

УДК 543.423

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ВАКУУМНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ» ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА СТАЛЕЙ

© И. Н. Куропятник¹

Статья поступила 26 сентября 2014 г.

Изучена стабильность градуировочных характеристик вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт», с помощью которых определяют основные элементы, входящие в состав стали: Al, C, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, P, S, Si, Ti, V, W. Установлено, что для таких элементов, как медь и марганец, следует делать переградуировку с периодичностью около 30 дней. В то же время для углерода, кремния, ванадия необходимость в переградуировке в течение времени наблюдения не выявлена.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ; сталь; многоканальный анализатор эмиссионных спектров; МАЭС.

Точное знание химического состава металлов и сплавов, из которых изготавливают детали различных

устройств, необходимо для правильного ведения технологических процессов с целью достижения высокого качества производимой продукции. Атомно-эмиссионную спектрометрию широко применяют для анализа металлов и сплавов в силу высокой чувстви-

¹ Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН, г. Новосибирск, Россия;
e-mail: ikuroryatnik@mail.ru

ности и экспрессности метода. Вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» [1] на основе многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС [2] позволяет оперативно и с высокой точностью определять в сталях такие элементы, как углерод и кремний, используя линии в ультрафиолетовой области спектра [3, 4].

Результатом количественного анализа в конечном итоге является значение концентрации определенного химического элемента в изучаемом образце и погрешность или расширенная неопределенность, с которой оно получено. В атомно-эмиссионном методе определение элемента основано на градуировочных зависимостях, полученных с использованием аттестованных стандартных образцов (СО). При этом стабильность градуировки является важным моментом, определяющим периодичность ее повторного проведения.

В данной работе проведено изучение стабильности градуировочных характеристик вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт», с помощью которых определяют различные элементы в сталях.

В атомно-эмиссионном анализе измеряемой величиной является интенсивность излучения, испускаемого искровым разрядом, на определенной длине волны, характеризующей данный химический элемент. Градуировочная зависимость имеет вид

$$\lg \frac{I(\lambda)}{I_{\text{ср}}} = a + b \lg C, \quad (1)$$

где $I(\lambda)$ — интенсивность аналитической линии с длиной волны λ ; $I_{\text{ср}}$ — интенсивность линии сравнения, как правило, линии основного элемента сплава (для стали — линии железа). Линия сравнения выбирается так, чтобы ее длина волны была максимально близка к длине волны аналитической линии. Коэффициенты a и b находят при проведении градуировки. На рис. 1 приведена градуировочная зависимость для определения углерода в стали.

При определении примесных элементов в изучаемом образце спектрометр «Гранд-Эксперт» позволяет проводить произвольное количество параллельных измерений. При этом согласно ГОСТ Р 54153 [5] для сталей должны быть выполнены дополнительные условия. Аналогичные требования имеются и для других металлов и сплавов. Согласно ГОСТ Р 54153, если абсолютное расхождение между результатами двух измерений не превышает предела r , т.е.

$$|C_1 - C_2| \leq r, \quad (2)$$

то данные признают приемлемыми и в качестве результата принимают среднее арифметическое двух измерений. В случае трех измерений используют предел $CR_{0,95}$. Значения пределов, а также погрешности, приписываемые найденной концентрации, для сталей приведены в ГОСТ Р 54153.

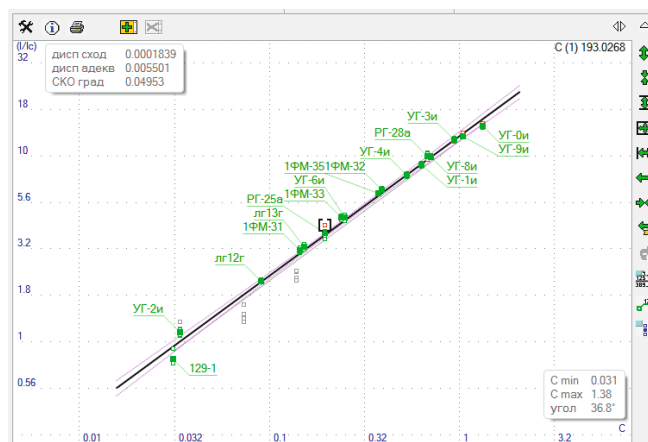


Рис. 1. Градуировочная зависимость определения углерода по линии 193,026 нм

С целью контроля стабильности градуировочных характеристик для выбранного СО проводят два измерения в условиях повторяемости, вычисляют среднее арифметическое концентрации C и проверяют выполнение условия

$$\Delta C = |C_0 - C| \leq \delta_{\text{ст}}, \quad (3)$$

где C_0 — значение концентрации данного элемента в СО, полученное при построении градуировочной характеристики; $\delta_{\text{ст}}$ — допустимое значение, которое для сталей приведено в ГОСТ Р 54153. Если это условие при неоднократном проведении измерений не выполняется, то необходимо произвести повторное построение градуировочной характеристики для данного элемента.

