

## REFERENCES

1. Human H. G. C., Scott R. H., Oakes A. R., et al. The use of spark as a sampling-nebulising device for solid samples in atomic-absorption, atomic-fluorescence and inductively coupled plasma emission spectrometry / *Analyst*. 1976. Vol. 101. P. 265 – 271.
2. Aziz A., Brokaert J. A. C., Laqua K., et al. A study of direct analysis of solid samples using spark ablation combined with excitation in an inductively coupled plasma / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1984. Vol. 39. N 9 – 11. P. 1091 – 1103.
3. Prell L. J., Koirtzohann S. R. Analytical performance and transport studies using spark sampling followed by ICP excitation with a sequential spectrometer / *Appl. Spectrosc.* 1988. Vol. 42. N 7. P. 1221 – 1228.
4. Raeymaekers B., Van Espen P., Adams F., et al. A characterization of spark-produced aerosols by automated electron-probe microanalysis / *Appl. Spectrosc.* 1988. Vol. 42. N 1. P. 142 – 150.
5. Marks J. Y., Fornwalt D. E., Yungk R. E. Application of a solid sampling device to the analysis of high temperature alloys by ICP-AES / *Spectrochim. Acta. Part B*. 1983. Vol. 38. N 1 – 2. P. 107 – 113.
6. Hinds M. W., Kogan V. V. Determination of silicon in fine gold by solution and solid sample graphite furnace atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. At. Spectrom.* 1994. Vol. 9. P. 451 – 455.
7. Zhitenko L. P., Taldonov Yu. V., Ozerova L. E., et al. Opreделение priemesei v zolote metodom atomno-émissionnoi spektrometrii s induktivno-svyazannoi plazmoi i iskrovoy ablyatsiei [Determination of impurities in gold by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma and spark ablation] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2001. Vol. 67. N 6. P. 22 – 24 [in Russian].
8. Gavrilyukov N. N., Samoplyas V. N., Mandrygin V. V. Vozmozhnosti primeneniya ISP spektrometra s iskrovoy ablyatsiei na predpriyatiyakh chernoi metallurgii [Potentiality of using ICP spectrometer with spark ablation of specimens at the enterprises of ferrous metallurgy] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2007. Vol. 73. N 6. P. 22 – 27 [in Russian].
9. Gavrilyukov N. N., Samoplyas V. N., Mandrygin V. V., et al. Ispol'zovanie graduirovki po rastvoram dlya ISP-AES analiza metallicheskih obraztsov s iskrovoy ablyatsiei [The use of calibration solutions for ICP-AES analysis of metal samples with a spark ablation] / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2006. Vol. 72. N 3. P. 3 – 11 [in Russian].
10. Medvedev N. S., Gavrilyukov N. N., Kukarin V. F., et al. Use of tandem calibration for analyzing steels and alloys by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68. N 7. P. 616 – 624.
11. Medvedev N. S., Kukarin V. F., Saprykin A. I. Application of tandem calibration for the direct analysis of copper by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry / *J. Anal. Chem.* 2013. Vol. 68. N 8. P. 685 – 693.

УДК 543.423

## МЕТРОЛОГИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ВАКУУМНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ»

© И. Н. Куропятник<sup>1</sup>*Статья поступила 8 ноября 2016 г.*

Изучены повторяемость и стабильность результатов определения различных химических элементов в сталях, выполненного с помощью вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт», для периодов времени от 10 мин до 3 мес. По результатам анализа градуировочных характеристик оценена правильность метода. Показано, что атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» позволяет определять легирующие элементы в сталях с относительной погрешностью от 1 до 2 %.

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

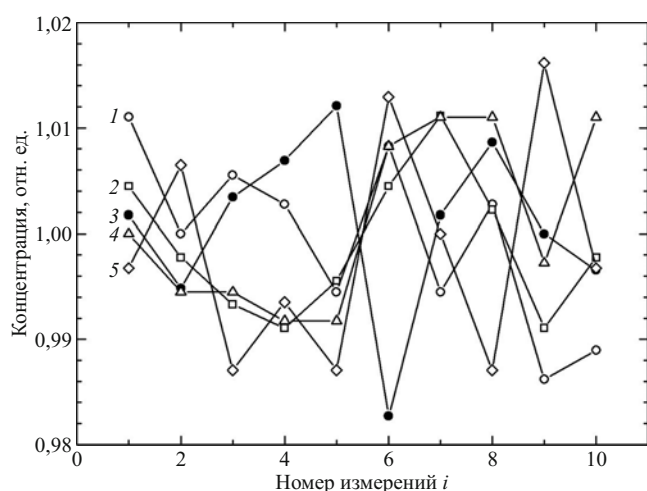
Точное знание химического состава металлов и сплавов, из которых изготавливают детали различных устройств, необходимо для правильного ведения технологических процессов и достижения высокого качества производимой продукции. Атомно-эмиссионная спектрометрия нашла широкое применение как многоэлементный метод анализа металлов и сплавов, обладающий высокой чувствительностью и экспрессностью. Вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» на основе многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС позволяет проводить количественный анализ металлов и сплавов, используя спектральные линии в области от 142 до 680 нм [1, 2].

