

УДК 543.423.1; 543.621

МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ АТТЕСТОВАННЫХ СМЕСЕЙ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРОПРИМЕСЕЙ

© С. Г. Леухин, Г. Р. Кочергина¹*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Предложен подход к расчету метрологических характеристик аттестованных смесей (АС), применяемых для определения микропримесей в порошковых пробах стали, сплавов на никелевой основе, ферросплавов и чистых металлов. Проведено сравнение алгоритмов расчета, описанных в ГОСТ 8.531 и рекомендации ЗАО «ИСО» М-25. С помощью предложенного подхода с использованием Microsoft Excel значительно ускорено установление аттестационных характеристик и проведен более точный учет погрешности их определения. Методика разработана с использованием спектрометра PGS-2, оснащенного анализатором МАЭС, и успешно применяется в отделении аналитического контроля с 2005 г. С ее помощью аттестовано более 20 комплектов смесей на содержание семи элементов (As, Bi, Cd, Pb, Sb, Sn, Zn).

Ключевые слова: аттестованная смесь; микропримеси; дисперсный материал; погрешность.

Интеграция российских производителей в мировую экономику требует решения новых задач по сертификации продукции. В значительной части экспортных заказов металлопродукции оговаривается содержание микропримесей в углеродистой и легированной сталях в диапазоне массовых долей от 10^{-5} до 10^{-2} %. От требований зарубежных заказчиков не отстают и российские потребители — во многих заказах нормируется содержание микропримесей, влияющих на качество стали.

В отделении аналитического контроля Златоустовского электрометаллургического завода, кроме традиционных химических методов определения микропримесей, связанных в большинстве случаев с отделением и концентрированием, успешно применяют спектральные методы с использованием спектрографа PGS-2, оснащенного многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС [1]. Визуализация и математическая обработка спектра ПО «Атом» позволяют выбирать оптимальные условия возбуждения и создавать методики определения практически всех элементов. Государственные стандартные образцы (ГСО) на основе графита, аттестованные на содержание микропримесей (СОГ), из-за их высокой стоимости используют только для разработки и аттестации методик, проведения поверки оборудования и т.п., а в рутинном анализе металлопродукции значительную роль в настоящее время играют аттестованные смеси (АС).

Приготовление АС проводят по схеме, предложенной ГОСТ 14339.5 [2]. Производственную пробу с минимальным содержанием примесей (согласно предварительным результатам анализа) переводят в оксид-

ную форму путем растворения в азотной кислоте и разложения полученных солей в муфельной печи при температуре 800 °С. По изменению массы определяют коэффициент пересчета из оксида в чистый металл для расчетов навесок при кратных разбавлениях.

Из части полученного материала (основы) готовят головную смесь путем введения определяемых элементов в форме оксидов с достаточно большим содержанием для уменьшения погрешности при взвешивании и перемешивании их со спиртом в течение 2 ч. Определяемые элементы можно вводить в виде растворов на стадии растворения пробы в азотной кислоте (ГОСТ 6012 [3]) или «напиткой» основы (введением в сухую основу растворов солей).

Затем путем кратного разбавления головной смеси основой готовят комплект смесей в требуемом диапазоне концентраций для проведения градуировки. Поскольку в большинстве случаев применяют логарифмическую градуировку, степень разбавления головной смеси изменяется от 2 до 3, давая ряды 1:2:4:8:16 (при разбавлении в два раза) или 1:3:9:27 (при разбавлении в три раза). Алгоритм приготовления смесей оговорен утвержденной на заводе технологической инструкцией (ТИ), составленной с учетом требований ГОСТ 8.531 [4]. Расчеты состава головной смеси и ее разбавления основой с учетом примесного содержания элементов в основе проводят с помощью Microsoft Excel (рис. 1 и 2).

Схема эксперимента и расчетов аттестационных характеристик регламентируется двумя документами: ГСОЕИ ГОСТ 8.531–2002 «Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов» и рекомендацией ЗАО «ИСО» М-25–2012 «Разработка стандартных образцов предприятия материалов металлургического производства» [5].