Для проверки стабильности градуировочных характеристик спектрометра «Гранд-Эксперт» использовали стандартные образцы марок РГ-25а и УГ6и. Измерения проводили в следующем режиме: продувка аргоном — 5 с, обжиг — 25 с, экспозиция — 10 с; параметры генератора «Шаровая молния»: частота — 150 Гц, длительность импульса — 100 мкс, токи 1 и 2 — 100 А.

Получили временные зависимости концентраций основных элементов, входящих в состав стали: Al, C, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Nb, Ni, P, S, Si, Ti, V, W. Каждая экспериментальная точка представляет собой значение, усредненное по двум параллельным измерениям, проведенным в условиях повторяемости. На рис. 2–6 приведены зависимости концентрации от времени для некоторых элементов образцов УГ6и и РГ-25а. Сплошными линиями показано значение концентрации C_0 , полученное при градуировке/переградуировке, пунктирными линиями обозначен диапазон допустимых значений $\pm \delta_{\text{ст}}$ для данного значения C_0 [5]. Скачкообразное поведение C_0 при 860 ч (приблизительно 36 дней) — результат проведенной переградуировки, после чего изменилось значение концентрации C_0 .

Полученные значения концентрации углерода (см. рис. 2) характеризуются повышенным разбросом. В отдельные дни измерений наблюдался аномальный разброс (~68 ч, см. рис. 2, а), причина которого неяс-

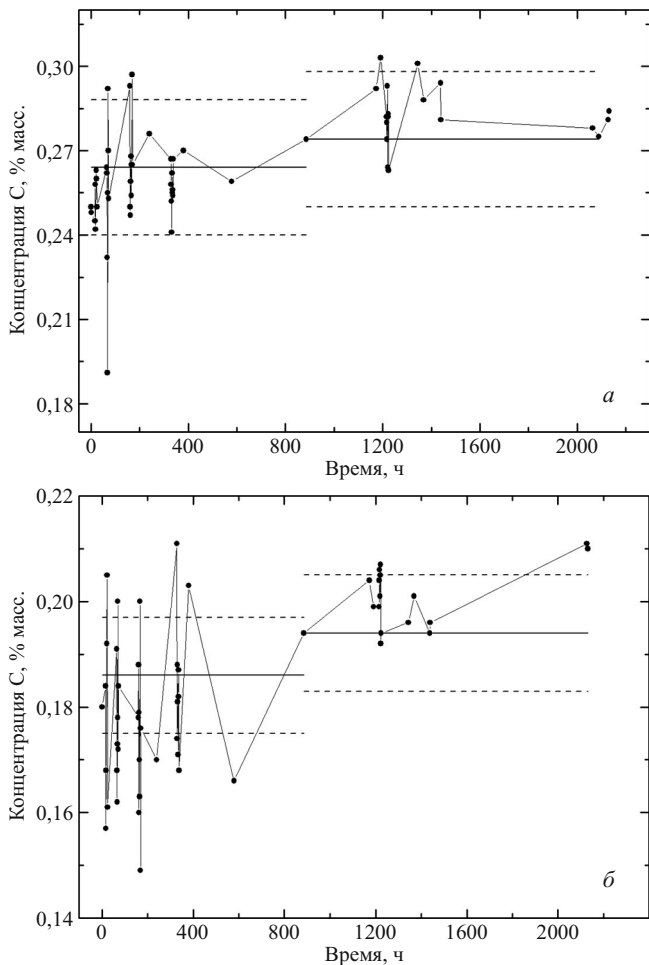


Рис. 2. Зависимости концентрации углерода от времени для образцов УГ6б (*а*) и РГ-25а (*б*) (аналитическая линия С 193,03 нм, линия сравнения Fe 203,94 нм)

