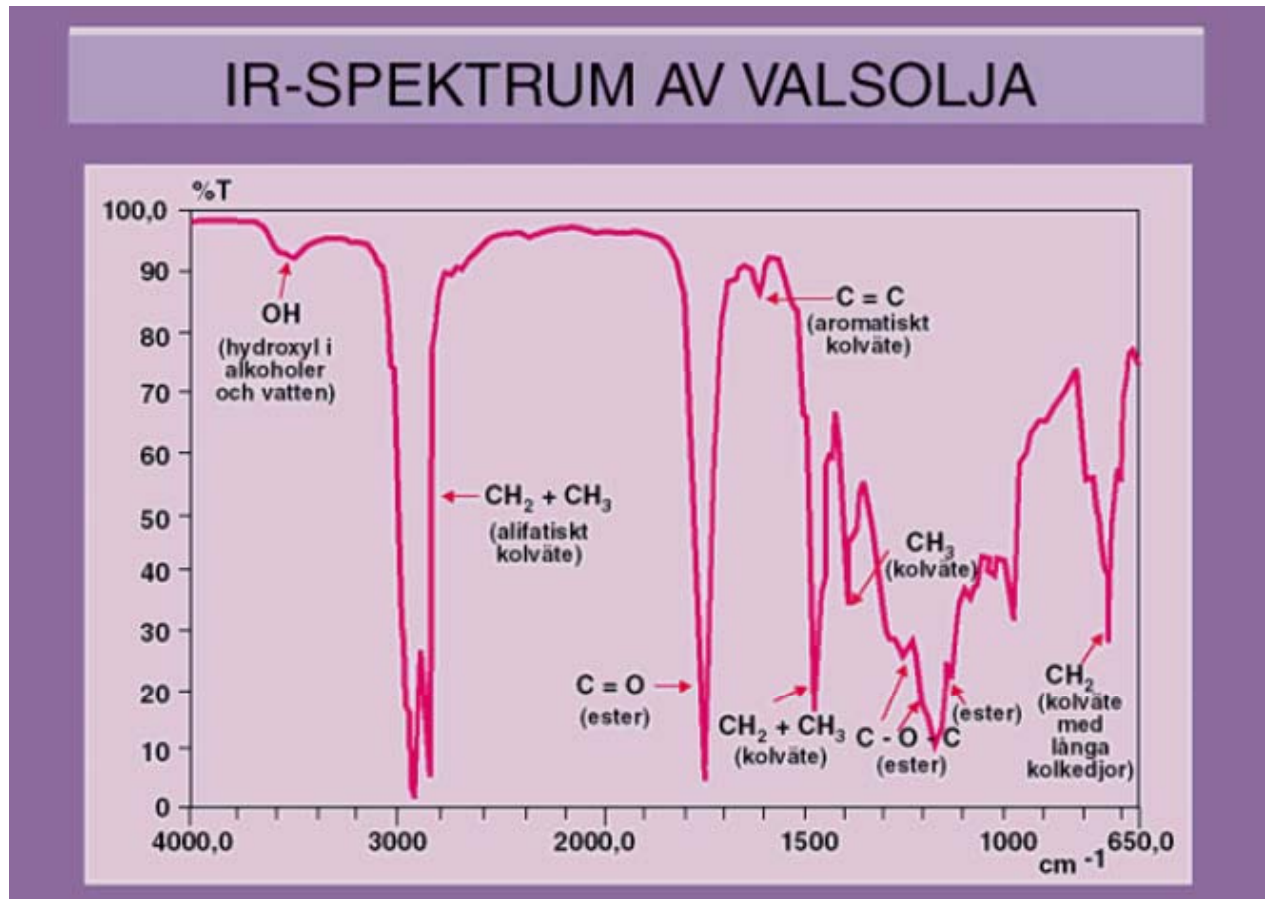
3.2.2 IR-spektrofotometri

För analys och strukturbestämning av organiska ämnen har IR-spektrofotometriska metoder fått stor användning. Inom stål- och metallindustrin används IR-spektrofotometri främst för analys av miljöprov (framförallt bestämning av olja i vatten).

Viktiga tillämpningar inom metallbearbetande industri är analyser av valsoljor och processkemikalier, t ex i form av mottagningskontroller av oljeleveranser samt i samband med problemlösning. Med hjälp av modern s k FTIR-spektroskopi kan även ytföroreningar, ytbeläggningar och färgskikt undersökas. Tekniken kan även användas för gasanalyser, bl a kolväten, kolmonoxid, koldioxid och kväveföreningar i rökgaser.

De fysikaliska fenomen som förorsakar absorption av infraröd strålning kan huvudsakligen hänföras till relativa rörelser mellan atomer och atomgrupper (s k funktionella grupper) i en molekyl. Rörelserna ger upphov till olika spektra, vibrationspektra i området 1 – 25 μm och rotations-

spektra i regionen 50 – 150 μm . Ett IR-spektrum av en valsolja visas i fig 3.5. Valsoljan innehåller bl a mineralolja, estrar, emulgatorer och antioxidanter.



Figur 3:5

Instrumentering

Det finns två olika typer av IR-spektrofotometrar, dispersiva och simultana sk FTIR (Fourier Transform-IR). FTIR-spektrofotometrar dominerar marknaden i dag och karakteriseras av avsevärt högre snabbhet och känslighet än de dispersiva instrumenten. Genom att kombinera FTIR-instrumentet med ett mikroskop eller en gaskromatograf, kan användningsområdet utökas till mikroprover, inneslutningar, skikt eller kromatografiskt separerade substanser. Med hjälp av PC kan jämförelser med referensspektra, kvantitativa analyser samt avancerade yanalyser utföras.

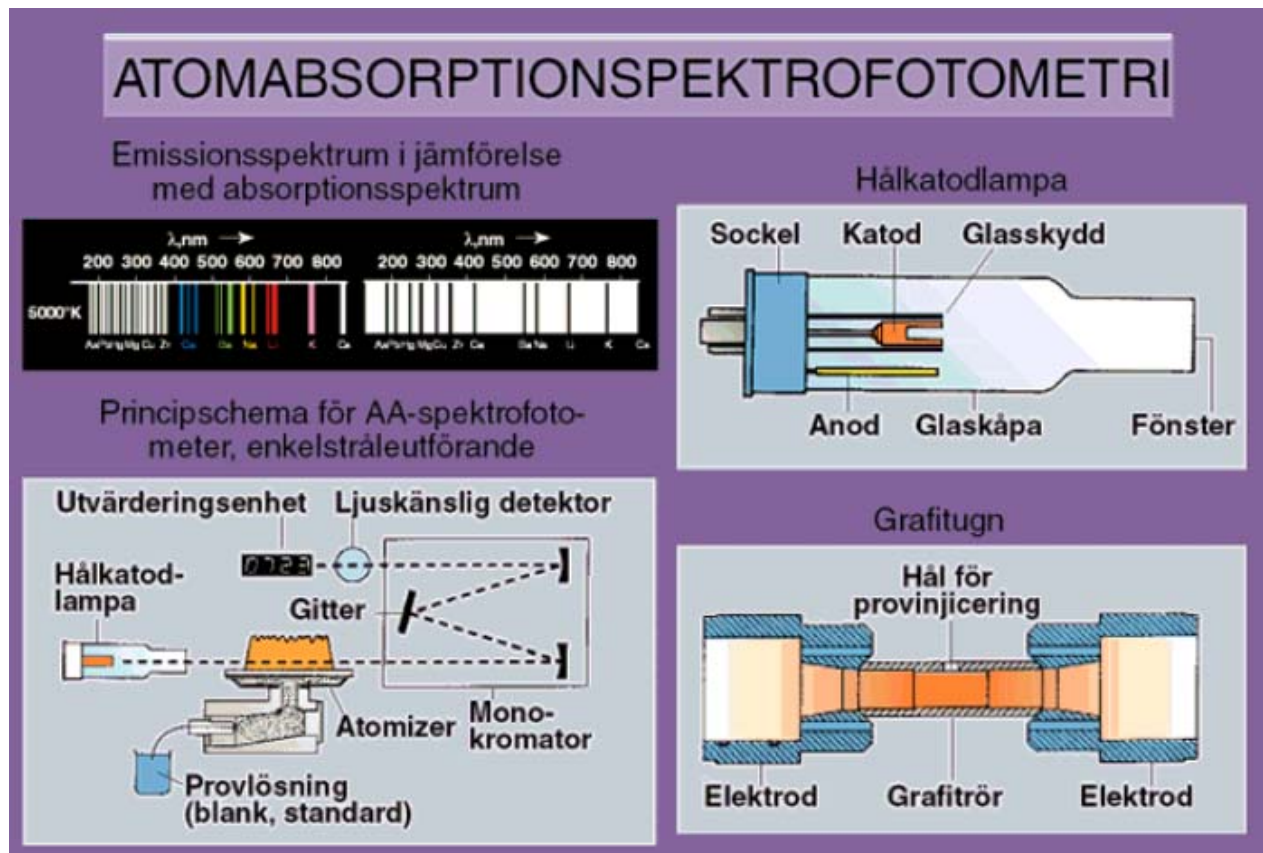
3.2.3 Atomabsorptionspektrofotometri, AAS

Först ett par ord om flammfotometri eller lågfotometri för att särskilja denna teknik från AAS. Vid flammfotometri mäts ljuset från atomer, som exciterats termiskt av t ex en gaslåga. Denna teknik kan användas för bestämning av lättexciterade ämnen, t ex natrium och kalium.

Eftersom flammfotometrin har många begränsningar, ersätts den alltmer av AAS, som har fler tillämpningsområden.

Grundprincipen för AAS är att alla atomer kan absorbera ljus av vissa bestämda våglängder (resonansvåglängder). Så absorberar t ex kopparatomer ljus starkt vid exakt 324,7 nm, eftersom ljus av den våglängden har precis den energi som passar för att "lyfta" kopparatomens energi från grundtillstånd till en högre energinivå. Ljuset som absorberas alstras i regel av en hålkatodlampa, i detta fall med koppar som katod, vilken utsänder den karakteristiska våglängden 324,7 nm. Andra atomslag reagerar inte vid just den våglängden. Specifikt för AAS i jämförelse med AES är att atomabsorptionsspektra är linjefattigare och således mindre känsligt för linjestörningar. Fig

3.6.a visar ett emissionsspektrum från en ICP-ljuskälla i jämförelse med ett absorptionspektrum i samma våglängdsområde, 200 – 800 nm. I likhet med spektrofotometri är Lambert-Beers lag tillämplig även för AAS, dvs den ljusmängd som absorberas är proportionell mot antalet atomer i lågan eller, med andra ord, koncentrationen i lösningen.



Figur 3:6, a-d

Instrumentet

En atomabsorptionspektrofotometer består av följande delar (se fig 3:6.b, som visar principen för ett enkelstråleinstrument):

- * Ljuskälla (hålkatodlampa) som utsänder ljus av den våglängd som är karakteristisk för det element som skall bestämmas.
- * Förstoftare (atomizer) för finfördelning av provlösningen som via en kammare och brännare når lågan.
- * Monokromator som separerar ljuset av den karakteristiska våglängden från annat ljus.
- * Ljuskänslig detektor (fotocell).
- * Utvärderingsenhet som överför mätsignalen till koncentration.

Hålkatodlampan, se fig 3:6.c, består av en katod utformad som en stav, vars ände är ursvarvad till en kopp, innehållande det element som skall exciteras. Vissa katoder består i sin helhet av det element som skall bestämmas, t ex järn, nickel, koppar. Anoden kan utformas som en stav eller ring nära katoden. Katod och anod omsluts av ett glasrör med ett fönster av kvarts. Hålkatodlampan är fylld med neon eller argon av lågt tryck.

När en högspänning, upp till 600 volt, läggs över elektroderna bildas positivt laddade gasjoner, som bombarderar katoden, vilken släpper ifrån sig atomer, som exciteras och emitterar det ifrågakvarande elementets spektrum.

S k multielementlampor med 2-5 element förekommer också. Dessa har dock lägre känslighet än singelelementlampor.

En viktig del i en AA-spektrofotometer är förstoftaren och brännaren vilka bildar en enhet, se fig 3:6.b. Genom ett kapillär sugspövlösningen genom ett fint munstycke, där den finfördelas till en aerosol, som via en kammare sugspö vidare in i lågan. Endast ca 10 % av aerosolen bildar tillräckligt fina droppar så de kan nå lågan. I lågan indunstar aerosolen till partiklar, som vid den höga temperaturen överförs till atomer, som kan interferera med ljus från hålkatodlampan.

Den vanligaste brännargasen är luftacetylen som ger en temperatur av ca 2300°C. För vissa element såsom Al, Si, V och Ti krävs högre temperatur, och då kan en blandning av dikväveoxid (lustgas) och acetylen användas. Man uppnår då en temperatur i lågan av ca 3000°C.

Även om låga detektionsgränser uppnås med flamma, räcker det inte alltid. Detta har lett till utveckling av grafitugnen, som har upp till 100 gånger bättre känslighet. Grafitugnen består av två elektroder mellan vilka ett grafitrör är infäst, se fig 3:6.d. Genom att leda en kraftig ström genom grafitröret erhålls temperaturer upp till 3000°C. Genom ett hål i grafitröret injiceras spövlösningen, vanligen endast 5 – 40 µl. Indunstning sker först vid låg temperatur, varefter temperaturen höjs stegvis för inaskning och atomisering.

Monokromatorn i en AA-spektrofotometer skall kunna särskilja s k resonanslinjer från andra linjer i spektrat från hålkatodlampan. Som ett mått på monokromatorns förmåga att separera våglängder, brukar man tala om "upplösning". Ett typiskt krav på upplösning när det gäller AAS, är att monokromatorn skall kunna skilja på linjer som ligger på 0,2 nm avstånd från varandra.

Även när det gäller AAS är gittermonokromatorn den mest förekommande, se fig 3:6.b. Såväl enkelstråle- som dubbelstråleutförande används. Som detektor används fotomultiplikatorer, som klarar monokromatorns hela våglängdsområde, vanligen 195 – 900 nm.

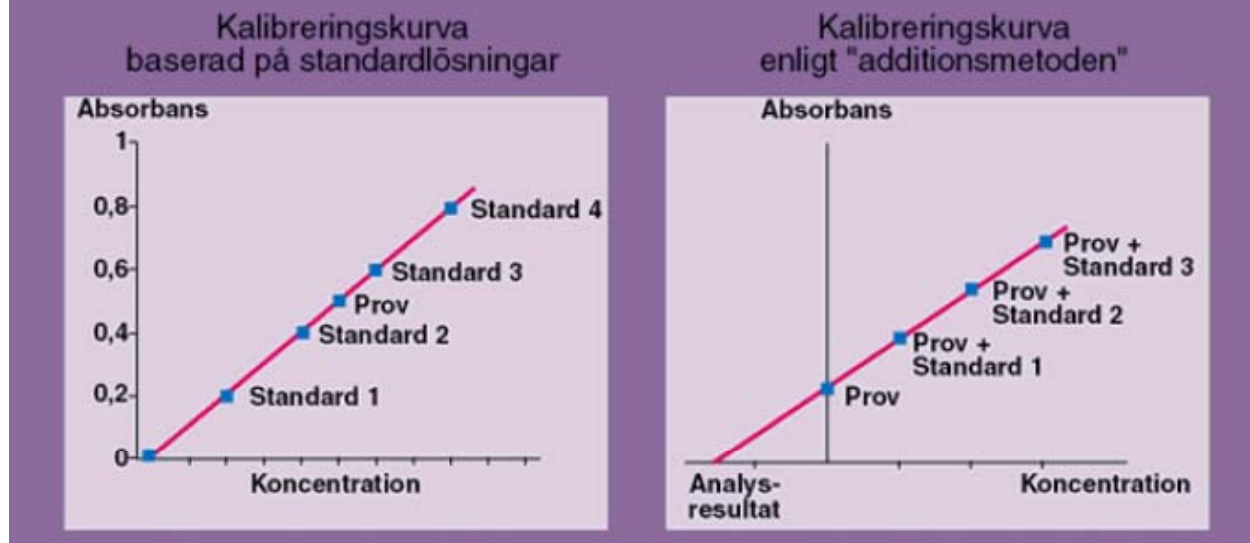
Utvärderingsenheten omvandlar signalerna från fotomultiplikatorn med hjälp av förstärkare och andra elektronikkretsar till tydbar analytisk information. I dag används som regel PC för utvärdering av analysresultatet.

Analysförfarande

I korthet utförs en analys med AAS enligt följande:

- * Provet löses och spädes till en exakt volym, t ex 100 ml.
- * En "blank" bereds på samma kemikalier som provet och späds till samma volym.
- * En serie standardlösningar med exakt kända koncentrationer bereds.
- * AA-spektrofotometern ställs in enligt manualen.
- * Blank, standarder och prov mäts och respektive absorbans lagras.
- * En kalibreringskurva av blank och standarder plottas enligt fig 3:7.a.
- * Provets koncentration utvärderas på kalibreringskurvan.

ATOMABSORPTIONSPEKTROFOTOMETRI



Figur 3:7, a-b

En annan kalibreringsteknik är den så kallade additionsmetoden, som kan vara att föredra speciellt för prover med risk för matrisstörningar. Denna metod går ut på att till ett antal alikvota delar av provlösningen, t ex 4 st, sätta olika kvantiteter standardlösning till 3 av proven. Typisk tillsats kan vara 50 %, 100 % och 150 % av den förväntade koncentrationen i provet. Efter uppspädning till samma volym, mäts alla fyra lösningarna och plottas en kalibreringskurva enligt fig 3:7.b. På kurvan kan analysresultatet avläsas som interceptet på den extrapolerade x-axeln.

3.2.4 ICP – Atomemissionsspektrometri

ICP står för **Induktivt kopplat plasma**, vilket anger principen för ljuskällan. Utförandet av själva spektrometern är i övrigt likt det hos spektrometrar med andra ljuskällor såsom gniststativ och glimlampa. Medan AAS slog igenom under 1960-talet kom genombrottet för ICP under slutet av 1970-talet och har utvecklats starkt sedan dess.

