

УДК 543.423

МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ОЦЕНКА РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА УГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ, ВЫПОЛНЕННОГО НА ВАКУУМНЫХ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОМЕТРАХ POLYVAC E980 И E983 С АНАЛИЗАТОРОМ МАЭС И ГЕНЕРАТОРОМ «ШАРОВАЯ МОЛНИЯ 250»

© Н. А. Сарычева¹*Статья поступила 26 сентября 2014 г.*

Проведена метрологическая оценка результатов спектрального анализа образца углеродистой стали УГ4 комплекта стандартных образцов состава стали ГСО 4165–91П, 2489–91П – 2497–91П с использованием вакуумных атомно-эмиссионных спектрометров (Hilger Analytical): Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями, а также Polyvac E980 и E983, модернизированных многоканальным анализатором эмиссионных спектров МАЭС и генератором «Шаровая молния 250». Показано, что спектрометр Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» продемонстрировал лучшие результаты. Модернизированные спектрометры рекомендованы для работы в условиях непрерывного производства.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; углеродистая сталь; многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС; генератор «Шаровая молния 250».

С 1986 г. в химических лабораториях ОАО «Горьковский автомобильный завод» для спектрального анализа сплавов на основе железа, меди и алюминия используют английские спектрометры Polyvac (Hilger Analytical) моделей E980, E982, E983, которые отличаются источниками возбуждения спектра и набором выбранных аналитических линий. Спектрометры Polyvac E980 и Polyvac E982, предназначенные для анализа среднелегированных сталей и сплавов на основе меди и алюминия, оснащены дуговым генератором SY274, а Polyvac E983, предназначенный для анализа чугунов и высоколегированных сталей, — дуговым генератором SY169.

В 2006 г. в химической лаборатории литейных цехов была проведена модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E983 путем замены фотоэлектронных умножителей на многоканальный анализатор эмиссионных спектров МАЭС [1], а английского программного обеспечения «PC-PLUS» — на программный пакет «Атом 3.2», входящий в состав МАЭС. Штатный генератор SY169 был оставлен в эксплуатации. В 2008 г. источник возбуждения спектра SY274 спектрометра Polyvac E980 был заменен генератором «Шаровая молния 250», который имеет ряд преимуществ по сравнению SY169 и SY274. Он обладает более высокой мощностью импульса разряда, возможностью гибкого изменения параметров разряда в одной аналитической програм-

¹ ОАО «Горьковский автомобильный завод», г. Нижний Новгород, Россия; e-mail: sarychevana@gaz.ru

ме, а также меньшей чувствительностью разряда к чистоте аргона. Полученные результаты приведены в работах [2 – 4]. В настоящее время эти спектрометры используют для анализа углеродистых и высоколегированных сталей, литейных чугунов, бронз различных марок.

Современные требования к качеству работы спектрального оборудования очень высоки. Оборудование и его программное обеспечение, используемое для проведения испытаний, должны обеспечивать необходимую точность и соответствовать техническим требованиям, предъявляемым к данным испытаниям [5].

В условиях непрерывного производства важно, чтобы повторяемость и правильность результатов анализа сохранялись в течение рабочей смены. Для оценки данных показателей мы воспользовались мето-

дикой поверки вакуумных атомно-эмиссионных спектрометров моделей ARL 3460, ARL 4460 [6]. Согласно этой методике проводят определение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) случайной составляющей погрешности спектрометра за 10 мин и за 6 ч непрерывной работы путем анализа государственного стандартного образца состава низколегированной стали, меди или алюминия (в зависимости от назначения спектрометра). В образце определяют компоненты, содержание которых превышает 0,5 % масс. Спектрометр признают годным для применения, если ОСКО случайной составляющей погрешности спектрометра не превышает 1,5 % за 10 мин и 2 % за 6 ч непрерывной работы.

