

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-41-45

УДК (UDC) 543.06:669.785:389.6

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛЯХ

© Татьяна Сергеевна Эндеберя, Юлия Николаевна Шахова,
Инна Николаевна Загороднова^{1, 2}

¹ ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

² В работе принимала участие Е. А. Ахметова.

Статья поступила 30 августа 2017 г.

В целях обеспечения прослеживаемости измерений при определении углерода, серы, азота и кислорода в сталях для градуировки автоматических анализаторов использованы карбонат натрия, сульфат натрия и нитрат калия соответственно. Данный прием позволяет поставить методы сжигания и восстановительного плавления в токе инертного газа в один ряд с традиционными химическими методами анализа, включающими процедуру градуировки по веществу постоянного stoichiometрического состава. Приведены результаты участия Испытательного аналитического центра ЗАО «Институт стандартных образцов» в межлабораторных экспериментах по определению газообразующих элементов в стандартных образцах сталей и чугунов EURONORM-CRM.

Ключевые слова: прослеживаемость; газообразующие элементы; градуировка; автоматические анализаторы; стандартные образцы.

PROVISION OF THE TRACEABILITY OF MEASUREMENT UPON DETERMINATION OF THE GAS-FORMING ELEMENTS IN STEELS

© Tatyana S. Endeberya, Yuliya N. Shakhova, and Inna N. Zagorodnova

The Institute for Certified Reference Materials, Yekaterinburg, Russia; e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

Submitted August 30, 2017.

To ensure the traceability of measurements upon determination of carbon, sulfur, nitrogen and oxygen in steels sodium carbonate, sodium sulfate and potassium nitrate, respectively, are used for calibration of automatic analyzers. This approach places the methods of combustion and reductive fusion in the flow of inert gas on a par with the traditional classical chemical methods of determination which include the procedure of calibration by the substance of constant stoichiometric composition. We present the results of participation of the Test Analytical Center of the “Institute for Certified Reference Materials” in the inter-laboratory experiments on analysis of gas-forming elements in standard samples of steels and cast iron EURONORM-CRM.

Keywords: traceability; gas-forming elements; calibration; automatic analyzers; standard samples.

Так называемые газообразующие элементы определяют в материалах металлургического производства в основном методами сжигания (углерод, сера) и восстановительного пла-

вления (азот и кислород) с применением автоматических анализаторов. Определяющим этапом такого анализа является процедура градуировки.

В отечественной практике при работе с автоматическими анализаторами преимущественно используют градуировку по стандартным образцам (СО). Однако уже сегодня в ряд национальных стандартов на методы определения газообразующих элементов в сталях в качестве приложений включены тексты международных стандартов (ISO), которые предусматривают проведение градуировки по веществам постоянного стехиометрического состава, что обеспечивает прослеживаемость результатов измерений.

Так, ГОСТ 12344–2003 «Стали легированные и высоколегированные. Методы определения углерода» в качестве обязательного приложения содержит текст ISO 9556:1989 [1], в котором

в диапазоне 0,003 – 4,5 % предусмотрено использование градуировки по сахарозе, карбонату натрия или бария; ГОСТ 12345–2001 «Стали легированные и высоколегированные. Методы определения серы» содержит текст ISO 4935:1989 [2], в котором описано проведение градуировки по сульфату калия в диапазоне 0,002 – 0,10 %; ГОСТ 17745 «Стали и сплавы. Методы определения газов» предусматривает проведение градуировки по СО или по градуировочным газам (табл. 1).