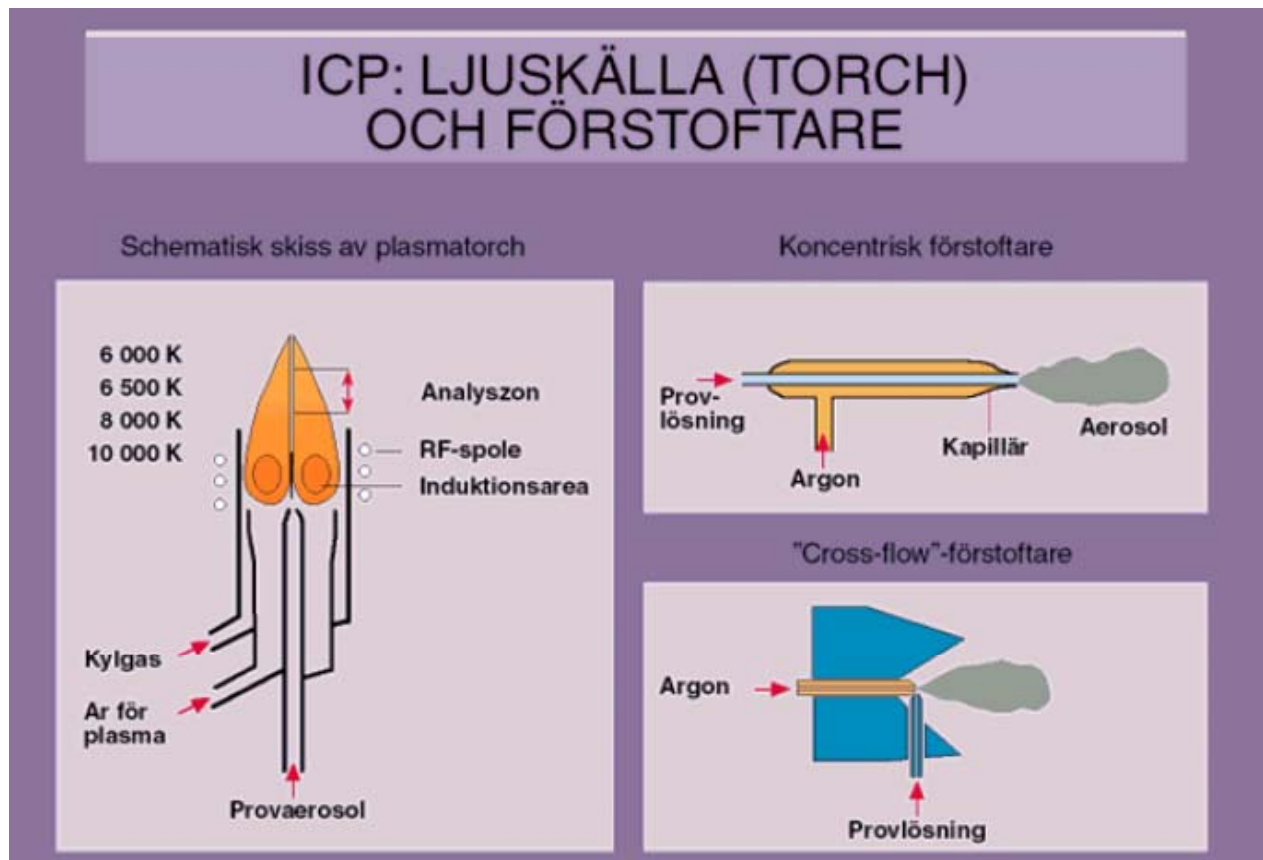
Atomemissionsspektrometri förkortas AES, vilket är den korrekta beteckningen. För att inte förväxlas med Auger emissionsspektrometri föredrar de flesta den äldre beteckningen OES, vilket står för optisk emissionsspektrometri. I fortsättningen används här OES.

Tekniken bygger på att atomerna i ett prov kan exciteras av en ljuskälla och sända ut fotoner av en speciell frekvens. Fotonerna motsvarar elektronövergångar från en energinivå till en annan i atomernas yttre elektronskal. I en låga, som är en relativt kall ljuskälla, exciteras endast lättexciterade element, såsom natrium och kalium, medan andra element föreligger som neutrala atomer och molekyler, vilka kräver högre energi för att exciteras. ICP-ljuskällan bildar ett argongasplasma med hög temperatur, mellan 6 000 och 10 000 K, så att både neutrala atomer och joner kan exciteras. Detta bidrar till att ICP ger högre känslighet än andra ljuskällor för många element, men också att ett linjerikt spektrum erhålls, som kan vålla vissa problem när det gäller linjestörningar.

Ljuskällan

Fig 3:8.a visar schematiskt uppbyggnaden av ljuskällan, som på engelska heter torch. Den består av tre koncentriska kvartsrör genom vilka argongas får strömma. Runt det yttersta kvartsröret sitter en induktionsspole, som när den kopplas till en högfrequensgenerator alstrar ett magnetfält,

vilket ger energi åt plasmat. Vanligt frekvensintervall är mellan 15 och 50 MHz. Effekten kan variera mellan 0,5 och 3,0 kW. Genom det innersta kvartsröret transporteras provet i form av aerosol med argon in i plasmats centrum. Argonflödet i det mellersta röret tjänar till att underhålla plasmat, medan flödet i det yttersta röret fungerar som kylning.



Figur 3:8,a-c

Som kylgas kan även kväve användas. Plasmat tänds med en elektrisk gnista, som initierar en jonisering av argongasen. En växelverkan mellan joner och magnetfält resulterar i ytterligare jonisering av argongasen, och genom kollisioner mellan joner och argonatomer utlöses en kedjereaktion, så att ett plasma bildas.

Förstoftare

ICP används i första hand för analys av prov i lösning. För att överföra provet till en aerosol, som kan ledas vidare in i plasmat, används en pneumatisk förstoftare eller nebulizer, i likhet med AAS. Beroende på det låga gasflödet, ca 1 l/min, mot 5-10 l/min för AAS, är det svårare att åstadkomma en väl fungerande förstoftare för ICP. Den vanligaste typen av förstoftare är av koncentrisk modell enligt fig 3:8.b. Ett alternativ är den så kallade cross-flow-förstoftaren enligt fig 3.8.c, som är okänsligare för igensättningar, t ex av salter. Som fallet är med AAS, måste aerosolen passera en blandningskammare, där de största dropparna avskiljs före inträdet i plasmat.

Spektrometern

Såsom tidigare nämnts är uppbyggnaden av själva spektrometern lik de med andra ljuskällor. Se vidare under punkt 3.3.1 för beskrivning av en optisk spektrometer. Fig 3:9 visar en bild på en modern ICP-spektrometer.

ICP-SPEKTROMETER



Figur 3:9

Kalibrering och analys

Kalibrering och analys med ICP är i princip mycket lika de rutiner som gäller för AAS. Såväl rena substanser som referensmaterial används vid kalibrering. Dock bör man vara vaksam när det gäller linjestörningar, om proven innehåller höga halter av någon övergångsmetall, t ex järn.

ICP har emellertid många fördelar i jämförelse med AAS, t ex:

- * multielementkapacitet
- * stort dynamiskt arbetsområde
- * linjära eller nästan linjära kalibreringskurvor
- * låga detekterbarhetsgränser
- * inga eller ringa interelementeffekter

ICP-MS

En relativt ny instrumentkombination är ICP och masspektrometri (ICP-MS). Plasmata används där som jonkälla tack vare den höga temperaturen. Metoden lämpar sig bäst för spårämnesbestämning, särskilt för element med höga masstal. Det är en snabb metod och möjlighet finns att scanna över hela periodiska systemet. Inom en minut efter provupplösning kan resultat erhållas för ett stort antal element.

Interferenser från vissa metalloxider begränsar dock metoden vid bestämning av några element, bl a kadmium, tellur och selen. Vid Institutet för Metallforskning i Stockholm har ICP-MS-metoden ingående utprovats och rapporterats. Dessutom har såväl okända prov av stål, metaller och legeringar som certifierade referensmaterial analyserats med 30 à 40 spårämnen.

3.3 Instrumentella analyser på fasta prov

3.3.1 Optisk emissionsspektrometri med gnistexcitering

OES med gnistexcitering är utan jämförelse den vanligaste spektrometriska metoden för rutinmässig analys av stål och metaller. Anledningarna är flera: metoden är snabb, max 2 minuter per prov; hög precision och låga detekterbarhetsgränser för flertalet element; simultanmätning av så gott som alla element av intresse, i dag t o m kväve. En begränsning är dock haltområdena, som är snävare än t ex ICP och XRF.

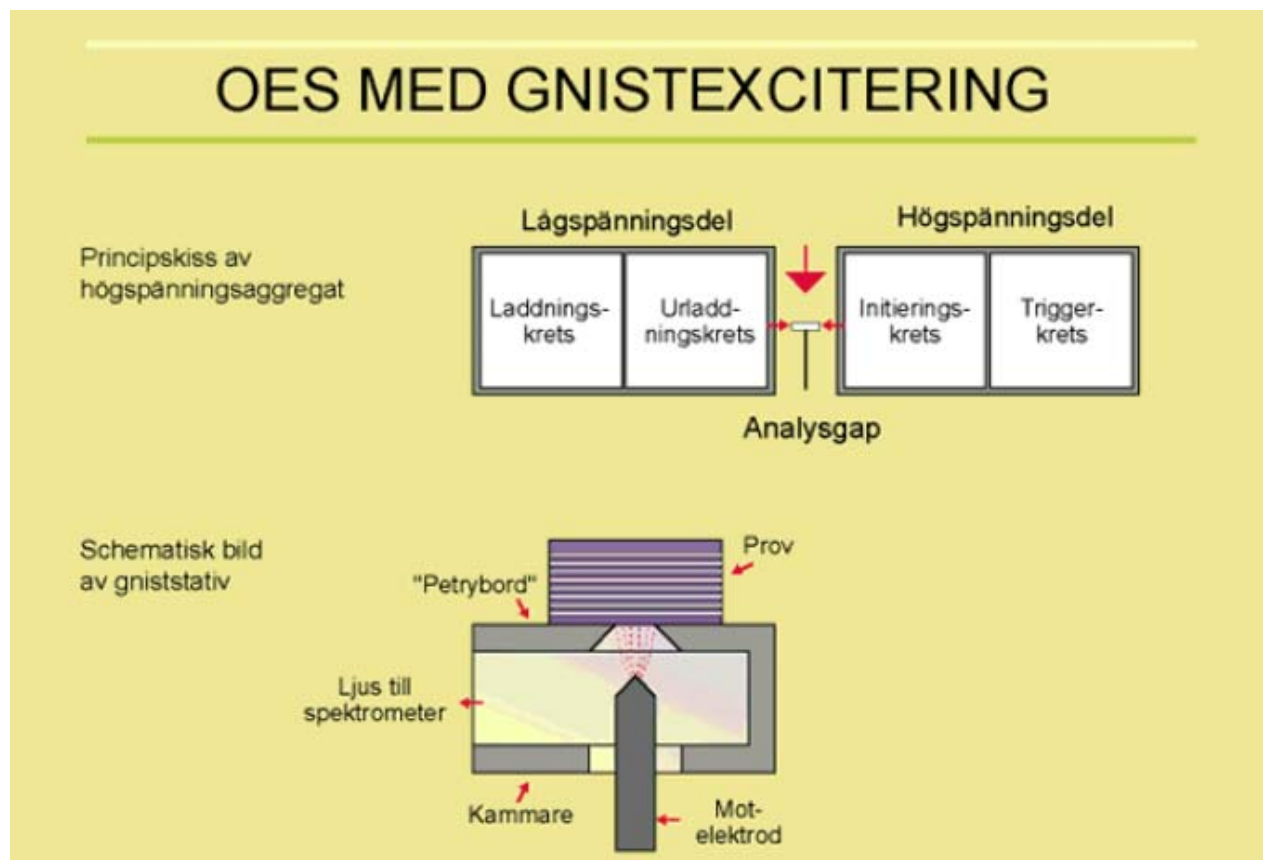
En optisk emissionsspektrometer kan indelas i följande enheter:

- * energikälla (högspänningsaggregat)
- * dispersivt medium (själva spektrometern)
- * utvärderingsenhet (mätelektronik och dator)

Energikällan

För att direkt kunna alstra strålning från fasta prov, måste man tillföra så hög energi att en representativ del av provet smälter och förångas. Detta kan man åstadkomma med en elektrisk urladdning. Tidigare, under 1940- och 1950-tal, använde man likströmsbåge, som ger en temperatur av 4000-5000°C. I vissa fall används fortfarande likströmsbåge, som ger hög känslighet vid spårämnesbestämning. Problemet är dock dålig stabilitet, vilket resulterar i dålig reproducerbarhet.

God reproducerbarhet erhålls däremot av en kondenserad gnisturladdning genererad av ett högspänningsaggregat. Fig 3:10.a visar schematiskt hur ett sådant aggregat är uppbyggt.



Figur 3:10, a-b

I lågspänningsdelens laddningskrets sker upptransformering och likriktning av växelspanningen samt laddning av en kondensator. I urladdningskretsen frigörs den uppladdade energin till analysgapet via motstånd och induktionsspole, vilkas värden går att variera.

Gnisturladdningen kan på så sätt påverkas så att den får en mer bågliknande karaktär. Frekvensen hos gnistan kan variera mellan 50 och 400 Hz. Då spänningen över analysgapet endast rör sig om 400 – 600 V, erfordras en initiering av gnistan. Detta sker genom högspänningsdelen, som genererar högspända gnistor med försumbar energi.

Den momentana strömstyrkan i gnisturladdningen kan nå höga värden, vilket ger temperaturer upp till 10 000 K. Detta innebär att de atomer från provet som finns i urladdningszonen inte endast exciteras i sitt grundtillstånd utan även från högre jonisationsstadier. Gnistspektrum innehåller därför betydligt fler linjer än ett bågspektrum.

Avgnistningen av ett prov brukar delas in i förgnistning och integrering. För att utjämna eventuella variationer i ytan av provet, är det vanligt att låta förgnistningen få högre energi ("HEPS": high energy pre spark) än den efterföljande integreringen. Med modern och snabb elektronik är det nu också möjligt att diskriminera varje enskild gnista, helt eller delvis, för att förbättra analysprestanda. Moderna spektrometrar är utrustade med s k tidsupplöst elektronisk integrering. Detta innebär att från varje individuell gnista används endast den "bästa" delen av signalen. Denna teknik ger lägre bakgrund samt bättre känslighet och precision.

Spektrometern

För att kunna identifiera och mäta det ljus atomerna utsänder, måste det ledas in i en spektrometer, där det delas upp i olika våglängder. I princip kan samma typ av spektrometer användas för olika ljuskällor. Två principiellt skilda spektrometrar förekommer, nämligen **sekvensiella** och **parallella** (simultana). Med den sekvensiella spektrometern mäts ett element (linje) i taget, medan den parallella mäter så många element samtidigt som den är utrustad för (vanl. upp till 60 st).

Stativet är den enhet på spektrometern där provet sätts fast. För att skydda provytan mot oxidation sker gnistningen i argon, som får strömma genom gnistkammaren, se fig 3:10.b. Motelektroden är vanligen av volfram och har konisk spets. Elektrodståndet kan variera mellan 3 och 5 mm. Vissa spektrometertillverkare utnyttjar optiska ljusledare, som kan riktas mot en viss del av gnistplasmata och leda in ljuset i en separat enhet av spektrometern.

Spektrometers optiska del (polykromatorn) består av följande komponenter:

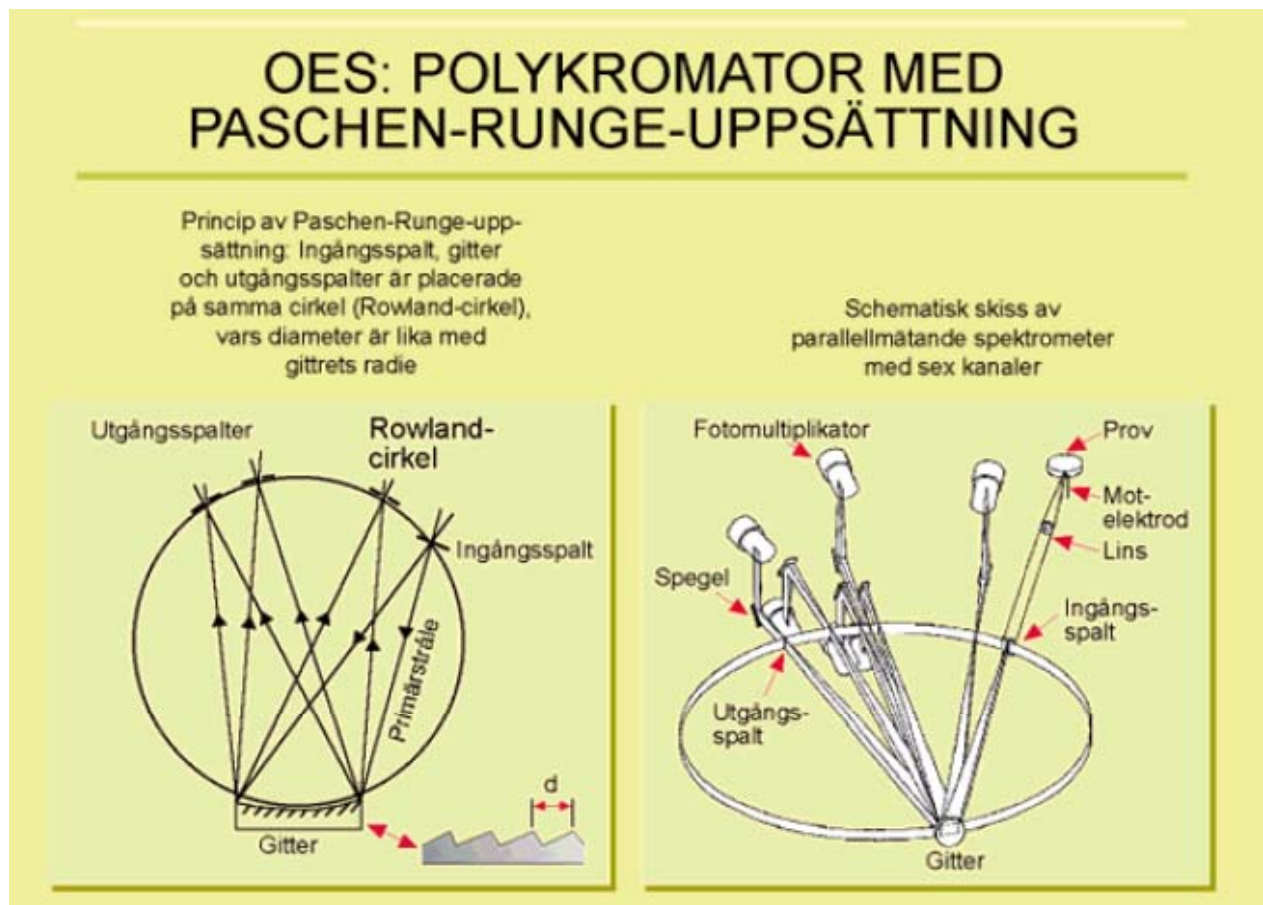
- * kondensorn
- * ingångsspalt
- * reflexionsgitter
- * utgångsspalt
- * speglar
- * detektorer

Spektrometers optiska utförande utgår från en s k Rowlandcirkel, vilket innebär att ingångsspalt, gitter och utgångsspalt är placerade på en cirkel med en diameter som är lika med gitterets radie ("Paschen-Runge"-uppsättning). Detta mått benämns spektrometers fokallängd. Vanliga fokallängder är 0,5, 0,75 och 1,0 m (större fokallängd = bättre upplösning).

Linsen samlar och fokuserar ljuset på ingångsspalten, som släpper in lämplig del av ljuset i spektrometern. Ingångsspaltens öppning påverkar i viss mån spektrometers upplösning. En vanlig spaltöppning är 20 μm .

Ingångsspaltens läge i fokalplanet är justerbart och bestämmer hur spektrat skall avbildas på utgångsspaltarna. Justeringen kallas **profilering**.