¹ ООО «Златоустовский электрометаллургический завод», г. Златоуст, Челябинская область, Россия; e-mail: lesk@zmk.ru

Таблица 1. Результаты определения (ω , %) цинка в АС 69-0 по процедуре ГОСТ 8.531

Номер измерения	Номер серии							
	1	2	3	4	5	6	7	8
1	0,0021	0,0021	0,0022	0,0020	0,0022	0,0024	0,0024	0,0021
2	0,0019	0,0024	0,0024	0,0031	0,0022	0,0025	0,0019	0,0033
3	0,0023	0,0018	0,0015	0,0023	0,0025	0,0022	0,0025	0,0026
4	0,0019	0,0025	0,0025	0,0011	0,0022	0,0028	0,0021	0,0021
5	0,0021	0,0025	0,0028	0,0023	0,0022	0,0019	0,0029	0,0025
6	0,0023	0,0032	0,0022	0,0030	0,0036	0,0023	0,0032	0,0035
7	0,0025	0,0024	0,0023	0,0032	0,0027	0,0019	0,0017	0,0022
8	0,0025	0,0027	0,0023	0,0033	0,0031	0,0030	0,0025	0,0024
Среднее по серии X_c	0,0022	0,0025	0,0023	0,0025	0,0026	0,0024	0,0024	0,0026

Согласно ГОСТ 8.531 установление однородности и аттестационных характеристик дисперсного материала зависит от соотношения погрешностей аттестуемой характеристики и методики измерений. В соответствии с ГОСТ 8.531 общее количество измерений составляет 88 (11 серий по восемь параллельных измерений).

Согласно М 25 для дисперсного материала, каким в основном являются применяемые АС, оговариваются: исследование однородности (четыре серии по пять параллельных измерений) и установление аттестационных характеристик при отсутствии ГСО — не менее пяти серий по два и более измерений. Таким образом, минимальное количество измерений по М 25 равно 30.

В соответствии с ТИ был изготовлен комплект смесей 69-0, 69-1, 69-2, 69-3, 69-4 состава стали марки

10X18H10T. Измерения проводили с помощью спектрографа PGS-2 с анализатором МАЭС. Навеску материала АС помещали в кратер графитового электрода марки С-3М и утрамбовывали. Далее с использованием в качестве противоиэлектрода графитового стержня диаметром 6 мм проводили определение цинка в дуге постоянного тока. Математическое обеспечение анализатора МАЭС (ПО «Атом») позволяет проводить анализ основы (69-0) и вносить в расчетную концентрацию остальных смесей полученную в ней массовую долю цинка (метод добавок). Сравним расчеты и аттестационные характеристики, полученные по результатам независимых измерений в соответствии с М 25 и ГОСТ 8.531 при аттестации АС на содержание цинка в легированной стали типа 10X18H10T.

С целью уменьшения расхода приготовленного материала для установления аттестационных характеристик АС 69-0 по ГОСТ 8.531 провели восемь серий по восемь параллельных измерений (при этом статистическую значимость оценивали с помощью T -критерия). Таким образом, общее количество измерений для одной смеси составило 64. Процедура обработки предусматривает отклонения результатов измерений внутри серий. Для этих расчетов требуются значения погрешностей средства измерений (СИ) и методики измерений (МИ). Поскольку нормированное значение погрешности для цинка в сталях отсутствует, его рассчитывали вышеприведенным способом. Результаты измерений, проведенных по ГОСТ 8.531, приведены в табл. 1.

Расчет АС микропримесей на 7 добавок												
В желтых ячейках заполняются выходные данные, жирным шрифтом расчетные данные, в оранжевых ячейках - суммы												
12X18H10T на основе С-49, С-50												
К ме основы	0,7020	к 69										
Продуктовые содержания добавок и основ, %												
PbO	SnO2	Bi2O3	ZnO	CdO	Sb2O3	As2O3	C49					
PbO	100,0000											
SnO2		100,0000										
Bi2O3	0,0050		99,5000									
ZnO	0,0100			99,0000								
CdO				100,0000								
Sb2O3					100,0000							
As2O3						100,0000						
C49							100,0000					
Основа												
Учет загрязнений												
К ме	Загрязне-ние к-во на 100 г. металла	Погреш-ность в % окислы	PbO	SnO2	Bi2O3	ZnO	CdO	Sb2O3	As2O3	C49	Окончат-ельно на 100% окислов	на 25г.
PbO	0,9993	0,135	5,1454	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,1452	0,0363
SnO2	0,7875	1,35	1,7136	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	1,7136	0,4284
Bi2O3	0,8970	0,405	0,4538	0,00002	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,4538	0,1135
ZnO	0,8034	1,35	1,6973	0,00017	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	1,6973	0,4243
CdO	0,8754	0,405	0,4626	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,4626	0,1167
Sb2O3	0,8353	0,405	0,4488	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,4488	1,2122
As2O3	0,7574	0,405	0,3472	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,3472	1,3368
C49	0,7020	88,258	125,7184	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	125,7184	31,4289
Суммы		11,75	140,3889	0,00019	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	140,3877	35,0969