<sup>1</sup> Конструкторско-технологический институт научного приборостроения СО РАН, г. Новосибирск, Россия;  
e-mail: ikuropyatnik@mail.ru

Такие метрологические характеристики, как повторяемость и правильность, являются важнейшими параметрами для оценки достоверности результатов, полученных при измерениях с использованием данного оборудования [3].

В работе изучены повторяемость, стабильность и правильность результатов определения различных химических элементов в сталях, проведенного с помощью вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт».

Исследовали стандартные образцы (СО) УГ20, 1ФМ4, 118-2 и др. В качестве меры повторяемости использовали значение относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) для 10 параллельных определений каждого из выбранных элементов. Измерения проводили в течение приблизительно 10 мин непрерывной работы спектрометра. Характеристикой



Зависимость нормированной концентрации  $C_i/\bar{C}$  различных элементов в образце УГ20 от номера параллельного определения при продолжительности непрерывной работы спектрометра 10 мин: 1 — Cr; 2 — Mn; 3 — C; 4 — Ni; 5 — Si

воспроизводимости служило значение ОСКО для 6 определений элементов, проведенных в течение 6 ч непрерывной работы спектрометра. В работах [4, 5]

**Таблица 1.** Относительное среднеквадратическое отклонение  $\sigma(C)$  и относительная погрешность  $\Delta(C)$  определения различных элементов в образце УГ20

Определяемый элемент (аналитическая линия)	$\sigma(C)$ , %		$\Delta(C)$ , %
	Продолжительность работы спектрометра		
	10 мин	6 ч	
C (193,02 нм)	0,98	2,2	1,9
Cr (общая)	0,82	1,3	1,2
Mn (192,06 нм)	0,63	1,5	1,5
Ni (общая)	0,80	1,1	1,1
Si (185,00 нм)	1,1	2,1	1,8

**Таблица 2.** ОСКО (%) для концентраций хрома и никеля, полученных с использованием различных аналитических линий

Аналитическая линия, нм	Продолжительность работы спектрометра	
	10 мин	6 ч
Cr 213,34	1,4	1,6
Cr 267,71	0,58	2,0
Cr 271,75	1,4	1,7
Cr 282,23	1,7	2,7
Cr 297,18	2,0	2,5
Cr 311,86	2,2	1,7
Cr 315,22	1,9	2,9
Cr 465,21	1,4	0,92
Cr 529,66	1,2	2,5
Cr общая	0,82	1,3
Ni 230,24	1,8	2,1
Ni 385,82	0,65	1,6
Ni 227,72	0,84	1,4
Ni 227,87	0,46	0,98
Ni общая	0,80	1,1

продемонстрирована эффективность использования такой методики измерений как для подбора оптимальных пар спектральных линий легирующего элемента и линий сравнения, так и для метрологической характеристики спектрометров. При определении ОСКО в процессе этих исследований не требуется тщательный контроль градуировочных характеристик (ГХ), соответственно, нет необходимости проведения каких-либо корректировок ГХ.

На рисунке приведены типичные зависимости нормированных концентраций углерода, хрома, марганца, никеля и кремния от номера параллельного измерения  $i$  для стандартного образца УГ20. Аттестованная массовая доля элементов в нем составляет (% масс.): 0,614 C; 0,371 Cr; 0,224 Cu; 0,473 Mn; 0,368 Ni; 0,284 Si. Время между двумя последовательными измерениями составляло 1 мин. По результатам измерений для каждого выбранного легирующего элемента вычисляли среднее значение концентрации и ОСКО:

$$\bar{C} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n C_i, \quad (1)$$

$$\sigma(C) = \frac{1}{\bar{C}} \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (C_i - \bar{C})^2}, \quad (2)$$

где  $C_i$  — значение концентрации выбранного элемента, полученное при  $i$ -м параллельном измерении,  $n = 10$  — количество измерений в серии,  $\sigma(C)$  — ОСКО для данных измерений. Полученные значения ОСКО приведены в табл. 1.