Gittret spjälkar upp ljuset i sina spektrala beståndsdelar, som fokuseras och avbildas på utgångsspaltarna. Öppningen på dessa avgör hur mycket ljus av respektive våglängd som skall släppas igenom till fotomultiplikatorerna. Utgångsspaltarna brukar ha en öppning mellan 35 och 75 μm . Fig 3:11.a och b visar i princip strålgången och de optiska komponenternas placering. Avlänkningen av ljuset i speglarna är till för att få plats med så många kanaler som möjligt.



Figur 3:11, a-b

Gittret

Hjärtat i en optisk spektrometer är gittret. Dess förmåga att sprida ljuset benämns **dispersion** och är beroende av hur många ritsar gittret har per mm. Ju fler ritsar desto bättre dispersion. Vanliga tal är 1000-2400 linjer per mm för mekaniskt ritsade gitter.

Ett annat begrepp är **upplösningsförmåga**, vilket brukar definieras som den våglängdsseparation som gör det möjligt att skilja två linjer från varandra. Detta i sin tur är avhängigt totala antalet linjer som är belysta på gittret. Större gitter ger således bättre upplösning. En hög upplösning gör dock spektrometers våglängdsområde mer begränsat. Vid dimensionering av en spektrometer är det således en balansgång mellan att täcka in sitt analysbehov och att samtidigt få så bra prestanda som möjligt.

Tidigare användes prisma i stället för gitter som dispersivt medium, men i dag är det så gott som uteslutande gitter som gäller. Gittret har i motsats till prismet fördelen att ha nästan linjär dispersion över hela våglängdsområdet. Dessutom kan spektrallinjer av högre ordning användas om gittret är framställt genom mekanisk ritsning. Gitter framställda med laser (holografiska) är inte lika bra för högre ordningar. Å andra sidan kan sådana gitter framställas med större linjetäthet.

Våglängder under ca 200 nm absorberas starkt av luftens syre, varför spektrometern endera måste hållas under vakuum eller spolas med argon eller kväve. Vanliga element med linjer i detta område är kol, fosfor, svavel, bor och kväve.

Detektorer, registrering

Ursprungligen användes fotografisk registrering av spektrum, men i dag är detta inte aktuellt när det gäller rutinanalyser. I stället används fotomultiplikatorer (PMT), som det finns ett antal olika typer av, med varierande energikänslighet. Fotodioder kan i princip också användas, men dessa har lägre känslighet i det låga våglängdsområdet.

Man har även börjat använda fotodiod-array med stort antal dioder (pixels) sammansatta till en "elektronisk film". Andra benämningar på denna typ av detektorer är CCD (Charge-Coupled-Device) och CID (Charge-Injection-Device). Med sådana detektorer finns möjlighet att göra såväl simultan bakgrundsmätning som profilering.

De små detektorelementen (20–30 μm) kräver en tvådimensionell fokusering av spektrum. Detta kan erhållas med hjälp av en så kallad Echelle spektrometer. Känsligheten för solid-state-detektorer är dock fortfarande sämre än för fotomultiplikatorer.

Fotomultiplikatorn alstrar en ström som är proportionell mot ljusintensiteten hos spektrallinjen. Genom att låta den erhållna strömmen ladda en kondensator, kommer laddningen över den att motsvara ett "medelvärde" på strömmen under mättiden. Detta medför att spänningen över kondensatorn är proportionell mot ljusintensiteten och även mot elementkoncentrationen. Nyare spektrometrar har elektronik med direkt integrering utan kondensatorer.

Kalibrering och standardisering

Vid grundkalibrering av en optisk spektrometer för prov i fast form kan man inte använda rena kemikalier, utan man är hänvisad till referensmaterial (RM) med kända elementkoncentrationer, eventuellt kompletterat med egna prover, som analyserats med andra metoder.

Vid kalibreringen erhålls för varje element och referensprov ett intensitetsvärde I , som tillsammans med provets uppgivna koncentration C , matas in i spektrometerdatorn. En kalibrering för stålanalyser kan kräva hundratals referensprov, och det blir således ganska stora datamängder att hantera. Ett regressionsprogram beräknar kurvfunktionen för respektive element. Det är sällan funktionen är linjär, utan i regel handlar det om andra- eller tredjegrads polynom. Ett tredjegrads polynom får följande utseende:

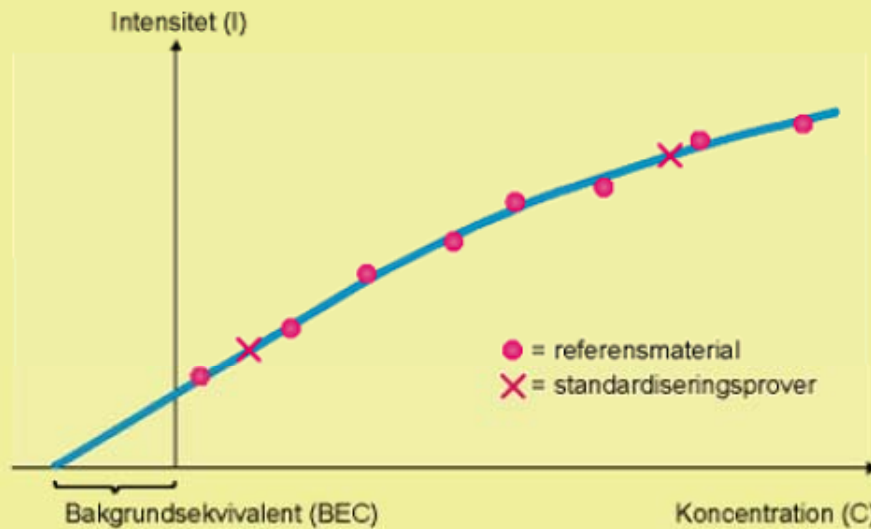
$$C = a_0 + a_1 \cdot I + a_2 \cdot I^2 + a_3 \cdot I^3$$

där a_n är koefficienter erhållna vid regressionen. För att öka stabiliteten använder man inte ett elements absolutintensitet utan kvoten mellan intensiteten för elementet och intensiteten för en stabil linje av baselementet, i detta fallet järn, dvs $I = I(\text{el})/I(\text{Fe})$. Eventuella interelementeffekter beror vanligen på linjestörning och/eller matrisinterferens, vilka man måste korrigera för. Korrektionstermerna beräknas i regressionen.

Beroende på bl a nedsmutsning av gniststativ och lins samt eventuella variationer i elektriska kretsar, kan kalibreringen ändras och måste därför kontrolleras med vissa intervall, t ex efter ett antal prover eller med vissa tidsintervall. Detta sker genom att analysera standardiseringsprover (eng. setting up samples), vanligen ett lågprov och ett högprov. I fig 3:12 visas en typisk analyskurva, där kalibreringsunderlaget (RM:s och CRM:s) markerats med punkter och standardiseringsproven med kryss.

KALIBRERINGSKURVA

Instrumentsignalen (intensiteten) I , som funktion av koncentrationen C , med bakgrundsekvivalenten BEC markerad



Figur 3:12

Tillåtna intervall för standardiseringsproven läggs in i spektrometerdatorm, som larmar om resultatet av standardiseringen går utanför gränserna.

Analysförfarande

Spektrometern kan förses med ett antal analysprogram med olika gnistparametrar, elementkanaler och koncentrationsområden. I och med att spektrometern är kalibrerad och inställd, är det mycket enkelt att använda den.

Analysgången är följande:

- * renborstning av elektrod
- * fixering av provet i gniststativet
- * val av analysprogram
- * initiering av providentitet
- * start gnistning nr 1
- * flytta provet
- * start gnistning nr 2
- * kontroll av utskrift
- * eventuell ytterligare gnistning (t ex vid dåligt prov) eller komplettering av element bestämt på annat sätt
- * rapportering

Enkelheten i förfarandet inbjuder till automatisering, vilket också sker i allt större utsträckning, se vidare kap 7.

Bakgrundsekvivalent (BEC) och detekterbarhetsgräns (DL)

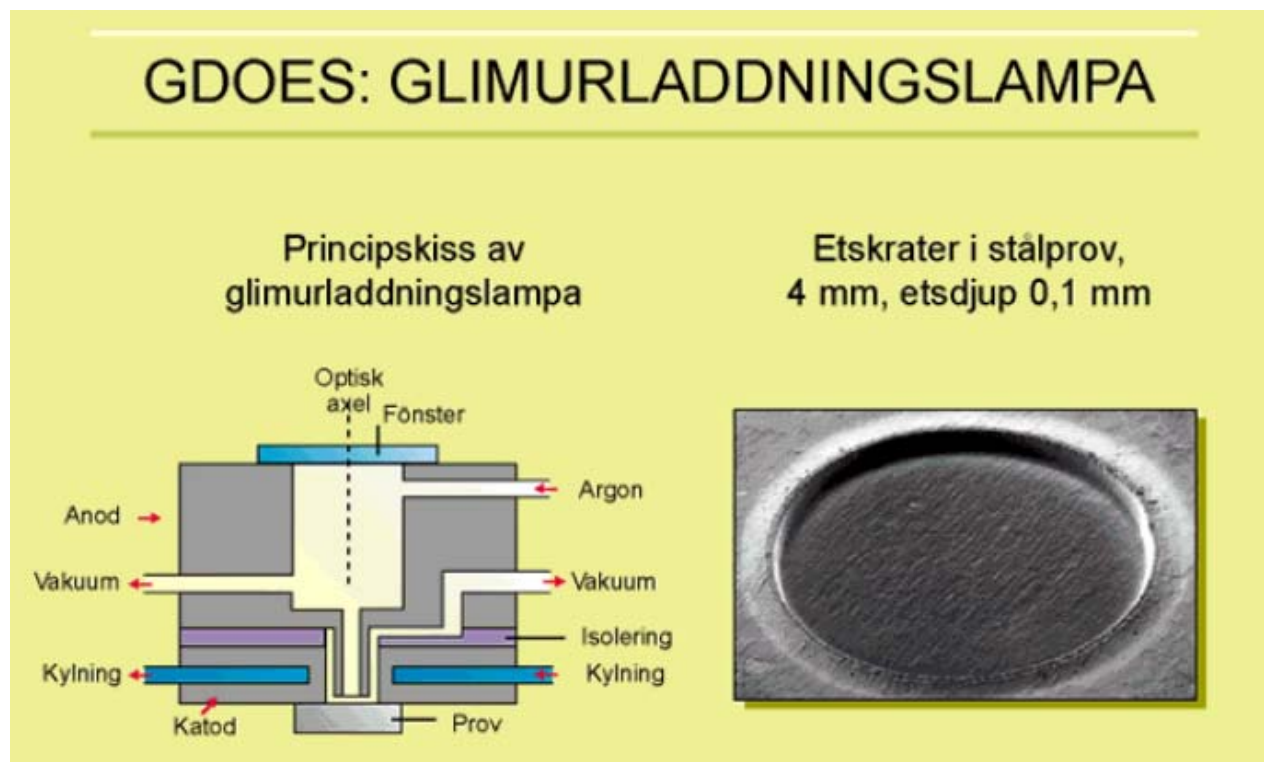
Beroende på att en viss mängd strålning alltid kommer in i spektrometern, ger detta en bakgrund under själva spektrumet. Bakgrunden bestämmer i stor utsträckning med vilken precision man kan bestämma låga halter av ett element och har således stor betydelse för detekterbarhetsgränsen. Ett vanligt sätt att uttrycka detta är att ange bakgrundsekvivalenten **BEC** (Background Equivalent Concentration), vilken definieras som den koncentration av elementet som ensamt skulle ge samma ljusintensitet som bakgrunden.

På motsvarande sätt definieras detekterbarhetsgränsen **DL** (Detection Limit) som den koncentration som är lika med tre gånger standardavvikelsen för bakgrunden. Som framgår av fig 3:12 erhålls värdet på BEC direkt genom att extrapolera analyskurvan. Instrumenttillverkarna anger ofta DL för olika element i sina broschyrer.

Sambandet mellan BEC och DL brukar uttryckas i formeln $DL = 3 \cdot RSD \cdot BEC$, där RSD motsvarar relativa standardavvikelsen för bakgrundssignalen. I praktiken har det visat sig att BEC vanligen är 20-30 gånger större än DL. BEC och DL är mycket användbara för att kontrollera en spektrometers status och för att jämföra olika instrument. Man skall dock inte sätta likhetstecken mellan DL och den lägsta koncentration av ett element som man kan rapportera. Denna halt kallas undre bestämbarhetsgräns och bör sättas 3-5 ggr DL.

3.3.2 Optisk emissionsspektrometri med glimurladdningslampa (GDOES)

Som alternativ till gniststativ har under senare år glimurladdningslampa (GDL, Glow Discharge Lamp) börjat användas allt mer. Den första glimurladdningslampan konstruerades av W. Grimm redan på 1960-talet. Det är en ljuskälla baserad på principen lågtrycksurladdning i ädelgasatmosfär. Fig 3:13.a visar konstruktion och princip av en GDL.



Figur 3:13, a-b

Provet, som måste vara plant och elektriskt ledande, får utgöra katod i lampan. Anoden är utformad som ett rör med 7 – 8 mm innerdiameter, och dess mynning befinner sig omedelbart

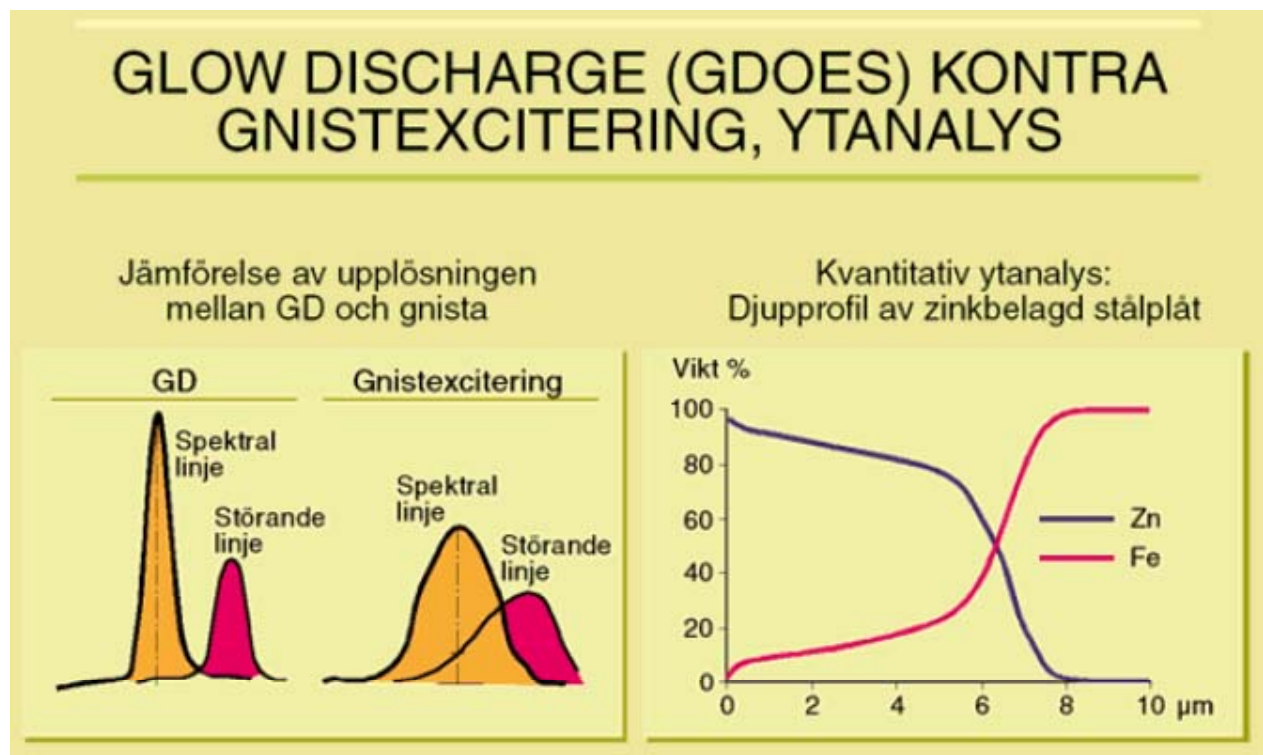
(0,2 mm) framför provet. Urladdningsrummet evakueras med en kapselpump och genomspolas därefter med argon vid ett tryck av ca 130 Pa.

Då en spänning av storleksordningen 500 – 1000 V anbringas, uppstår en elektrisk urladdning. Ett område på den katodiska provytan, som motsvarar anodöppningen, bombarderas av positivt laddade joner från plasmat. Provytan jonetsas av urladdningen (eng. cathodic sputtering). En del av det bortetsade provmaterialet exciteras i glimskiktet och ger upphov till optisk emission av de ingående elementens karakteristiska våglängder.

Då jonetsningen är jämn över brännfläcken, åstadkoms en krater med i stort sett plan botten. Fig 3:13.b visar ett foto av en etskrater i ett stålprov. Diametern är 4 mm och etsdjupet 0,1 mm.

En undersökning har utförts vid Institutet för Metallforskning (IM) i Stockholm för att jämföra gniststativ med GDL. Undersökningen visar flera fördelar när det gäller GDL, bl a följande:

- * mindre känslig för matriseffekter och linjeinterferenser, se fig 3:14.a
- * linjära analyskurvor upp till höga legeringshalter
- * lägre detekterbarhetsgränser för många vanliga element



Figur 3:14, a-b

Nackdelen med GDL i jämförelse med gniststativ är något längre analysid och omständligare hantering, bland annat p g a noggrann provberedning.

Ytanalys /djupprofilanalys med GDL

Då urladdningsrummet i glimurladdningslampan hela tiden evakueras, befinner sig i varje ögonblick i plasmat provmaterial härrörande från endast ett fåtal atomlager.

Dessa egenskaper gör glimurladdningslampan lämplig för ytkemisk analys, eftersom man kan följa intensitetsförändringar från olika element i plasmat allteftersom jonetsningen av provytan fortgår. I jämförelse med andra ytanalystekniker, såsom Auger och SIMS, är GDL enklare och snabbare att tillämpa.

Från början användes ytanalys med GDL mest i kvalitativt hänseende. Efter grundläggande undersökningar vid IM, har man där utvecklat system även för kvantitativ ytanalys (djupprofilanalys), vilket har stor betydelse för kvalitetskontroll vid ytbeläggning av stål och metaller. Andra tillämpningar är studium av gränsskikt och utarmade zoner. Med djupprofilanalys kan skikt mellan några nm och ca 150 μm studeras. Denna metod har vunnit internationell uppmärksamhet. Fig 3:14.b visar en djupprofil av zinkbelagd stålplåt.

3.3.3 Röntgenfluorescensspektrometri, XRF

Medan OES med gnistexcitering är begränsad till analys av metalliska prover, har XRF fördelen att kunna användas för analys av praktiskt taget alla typer av material, såväl metalliska som oxidiska. Proven kan vara kompakta eller pulverformiga, och med särskilda provhållare kan även vätskor analyseras.