Рис. 1. Пример расчета головной смеси

Расчет состава с учетом загрязнения основы										Расчет коэффициентов и масс СОП				
Номер СОП	Кратность разбавления	PbO	SnO2	Bi2O3	ZnO	CdO	Sb2O3	As2O3	C49	№ Разбавляемого	К ме	Масса Разбавляемого	Масса основы для разбавления	Масса окончательных остатков СОП, г
Г.С.		0,0081	0,0810	0,0243	0,0810	0,0243	0,2430	0,2430	88,2550		0,71231	35,0969	0	20,0969
4	3	0,00270	0,02700	0,00810	0,02700	0,00810	0,08100	0,08100		Г.С.	0,70540	15	30,4407	30,4407
3	3	0,00090	0,00900	0,00270	0,00900	0,00270	0,02700	0,02700		4	0,70313	15	30,1455	31,1455
2	3	0,00030	0,00300	0,00090	0,00300	0,00090	0,00900	0,00900		3	0,70238	14	28,0451	32,0451
1	3	0,00010	0,00100	0,00030	0,00100	0,00030	0,00300	0,00300		2	0,70213	10	20,0107	30,0107
Требуемая масса основы для всего													143,7390	

Рис. 2. Пример расчета комплекта АС

Среднее значение по всем сериям $A_{AC} = 0,0024$ %. Все измерения в сериях признаны принадлежащими к данным совокупности определений по T -критерию, а все дисперсии серий — однородными по критерию Кохрена. Расчеты и обработку результатов измерений проводили с использованием Microsoft Excel.

Согласно алгоритму расчета по ГОСТ 8.531 вычисляют характеристику неоднородности, в данном случае $\sigma_n = 0,00017$ %, и характеристику погрешности АС (для доверительной вероятности 0,95) с учетом σ_n : $\Delta_{AC} = 0,0004$ %. Этой погрешности удовлетворяет 85 % (54 из 64) результатов измерений в сериях, а по всему комплекту (5 АС) — 91 % (290 из 320).

Исследование однородности распределения цинка в АС 69-0 согласно М25 проводили по четырем сериям из пяти параллельных измерений. Так как предел повторяемости 0,002 – 0,004 % для определения цинка в стали химическим методом (ГОСТ 12362 [6]) равен 0,0020 %, материал аттестованной смеси однороден.

Расчет аттестационной характеристики цинка в смеси 69-0 проводили по 11 сериям из трех параллельных измерений. Результаты определения приведены в табл. 2.

Среднее значение массовой доли цинка по всем сериям составило 0,0019 %, выборочное среднеквадратическое отклонение $S = 0,000237$, выборочное значение T -критерия $T_{\max} = 1,90$ удовлетворяет табличному, равному 2,23, следовательно, все значения признаются принадлежащими данной совокупности определений. Рассчитанная погрешность установления аттестационной характеристики $\Delta A_{AC} = 0,00016$.

Таким образом, согласно М 25 аттестованное значение массовой доли цинка в АС 69-0 составило 0,0019 % с погрешностью его установления (для доверительной вероятности 0,95), равной 0,00016 %. Однако при оценке результатов измерений в сериях видно, что в данную погрешность входят не 95, а 72 % (24 из 33) измерений, а по всему комплекту — 80 % (132 из 165). Это связано с тем, что обрабатываются только средние значения по сериям и не учитываются все полученные результаты измерений.