В работах использовали спектрометры: Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями и генера-

Таблица 1. Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4 (ω, % масс.), полученные в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра Polyvac E983 с ФЭУ, генератор SY169

Время измерения, ч-мин	C (193,1 нм)	Si (288,1 нм)	Mn (293,3 нм)	Cr (267,7 нм)	Ni (231,6 нм)
8-30	0,561	1,21	1,23	0,374	0,474
8-31	0,579	1,27	1,27	0,382	0,488
8-32	0,587	1,26	1,27	0,381	0,495
8-33	0,584	1,26	1,27	0,380	0,493
8-34	0,582	1,26	1,27	0,383	0,494
8-35	0,585	1,27	1,27	0,383	0,494
8-37	0,599	1,26	1,26	0,380	0,495
8-38	0,570	1,26	1,26	0,379	0,485
8-39	0,574	1,26	1,26	0,378	0,484
8-40	0,583	1,28	1,28	0,385	0,492
8-41	0,574	1,25	1,26	0,380	0,488
Среднее значение, % масс.	0,580	1,26	1,26	0,380	0,489
ОСКО, %	1,7*	1,4	1,0	0,77	1,3

Таблица 2. Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4 (ω, % масс.), полученные в течение 6 ч непрерывной работы спектрометра Polyvac E983 с ФЭУ, генератор SY169

Время измерения, ч-мин	C (193,1 нм)	Si (288,1 нм)	Mn (293,3 нм)	Cr (267,7 нм)	Ni (231,6 нм)
10-00 (1)	0,605	1,25	1,30	0,390	0,500
	0,596	1,22	1,27	0,382	0,491
	0,624	1,27	1,31	0,399	0,523
11-00 (2)	0,592	1,26	1,29	0,384	0,493
	0,596	1,28	1,31	0,392	0,503
	0,580	1,24	1,28	0,384	0,490
12-00 (3)	0,590	1,26	1,29	0,386	0,495
	0,589	1,25	1,29	0,387	0,500
	0,573	1,26	1,26	0,377	0,477
13-00 (4)	0,559	1,24	1,24	0,370	0,471
	0,575	1,27	1,27	0,382	0,491
	0,588	1,26	1,26	0,378	0,490
14-00 (5)	0,603	1,27	1,28	0,384	0,503
	0,580	1,26	1,25	0,376	0,487
	0,581	1,26	1,25	0,376	0,485
15-00 (6)	0,620	1,33	1,33	0,401	0,524
	0,623	1,31	1,30	0,394	0,521
	0,604	1,31	1,30	0,392	0,509
Среднее значение, % масс.	0,593	1,27	1,28	0,385	0,497
ОСКО, %	3,0*	2,1*	1,9	2,2*	3,0*

тором SY169; Polyvac E983 с анализатором МАЭС и генератором SY169; Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250». Анализировали государственный стандартный образец углеродистой стали УГ4 комплекта ГСО 4165–91П, 2489–91П – 2497–91П.

Аттестованное содержание элементов стандартного образца УГ4 составляет, % масс.: 0,59 С; 1,25 Si; 1,24 Mn; 0,405 Cr; 0,47 Ni. Полученные экспериментальные данные приведены в табл. 1 – 6. Знаком (*) отмечены результаты анализа, в которых ОСКО случайной составляющей погрешности спектрометра превышает значение, регламентированное методикой поверки [6].

Из эксперимента очевидно, что наименее надежные результаты получены с применением вакуумного

атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями и генератором SY169 (см. табл. 1, 2). ОСКО случайной составляющей погрешности спектрометра за 6 ч непрерывной работы прибора превышает 2 % для большинства определяемых компонентов сплава. Это означает, что на данном приборе сложно работать в условиях непрерывного производства, так как необходимо постоянно контролировать аналитические сигналы определяемых элементов сплава с помощью стандартных образцов и несколько раз за смену выполнять корректировку градуировочных графиков.