En annan fördel med XRF är att metoden i princip är oförstörande, vilket bl a är positivt med tanke på minskad förbrukning av kalibrerings- och standardiseringsprover. En modern röntgenspektrometer har hög stabilitet, vilket bidrar till att precisionen vid XRF-analys är bättre än andra instrumentella analysmetoder. Röntgenmetodens begränsningar är främst dålig detekterbarhet vid bestämning av lätta element ($Z < 12$), även om prestanda i detta avseende har förbättrats under senare år.

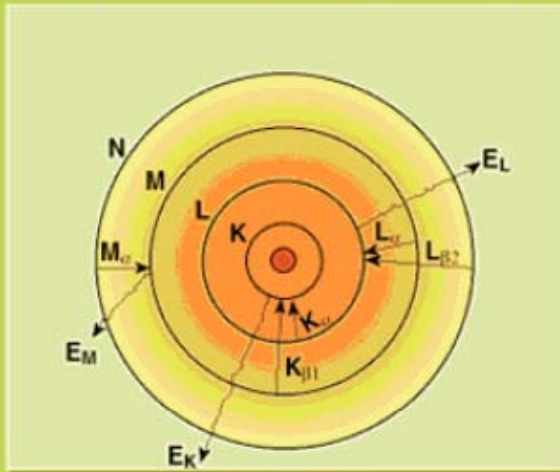
De första röntgenspektrometrarna kom i praktiskt bruk i slutet av 1950-talet. I dag är XRF-tekniken allmänt tillämpad vid stålverkslaboratorier och vid andra laboratorier som arbetar med oorganiska analyser.

Röntgenstrålningens uppkomst

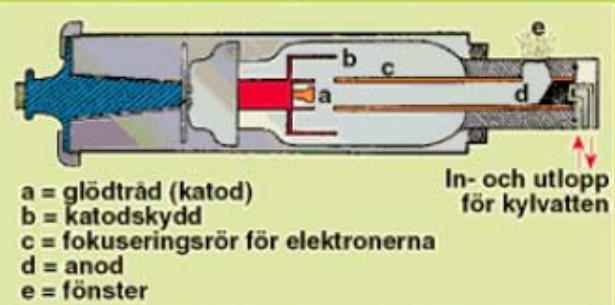
Elektronerna i en atom befinner sig i bestämda energitillstånd, s k elektronskal, vilka från atomkärnan räknat benämns K, L, M, N - - -, se fig 3.15.a. Vi har tidigare konstaterat att synligt och ultraviolett ljus alstras genom elektronövergångar i atomernas yttre skal. Ju längre ut från kärnan elektronen befinner sig, desto lättare är det att påverka den (mindre energi behövs). När det gäller röntgenstrålning är det elektronövergångar i skalen närmast atomkärnan som är upphovet, och för detta krävs hög energi.

RÖNTGENFLUORESCENSPEKTROMETRI

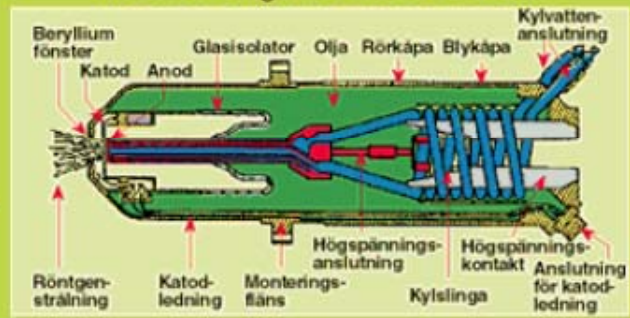
Atommodell som visar elektronövergångar, vilka ger upphov till olika slag av karakteristisk röntgenstrålning



Principskiss av röntgenrör med sidfönster



Modernt röntgenrör med ändfönster



Figur 3:15, a-c

När ett material bombarderas med elektroner av hög hastighet eller bestrålas med energirika fotoner, finns en viss sannolikhet att någon av de elektroner som befinner sig närmast atomernas kärnor skjuts bort och efterlämnar ett tomrum.

En elektron från något av de yttre skalerna intar då den tomma platsen. I den yttre banan hade elektronen emellertid högre energi än i den nya inre banan, och energiskillnaden kommer att sändas i form av elektromagnetisk strålning. Om våglängden hos denna strålning är mellan 0,01 och 10 nm, kallar vi den röntgenstrålning.

Varje möjligt elektronsprång mellan de olika energinivåerna ger upphov till strålning av bestämd energi, vilken är karakteristisk för atomen i fråga. Denna energimängd är proportionell mot strålningens frekvens ν , och alltså omvänt proportionell mot dess våglängd, λ . Den alstrade röntgenstrålningen benämns efter mellan vilka skal elektronövergångarna sker, t ex K_α , K_β , L_α o s v. Fig 3:15.a åskådliggör detta.

Röntgenröret

En skiss av ett röntgenrör visas i fig 3:15.b. Principen är i korthet att katoden, som är utformad som en glödtråd upphettas genom en elektrisk ström. Genom att lägga en hög spänning mellan katod och anod, accelereras elektroner mot anoden. Vid elektronernas uppbromsning i anodmaterialet genereras röntgenstrålning, vilken visar sig dels som en kontinuerlig strålning och dels som en karakteristisk strålning, det senare under förutsättning att spänningen är tillräckligt hög. Den karakteristiska strålningens våglängd är beroende av anodmaterialet. För att röntgenröret skall fungera måste det evakueras till högvakuum.

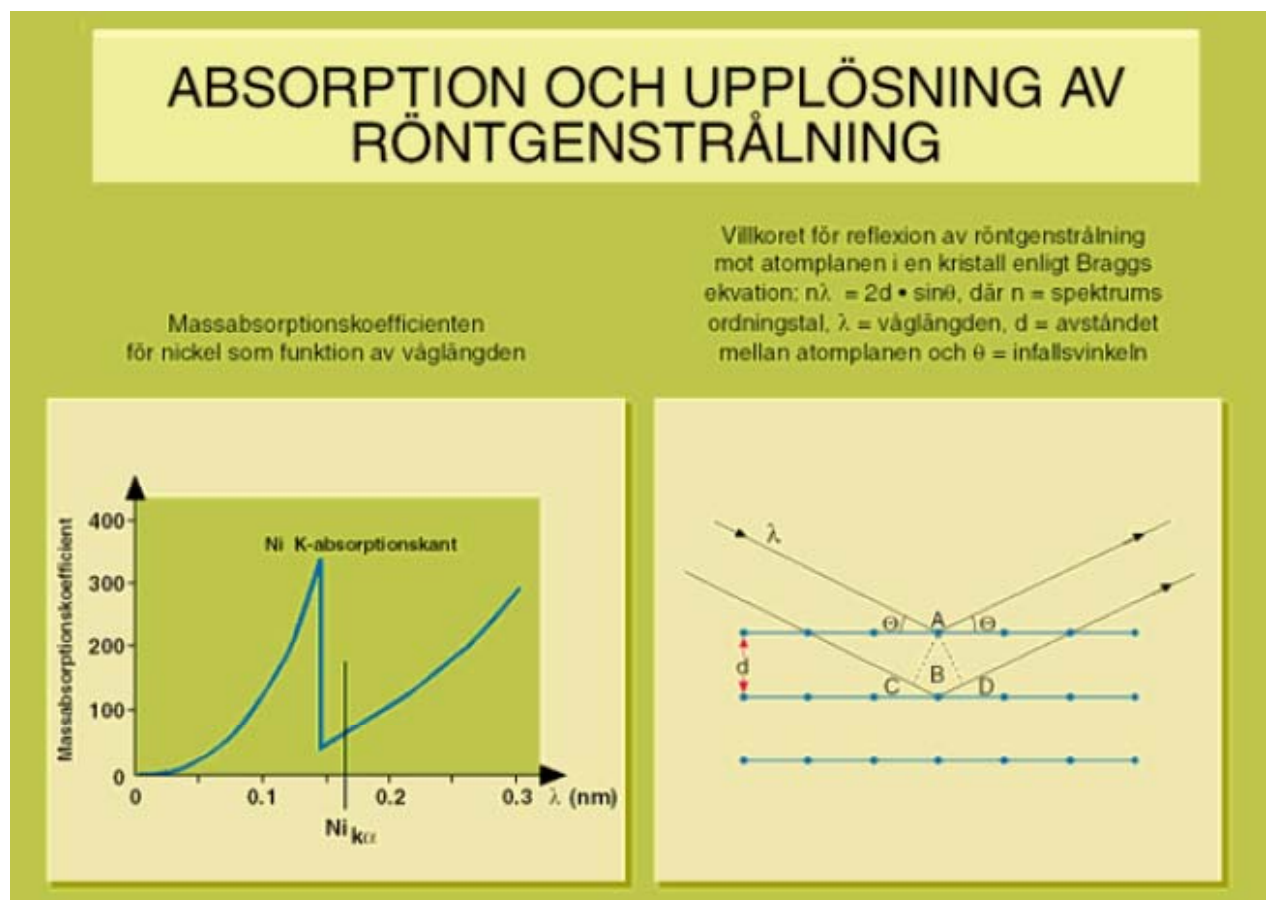
Det vanligaste anodmaterialet i dagens röntgenrör är rodium, men även krom, molybden och volfram förekommer. Effekten brukar vara 3 kW med en maxspänning av 60 kV och en strömstyrka upp till 125 mA. Den höga effekten gör att röret måste kylas. Fig 3:15.c visar ett modernt röntgenrör med ändfönster, vilken konstruktion gör att avståndet mellan anod och prov kan mini-

meras och därigenom göra exciteringen effektivare. Röntgenrörets fönster brukar vara tillverkat av beryllium, 75 – 150 µm tjockt.

Absorption och excitering av röntgenstrålning

Detta avsnitt skulle behöva en mer ingående förklaring, vilket utrymmet tyvärr inte medger. I stället får vi nöja oss med att konstatera följande fakta. Varje grundämne absorberar röntgenstrålning på ett sätt, som är karakteristiskt för ämnet i fråga och som är beroende av röntgenstrålningens våglängd.

Absorptionen i ett ämne brukar uttryckas genom ämnets massabsorptionskoefficient. Fig 3:16.a visar hur massabsorptionskoefficienten för nickel varierar med röntgenstrålningens våglängd. Absorptionsförmågan stiger till en början med våglängden, men sjunker abrupt vid ca 0,15 nm, för att sedan återigen gradvis öka.



Figur 3:16, a-b

Vid högre våglängder inträffar motsvarande fenomen för L- och M-strålning. Man talar om respektive K-, L- och M-absorptionskanter.

Om vi nu vill bestämma nickel genom att excitera dess karakteristiska strålning (K_{α}) med strålning från ett röntgenrör, fordras att den infallande strålningen har högre energi än den alstrade, d v s endast den del av spektrum från röntgenröret som har kortare våglängd än nickels absorptionskant (0,148 nm) bidrar till excitationen. Av det sagda framgår att man genom val av röntgenrör med lämpligt anodmaterial, kan optimera exciteringsbetingelserna. Högst intensitet erhålls om en karakteristisk linje i rörspektrat ligger strax till vänster om absorptionskanten på det element som skall bestämmas.

Genom att öka spänningen på röntgenröret, ökar intensiteten inte enbart på ökad effekt, utan också genom att rörets kontinuerliga spektrum förskjuts mot kortare våglängder. En ökning av strömstyrkan påverkar däremot intensiteten linjärt.

Upplösning av röntgenspektra

För att kunna studera intensitets- och energifördelningen hos röntgenstrålning, måste man kunna dela upp den i dess spektrala komponenter i likhet med vad fallet är när det gäller OES. På grund av den korta våglängden hos röntgenstrålningen, är det inte möjligt att använda gitter eller prisma som dispersivt medium. I stället används enkristaller med väldefinierade atomplan parallella med ytan. När polykromatisk röntgenstrålning träffar kristallen reflekteras endast den våglängd som uppfyller villkoret i Braggs ekvation

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

där n = strålningens ordningstal, λ = våglängden, d = avståndet mellan kristallens atomplan och θ = vinkeln mot kristallplanet.

Den reflekterade strålningen är således monokromatisk. Avståndet mellan atomplanen (d -värdet) samt vinkeln hos den infallande strålningen är avgörande för hur monokromatiseringen sker. Detta framgår av fig 3:16.b. Vanliga kristaller är LiF (litiumfluorid), Ge (germanium), PE (pentaerytritol), ADP (ammoniumdivätefosfat) och syntetiska silikon multilayer-kristaller, alla med olika d -värden.

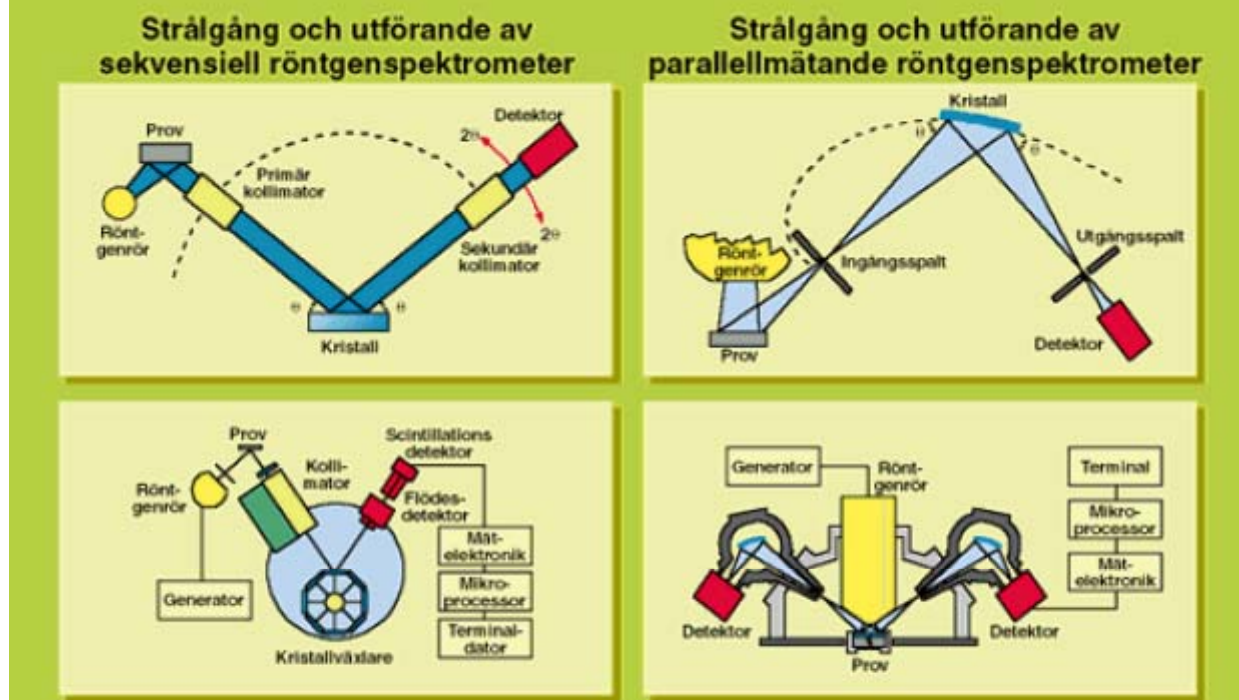
Röntgenspektrometrar

I en våglängdsdispersiv röntgenspektrometer ingår följande huvudkomponenter:

- * röntgenrör
- * filter
- * provväxlare med provkassetter
- * kollimatorer eller spalter
- * kristaller
- * detektorer

Även när det gäller röntgenspektrometrar används såväl sekvensiella som parallellmätande instrument. Fig 3:17.a-d visar schematiskt strålgång och utförande i sådana spektrometrar. Gemensamt för båda typerna är röntgenrör, filter och provväxlare med provkassetter. Filter mellan röntgenrör och prov måste användas, om röret utsänder karakteristisk strålning, som starkt stör ett element som skall bestämmas. Materialet i filtret väljs så att dess absorptionskant ligger strax över den störande linjens våglängd.

RÖNTGENFLUORESCENS-SPEKTROMETRAR



Figur 3:17, a-d

I den sekventiella spektrometern vrids den platta kristallen så att dess yta och atomplan kommer i reflektionsläge, d v s uppfyller villkoret i Braggs ekvation. Observera att detektorns rörelse blir dubbelt så stor som kristallens. Kollimatorernas funktion är att rikta strålningen mot kristall respektive detektor. Kombinationen kollimatorer, kristall och detektor i en sekvensiell spektrometer kallas goniometer.

I den parallellmätande spektrometern används spalter i stället för kollimatorer för att avgränsa strålningen. Dessutom är lägena för spalter, kristall och detektor fixerade för varje element. Varje sådan uppsättning benämns monokromator. För att öka intensiteten används böjda kristaller, som fokuserar den monokromatiska strålningen mot detektorn. En parallellmätande spektrometer har i regel plats för upp till 24 monokromatorer. En del tillverkare har spektrometrar med såväl sekvensiell som simultan funktion. För att kunna bestämma lätta element med långa våglängder, måste spektrometern hållas under vakuum. Bilderna i fig 3:18.a-b visar två moderna röntgenfluorescensspektrometrar av parallellmätande och sekvensiell typ.

RÖNTGENFLUORESCENSPEKTROMETRI

Parallellmätande
röntgenspektrometer



Sekventiell
röntgenspektrometer med
automatisk provväxlare

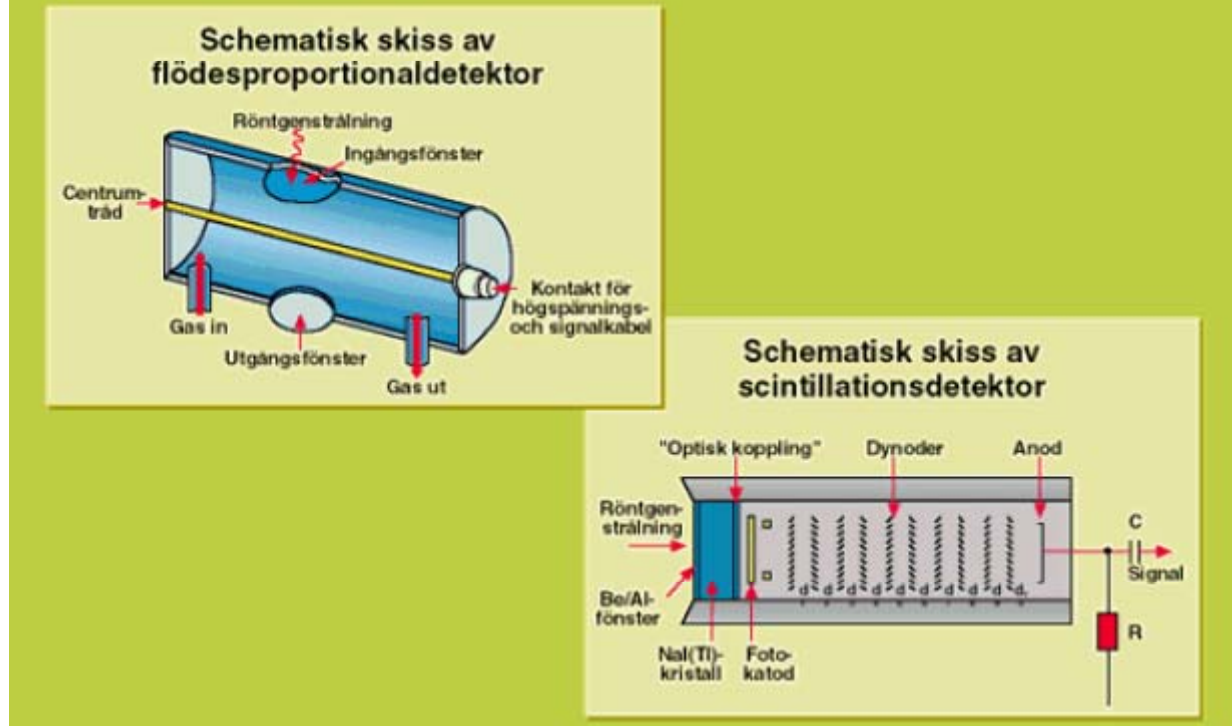


Figur 3:18, a-b

Detektorer

För att registrera såväl långa som korta våglängder används två typer av detektorer; flödesproportionaldetektorn (flödesdetektorn) för långvågig strålning och scintillationsdetektorn för kortvågig. Fig 3.19.a visar schematiskt en flödesdetektor. Den består av en kammare genom vilken en metalltråd är spänd. Detektorn har fönster av tunn aluminiumbelagd polypropylen. På tråden läggs en spänning av ca 1000 V. En gasblandning av argon/metan (90/10 %) får långsamt strömma genom detektorn.