Результаты установления метрологических характеристик и их погрешностей по всему комплекту АС № 69 приведены в табл. 3. Сравнение результатов показывает, что аттестованные значения, полученные по

Исследование однородности АС по М 25-2012					
при выпале изменяет фон на красный цвет					
Число зн. Цифр=	5				
1-я серия					
N=	5	5	5	5	5
	1 серия	2 серия	3 серия	4 серия	5
1	0.0021	0.0021	0.0025	0.0024	
2	0.0019	0.0024	0.0022	0.0025	
3	0.0023	0.0024	0.0022	0.0022	
4	0.0019	0.0025	0.0036	0.0028	
5	0.0021	0.0025	0.0027	0.0019	
R	0.0004	0.0004	0.0014	0.0009	
Rcp	0.000775				
C сред	0.00236				
C max-C сред	0.00124				
C сред-C min	0.00046				
1 условие	ИСТИНА	ИСТИНА	ИСТИНА	ИСТИНА	
2 условие	ИСТИНА				
3 условие	ИСТИНА				
4 условие	ИСТИНА				

Рис. 3. Пример расчета однородности по М-25

двум процедурам, довольно близки. Погрешность определения массовой доли по ГОСТ 8.531 выше, причем значения массовой доли цинка, определенные по М 25, входят в доверительный диапазон по ГОСТ 8.531, а полученные по ГОСТ 8.531 результаты не всегда удовлетворяют доверительному диапазону, установленному по М 25. Из опыта определения микропримесей спектральными и химическими методами с использованием разделения и концентрирования из-

Таблица 2. Результаты определения (ω , %) цинка в АС 69-0 по процедуре М 25

Номер серии	Номер измерения			Среднее значение по серии
	1	2	3	
1	0,0021	0,0017	0,0014	0,0017
2	0,0016	0,0019	0,0020	0,0018
3	0,0020	0,0018	0,0020	0,0019
4	0,0024	0,0021	0,0019	0,0021
5	0,0021	0,0020	0,0018	0,0020
6	0,0010	0,0015	0,0022	0,0016
7	0,0021	0,0020	0,0017	0,0019
8	0,0022	0,0021	0,0019	0,0021
9	0,0018	0,0017	0,0014	0,0016
10	0,0018	0,0010	0,0020	0,0016
11	0,0027	0,0020	0,0021	0,0023

Таблица 3. Результаты расчета аттестационных характеристик АС цинка в легированной стали 10X18H10T согласно М 25 и ГОСТ 8.531

Комплект АС	М 25			ГОСТ 8.531		
	массовая доля Zn, %	погрешность определения, %	относительная погрешность, %	массовая доля Zn, %	погрешность определения, %	относительная погрешность, %
69-0	0,0019	0,0002	10,5	0,0024	0,0004	16,6
69-1	0,0030	0,0002	6,7	0,0034	0,0004	11,7
69-2	0,0044	0,0004	9,1	0,0051	0,0008	15,7
69-3	0,0108	0,0009	8,3	0,0108	0,0011	10,2
69-4	0,0306	0,0012	3,9	0,031	0,003	9,6

вестно, что относительная погрешность определения микросодержаний высока и доходит до 50–100 % с составляющими погрешностями: 1) от пробоподготовки; 2) методики измерений, включая градуировку СИ; 3) приготовления АС. В связи с этим относительная погрешность определения аттестованного значения массовой доли элементов в АС ожидается высокой, что соответствует расчету, проведенному по ГОСТ 8.531, и составляет 16,6 % в приведенном выше примере.

Таким образом, предложен метод расчета метрологических характеристик аттестованных смесей, позволяющий при значительной экономии материала проводить более точный учет погрешности определения элементов.

Показано, что обработку результатов измерений при установлении аттестационных характеристик микропримесей целесообразно проводить по процедуре, предусмотренной ГОСТ 8.531.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Гаранин В. Г., Шелпакова И. Р. Многоканальные анализаторы атомно-эмиссионных спектров. Современное состояние и аналитические возможности / Журн. аналит. химии. 2012. Т. 67. № 7. С. 697–707.
2. ГОСТ 14339.5–91. Вольфрам. Методы анализа. — М.: Издательство стандартов, 1992. — 54 с.
3. ГОСТ 6012–2011. Никель. Методы химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа. — М.: Стандартиформ, 2012. — 26 с.
4. ГОСТ 8.531–2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монокристаллических и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности. — Минск: ИПК Издательство стандартов, 2003. — 11 с.
5. М-25–2012. Рекомендация. Разработка стандартных образцов предприятия материалов металлургического производства. — Екатеринбург, 2012. — 33 с.
6. ГОСТ 12362–79. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения микропримесей свинца, сурьмы, олова, цинка и кадмия. — М.: Государственный комитет СССР по стандартам, 1986. — 41 с.