Программное обеспечение «Атом», входящее в состав спектрометра «Гранд-Эксперт», позволяет определять легирующий элемент по нескольким аналитическим линиям одновременно. Использование одной спектральной линии элемента оптимально в ограниченной области концентраций. Выбор аналитической линии обусловлен также используемой линией сравнения. При определении элемента по нескольким аналитическим линиям в таблице приведено усредненное значение концентрации («общая»).

После анализа СО УГ20 в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра провели другую серию из 6 измерений с интервалом 1 ч общей продолжительностью 6 ч. Каждый час определяли значения концентраций всех элементов, полученные усреднением по 3 параллельным измерениям. В конечном итоге вычисляли средние арифметические концентраций элементов и ОСКО согласно выражениям (1), (2) по 18 параллельным измерениям. Полученные результаты приведены в табл. 1 и 2. Считается, что ОСКО, полученное при продолжительных измерениях, характеризует воспроизводимость спектрометра [3].

Данные табл. 1 показывают, что полученные концентрации углерода и кремния характеризуются более высоким уровнем разброса. Следует отметить, что ОСКО при определении элемента по нескольким ана-

литическим линиям меньше, чем по одной выбранной линии (см. табл. 2 для Cr). Возможно, что флуктуации значений концентрации, определенных по различным аналитическим линиям, имеют различную направленность, в том числе и противоположную. В результате при вычислении концентрации «общая» флуктуации частично компенсируют друг друга, что проявляется в уменьшении ОСКО.

Для расчета случайной составляющей относительной погрешности измерений по результатам, полученным в течение 6 ч непрерывной работы спектрометра, ОСКО необходимо вычислять следующим образом:

$$\bar{C} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \bar{C}_j, \quad (3)$$

$$\sigma(C) = \frac{1}{C} \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{j=1}^N (\bar{C}_j - C)^2}, \quad (4)$$

где  $\bar{C}_j$  — значение концентрации выбранного элемента, усредненное по 3 параллельным измерениям;  $j$  — номер текущего измерения из общего количества измерений  $N = 6$ ;  $\sigma(C)$  — относительное среднеквадратическое отклонение для средних арифметических.

Случайная составляющая относительной погрешности  $\Delta(C)$  вычисляется как [6]

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

где  $t_p$  — коэффициент Стьюдента,  $v = N - 1$  — количество степеней свободы ( $t_p = 2,57$  для  $N = 6$  [6] при доверительной вероятности 95 %). Значения случайной составляющей относительной погрешности приведены в табл. 1.

Определение случайной составляющей относительной погрешности по результатам, полученным в течение 3 месяцев измерений, проводили для стандартного образца 118-2. Аттестованное содержание элементов в образце 118-2 составляет (% масс.): 0,074 С; 18,62 Cr; 0,153 Cu; 0,8 Mn; 8,4 Ni; 0,642 Si; 0,283 Mo; 0,017 P; 0,024 S; 0,055 Ti; 0,17 V. Вычисления проводили по формулам (3) – (5), значение концентрации  $\bar{C}_j$  определяли по двум параллельным измерениям,

количество измерений  $N$  составило 17. В процессе измерений контролировали градуировочные характеристики путем анализа дополнительных стандартных образцов: в случаях значимых изменений ГХ выполняли корректировку. Результаты приведены в табл. 3. Норматив контроля  $K_T$  — это допустимое отклонение полученной концентрации  $\bar{C}$  от аттестованного значения при использовании стандартного образца [8]. ГХ анализов имеют некоторый разброс экспериментальных точек. В результате значение концентрации  $C_0$ , полученное при градуировке в соответствии с ГХ, может для некоторых стандартных образцов отличаться от аттестованного значения. В табл. 3 показано, что для стандартного образца 118-2 отличия концентраций  $C_0$  и  $C$  от аттестованного значения превышают  $K_T$ , а также значения случайной составляющей погрешности  $\Delta(C)$ .

В данной работе проведена оценка разброса определенных значений концентрации совокупности стандартных образцов относительно градуировочной характеристики с целью использования этих данных для оценки правильности метода. Разброс полученных значений относительно градуировочной характеристики характеризуется погрешностью  $\Delta_C$  определяемой по ГХ величины концентрации  $C$  [7].