RÖNTGENFLUORESCENS



Figur 3:19, a-b

Då ett röntgenkvantum träffar detektorn sker en jonisering av gasmolekylerna och en puls genereras via centrumtråden till signalkabeln och en förstärkare. Amplituden hos en urladdning är proportionell mot energin hos det infallande röntgenkvantat, och därigenom blir pulshöjden karakteristisk för den infallande strålningens energi. Ofta kopplas en flödesdetektor i serie med en scintillationsdetektor; därav två fönster på flödesdetektorn i fig 3:19.a.

Scintillationsdetektorn bygger på en annan princip, vilket framgår av fig 3:19.b. Där ingår först och främst en talliumdopad NaI-kristall, vilken vid röntgenbestrålning exciteras och avger ljuskvanta av ca 400 nm våglängd. De genererade ljusblixtarna representerar var och en ett röntgenkvantum, som registreras av en fotomultiplikator uppbyggd av en serie sk dynoder. Pulserna från detektorn förstärks och matas in i spektrometers mätelektronik på vanligt sätt. Även scintillationsdetektorn avger elektriska pulser, som är proportionella mot den infallande röntgenstrålningens energi.

Förutom redan beskrivna detektorer används även slutna proportionalitetsdetektorer. Skillnaden mellan dessa och en flödesdetektor är, förutom att de är slutna, att de kan vara fyllda med andra ädelgaser än argon, t ex neon, krypton eller xenon. Dessutom brukar detektorfönstret vara av beryllium. I parallellmätande spektrometrar är dessa detektorer vanliga.

Pulshöjdsdiskriminering

Den strålning som kommer in i detektorn vid en viss vinkelinställning kan ha annat ursprung än det avsedda. Av Braggs ekvation framgår att en våglängd i första ordningen av exempelvis 1 nm, hamnar på samma vinkel som våglängden 0,5 nm i andra ordningen. Även andra linjer som ligger nära den som skall mätas kan störa genom att upplösningen inte räcker. Men tack vare olika energi hos strålningen, och därigenom olika amplitud hos pulserna från detektorn, kan man på elektronisk väg välja vilka pulser som skall registreras. Man ställer in en "tröskel" och ett

"fönster" på pulshöjdsdiskriminators och då räknas endast de pulser vilkas amplitud ligger inom fönstret.

Linjeinterferenser och matriseffekter

Linjeinterferenser, där det endast föreligger små energiskillnader, går som vi sett inte att eliminera genom pulshöjdsdiskriminering. I stället får man tillgripa matematisk korrektion i likhet med OES. Med få undantag är sådana störningar sällan något problem att komma tillrätta med när det gäller XRF.

Störningar p g a matriseffekter är däremot mer komplicerade, då man nästan alltid måste ta hänsyn till skillnader mellan olika provers absorption av såväl den primära strålningen från röntgenröret som den sekundära strålningen från själva provet.

Dessutom måste hänsyn tas till sekundär excitering, vilket innebär att ett eller flera elements karakteristiska strålning exciterar det element, vars koncentration skall bestämmas, och därigenom ökar fluorescensstrålningen från detta element.

Att beräkna matriskorrekktioner genom regressionsanalys kräver vanligen ett mycket stort antal referensprover med tillräckligt stora koncentrationsintervall. Därför är det vanligt att beräkna teoretiska korrektionsfaktorer baserade på en genomsnittlig sammansättning. Dessa korrektionsfaktorer gäller för ett begränsat område.

Kalibrering och standardisering

Principen för kalibrering och standardisering överensstämmer i stort med den som gäller OES, kap 3.3.1. En röntgenspektrometer är dock ett mer komplicerat instrument än en optisk spektrometer och kräver därför mer inställning och kontroll, speciellt om det är en sekvensiell spektrometer. Exempel på sådana inställningar är 2 θ -vinkeln, detektorspänning, pulshöjdsfördelning, effekt på röntgenröret samt mättider. I övrigt är kalibreringsförfarandet detsamma som vid OES med mätning av ett stort antal kalibreringsprov och minst två standardiseringsprov per element (hög- och lågprov).

Kalibrering enligt fundamentalmodell

Detta är en annorlunda kalibreringsteknik som utvecklats på senare år. I korthet går fundamentalmodellen ut på att man endast en gång behöver utföra grundkalibrering genom att bestämma spektrometers känslighet för varje aktuellt element genom att mäta på rena substanser.

Alla element som kan tänkas ingå i ett prov måste mätas för att modellen skall fungera. Dessutom bestäms en kontinuerlig bakgrundskurva genom att mäta på en organisk substans, t ex teflon, vid olika våglängder. All övrig information om vad som händer med röntgenstrålningen i provet finns i programmet, såsom massabsorptionskoefficienter, korrektioner för interelement- och matriseffekter etc.

Vid analys samlas råintensiteter i ett hundratal kanaler och programmets uppgift är att från dessa beräkna nettointensiteter för varje kanal och att därefter beräkna halterna med hjälp av känslighetsfaktorerna.

Med fundamentalmodellen kan praktiskt taget alla typer av material analyseras. Bäst resultat erhålls om provet täcker hela den exponerade ytan samt är "oändligt" tjockt m a p röntgenstrålningen. Det går även att få acceptabelt resultat (halvkvantitativ analys) på prover med begränsad yta och tjocklek, särskilt om man matar in information om provet i programmet före analys.

Utvärderingsprogram, som bygger på fundamentalmodellen, levereras av spektrometertillverkarna bl a under namn som UniQuant och SemiQuant.

Detekterbarhetsgräns (DL)

I kapitel 3.3.1 definieras BEC och DL. Samma definitioner gäller vid röntgenanalys, men här brukar man också använda följande statistiska formel:

$$DL = 3 / S \cdot \sqrt{(R_b / T)}$$

där S är känsligheten i CPS/% (pulser per sekund och procent) och R_b bakgrunden i cps samt T mättiden i sekunder. Vanligen används 100 sekunders mättid. Denna formel tar endast hänsyn till den statistiska spridningen. För att kontrollera konditionen hos spektrometern och vid jämförelse med andra instrument är den dock användbar.

Provpreparering

Provberedning av råjärn och stål för spektrometrisk analys har berörts i kap 2.8.2 och 2.9.3. Här kan endast understrykas att när det gäller provberedning av metalliska prov för XRF-spektrometrisk analys, är det speciellt viktigt att åstadkomma en fin och reproducerbar ytstruktur.

När det gäller oxidiska material har vi förut behandlat provberedning fram till s k analysfint prov, d v s prov nedmalt till $\leq 70 \mu\text{m}$. Det är fullt möjligt att analysera ett sådant prov direkt genom att hålla provpulvret i en provkopp med mylarfilm, som är genomsläpplig för röntgenstrålning. Förutsättningen är att bestrålningen sker underifrån vilket brukar vara fallet med sekventiella instrument.

Ett vanligare och bättre sätt är att pressa provet till en brikett med eller utan bindemedel. Man får då ett kompakt prov, där variationer i kornstorlek inte påverkar resultatet lika mycket. Man kan dock inte bortse från sådana störningar, så det gäller även här att kunna reproducera provberedningen.

Bästa sättet att få ett homogent prov är att smälta (uppsluta) det i litium- eller natriumtetraborat och gjuta provet till en platta. Man får då ett glas, som kan betraktas som en fast lösning. Detta är en metod som tillämpas alltmer. En stor fördel med den är att man kan utgå från rena kemikalier vid kalibrering. En vanlig utspädning är 5 à 10 gånger.

3.3.4 Bestämning av kol och svavel i stål med förbränningsanalys

Även om man med god noggrannhet kan bestämma kol och svavel med OES och svavel med XRF, är det ofta nödvändigt att komplettera en sådan bestämning med en förbränningsanalys på ett separat prov. Detta gäller särskilt vid extremt låga halter ($< 100 \text{ ppm}$).

En annan anledning kan vara att man önskar uppnå bättre provrepresentativitet, vilket sker vid förbränningsanalys, tack vare att man använder större provmängd per bestämning, vanligen 1 g. Detta skall jämföras med den analyserade massan av endast något mg vid en spektrometrisk analys.

Analysatorer finns dels i kombinerat utförande för kol/svavel och dels som separata instrument för dessa element. En C/S-analysator består av en ugnsenhet och en analysatorenhet var för sig eller sammanbyggd i en enhet. Analysprincipen är i korthet att provet förbränns i syrgas varvid kol och svavel oxideras till CO_2 och SO_2 , som mäts i IR-detektorer.

Ugn och förbränning

Vid analys av stål och metaller används i dag nästan alltid högfrekvensugnar. Vid analys av icke metalliska produkter används däremot motståndsgagnar. Effekten för en HF-ugn är vanligen ca

2 kW och frekvensen 18 MHz. Provet, i form av spån eller hel bit, förbränns i en keramisk degel i en ström av ren syrgas. Degeln skyddas av ett kvartsrör som omges av HF-slingan.

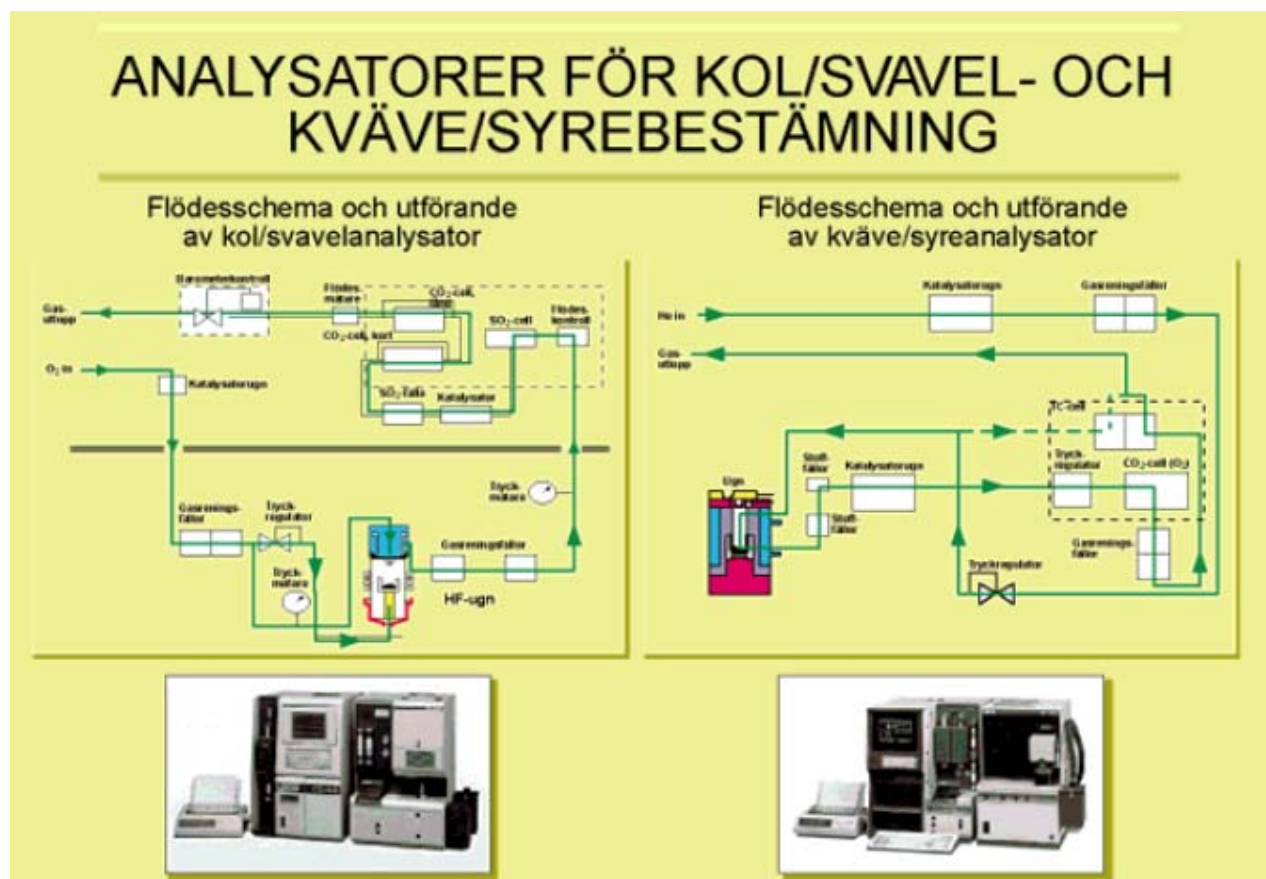
För att underlätta förbränningen tillsätts vissa accelerators såsom koppar, tenn, järn eller volfram i granul- eller spånform. Vid förbränningen uppnås en temperatur av ca 2900°C. Förbränningsgaserna innehåller CO₂, CO, SO₂ och H₂O samt stoft i form av metalloxyder. Gaserna renas från stoft i en porös fälla och från fukt i en fälla med magnesiumperklorat.

Analysatorn

Via en flödeskontroll leds de rena förbränningsgaserna först till en IR-detektor där SO₂-halten mäts. Därefter leds gaserna genom en katalysatorugn, som oxiderar CO till CO₂ och SO₂ till SO₃, vilken senare adsorberas i en cellulosafälla. CO₂ leds vidare till en andra IR-detektor, som mäter absorptionsen.

I analysatorer för ultralåga kolhalter finns en tredje IR-detektor med längre strålgång. Analysområdet för ett instrument med två kolintervall uppges till 0,6 ppm – 0,5 % respektive 6 ppm – 6 % samt för svavel 0,6 ppm – 0,35 %. Precisionen uppges för båda elementen till 0,3 ppm eller 0,5 %, vilketdera som är högst.

Det förekommer även kolanalysatorer med TC-detektor i stället för IR. Denna typ av analysator får dock längre analysid, ca 2 min. mot ca 40 sek. för instrument med IR-detektor. Fig 3:20.a visar ett flödesschema på en modern kol/svavelanalysator och fig 3:20.b instrumentutförande.



Figur 3:20, a-d

Kalibrering – analys

Kalibreringen kan utföras endera med rena gaser eller med referensmaterial. Då lineariteten är god kan s k single point kalibrering tillämpas. Blankvärdet måste dock alltid kontrolleras. Tack vare hög grad av automatik är utförandet av en analys mycket enkel. Efter invägning är det i

princip endast att trycka på startknappen. Analystiden är 40-50 sekunder. Det är emellertid synnerligen viktigt att rengöra förbränningsrör och byta fällor regelbundet.

3.3.5 Bestämning av kväve och syre med smältextraktion

Kväve är numera möjligt att bestämma med OES, men känsligheten är i underkant för låga halter. Därför hör kvävebestämning med smältextraktion till de vanligaste analyserna vid ett stålverkslaboratorium. Syrebestämningar är däremot inte lika frekventa, ofta utförs dessa mer kampanjvis.

Liksom i fallet kol/svavel är det vanligt att man kombinerar kväve- och syrebestämning i samma instrument. Detta är dock mera tveksamt, eftersom syre kräver annan provberedning än kväve (mer om detta senare). Separata analysatorer för kväve och syre finns även. En kväve/syre analysator brukar också bestå av två enheter: ugn- och analysatornhet. Analysprincipen går ut på att provet smälts i en grafitdegel varvid kväve extraheras som N_2 och syre reagerar med kol till CO , som oxideras till CO_2 . De bildade gaserna leds med helium till varsin detektor, IR-detektor för CO_2 och TC-detektor för N_2 . Vissa instrumenttyper mäter CO direkt med IR-detektor.

Ugnen

Ugnen består av två kraftiga vattenkylda elektroder. På den undre elektroden placeras en grafitdegel, som sedan trycks mot den övre elektroden. Degeln upphettas genom att en hög ström leds genom den. Strömstyrkan kan variera mellan 600 och 1300 A, varvid temperaturer upp till $3000^\circ C$ kan uppnås. Degeln avgasas först vid högre temperatur, varefter provet slussas in och temperaturen höjs igen så att provet smälter. Därvid extraheras kväve och syre från provet. Tack vare en kemisk reaktion med grafitdegeln, behöver syre inte lika hög temperatur som kväve för att extraheras kvantitativt.

Analysatorn

Från ugnen leds de extraherade gaskomponenterna med helium till analysatorn, där de passerar följande enheter: katalysatorugn, där CO oxideras till CO_2 , flödeskontroll, IR-detektor för bestämning av CO_2 -halten (d v s syrehalten), fällor för absorption av CO_2 och eventuell fukt samt slutligen en TC-detektor för bestämning av kvävehalten. Alla funktioner styrs och kontrolleras av en mikroprocessor.

Typiskt analysområde vid 1 g provvikt är för syre 0,1 – 1000 ppm och för kväve 0,1 – 500 ppm. Precisionen uppges för syre till 0,5 ppm eller 1 % och för kväve till 1 ppm eller 1 %, vilketdera värde som är högst. Fig 3:20.c visar flödesschema på en kväve/syreanalysator och fig 3:20.d en bild på en sådan.

Kalibrering – Analys

Analysatorn kan kalibreras med rena gaser eller med referensmaterial. Bäst är att använda båda sätten, då man vid överensstämmelse mellan kalibreringsmetoderna får bevis för att instrumentet är i god kondition. Själva analysen är lika enkel som för kol/svavel, d v s tryck på knappen och invänta analysresultat. Analystiden är något längre än för kol/svavel p g a degelavgasning. Viktigt för funktionen är även här rengöring av ugn och byte av fällor med regelbundna intervall.