Для вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E983 с анализатором МАЭС и генератором SY169 метрологические характеристики значительно улучшились (см. табл. 3, 4). ОСКО случайной

Таблица 3. Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4 (ω, % масс.), полученные в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра Polyvac E983-МАЭС, генератор SY169

Время измерения, ч-мин	C (193,1 нм)	Si (181,7 нм)	Mn (293,3 нм)	Cr (267,7 нм)	Ni (227,0 нм)
8-30	0,580	1,29	1,24	0,409	0,475
8-31	0,591	1,27	1,24	0,405	0,472
8-32	0,587	1,25	1,24	0,402	0,463
8-33	0,577	1,22	1,24	0,395	0,457
8-34	0,582	1,25	1,24	0,410	0,473
8-35	0,592	1,23	1,24	0,404	0,463
8-36	0,566	1,24	1,24	0,402	0,455
8-37	0,582	1,26	1,24	0,409	0,459
8-38	0,567	1,25	1,24	0,415	0,469
8-39	0,562	1,25	1,24	0,414	0,472
8-40	0,583	1,23	1,24	0,412	0,470
Среднее значение, % масс.	0,579	1,25	1,24	0,407	0,466
ОСКО, %	1,7*	1,4	0,24	1,5	1,5

Таблица 4. Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4 (ω, % масс.), полученные в течение 6 ч непрерывной работы спектрометра Polyvac E983-МАЭС, генератор SY169

Время измерения, ч-мин	C (193,1 нм)	Si (181,7 нм)	Mn (293,3 нм)	Cr (267,7 нм)	Ni (227,0 нм)
9-00 (1)	0,595	1,20	1,25	0,407	0,474
	0,593	1,19	1,24	0,407	0,469
	0,588	1,19	1,22	0,402	0,468
10-00 (2)	0,592	1,21	1,26	0,419	0,458
	0,592	1,19	1,26	0,415	0,461
	0,594	1,18	1,24	0,413	0,454
11-00 (3)	0,592	1,21	1,26	0,422	0,472
	0,608	1,18	1,26	0,421	0,477
	0,610	1,20	1,25	0,415	0,471
12-00 (4)	0,592	1,22	1,25	0,429	0,450
	0,587	1,20	1,25	0,429	0,461
	0,593	1,21	1,25	0,425	0,462
13-00 (5)	0,582	1,19	1,26	0,428	0,455
	0,589	1,20	1,27	0,428	0,455
	0,588	1,17	1,25	0,424	0,463
14-00 (6)	0,594	1,18	1,25	0,440	0,446
	0,588	1,18	1,27	0,438	0,444
	0,595	1,18	1,23	0,433	0,458
Среднее значение, % масс.	0,593	1,19	1,25	0,422	0,461
ОСКО, %	1,1	1,1	0,9	2,5*	2,0

составляющей погрешности спектрометра превышает регламентированное значение лишь для некоторых определяемых элементов. Улучшение метрологических характеристик можно объяснить удачным выбором линий сравнения железа для аналитических линий определяемых элементов. Корректировку градуировочных графиков в течение рабочей смены приходится выполнять значительно реже.

Наилучшие результаты получены для вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» (см. табл. 5, 6). При непрерывной работе спектрометра как в течение 10 мин, так и 6 ч ОСКО случайной составляющей погрешности не превышает значение, регламентированное методикой поверки.

Следовательно, для данного спектрометра не требуется многократно корректировать графики в течение рабочей смены и прибор пригоден для работы в условиях непрерывного производства.