В спектрометре «Гранд-Эксперт», как и в других аналогичных спектрометрах, измеряемой величиной является интенсивность излучения, возникающего в процессе искрового разряда, на определенной длине волны, характеризующей данный химический элемент. ГХ имеет вид:

$$\lg \frac{I(\lambda)}{I_{cp}} = a + b \lg C, \quad (6)$$

где  $I(\lambda)$  — интенсивность спектральной линии с длиной волны  $\lambda$ , характеризующей данный химический элемент,  $I_{cp}$  — интенсивность линии сравнения (как правило, это линия основного элемента сплава, для стали — линия железа). Линию сравнения выбирают так, чтобы ее длина волны была максимально близка к длине волны аналитической линии элемента. Коэффициенты  $a$  и  $b$  определяются при проведении градуировки с помощью программы «Атом».

Таблица 3. Результаты спектрального анализа стандартного образца 118-2

Характеристика	Определяемый элемент			
	Cr	Mn	Ni	Si
Среднее значение концентрации $\bar{C}$ , % масс.	18,2	0,85	8,6	0,62
Значение концентрации $C_0$ , полученное при градуировке, % масс.	18,4	0,86	8,5	0,62
Аттестованное значение, % масс.	18,62	0,8	8,4	0,642
ОСКО $\sigma(C)$ , %	0,30	0,33	0,32	0,35
Погрешность $\Delta(C)$ , % масс.	0,12	0,006	0,06	0,005
Относительная погрешность $(\Delta(C)/\bar{C})$ , %	0,64	0,70	0,68	0,73
Норматив контроля $K_T$ [8], % масс.	0,3	0,03	0,14	0,04

Таблица 4. Результаты анализа образца УГ20

Характеристика	Определяемый элемент		
	C (193,02 нм)	Mn (192,06 нм)	Si (185,00 нм)
Среднее значение концентрации $\bar{C}$ , % масс.	0,597	0,458	0,296
Аттестованное значение, % масс.	0,614	0,473	0,284
Отличие $\bar{C}$ от аттестованного значения, % масс.	0,017	0,015	0,012
Норматив контроля $K_T$ [8], % масс.	0,03	0,016	0,02
Относительная погрешность $(\Delta_C/C)$ при $k = 2$ , %	5,8	2,4	2,9
Погрешность $\Delta_C$ , % масс.	0,035	0,011	0,009

Обозначив в уравнении (6)

$$y = \lg \frac{I(\lambda)}{I_{\text{сп}}}, \quad (7)$$

$$x = \lg C, \quad (8)$$

получим линейную ГХ:

$$y = a + bx. \quad (9)$$

Далее проводили вычисления согласно работе [7]. Считается, что ГХ получена при анализе  $M$  стандартных образцов, каждый из которых проанализирован  $J$  раз. Общее количество измерений  $L$  при получении ГХ составило  $L = MJ$ . Стандартное отклонение  $S_x$  величины  $x$ , обусловленное погрешностью ГХ, оценивается согласно формуле

$$S_x = \frac{S}{|b|} \sqrt{\frac{1}{J} + \frac{1}{L} + \frac{(x - \bar{x})^2}{S_{xx}}}, \quad (10)$$

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^L (x_j - \bar{x})^2. \quad (11)$$

Стандартное отклонение величины  $y$ , характеризующее отклонение от градуировочной зависимости (9), определяется как

$$S = \sqrt{\frac{1}{L-2} \sum_{j=1}^L [y_j - (a + bx_j)]^2}. \quad (12)$$

Среднее арифметическое  $\bar{x}$  вычисляется как

$$\bar{x} = \frac{1}{M} \sum_{m=1}^M x_m. \quad (13)$$

Погрешность  $\Delta_C$  определяемой по ГХ величины концентрации  $C$  оценивают согласно выражению

$$\Delta_C = k \frac{1}{|(lg C)'|} S_x, \quad (14)$$

где  $(lg C)'$  — производная от  $x$ , которая связана с концентрацией  $C$  выражением (8);  $k$  — коэффициент охвата. При большом количестве измерений  $k$  принимают равным 2 [7].

Для вычисления погрешности  $\Delta_C$  использовали результаты анализа 39 стандартных образцов, а также параметры градуировочных характеристик, полу-

ченных на основе этих измерений. Погрешности  $\Delta_C$ , относительные погрешности  $(\Delta_C/C)$ , вычисленные для определения C, Mn, Si в образце УГ20, приведены в табл. 4.