Att tänka på före syrebestämning

Till skillnad från kväve är syre ojämnt fördelat i stålet. I smält stål föreligger syre dels löst och dels bundet som oxider. Om avsikten är att bestämma totala syrehalten i smält stål, måste därför provet tätas väl med aluminium. För att undvika makroslaggar är det en fördel att ta bulkprov, där stålet stelnar långsamt så att de största slaggerna hinner flyta upp till ytan. Av tidsskäl an-

vänds i dag dock mest glaspipett för syreprovtagning av smält stål. Behovet av provtagning av smält stål för syrebestämning har dock minskat tack vare användning av syresonder för löst syre.

I det färdiga materialet är det av stort intresse att ha kontroll på syrehalten, eftersom denna är ett mått på stålets renhet. Även om inte varje charge kontrolleras är det viktigt att göra det vid tillverkning av nya stålsorter och vid förändring av processerna. Provtagningen sker genom sågning eller kapning, se vidare avsnitt 2.9.2. Spån kan ej användas. Vid provberedningen är det viktigt att avlägsna alla ytoxider. Detta kan ske genom filning eller annan mekanisk bearbetning. Provet får dock inte bli varmt. Före analys avfettas och torkas provet.

3.3.6 Bestämning av väte i flytande stål

Det är viktigt att bestämma vätehalten i stål på grund av risk för sprickor (flakes) i det färdiga materialet om vätehalten är för hög. Detta gäller i första hand stål med låga legeringshalter. Hög-legerade stålsorter, t ex rostfritt, är inte utsatta på samma sätt tack vare hög löslighet av väte även i fast tillstånd.

Väte i flytande stål kan bestämmas med olika metoder. Följande tre metoder är de vanligaste:

1. Uttag av prov med vakuumpipett av glas, kylning och frysning av provet. Bestämning av vätehalten genom varm- eller smältextraktion.
2. Provtagning med skengångs vakuumprovtagare av stål. Med denna provtagare erhålls dels "diffunderbart" väte och dels restväte som kan bestämmas med varm- eller smältextraktion.
3. Direktmätning med sond. Mätningen baseras på jämvikt av partialtryck av väte i stålsmältan och en inert gas som spolas genom smältan.

Metod 1: Vakuumpipett av glas

Denna metod är den klassiska metoden för vätebestämning i stål. Efter provtagning kyls provet i vatten och fryses i kolsyreis eller flytande kväve/alkoholblandning. Tidigare togs provet med skopa och göts i kopparkokill för snabb kylning, men detta förfarande har i dag ersatts med vakuumpipett som är enklare att hantera. Pipetten kan fästas i en enkel hållare eller monteras i en sond. Viss risk finns dock för väteförluster i samband med provtagning och provberedning.

Det är viktigt med en noggrann provberedning: provet måste ha en ren yta, eventuella oxider avlägsnas med filning eller slipning.

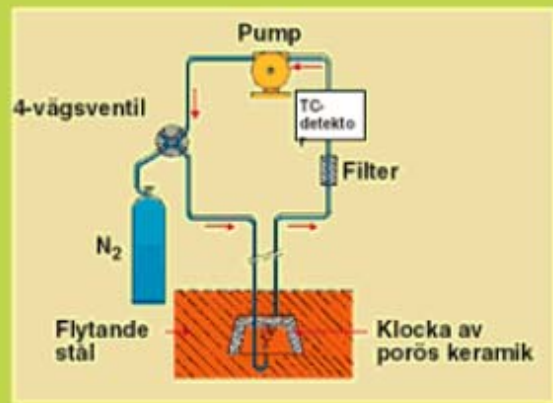
Bestämningen av väte kan göras med varmextraktion i en analysator med ugn av induktions- eller motståndstyp. Provvikten kan variera mellan 5 och 10 g. En extraktionstemperatur av 900 – 1000°C räcker för de flesta ståltypen. Vid denna temperatur brukar en analys tid av ca 10 minuter vara tillräcklig för att extrahera ut allt väte.

Ett alternativ till varmextraktion är smältextraktion vid en temperatur av 1900 – 2800°C. Detta är en snabbare metod, analys tid ca 3 minuter. För vissa specialstålsorter samt för metaller såsom titan och tantal, där varmextraktion är otillräcklig, är smältextraktion att föredra. Detektorn i väteanalysatorer är av TC-typ (termisk konduktivitet). Vid smältextraktion, där även kväve frigörs, sker separation med en molekylsikt.

Metod 2: Engångs vakuumprovtagare av stål (ESK)

Fig 3:21.a visar principen för denna provtagare, som brukar kallas ESK av tyska "Einweg Saug Kokille". Fördelen med denna provtagare är att man undviker förluster vid provtagningen. Provtagaren består av en evakuerad stålhylsa, som innehåller en rörformad kokill. Vid neddoppning i stålsmältan tränger stål in i kokillen. Under stelning diffunderar väte från provet till det omgivande hålrummet och stannar där. Stålhylsan kyls i vatten direkt efter provtagningen.

BESTÄMNING AV VÄTE I FLYTANDE STÅL



Figur 3:21, a-d

Det diffunderade vätet i form av H_2 mäts i en analysator, fig 3:21.b, genom punktering av stålhylsan och spolning med luft för överföring av vätet till en TC-detektor. Analysatorn kalibreras med ren vätgas eller helium. Bestämningen tar endast 1 à 2 minuter.

I det stelnade provet finns en viss mängd restväte, som kan bestämmas på konventionellt sätt med varm- eller smältextraktion. Restvätehalten är beroende av stålsorten, ju mer legerat materialet är desto högre blir restvätehalten. Vanligen är restvätehalten 10 – 30 % av totala vätehalten. Tack vare god reproducerbarhet kan man oftast införa en korrektionsfaktor för restvätet, vilket gör metoden mycket enkel och attraktiv att använda.

Metod 3: Direktmätning med sond (Hydris)

Direktmätning av vätehalten i en stålsmäta har länge varit ett önskemål och försök därtill har utförts på flera håll. En firma har lyckats konstruera en engångssond, som i kombination med en analysator visat god funktion. Fig 3.21.d visar principen för detta system, som går under namnet HYDRIS. Mätsondens ände, som doppas i smältan, består av en porös keramisk kopp genom vilken kvävgas spolas. Sonden kopplas till analysatorn via en slang och genom denna pumpas kvävgas, som får cirkulera genom analysatorn.

Då kvävgasen bubblar genom smältan sker en upptagning av väte från stålet och detta fortgår tills partialtrycket av väte i kvävgasen är samma som partialtrycket av väte i stålsmältan. Jämvikten bestäms av Siverts lag,

$$[\% H] = K / f \sqrt{P_{H_2}}$$

där (K) är en temperaturkonstant, (f) en korrektionsfaktor för stålsammansättningen samt (P_{H_2}) väteets partialtryck i bar. Mättiden är ca 1 minut från det sonden doppats i smältan, varefter vätehalten kan avläsas på en display.

4 Tillämpning av olika analysmetoder

I föregående avsnitt har princip och utförande för ett antal vanliga analysmetoder beskrivits. I det följande skall något nämnas om tillämpningen av metoderna på olika produkter och processer.

4.1 Oxidiska råvaror

Som generell analysmetod är XRF i kombination med smältuppslutning den vanligaste. Detta gäller framför allt bestämning av huvudkomponenter, men även låga koncentrationer kan bestämmas med bra resultat.

ICP och AAS används främst för bestämning av låga och medelhöga koncentrationer. Undersökningar har emellertid visat att man med ICP och noggrann utspädningsteknik kan bestämma även höga halter.

Användning av klassiska våtkemiska metoder, såsom gravimetri och titrering, begränsas i dag oftast till bestämning av höga koncentrationer, där stor noggrannhet krävs, t ex bestämning av järn i malm. Dessutom måste våtkemi tillgripas om metalliskt eller tvåvärt järn skall bestämmas.

4.2 Metalliska råvaror

Vid analys av skrot efter omsmältning används oftast XRF och OES med gnistexcitering eller ICP. Även andra metoder kan bli aktuella, särskilt om det blir fråga om spårämnesbestämning, då t ex AAS med grafitugn är lämplig för en del element. I vissa fall används också portabla analysinstrument för analys direkt på större skrotdetaljer.

Ferrolegeringar analyseras oftast med XRF efter omsmältning med rent järn eller oxidering och uppslutning med litiumtetraborat. Förbränningsanalys är också aktuellt när det gäller bestämning av kol och svavel samt smältextraktion ifråga om kväve. Våtkemisk bestämning kan ibland bli nödvändig vid bestämning av huvudelementen, särskilt om det är fråga om skiljeanalys.

4.3 Tillsats- och restprodukter

Dessa produkter är oftast i oxidisk form och kan analyseras på samma sätt som oxidiska råvaror. Bestämning av fluor är ofta önskvärt i dessa produkter, vilket kan utföras med XRF, om det gäller hela procenthalter. För låga koncentrationer måste dock våtkemi tillgripas, och då är det vanligen jonselektiv elektrod som används. På vissa produkter, t ex gjutpulver, utförs även fysikaliska tester såsom smältpunkt och viskositet.

4.4 Råjärn och stål

Vid analys av råjärn och stål används såväl OES som XRF. För råjärn är XRF vanligast och för stål OES, om det gäller mikro- och låglegerat material samt XRF för höglegerat. ICP och AAS används i regel för bestämning av specifika element samt för spårämnesanalys. Förbränningsanalys för bestämning av kol och svavel samt smältextraktion för bestämning av kväve och syre hör också till de vanliga metoderna. Bestämning av väte kan utföras på minst tre olika sätt, se punkt 3.3.6.

4.5 Valsoljor

Vid moderna kallvalsverk är valsoljor ett viktigt hjälpmedel för att åstadkomma god smörjning vid valsningen. För att få effektiv kylning används olja-vattenemulsion, där oljefasen utgör ca 5 %. Moderna valsoljor är komplexa till sin sammansättning och kemisk analys av dessa är därför ett svårt analytiskt problem. Analyserna används dels för att avgöra korrekt val av valsolja och dels för att avgöra när en valsolja inte längre kommer att fungera tillfredställande.

Förutom IR-spektrofotometri (se kapitel 3.2.2), är det vanligt att utföra bestämning av:

- * pH
- * konduktivitet
- * askhalt
- * förtvålningstal (SAP)
- * fria fettsyror (FFA)
- * totala fettsyror (TFA)
- * partikelstorlek (oljedroppstorlek)

4.6 Betbad

Betning är en kemisk rengöringsprocess, där bildad oxid på stålytan måste tas bort efter glödning. Vid betning av låglegerat stål används vanligen saltsyra eller svavelsyra, medan rostfritt stål betas med en blandning av salpetersyra och fluorvätesyra.

Under betningsreaktionen förbrukas syror och metalljonkoncentrationen i baden stiger. För att undvika driftstörningar och för att betningsprocessen skall ge en slutprodukt med hög ytfinish och belasta omgivande miljö så lite som möjligt, krävs att betbaden analyseras ofta med avseende på syrakoncentrationer och metallhalt. Analys av bettsyror utförs i dag med moderna instrument. Bestämning av syrakoncentrationer utförs med jonselektiva elektroder och av metallhalt genom densitetsmätningar. Analysresultatet erhålls på mindre än 1 minut och anges i mol/l, gram/l eller i viktsprocent.

Fig 4:1 visar ett instrument för kontinuerlig kontroll av betbad. Mätfelet är < 2 % m a p syrabestämningarna och < 5 % avseende metallbestämningarna.

INSTRUMENT FÖR KONTINUERLIG KONTROLL AV BETBAD

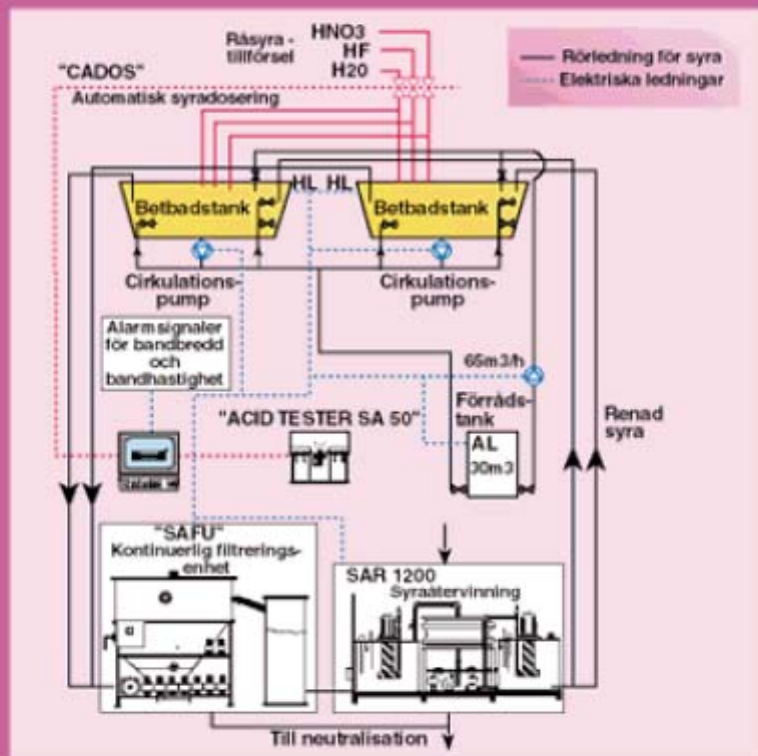
ACID TESTER SA 50



Figur 4:1

På basis av erhållna analysresultat beräknar instrumentet erforderliga doseringar. Syrakoncentrationen är oftast knuten till vilken stålsort som behandlas. I dag kan betningsprocessen i det närmaste övervakas helautomatiskt. Analysinstrumentet används då för optimalt utnyttjande av syror och för övervakning av miljöanläggningarna. Fig 4:2 visar flödesschema för en helautomatisk betningsanläggning.

FLÖDESSCHEMA ÖVER AUTOMATISK ANLÄGGNING FÖR KONTROLL AV BETBAD



Figur 4:2

4.7 Övrigt

Vid ett stålverkslaboratorium utförs även andra analyser än de här omskrivna. Tyvärr tillåter inte utrymmet att närmare beskriva dessa analyser. De produkter som främst avses är kol, koks, oljor (andra än valsoljor), gas och vatten. Flera av de analysmetoder som beskrivs i kapitel 3, kan dock tillämpas även för dessa produkter.

Vid analys av kol, koks och olja används dock mer specifika metoder, som snarare är av fysikalisk karaktär. Vanliga bestämningar av kol och koks är askhalt, asksammansättning, fluiditet, kontraktion, index, halt av flyktiga beståndsdelar samt fosfor- och svavelhalt. Vanliga bestämningar på oljor är viskositet, densitet, flampunkt, stelningspunkt och svavelhalt. Gaser analyseras vanligen m a p deras kemiska sammansättning varvid gaskromatografi är den mest använda analysmetoden.

För vattenanalyser används flera av de analysmetoder som beskrivs under kapitel 3. Dessutom är jonselektiva elektroder mycket vanliga vid bestämning av anjoner. Jonkromatografi har också kommit till ökad användning under senare år.

5 Materialidentifiering

Ökade krav på kortare ledtider i stålverken har bidragit till ökat behov av att kunna särskilja och identifiera olika stålsorter, såväl under tillverkningen som när produkten är färdig för leverans.

Behovet av portabla spektrometrar har därför ökat under senare år. Utvecklingen av dessa har gått snabbt framåt, och det finns i dag ett antal olika instrument att välja mellan. I likhet med

laboratorieinstrument, handlar det också här om spektrometrar baserade på optisk emission och röntgenfluorescens.

5.1 Instrument baserade på OES

Den vanligaste typen av portabla optiska spektrometrar har ljuskällan utformad som en "pistol", som innehåller motelektroden. Vid analys trycks pistolen mot provstycket och en båg- eller gnisturladdning utlöses mellan prov och elektrod. Ljuset från plasmat leds genom en optisk fiberkabel till spektrometern, som vanligen är av kompakt Paschen-Runge modell med en fokallängd av max 500 mm. Spektrometern kan utrustas med 20-25 spektrallinjer. Spektrometerns vikt brukar vara ca 50 kg.

Ett instrument som utvecklats under senare år har fotodiod-array som detektor i stället för fotomultiplikatorer. Spektrometern har en fokallängd av endast 150 mm. Tack vare liten dimension kan hela spektrometern hållas direkt mot provet. En fördel med denna lösning är att inga intensitetsförluster uppkommer genom ljusledare. Hela spektrat om 2048 mätpunkter registreras simultant. Nackdelar kan vara sämre upplösning p g a den korta fokallängden samt att mät-huvudet är något ohanterligt. Vikten av mätkonsolen, som innehåller utrustning för strömförsörjning och mätelektronik, är 45 kg vilket inkluderar gasbehållare och sliputrustning. Utförandet av spektrometern framgår av fig 5:1.a.



Figur 5:1, a-c

5.2 Instrument baserade på XRF

I portabla spektrometrar baserade på XRF används radioaktiva isotoper som strålkälla. Därigenom kan analysatorerna göras lätta och vikten är vanligen under 10 kg. En analysator består av två delar; mät huvud (probe) och elektronikenhet.

Mät huvudet innehåller strålkälla och detektor. De vanligaste isotoperna är Fe-55 (halveringstid 2,7 år) och Cd-109 (halveringstid 1,3 år). Även Cm-244 och Am-241 används. Som detektor används oftast gasfylld proportionalitetsdetektor. Fig 5:1.b och 5:1.c visar principutförande av ett par olika mät huvuden.

5.3 Analysprestanda

Med portabla spektrometrar är det möjligt att bestämma element från Al till U ($Z = 13-92$). Även om analysprestanda inte kan tävla med stationära spektrometrar, kan goda analysresultat erhållas för många element. En kommitté inom Jernkontoret har under flera år utprovat olika typer av portabla analysatorer. Man har då konstaterat att för flera element som är aktuella att bestämma i stål, kan en relativ precision av 0,5-5 % erhållas vid halter över 0,1 %. Med optiska spektrometrar kan även kol bestämmas, varvid det går att särskilja halter på 0,03 % när.

De portabla spektrometrarna har visat sig användbara för sortidentifiering av främst höglegerat material, men även för vissa verktygsstål, snabbstål, konstruktionsstål och kullagerstål.

6 Mätosäkerhet och kvalitetssäkring

Genom att stålindustrin har hårda kvalitetskrav från kvalificerade kunder och klassningssällskap, återverkar detta bl a genom höga krav på precision och riktighet när det gäller analyser.

Varje analytiker vill självfallet att ett erhållt analysresultat skall vara så riktigt som möjligt. Med dagens snabba och automatiska analysinstrument är det emellertid lätt att bli fartblind – värden får man ju alltid. Därför är det viktigt att kunna ange hur tillförlitligt ett analysresultat är.