Таким образом, метрологические характеристики результатов анализа государственного стандартного образца углеродистой стали УГ4 с применением вакуумных атомно-эмиссионных спектрометров Polyvac E980 и Polyvac E983 с анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» значительно превосходят полученные при использовании спектрометра Polyvac E983 с фотоэлектронными умножителями. Данные модернизированные спектрометры, оснащенные анализаторами МАЭС, могут успешно приме-

Таблица 5. Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4 (ω, % масс.), полученные в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра Polyvac E980-МАЭС, генератор ШМ 250

Время измерения, ч-мин	C (193,1 нм)	Si (288,1 нм)	Mn (293,3 нм)	Cr (267,7 нм)	Ni (310,1 нм)
8-30	0,582	1,19	1,21	0,407	0,427
8-31	0,581	1,18	1,20	0,404	0,465
8-32	0,572	1,18	1,20	0,402	0,463
8-33	0,588	1,19	1,21	0,406	0,477
8-34	0,580	1,19	1,21	0,403	0,473
8-35	0,588	1,19	1,21	0,406	0,475
8-36	0,585	1,22	1,20	0,406	0,476
8-37	0,591	1,20	1,21	0,410	0,469
8-38	0,578	1,19	1,20	0,411	0,462
8-39	0,587	1,20	1,21	0,405	0,470
8-40	0,582	1,22	1,20	0,403	0,472
8-41	0,571	1,19	1,19	0,408	0,468
Среднее значение, % масс.	0,582	1,19	1,20	0,406	0,470
ОСКО, %	1,1	1,2	0,61	0,67	1,0

Таблица 6. Результаты спектрального анализа ГСО углеродистой стали УГ4 (ω, % масс.), полученные в течение 6 ч непрерывной работы спектрометра Polyvac E980-МАЭС, генератор ШМ 250

Время измерения, ч-мин	C (193,1 нм)	Si (288,1 нм)	Mn (293,3 нм)	Cr (267,7 нм)	Ni (310,1 нм)
9-00 (1)	0,587	1,16	1,19	0,405	0,474
	0,576	1,14	1,18	0,401	0,472
	0,569	1,14	1,18	0,399	0,469
10-00 (2)	0,559	1,18	1,21	0,406	0,468
	0,556	1,17	1,23	0,403	0,463
	0,579	1,20	1,23	0,411	0,469
11-00 (3)	0,554	1,18	1,21	0,404	0,471
	0,565	1,17	1,21	0,405	0,470
	0,566	1,19	1,22	0,407	0,476
12-00 (4)	0,569	1,17	1,20	0,407	0,472
	0,569	1,17	1,20	0,408	0,476
	0,564	1,17	1,20	0,407	0,465
13-00 (5)	0,572	1,17	1,20	0,406	0,471
	0,571	1,17	1,22	0,406	0,470
	0,558	1,17	1,20	0,407	0,468
14-00 (6)	0,558	1,18	1,19	0,403	0,470
	0,560	1,16	1,21	0,403	0,467
	0,570	1,17	1,20	0,403	0,470
Среднее значение, % масс.	0,567	1,17	1,20	0,405	0,470
ОСКО, %	1,5	1,2	1,2	0,67	0,70

няться для работы в условиях непрерывного производства.

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. Сарычева Н. А., Кондрашева М. Е. Модернизация вакуумного эмиссионного спектрометра Polyvac E983 (Hilger Analytical) с помощью многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 128 – 134.
3. Сарычева Н. А., Уткин В. В., Лосева Л. А., Кондрашева М. Е. Модернизация вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 (Hilger Analytical) с помощью МАЭС и генератора «Шаровая молния-250» производства ООО «ВМК-Оптоэлектроника». Спектральный анализ высоколегированных сталей / Материалы XII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». Новосибирск, 2012. С. 84 – 89.
4. Сарычева Н. А., Карпова Е. А. Определение углерода в чугуне при помощи вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра Polyvac E980 (Hilger Analytical), модернизированного анализатором МАЭС и генератором «Шаровая молния 250» / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности», Новосибирск, 2013. С. 118 – 123.
5. ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025–2006. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2007. — 25 с.
6. Спектрометры оптико-эмиссионные моделей ARL 3460, ARL 4460. Методика поверки. Приложение 1 к Руководству по эксплуатации. 2008. С. 53 – 56.