В целях обеспечения прослеживаемости результатов определения газообразующих элементов с применением веществ постоянного стехиометрического состава в аналитической ла-

Таблица 1. Способы проведения градуировки при определении углерода, серы, азота и кислорода в стали, описанные в межгосударственных (ГОСТ) и международных (ISO) стандартах

Элемент	Национальные стандарты				Международные стандарты			
	ГОСТ/ Материал	Массовая доля эле- мента, %	Метод анализа	Вещество для гра- дуировки	ISO/ Материал	Массовая доля эле- мента, %	Метод анализа	Вещество для градуировки
Углерод	22536.1–88/ Сталь угле- родистая	0,01 – 5,0	Кулонометри- ческий, ИК-аб- сорбционный	СО	9556:1989/ Сталь	0,003 – 4,5	ИК-абсорбционный, сжигание в индук- ционной печи	Na ₂ CO ₃ , сахароза BaCO ₃
	12344–2003/ Стали леги- рованные и высоко- легированные	0,002 – 2,0	Кулонометри- ческий	СО				
		0,001 – 2,0	ИК-абсорб- ционный	СО				
Сера	22536.2–87/ Сталь угле- родистая	0,002 – 0,30	Кулонометри- ческий, ИК-аб- сорбционный	СО	4935:1989/ Сталь	0,002 – 0,10	ИК-абсорбционный, сжигание в индукци- онной печи	K ₂ SO ₄
	12345–2001/ Стали леги- рованные и высоко- легированные	0,002 – 0,50	Кулонометри- ческий	СО				
		0,001 – 0,50	ИК-абсорб- ционный	СО				
Азот	—				10701:1994/ Сталь	0,0003 – 0,01	Фотометрический (метиленовая синь)	K ₂ SO ₄
	123459–99/ Стали угле- родистые, легированные и высоко- легированные	0,002 – 0,01	Фотометри- ческий (реактив Несслера)	(NH ₄) ₂ SO ₄	4945:1977/ Сталь	0,002 – 0,050	Фотометрический (нитропруссид натрия)	(NH ₄) ₂ SO ₄
	17745–90/ Стали и сплавы	0,005 – 0,50	Дистилляци- онно-ацидиметрический	Na ₂ CO ₃	10702:1993/ Сталь	0,002 – 0,5	Дистилляционно- ацидиметрический	HOSO ₂ NH ₂
Кисло- род	—				15351:1999/ Сталь	0,002 – 0,6	Термокондуктомет- рический, восстановительное плавление в токе инертного газа	CO
	—				10720:1997/ Сталь	0,0008 – 0,5	Термокондуктомет- рический, восстано- вительное плавление в токе инертного газа	KNO ₃
	17745–90/ Стали и сплавы	0,0005 – 0,2	Восстанови- тельное плав- ление в вакууме или в токе инертного газа	СО, градуи- ровочный газ	17053:2005/ Сталь	0,00075 – 0,01	ИК-абсорбционный, восстановительное плавление в токе инертного газа	KNO ₃

боратории ИЦ ЗАО «ИСО» был проведен ряд исследований по разработке и совершенствованию как классических химических, так и физико-химических (сжигание и восстановительное плавление) методов определения газообразующих элементов.

Был разработан фотометрический метод определения азота с биспиразолоном [3] после дистилляции азота в виде аммиака (в качестве первичного стандартного вещества использован хлорид аммония [4]), усовершенствован фотометрический метод определения серы с N,N-диметил-*n*-фенилендиамином (ДМПФДА) [5] после дистилляции серы в виде сероводорода (в качестве первичного стандартного вещества использован сульфат натрия [4]).

Для определения углерода, серы [6], азота [7, 8] и кислорода [8, 9] с помощью автоматических анализаторов были внедрены и разработаны варианты теоретической градуировки по веществам постоянного стехиометрического состава.

Подготовку и анализ стандартных проб для градуировки анализаторов проводили по следующей схеме:

высушивание стандартного вещества: карбоната натрия (осч) — при температуре 280 °C, сульфата натрия (осч) или нитрата калия (99,995 %, Merck) — при температуре 100–105 °C в течение 2 ч;

отбор навесок стандартного вещества на аналитических весах Sartorius CP 124S;

приготовление исходного раствора стандартного вещества с необходимой концентрацией;

приготовление стандартных проб для построения градуировочной кривой в заданном интервале определяемых содержаний (отбор с помощью механического дозатора или микропипетки аликвот объемом 0,1 или 0,2 см³ в предварительно подготовленные оловянные или никелевые капсулы, высушивание капсул с раствором при температуре 90–95 °C в течение 2 ч);

определение элементов в стандартных пробах: углерода и серы — ИК-абсорбционным методом с использованием анализатора CS-600 компании LECO, азота и кислорода — методом восстановительного плавления с использованием анализатора TC-436 (LECO) или ONH-2000 (ELTRA).