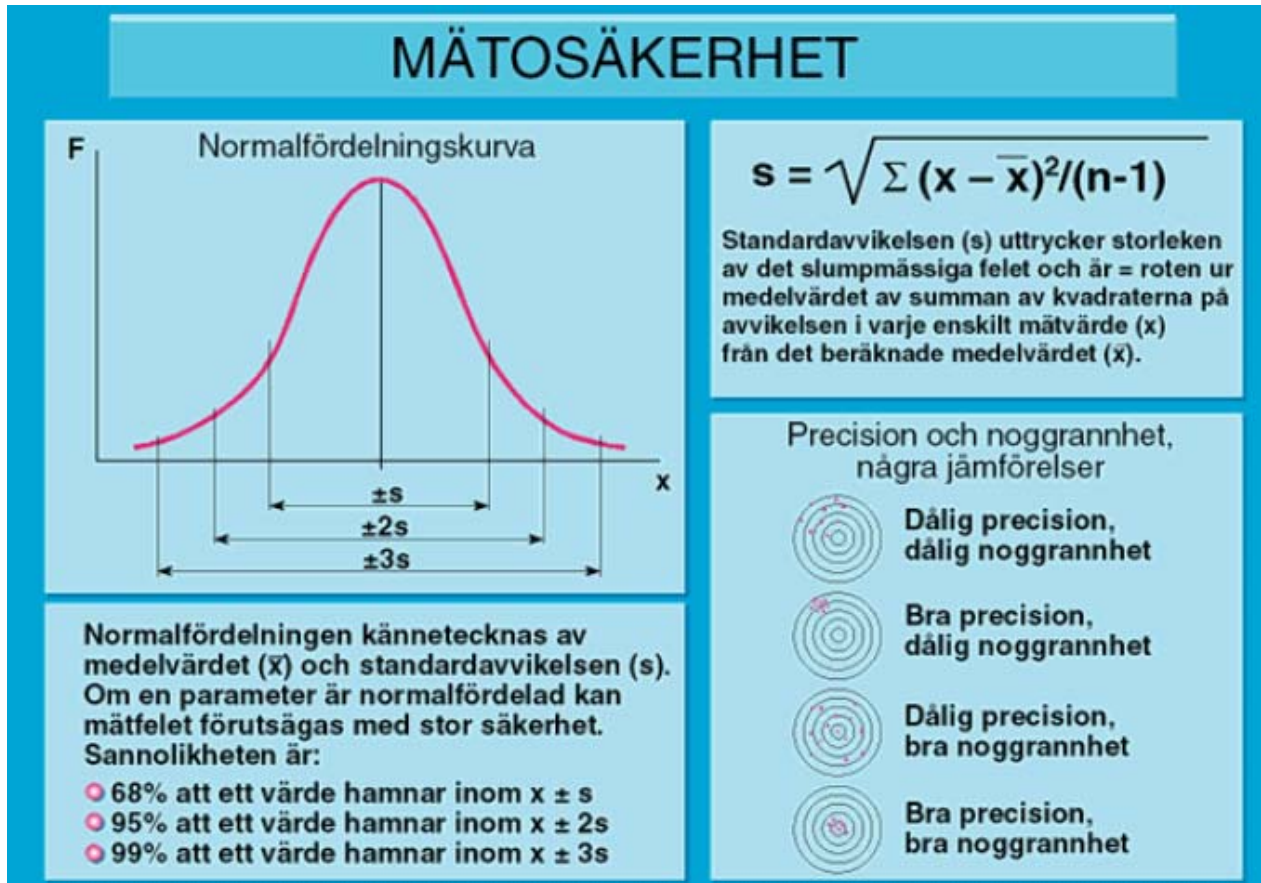
För detta behöver vi använda några vanliga statistiska begrepp och definitioner:

6.1 Definitioner

- * Precision anger graden av inbördes överensstämmelse mellan resultat av upprepade mätningar. Precision uttrycks vanligen som en serie experimentella resultatets avvikelser från det aritmetiska medelvärdet.
- * **Riktighet** anger graden av överensstämmelse mellan medelvärdet av en stor serie mätvärden och det (antagligt) sanna värdet. Kvantitativt uttrycks riktighet genom systematisk avvikelse.
- * **Noggrannhet** anger överensstämmelsen av ett resultat (x) eller ett aritmetiskt medelvärde (medelvärdet av x) för en serie resultat till det verkliga (sanna) värdet. I ett okänt prov vet man vanligen inte det sanna värdet. Hos referensmaterial kan dock det certifierade värdet betraktas som sant inom de toleranser som brukar vara angivna.

Anmärkning: Enligt ISO 5725, användes tidigare termen noggrannhet i samma betydelse som termen riktighet definieras i dag. Med tiden har det emellertid blivit praxis att i uttrycket noggrannhet inkludera såväl precision som riktighet. Fig 6.1.d visar ett exempel på olika kombinationer av precision och riktighet. Analysfelen kan således vara av två slag: systematiska och slumpmässiga.

MÄTOSÄKERHET



Figur 6:1, a-d

- * **Systematiska** fel kan bero på en defekt i den analytiska metoden, ett dåligt fungerande instrument eller på analytikern. Linje- och matrisstörningar kan t ex ge upphov till systematiska fel, men kan vanligen korrigeras bort.
- * **Slumpmässiga** fel är svåra att undvika eftersom det finns ett visst mått av osäkerhet i varje fysikalisk mätning. Ett slumpmässigt fel kan lika gärna vara positivt som negativt. Detta gör att genomsnittet av flera upprepade mätningar blir mer pålitligt än en individuell mätning.

Slumpmässiga fel kan beskrivas genom en s k **normalfördelning**, se fig 6:1.a, där positiva och negativa avvikelser kring medelvärdet fördelar sig lika. Vid stort antal bestämningar närmar sig medelvärdet det sanna värdet under förutsättning att inga systematiska fel förekommer.

- * Standardavvikelse uttrycker storleken av det slumpmässiga felet. Definitionsmässigt är standardavvikelsen = roten ur medelvärdet av summan av kvadraterna på avvikelserna i varje enskilt mätvärde (x) från det beräknade medelvärdet av x. Standardavvikelsen (s) beräknas enligt formeln längst upp till höger på bilden.
- * Onoggrannhet är summan av systematiska och slumpmässiga fel. Denna term används för att ange osäkerheten hos ett analysresultat.

Om man endast behöver ta hänsyn till slumpmässiga fel, som är normalfördelade, kan man visa att:

- * Sannolikheten är ca 68 % att ett värde hamnar i området $x \pm s$
- * Sannolikheten är ca 95 % att ett värde hamnar i området $x \pm 2s$
- * Sannolikheten är ca 99 % att ett värde hamnar i området $x \pm 3s$

Flera oberoende slumpmässiga fel kan adderas kvadratiskt. Den totala spridningen (ST) vid en bestämning kan innehålla fel från provtagningen (SP), från provberedningen (SB) och från själva analysen (SA). Den totala standardavvikelsen blir:

$$S_T = \sqrt{(S_P)^2 + (S_B)^2 + (S_A)^2}$$

6.2 Repeterbarhet och reproducerbarhet

Storleken hos det slumpmässiga felet kan också påverkas av tillvägagångssättet vid bestämningen. Det är därför viktigt att ange hur s har bestämts. ISO 5725 och SS 01 42 30 definierar repeterbarhet och reproducerbarhet på följande sätt:

Repeterbarhet (r): Ett värde inom vilket den absoluta differensen mellan två testresultat, erhållna med samma analysmetod och samma testmaterial, under repeterbara betingelser kan förväntas ligga på 95 % sannolikhet.

Med repeterbara betingelser menas:

- * samma operatör
- * samma instrument
- * bestämningarna utförda under kortast möjliga tid

Reproducerbarhet (R): Ett värde inom vilket den absoluta differensen mellan två testresultat erhållna med samma analysmetod och samma testmaterial, under reproducerbara betingelser kan förväntas ligga med 95 % sannolikhet.

Med reproducerbara betingelser menas:

- * olika laboratorier
- * olika operatörer
- * olika instrument

En annan precisionsparameter som brukar vara aktuell är reproducerbarheten inom samma laboratorium (R_w).

Reproducerbarhet inom laboratoriet (R_w): Samma definition som för R. Med reproducerbara betingelser menas i detta fall enligt ISO TC17/SC1:

- * samma operatör
- * samma instrument
- * bestämningarna utförda olika dagar
- * ny kalibrering (standardisering)

Såväl repeterbarhet som reproducerbarhet definierar skillnaden mellan två analysresultat. ISO 5725 anger i detalj hur r och R skall bestämmas. Man kan också få en god uppfattning om repeterbarhet och reproducerbarhet inom laboratoriet genom upprepade mätningar på homogena prov samt beräkning av standardavvikelsen. Mätbetingelserna måste därvid motsvara de ovan nämnda för repeterbarhet och reproducerbarhet inom laboratoriet. Sambanden är följande:

$$r = 2,8 \cdot s$$

$$R = 2,8 \cdot s$$

$$R_w = 2,8 \cdot s$$

6.3 Kvalitetssäkring

Kvalitetssäkring vid laboratorier syftar till att säkerställa viss kvalitet på de analyser som utförs. Utformningen av kvalitetssäkring har utvecklats under det senaste decenniet, och ett antal nationella och internationella standarder finns i detta ämne. Av de senare kan nämnas ISO Guide 25 och europastandard EN 45001.

Dessa handlingar beskriver hur kvalitetssäkringsarbetet vid ett laboratorium skall läggas upp, och laboratorier, som anser sig följa dessa, framför allt EN 45001, kan begära ackreditering genom SWEDAC (Styrelsen för ackreditering och teknisk kontroll). Sedan 1992 är det t ex lag på att laboratorier, som utför vattenanalyser för miljökontroll, skall vara ackrediterade. Det blir också allt vanligare att kvalificerade kunder kräver att ett stålverkslaboratorium skall vara ackrediterat.

6.4 Kvalitetssystem

För att bli ackrediterat måste laboratoriet ha ett kvalitetssystem, som är anpassat till verksamheten. Elementen i detta system skall vara dokumenterade i en kvalitetsmanual (eller laboratoriehandbok), som skall hållas aktuell av därtill utsedd ansvarig person. En eller flera personer skall av laboratorieledningen ha utsetts att ha ansvaret för kvalitetssäkringen som helhet.

Kvalitetsmanualen skall åtminstone innehålla uppgifter om:

- * kvalitetspolicy
- * laboratoriets struktur (organisationsschema)
- * operativa och funktionella skyldigheter och uppgifter som rör kvalitetsfrågor
- * allmänna kvalitetssäkringsrutiner
- * i tillämpliga fall, hänvisning till särskilda kvalitetssäkringsrutiner för varje provning
- * i tillämpliga fall, hänvisning till kvalifikationsprovning, användande av referensmaterial etc
- * rutiner för återföring och korrigering i de fall man upptäcker motsägelser i provningsresultat
- * rutiner för handläggning av klagomål

Kvalitetssystemet skall systematiskt och periodiskt gås igenom vid internrevisioner. Genomgångarna skall dokumenteras med redovisning av korrigerande åtgärder.

6.5 Kvalitetskrav

De kvalitetskrav som skall uppfyllas vid analyser, är att mätresultaten skall kunna återföras till primära kalibratorer (normaler för grundenheter), certifierat referensmaterial eller annat referensmaterial, som är överenskommet på nationell eller internationell nivå. Denna spårbarhet är den analytiska kemins övergripande målsättning. Alla andra kriterier och krav är underordnade.

6.6 Validering

Innan en ny analysmetod kan tas i bruk måste den valideras, vilket innebär att följande parametrar undersöks:

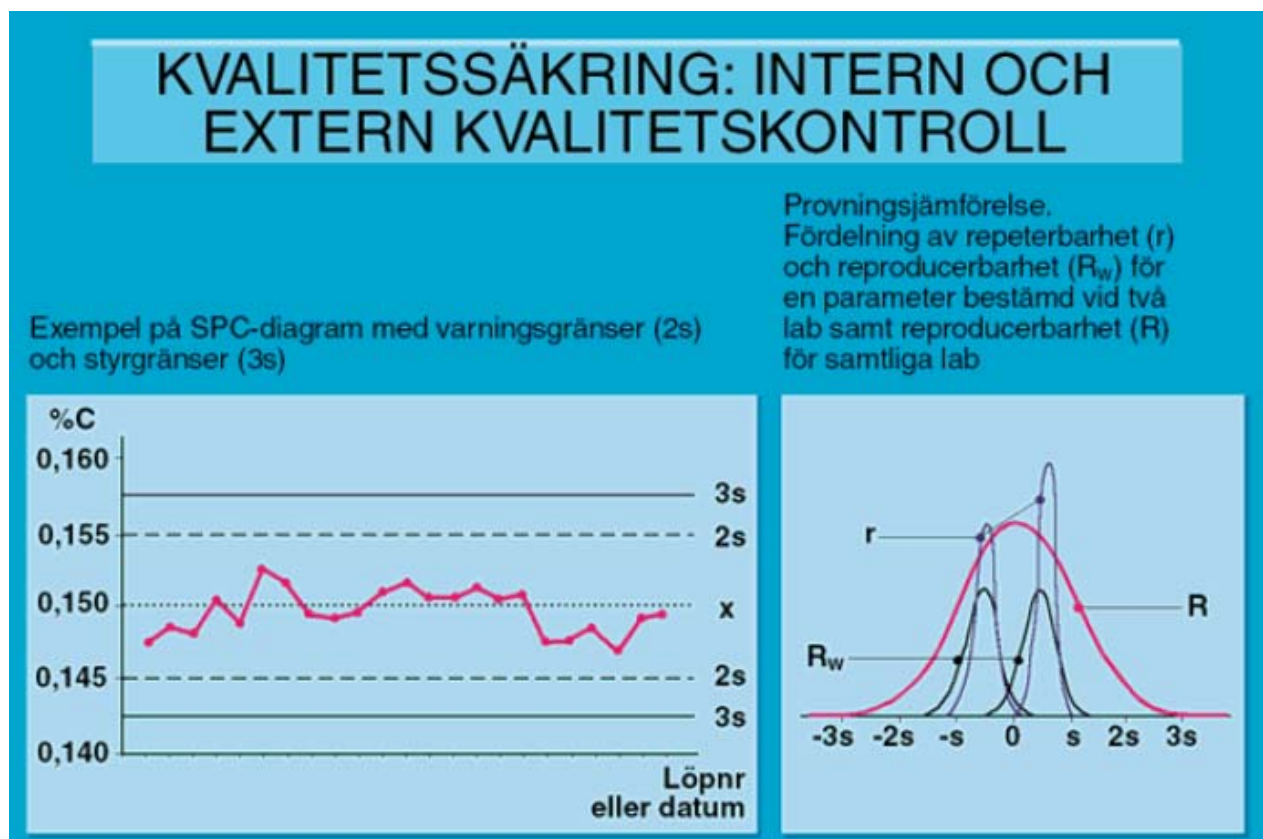
- * systematiska fel, interferenser o dyl
- * linearitet
- * precision under repeterbara- (r) och reproducerbara (Rw) betingelser
- * detekterbarhets- och rapporteringsgränser

- * val av kontrollprover och gränser för dessa
- * regler för standardisering och recalibrering

6.7 Intern och extern kvalitetskontroll

Varje analysserie skall innehålla tillräckligt antal kontrollprover för att man skall kunna bedöma både mätningarnas riktighet och precision. Det är också god praxis att med vissa intervall kontrollera kalibreringskurvorna genom att analysera certifierade referensmaterial, som liknar de verkliga proverna så mycket som möjligt.

Analysresultatet av kontrollproven förs in i ett s k SPC-diagram (statistisk processkontroll) med inlagda varningsgränser (2s) och styrgränser (3s) enligt fig 6:2.a.



Figur 6:2, a-b

När flera laboratorier utför samma typ av analyser behöver man ett system för att bedöma hur laboratorierna fungerar. Man kan då upprätta en "extern kvalitetskontroll" genom att cirkulera prover mellan laboratorierna för hantering och analys som för okända prov ("Provningsjämförelse", "Proficiency test", "Round Robin tests"). Resultaten rapporteras sedan till en sammanhållande instans, som sammanställer och gör statistiska beräkningar.

Fig 6:2.b åskådliggör fördelningen av repeterbarhet (r) och reproducerbarhet (R_w) av resultatet av en parameter bestämd vid två laboratorier, i förhållande till reproducerbarheten för samtliga deltagande laboratorier (R).

I samband med vattenanalyser är det vanligt att ett laboratorium, t ex Statens Naturvårdsverk, distribuerar prover från samma stamlösning (naturligt vatten eller syntetiskt) till ett antal laboratorier, som sänder resultaten tillbaka för bearbetning. Kvalitetskontroll med hjälp av provningsjämförelse har ett utbildningsvärde och är värdefullt också för bedömning av det egna laboratoriets prestanda.

6.8 Referensmaterial

Ett kemisk laboratorium är mycket beroende av tillgång på bra referensmaterial. Certifierade referensmaterial (CRM) av olika fabrikat finns att tillgå på marknaden, dock till höga priser. Jernkontorets certifierade referensmaterial, som distribueras av Institutet för Metallforskning, hävdar sig bra såväl kvalitetsmässigt som i prishänseende.

En ny typ av stålreferensmaterial framställt på pulvermetallurgisk väg tillhandahålls av NILAB i Avesta. Dessa material saknar segringar och är mycket homogena, vilket är värdefullt i kontrollsammanhang.

7 Automation

Rationaliseringar inom europeisk stålindustri under 1980-talet har bidragit till ökat intresse för automation. Verksamheten vid ett driftslaboratorium i ett stålverk med stort antal analyser dygnet runt är speciellt lämplig att automatisera. I dag har därför många laboratorier infört automation, helt eller delvis.

Automatisering ger bl a följande fördelar:

- * personalbesparande och därmed lägre kostnader
- * eliminerar triviala och miljöovänliga manuella arbetsrutiner
- * förbättrar analysprecisionen
- * tillåter större provflöde
- * i vissa fall snabbare än manuella system

De arbetsmoment, som brukar automatiseras är provberedning av råjärn, stål, sinter och slagg samt transport och inmatning av prov i respektive analysinstrument, vanligen OE- eller XRF-spektrometer. Automatisering av analysatorer för separat kol, svavel och kvävebestämning förekommer också, men är inte lika attraktivt beroende på komplicerade rengöringsrutiner av instrumenten.