Результаты анализа показывают, что для образца УГ20 отличие полученной концентрации  $\bar{C}$  от аттестованного значения удовлетворяет требованиям норматива контроля  $K_T$  [8], в то время как расчетная погрешность  $\Delta_C$  имеет заниженные значения. Возможно, это связано с приближенным характером оценки погрешности  $\Delta_C$ . В принципе, оценка правильности метода по результатам анализа ГХ не является достаточно корректной, поскольку не исключает вклад систематических погрешностей.

При достаточно большом количестве стандартных образцов, используемых для построения ГХ, такая оценка правильности, несмотря на возможные систематические погрешности, может оказаться удобной, поскольку не требует привлечения дополнительных методик. Согласно ГОСТ Р 54153 для сталей контроль правильности следует проводить выборочным сравнением результатов спектрального анализа проб с результатами химического анализа, выполняемого по стандартизованным или аттестованным методикам [8].

Таким образом, проведена проверка повторяемости и стабильности результатов определения различных химических элементов в сталях, выполненного с помощью вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт», для периодов времени от 10 мин до 3 мес. Оценена правильность метода по результатам анализа градуировочных характеристик. Показано, что атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» позволяет определять легирующие элементы в сталях с относительной погрешностью от 1 до 2 %, при этом результаты определения углерода характеризуются более высокой погрешностью.

Работа выполнена с использованием вакуумного спектрометра «Гранд-Эксперт» Центра коллективного пользования по стандартизации на базе КТИ НП СО РАН.

## ЛИТЕРАТУРА

1. 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.
2. **Куропятник И. Н.** Использование вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» для определения состава сталей / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 88 – 91.
  3. ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. — М.: Стандартинформ, 2009. — 44 с.
  4. **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.
  5. **Сарычева Н. А.** 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» / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 75 – 79.
  6. РМГ 43–2001. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».
  7. **Ellison S. L. R., Williams A.** (Eds). Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, 2012. — 134 p.
  8. ГОСТ Р 54153–2010. Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа. — М.: Стандартинформ, 2012. — 12 с.
2. **Kuropyatnik I. N.** Ispol'zovanie vakuumnogo atomno-émissionnogo spektrometra «Grand-Ékspert» dlya opredeleniya sostava stalei [The use of vacuum atomic emission spectrometer “Grand-Expert” for determination of steel composition] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 88 – 91 [in Russian].
  3. State Standard GOST R ISO 5725-1–2002. Tochnost' (pravil'nost' i pretsizionnost') metodov i rezul'tatov izmerenii. Chast' 1. Osnovnye polozheniya i opredeleniya [Accuracy (validity and precision) of methods and measurement results. Part 1. Main provisions and definitions]. — Moscow: Standartinform, 2009. — 44 p. [in Russian].
  4. **Sarycheva N. A., Kondrasheva M. E.** Modernizatsiya vakuumnogo émissionnogo spektrometra Polyvac E983 (Hilger Analytical) s pomoshch'yu mnogokanal'nogo analizatora émissionnykh spektrov MAÉS [Modernization of a Polyvac E983(Hilger Analytical) vacuum emission spectrometer with a multichannel analyzer of emission spectra (MAES)] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2012. Vol. 78. N 1. Part II. P. 128 – 134 [in Russian].
  5. **Sarycheva N. A.** Metrologicheskaya otsenka rezul'tatov spektral'nogo analiza uglerodistoi stali, vypolnennogo na vakuumnykh atomno-émissionnykh spektrometrakh Polyvac E980 i E983 s analizatorom MAÉS i generatorom «Sharovaya molniya 250» [Metrological evaluation of the results of spectral analysis of carbon steel performed on Polyvac E980 and E983 atomic emission vacuum spectrometers with a MAES analyzer and a Sharovaya molniya 250 generators] / Zavod. Labor. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 75 – 79 [in Russian].
  6. RMG 43–2001. Rekomendatsii po mezhgosudarstvennoi standartizatsii. Gosudarstvennaya sistema obespecheniya edinstva izmerenii. Primenenie «Rukovodstva po vyrazheniyu neopredelennosti izmerenii» [Guidance on interstate standardization. State system of traceability assurance. A use of “Guide on the expression of measurement uncertainty”] [in Russian].
  7. **Ellison S. L. R., Williams A.** (Eds). Eurachem/CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Third edition, 2012. — 134 p.
  8. State Standard GOST R 54153–2010. Stal'. Metod atomno-émissionnogo spektral'nogo analiza [Steel. Method of atomic emission spectral analysis]. — Moscow: Standartinform, 2012. — 12 p. [in Russian].

## REFERENCES