Снижение сигнала контрольного опыта для стандартных проб было достигнуто путем применения бидистиллированной воды (при приготовлении стандартных растворов) и введения металлического железа высокой чистоты (при сжигании или плавлении).

Суммарная погрешность процедуры приготовления стандартной пробы для получения каж-

дой точки градуировочного графика не превышает 1/3 доверительной границы погрешности $\pm \Delta$ ($P = 0,95$) для соответствующих диапазонов содержаний углерода (ГОСТ 22536.1–88, ГОСТ 12344–2003), серы (ГОСТ 22536.2–87, ГОСТ 12345–2001), азота и кислорода (ГОСТ 17745–90) в сталях.

Построение градуировочного графика для определения углерода в диапазоне 0,001–0,50 % с использованием стандартных проб, приготовленных из карбоната натрия, приведено в методике НДИ 01.01.02.03.04.06.38–2013 (ФР.1.31.202014.17613), разработанной и аттестованной ЗАО «ИСО», свидетельство № 01.00034/01.95–2013 от 27.12.2013.

Построение градуировочного графика для определения серы в диапазоне 0,001–0,10 % с использованием стандартных проб, приготовленных из сульфата натрия, приведено в методике НДИ 01.01.02.03.04.36–2014 (ФР.1.31.2014.17615), разработанной и аттестованной ЗАО «ИСО», свидетельство № 01.00034/01.104–2014 от 03.03.2014.

Построение градуировочного графика для определения азота в диапазоне 0,001–0,50 % с использованием стандартных проб, приготовленных из нитрата калия, приведено в методике НДИ 01.01.02.03.156–2016, разработанной и аттестованной ЗАО «ИСО», свидетельство № 01.00034/01.184–2016 от 25.10.2016.

Построение градуировочного графика для определения кислорода в диапазоне 0,0005–0,02 % с использованием стандартных проб, приготовленных из нитрата калия, приведено в работе [9].

Следует отметить, что на практике выполнение градуировки анализаторов по стандартным пробам, приготовленным из вещества постоянного стехиометрического состава, характеризуется значительной трудоемкостью и сопряжено с существенными затратами расходных материалов и времени. Подобный подход оправдан лишь в особых случаях, а именно, при аттестации стандартных образцов [10], когда необходимо обеспечить прослеживаемость результатов измерений к известному реперу.

Рассмотренные способы градуировки анализаторов позволяют при аттестации СО поставить методы сжигания и восстановительного плавления в один ряд с классическими химическими методами определения серы и азота, включающими процедуру градуировки по веществу постоянного стехиометрического состава (сульфату натрию или хлориду аммония).

Все это явилось надежной базой для участия ЗАО «ИСО» в межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ) по характеризации СО Евро-