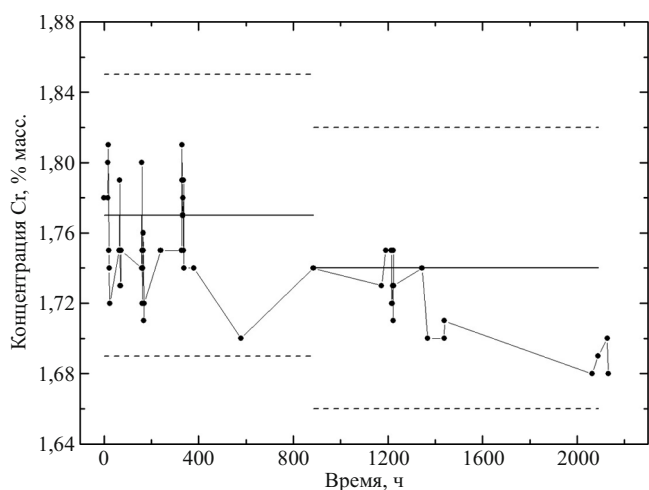


Рис. 3. Зависимость концентрации хрома от времени для образца УГ6б

на. В то же время в среднем систематического изменения полученного значения концентрации не наблюдается. Видно, что необходимости в проведенной переградуировке не было. Для ванадия (см. рис. 5) и кремния (см. рис. 6) ситуация аналогична. При этом для этих элементов выполняются требования ГОСТ Р 54153 в части контроля стабильности градуировочных характеристик. В случае меди (см. рис. 4) изменение полученной концентрации во времени наиболее выражено. Из полученных данных следует, что для меди необходимо проводить переградуировку с периодичностью около 30 дней. Аналогичным образом ведет себя концентрация марганца (данные не приведены). Концентрация хрома (см. рис. 3) также меняется во времени, но, по-видимому, характерное время этого процесса больше, чем для меди.

Проведенные исследования показали, что результаты определения концентраций всех элементов, за

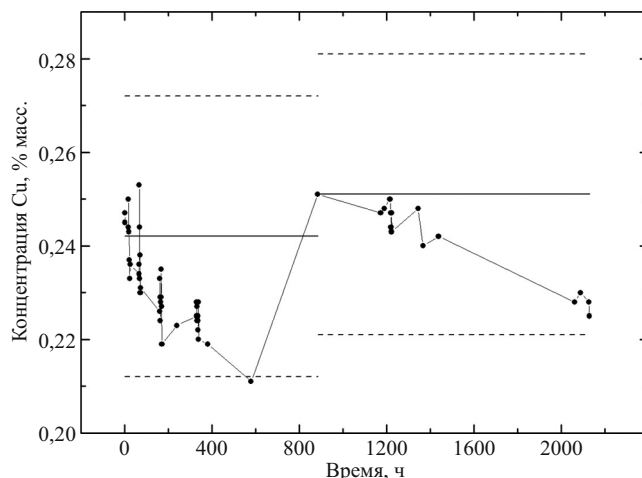


Рис. 4. Зависимость концентрации меди от времени для образца УГ6б

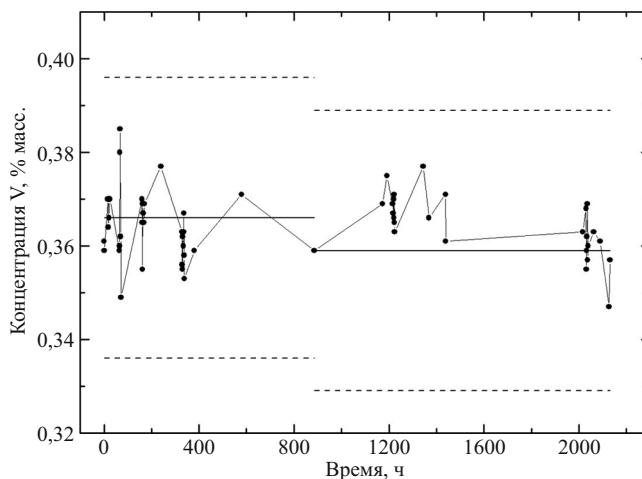


Рис. 5. Зависимость концентрации ванадия от времени для образца УГ6б (аналитическая линия V 292,46 нм, линия сравнения Fe 302,56 нм)