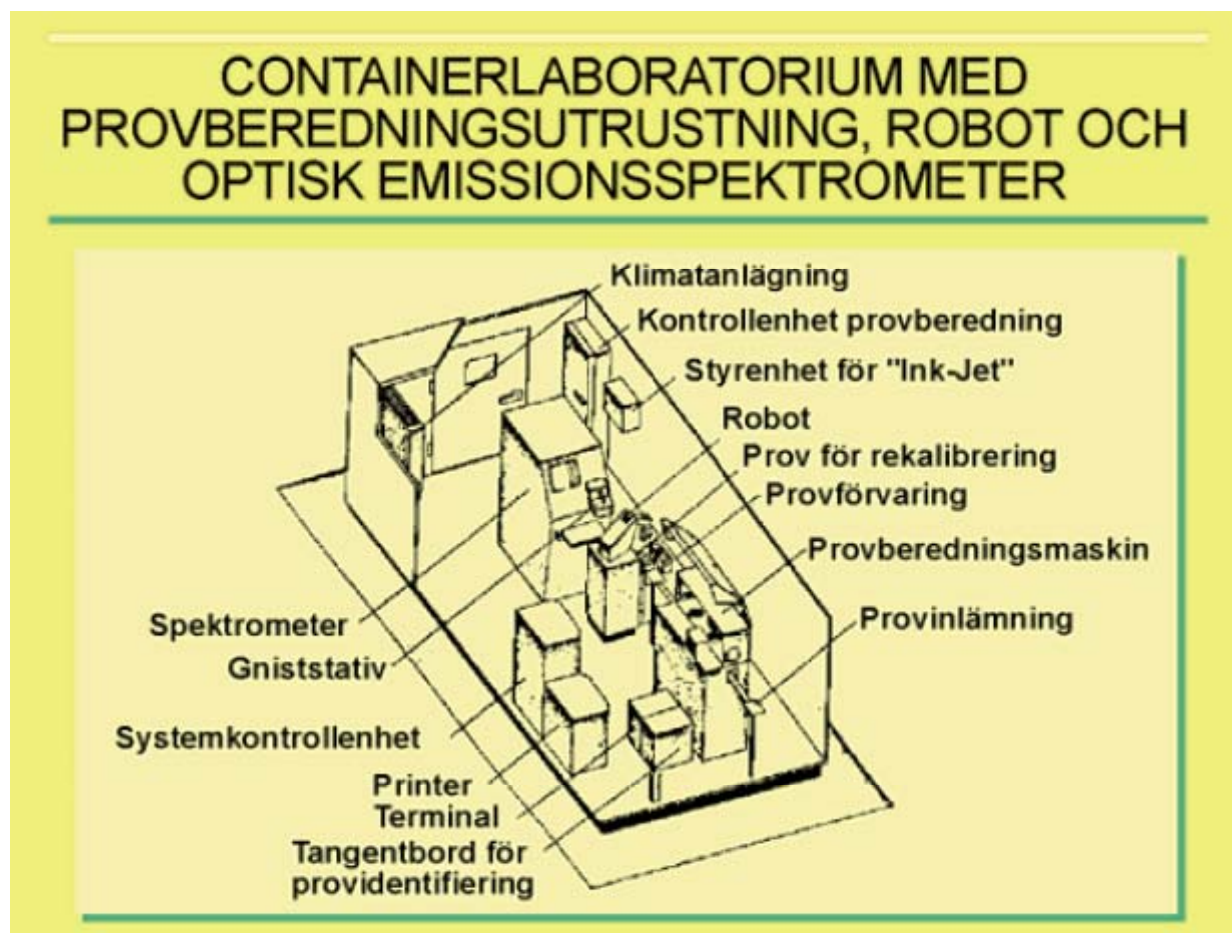
Vid de större stålverken finns i regel ett centralt laboratorium med rörpostförbindelse med produktionen. Vid automatisering finns olika vägar att gå. Något av följande alternativ eller en kombination av dem finns nu vid många stålverk:

1. Containerlaboratorium: Denna lösning innebär att man bryter ut de mest brådskande analyserna, vanligen stålanalyser, från huvudlaboratoriet och inrättar ett containerlaboratorium i omedelbar anslutning till processenheterna. Ofta behövs då ingen rörpost till containerlaboratoriet.
2. Partiell automatisering: Denna innebär i regel att provberedning och intern provtransport inom laboratoriet automatiseras, men att operatören tar provet från rörposten, läser in providentitet och lägger in provet i provberedningsautomaten. Efter provberedning matas provet in i spektrometern med hjälp av robot eller av operatören.
3. Hel automatisering: Denna innebär att providentitet införs vid sändning av provet från stålverket. Tömning av rörpost, provberedning, transport och insättning och uttagning av prov i analysinstrumenten sker automatiskt vid laboratoriet.

7.1 Containerlaboratorium

Ett containerlaboratorium utrustas normalt för helautomatisk funktion. Operatören behöver endast lägga in provet genom en lucka i containern, läsa in providentitet samt trycka på start.

Utrustningen i ett containerlaboratorium för stålanalyser består vanligen av en provberedningsautomat, t ex slipmaskin, en OE-spektrometer samt en robot för provhantering. Viss styr- och kontrollutrustning samt luftkonditionering ingår också. Fig 7:1 visar en layout av ett containerlaboratorium.



Figur 7:1

7.2 Partiell automatisering

Som redan nämnts måste operatören i detta fall ta emot proven från rörposten samt skriva in providentitet och initiera provberedningen. Denna lösning har fördelen att operatören lätt kan kontrollera provkvaliteten, innan provet lämnas vidare för provberedning och analys.

Av de olika arbetsuppgifterna vid ett driftslaboratorium är automatisering av provberedningen det som ger mest från arbetsbesparingssynpunkt. Detta gäller särskilt om laboratoriet utför många slagganalyser. Vanligen tar man dock steget fullt ut genom att automatisera provtransporten inom laboratoriet samt låta robotar sköta in- och utmatning av proven i spektrometrarna.

En helautomatisk provberedningsmaskin för stålprover av typ dual thickness bör innehålla följande enheter:

- * slipmaskin för grov- och finslipning
- * kylanordning för vatten och luft
- * stans för utstansning av C/S/N-kutsar
- * robot och intern transportör
- * ev. HF-slinga för glödning av hårda prov

Motsvarande enheter i en automatisk utrustning för provberedning av sinter och slaggbör innehålla:

- * kross för grovkrossning (kan alternativt utföras manuellt utanför maskinen)
- * magnetseparerutrustning för avlägsnande av metalliskt järn (kan också alternativt utföras manuellt utanför maskinen)
- * doserutrustning för malhjälpmedel
- * skivsvängkvarn för finmalning
- * ytterligare en magnetseparerutrustning
- * doserutrustning för finmalt prov
- * hydraulisk press för pressning av provpulvret i stålringar
- * robot och/eller manipulatorer för intern provtransport

Proven transporteras mellan de olika enheterna med hjälp av bandtransportörer. Stansade kutsar transporteras dock med tryckluft genom rör.

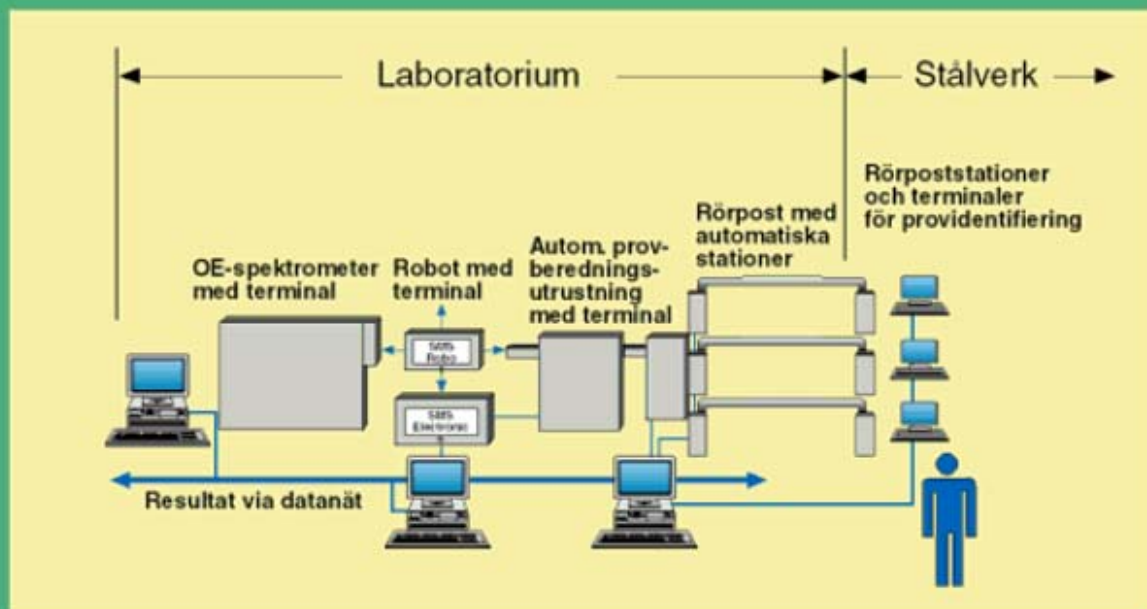
7.3 Hel automatisering

Utöver den utrustning som beskrivs i pkt 7.2 krävs här automatisk tömning av rörpoststationerna samt en robot eller manipulator, som fördelar proven till rätt provberedningsutrustning.

Hel automatisering ökar komplexiteten av anläggningen väsentligt, och ett bra förebyggande underhåll är därför mycket viktigt. Dessutom krävs hög och jämn provkvalitet i och med att ingen visuell kontroll av proven sker vid laboratoriet före provberedning och analys.

Fig 7:2 visar schematiskt ett automatiserat spektrometriskt laboratorium med direkt anslutning till rörpost bestående av tre linjer. Proventidentifieringen sker här i stålverket i samband med sändning av provet.

SCHEMATISK BILD AV AUTOMATISERAT SPEKTROMETRISKT LABORATORIUM DIREKT ANSLUTET TILL RÖRPOSTANLÄGGNING

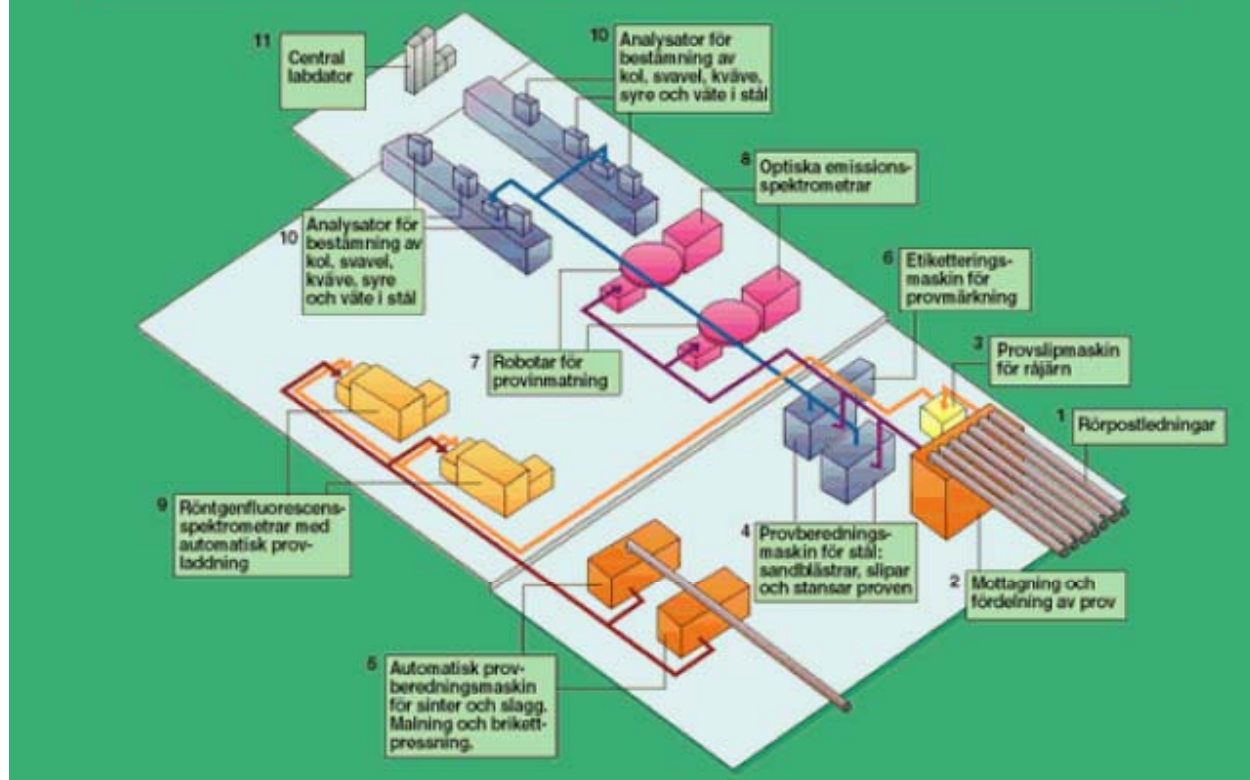


Figur 7:2

Fig 7:3 visar en lay-out av ett komplett automatiserat laboratorium för analys av råjärn, stål, sinter och slagg. Följande arbetsmoment sker här automatiskt:

- * mottagning och fördelning av prov från rörpost (2)
- * provberedning av råjärn, stål, sinter och slagg (3, 4, 5)
- * provmärkning (6)
- * distribution av prov till respektive analysinstrument
- * in- och utmatning av prov i OE- och XRF spektrometrar (7, 9)
- * stansade prover "blåses" till separata analysatorer för bestämning av kol, svavel, kväve och syre. Analysatorerna laddas manuellt (10).

AUTOMATISERAT LABORATORIUM FÖR ANALYS AV RÅJÄRN, STÅL, SINTER OCH SLAGG



Figur 7:3

8. Litteraturförteckning

8.1 Provtagning/Provberedning

SS 02 01 01:1981 Provning och kontroll - Terminologi

ISO 3081: 1986 Iron ores - Increment sampling - Manual method

ISO 3082: 1986 Iron ores - Increment sampling and sample preparation - Mechanical method

ISO 3083: 1986 Iron ores - Preparation of samples - Manual method

ISO 3084: 1986 Iron ores - Experimental methods for evaluation of quality variation

ISO 1988: 1975 Hard coal - Sampling

ISO 9411-1: 1994 Solid mineral fuels - Mechanical sampling from moving streams

ISO 3713: 1987 Ferroalloys - Sampling and preparation of samples - General rules

ISO 4552, 1-2: 1987 Ferroalloys - Sampling and sample preparation for chemical analysis

SS 11 01 05: 1982 Stål - Provtagning för kemisk analys av kontrollparti

ASTM E59-78 (Reapproved 1982): Standard method of sampling steel and iron for determination of chemical composition

JIS G 0321: Product analysis and its tolerance for wrought steel

8.2 Oorganisk och analytisk kemi

HÄGG, G. Allmän och Oorganisk Kemi. AWE/Gebbers, 1979. ISBN 91-20-06123-4

BOCH, R. Decomposition methods in Analytical Chemistry. International Textbook Company, 1979. ISBN 0-7002-0269-2

KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E.B. Textbook of Quantitative Inorganic Analysis. The Mac Millan Company New York, 1959. (Klassisk lärobok i våtkemisk analys)

8.3 *Optisk emissionsspektrometri*

SLICKERS, K. The Automatic Atomic Emission Spectroscopy. Brühl Universitetsdruckerei D-35334, Giessen, 1993

MOORE, G. L. Introduction to Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. Elsevier, 1989. ISBN 0-444-43029-6

MONTASER, A., GOLIGHTLY, D.W. Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry. VCH Publishers, 1987. ISBN 0-89573-344-X.

8.4 *Atomabsorptionspektrofotometri*

ISO 6955: 1982. Analytical Spectroscopic methods - Flame emission, atomic absorption and atomic fluorescence - Vocabulary

PRICE, W.J. Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption. Heyden, 1979.

ISBN 0-85501-455-5

SLAVIN, W. Graphite Furnace AAS, A source book. Perkin-Elmer, 1984. Order number 0993-8139

BENNETT, P.A., ROTHERY, E. Introducing Atomic Absorption Analysis. Varian 1983. ISBN 0-9598261-1-4

WELZ, B. Atomic Absorption Spectrometry. VCH Publishers, 1985.

ISBN 0-89573-418-4

8.5 *Röntgenfluorescensspektrometri*

JENKINS, R., DE VRIES, J. L. Practical X-Ray Spectrometry. Springer Verlag, 1975. ISBN 0-387-91029-8

JENKINS, R., GOULD, R.W., GEDCKE, D. Quantitative X-Ray Spectrometry.

Marcel Dekker Inc, 1981

BENNETT, H., OLIVER, G.J. XRF Analysis of Ceramics, Minerals and Allied Materials, John Wiley & Sons, 1992, ISBN 0-471-93457-7

8.6 *Statistik/Mätosäkerhet/Kvalitetssäkring*

MILLER, J.C., MILLER, J.N. Statistics for Analytical Chemistry. Ellis Horwood, Chichester, 1993. ISBN 0-13-030990-7

MANDEL. J. Evaluation and Control of Measurements. Marcel Dekker Inc, 1991

SS 020106: 1994. Metrologi - Terminologi

ISO 5725, 1-6: 1994. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results

ISO/CD 11095. Linear calibration using reference material

ISO/CD 11843-1. Decision limit, detection limit, capability of detection - Terms and definitions

ISO Guide 25: 1990. General requirements for the competence of calibration and testing laboratories

SS-EN 45001: 1990. Provningslaboratorier - Allmänna krav på verksamhet

EURACHEM Guidance Document No. 1: 1993. Accreditation for Chemical Laboratories. Guidance on the

Källor

Del	Titel	Författat av	Revidering av
1	Historia, grundläggande metallurgi...	Jan Ugglå	Sven Ekerot (2000) Robert Vikman, Jernkontorets TO 21, 23 och 24 (2016)
2	Malmbaserad processmetallurgi.....	Jan Ugglå	Sven Ekerot
3	Skrotbaserad processmetallurgi	Jan Ugglå	Henrik Widmark
4	Skänkmållurgi och gjutning	Jan Ugglå	Sven Ekerot
5	Underhåll och driftsekonomi	Hans Gillberg och Niklas Brodd, ABB	
6	Analytisk kemi	Carl Bavrell	
7	Energi och ugnsteknik.....	Jan Fors och Martti Köhli	
8	Bearbetning av långa produkter	Magnus Jarl, Håkan Lundbäck, Jan-Olov Perå och Åke Sjöström	Rachel Pettersson, Jernkontorets TO 32
9	Bearbetning av platta produkter	Nils-Göran Jonsson, Jan Levén Åke Sjöström och Olof Wiklund	Rachel Pettersson, Jernkontorets TO 31
10	Oförstörande provning	Jan-Erik Bohman, Bernt Hedlund, Bengt Moberg, Bert Pettersson och Björn Zetterberg	Författarna
11	Olegerade och låglegerade stål.....	Bengt Lilljekvist	
12	Rostfritt stål.....	Staffan Hertzman och Hans Nordberg	Rachel Pettersson, Jernkontorets TO 43

Del 5 bygger på ABB Handbok Industri och har sammanställt av Hans Gillberg och Niklas Brodd.

Bilderna i den första utgåvan av delarna 1–4 producerades av Jenö Debröczy.
Några av dessa bilder återfinns i den omarbetade utgåvan.

Bilderna i den första utgåvan av delarna 6–12 producerades av Databild AB.

Bilderna i den reviderade utgåvan av delarna 8, 9 och 12 har omarbetats av Rachel Pettersson.

DEN SVENSKA STÅLINDUSTRINS BRANSCHORGANISATION

Jernkontoret grundades 1747 och ägs sedan dess av de svenska stålföretagen. Jernkontoret företräder stålindustrin i frågor som berör handelspolitik, forskning och utbildning, standardisering, energi och miljö samt transportfrågor. Jernkontoret leder den gemensamma nordiska stålforskningen. Dessutom utarbetar Jernkontoret branschstatistik och bedriver bergshistorisk forskning.

JERNKONTORET

Box 1721, 111 87 Stockholm · Kungsträdgårdsgatan 10
Telefon 08-679 17 00 · Fax 08-611 20 89
E-post office@jernkontoret.se · www.jernkontoret.se