Таблица 2. Результаты определения углерода, серы и азота в СО EURONORM-CRM

EURONORM-CRM/ Материал	Координатор МПЭ	Год выпуска	Опреде- ляемый элемент	Сертифици- рованное значение	Погреш- ность, %	Результат ИЦ ЗАО «ИСО», %	Метод анализа
CRM 492-1/чугун	CTIF (Франция)	2009	Азот	0,0048	0,0002	0,0047	Фотометрический с биспиразолоном
CRM 083-1/нелегированная сталь	BAM (Германия)	2009	Азот	0,00189	0,00011	0,00225	Фотометрический с биспиразолоном
CRM 187-2/легированная сталь	BAM (Германия)	2010	Углерод	0,2038	0,0012	0,2088	Кулонометрический
CRM 487-2/чугун	CTIF (Франция)	2010	Азот	0,0105	0,0004	0,0095	Фотометрический с биспиразолоном
CRM 055-2/углеродистая сталь	BAS (Великобритания)	2013	Углерод	0,0044	0,0003	0,0046	Фотометрический с биспиразолоном
			Сера	0,5199	0,0025	0,5281	ИК-абсорбционный
			Сера	0,0205	0,0004	0,0207	Фотометрический с ДМПФДА
			Азот	0,01069	0,00024	0,0213	ИК-абсорбционный
						0,01097	Термокондуктометрический. Восстановительное плавление в тюке инертного газа
CRM 196-2/высококремнистая сталь	Swerea/KIIMAB (Швеция)	2014	Углерод	0,0060	0,0003	0,0064	ИК-абсорбционный
			Сера	0,00065	0,00011	0,00091	Фотометрический с ДМПФДА
			Азот	0,00178	0,00013	0,00096	ИК-абсорбционный
						0,00224	Фотометрический с биспиразолоном
						0,00163	Термокондуктометрический. Восстановительное плавление в тюке инертного газа
						0,0526	ИК-абсорбционный
CRM 269-1/высоколегированная сталь	IRSID (Франция)	2015	Углерод	0,0499	0,0009	0,013	Фотометрический с ДМПФДА
			Сера	0,0010	0,0002	0,014	ИК-абсорбционный
			Азот	0,0460	0,0011	0,0466	Дистилляционно-ацидиметрический
						0,0456	Термокондуктометрический. Восстановительное плавление в тюке инертного газа
CRM 194-2/высокопрочная сталь	BAM (Германия)	2015	Углерод	0,1694	0,0010	0,1700	ИК-абсорбционный
			Сера	0,00047	0,00009	0,00061	Фотометрический с ДМПФДА
			Азот	0,00319	0,00014	0,00069	ИК-абсорбционный
						0,00327	Фотометрический с биспиразолоном
						0,00328	Термокондуктометрический. Восстановительное плавление в тюке инертного газа
						0,0026	ИК-абсорбционный
CRM 284-3/высоколегированная сталь	BAM (Германия)	2016	Углерод	0,0025	0,0003	0,0070	Фотометрический с ДМПФДА
			Сера	0,0066	0,0003	0,0070	ИК-абсорбционный
			Азот	0,0418	0,0008	0,0428	Дистилляционно-ацидиметрический
						0,0418	Термокондуктометрический. Восстановительное плавление в тюке инертного газа
						0,1690	ИК-абсорбционный
CRM 077-3/нелегированная сталь	BAM (Германия)	2017	Углерод	0,1650	0,0016	0,0166	ИК-абсорбционный
			Сера	0,0162	0,0003	0,0084	Фотометрический с биспиразолоном
			Азот	0,00860	0,00018	0,0084	Термокондуктометрический. Восстановительное плавление в тюке инертного газа

союза (EURONORM-CRM), разрабатываемых под эгидой Европейского комитета по стандартизации чугуна и стали (ECIIS) в сотрудничестве с производителями СО — координаторами МСИ: BAM (Германия), BAS (Великобритания), IRSID/CTIF (Франция), Swerea/KIMAB (Швеция).

В период 2009 – 2017 гг. аналитическая лаборатория института приняла участие в характеризации 10 ECRM. Все представленные результаты, без исключения, прошли статистическую оценку и были приняты в расчет для характеристики содержаний аттестуемых элементов (табл. 2). В настоящее время находятся в обработке результаты определения углерода, серы и азота в CRM 083-2 (BAM, Германия) и CRM 111/1 (BAS, Великобритания).