Расчетные и приведенные в ГОСТ Р 54153 значения погрешности $\Delta(C)$ для образцов РГ-25а и УГ6и

Время, ч	РГ-25а			УГ6и		
	C_{av}	$\Delta(C)$		C_{av}	$\Delta(C)$	
		расчет	ГОСТ Р 54153		расчет	ГОСТ Р 54153
68	0,178	0,010	0,016	0,252	0,025	0,024
165	0,174	0,012	0,016	0,266	0,014	0,024

исключением углерода, удовлетворяют требованиям ГОСТ Р 54153, поэтому при определении этих элементов в сталях можно использовать приведенные в нем значения погрешности. В случае углерода целесообразно использовать стандартный статистический метод как более адекватный [6]. В рамках этого метода вычисляют стандартное отклонение среднего арифметического

$$S_n(C) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum (C_i - C_{av})^2}, \quad (4)$$

а затем — случайную составляющую погрешности

$$\Delta(C) = \pm t_p(v) S_n(C), \quad (5)$$

где C_i — значение концентрации для i -го параллельного измерения; n — общее количество измерений; C_{av} — среднее значение; t_p — коэффициент Стьюдента; $v = n - 1$ — количество степеней свободы.

В ходе исследований в отдельные дни измерения проводили с периодичностью около 1 ч. Данные для времени около 68 и 165 ч (см. рис. 2) были использованы для расчета погрешности определения концентрации углерода согласно вышеописанной методике. Результаты расчета погрешности для доверительной вероятности 0,95 приведены в таблице. Видно, что расчетные значения либо меньше, либо сравнимы с приводимыми в ГОСТ Р 54153.

Таким образом, проведена проверка стабильности градуировочных характеристик вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт» в течение около 2200 ч (92 дня) для определения элементов, входящих в состав сталей. Установлено, что для таких элементов, как медь и марганец, следует проводить переградуировку с периодичностью около 30 дней. В то же время для углерода, кремния, ванадия необходимость в переградуировке в течение времени наблюдения не выявлена. Показано, что результаты определения углерода ха-

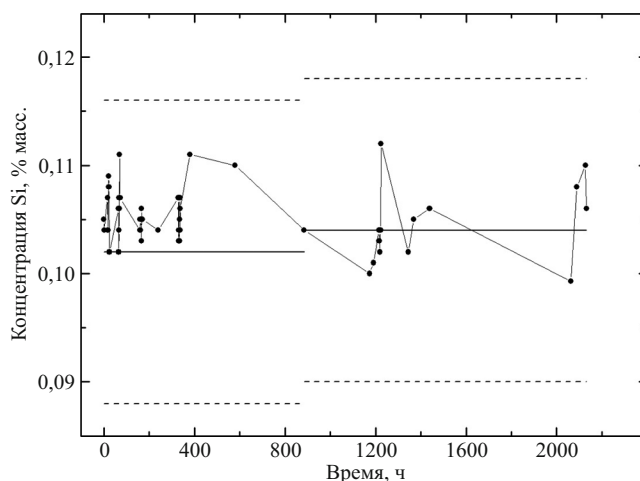


Рис. 6. Зависимость концентрации кремния от времени для образца РГ-25а (аналитическая линия Si 185,00 нм, линия сравнения Fe 187,26 нм)

рактеризуются повышенным разбросом, но это не приводит к значимому увеличению погрешности.

Работа выполнена на вакуумном спектрометре «Гранд-Эксперт» Центра коллективного пользования по стандартизации на базе КТИ НП СО РАН.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Зарубин И. А., Гаранин В. Г. Новые многоканальные оптические спектрометры на основе анализаторов МАЭС / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 7 – 13.
2. 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.
3. Гаранин В. Г., Зарубин И. А., Лабусов В. А. и др. Определение состава металлов и сплавов на вакуумном атомно-эмиссионном спектрометре «Гранд-Эксперт» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78. № 1. Ч. II. С. 115 – 123.
4. Куропятник И. Н., Макаров А. В. Опыт использования вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава металлов и сплавов нестандартной формы / Материалы XIII Международного симпозиума «Применение анализаторов МАЭС в промышленности». — Новосибирск, 2013. С. 114.
5. ГОСТ Р 54153 2010. Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа. — М.: Стандартинформ, 2012. — 12 с.
6. РМГ 43–2001. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».