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 9556:1989. Steel and Iron — Determination of Carbon Content — Infrared Absorption Method after Combustion in an Induction Furnace.
2. ISO 4935:1989. Steel and Iron — Determination of Sulfur Content — Infrared Absorption Method after Combustion in an Induction Furnace.
3. **Нустррова В. С., Курбатова В. И., Эндеберя Т. С. и др.** Повышение точности определения малых количеств азота в сталях / Точность аналитического контроля: сборник статей. — М.: Металлургия, 1988. С. 58 – 60.
4. ГОСТ 4212-2016. Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа. — М.: Издательство стандартов, 1988. — 22 с.
5. Сметанина Т. С., Нустррова В. С., Курбатова В. И. и др. Применение фотометрического метода для повышения точности определения микроколичеств серы в сплавах на никелевой основе / Точность аналитического контроля: сборник статей. — М.: Металлургия, 1983. С. 52 – 54.
6. Эндеберя Т. С., Федорова С. Ф., Зенькова Е. М. Применение стандартного раствора серы для градуировки анализаторов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1993. Т. 59. № 8. С. 8 – 11.
7. **Фёдорова С. Ф., Шахова Ю. Н., Эндеберя Т. С.** Применение стандартного раствора для градуировки анализатора при определении азота в стали методом восстановительного плавления в токе инертного газа / Стандартные образцы. 2011. № 2. С. 31 – 36.
8. **Шахова Ю. Н., Эндеберя Т. С., Федорова С. Ф.** Применение стандартных растворов для градуировки анализаторов при определении азота и кислорода в стандартных образцах стали / Сб. трудов I Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Ч. 2. — Екатеринбург: Изд-во ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», 2013. С. 161 – 164.
9. **Фёдорова С. Ф., Шахова Ю. Н., Эндеберя Т. С.** К вопросу о применении стандартного раствора азотнокислого калия для градуировки газоанализатора LECO TC-436 при определении кислорода в стали / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 64 – 69.
10. ГОСТ Р 8.824-2013/ISO Guide 34:2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. — М.: Стандартинформ, 2015. — 33 с.

REFERENCES

1. ISO 9556:1989. Steel and Iron — Determination of Sarbon Content — Infrared Absorption Method after Combustion in an Induction Furnace.
2. ISO 4935:1989. Steel and Iron — Determination of Sulfur Content — Infrared Absorption Method after Combustion in an Induction Furnace.
3. **Nustrova V. S., Kurbatova V. I., Endeberya T. S., et al.** Increase of accuracy of determination of small amounts of nitrogen in steels / The accuracy of analytical control: a collection of articles. — Moscow: Metallurgiya, 1988. P. 58 – 60 [in Russian].
4. Interstate Standard GOST 4212-2016. Reagents. Methods of preparation of solutions for colorimetric and nephelometric analysis. — Moscow: Izd. standartov, 1988. — 22 p. [in Russian].
5. **Smetanina T. S., Nustrova V. S., Kurbatova V. I., et al.** Application of the photometric method to improve the accuracy of determination of microquantities of sulfur in nickel-based alloys / The accuracy of analytical control: a collection of articles. — Moscow: Metallurgiya, 1983. P. 52 – 54 [in Russian].
6. **Endeberya T. S., Fedorova S. F., Zen'kova E. M.** Application of standard sulfur solution for calibration of analyzers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1993. Vol. 59. N 8. P. 8 – 11 [in Russian].
7. **Fedorova S. F., Shakhova Yu. N., Endeberya T. S.** The use of a standard solution for calibration the analyzer at the determination of nitrogen in steel by fusion in a current of inert gas / Standart. Obraztsy. 2011. N 2. P. 31 – 36 [in Russian].
8. **Shakhova Yu. N., Endeberya T. S., Fedorova S. F.** Application of standard solutions for analyzers calibraion at nitrogen and oxygen determination in standard samples of steel / Proc. of the First International Scientific Conference “Standard Samples in Measurements and Technologies”. Part 2. — Yekaterinburg: Izd. FGUP “Ural'skii nauchno-issledovatel'skii institut metrologii”, 2013. P. 161 – 164 [in Russian].
9. **Fedorova S. F., Shakhova Yu. N., Endeberya T. S.** Concerning the application of the standard solution of potassium nitrate for the calibration of the LECO TC-436 gas analyzer in determining oxygen in steel / Standart. Obraztsy. 2012. N 4. P. 64 – 69 [in Russian].
10. RF State Standard GOST R 8.824-2013/ISO Guide 34:2009. State system for ensuring the uniformity of measurements. General requirements for the competence of standard sample manufacturers. — Moscow: Standartinform, 2015. — 33 p. [in Russian].