

DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-135-138

СТАБИЛЬНОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА СТАЛЕЙ ВО ВРЕМЕНИ ПРИ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ВАКУУМНОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРОМЕТРА «ГРАНД-ЭКСПЕРТ»

© Игорь Николаевич Куропятник

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

*Статья поступила 26 октября 2018 г. Поступила после доработки 15 ноября 2018 г.
Принята к публикации 25 ноября 2018 г.*

Проведена проверка повторяемости и стабильности результатов определения элементов в стандартном образце УГ20, полученных с использованием вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» в масштабах времени 10 мин и 1 ч. Рассчитаны значения стандартной и расширенной неопределенностей результатов определения углерода, хрома, марганца, никеля и кремния, характеризующие повторяемость и временную стабильность. Показано, что атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» позволяет определять легирующие элементы в сталях с относительной расширенной неопределенностью от 1 до 2 %. Результаты определения углерода характеризуются повышенной расширенной неопределенностью около 3 %.

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

LONG-TERM STABILITY OF MEASUREMENTS OF THE ELEMENTAL COMPOSITION OF STEEL USING A VACUUM ATOMIC EMISSION SPECTROMETER “GRAND-EXPERT”

© Igor N. Kuropyatnik

Technological Design Institute of Scientific Instrument Engineering of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia; e-mail: kuropyat@tdisie.nsc.ru

Received October 26, 2018. Revised November 15, 2018. Accepted November 25, 2018.

A study of the repeatability and long-term stability of elemental content measurements in a UG20 standard sample using a vacuum atomic emission spectrometer “Grand-Expert” was carried out on time scales of 10 min and 1 h. The values of standard and expanded uncertainty of the results of carbon, chromium, manganese, nickel and silicon determination which characterize the repeatability and long-term stability of measurements were calculated. It has been shown that a vacuum atomic emission spectrometer “Grand-Expert” provides determination of the content of alloying elements in steel with a relative expanded uncertainty of 1 – 2% whereas measurements of carbon content are characterized by higher relative expanded uncertainty of about 3%.

Keywords: atomic emission spectral analysis; steel; multichannel analyzer of emission spectra (MAES).

Традиционные химические методы анализа в большинстве случаев достаточно длительны, требуют наличия чистых реактивов и часто далеко не безвредны в экологическом плане, поэтому на практике чаще используют физико-химические и физические методы определения состава веществ и материалов. Среди физических методов количественный атомно-эмиссионный спектральный анализ (АЭСА) нашел широкое применение в силу ряда существенных достоинств, таких как многоэлементность, высокая чувствительность и

экспрессность, что особенно важно при исследовании металлов и сплавов. Так, вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» на основе многоканального анализатора эмиссионных спектров МАЭС позволяет проводить количественный элементный анализ металлов и сплавов, используя спектральные линии в области длин волн от 142 до 680 нм [1, 2].

Метрологические характеристики, такие как стабильность, правильность и повторяемость, являются важнейшими параметрами, характе-

ризующими достоверность результатов, полученных при использовании данного оборудования [3].

Согласно метрологическим стандартам повторяемость определяется как степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных одним методом, с использованием одного оборудования, на одной поверхности пробы, в одной лаборатории, одним и тем же оператором и практически одновременно, т.е. за максимально короткое время [3]. Под правильностью понимают степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений (или результатов испытаний), к принятому опорному значению [3]. Как правило, контроль правильности проводят выборочным сравнением результатов спектрального анализа проб с результатами химического анализа. Допускается в качестве опорных значений использовать аттестованные значения стандартных образцов (СО) [4]. В процессе измерений необходимо проводить контроль стабильности градуировочных характеристик. Для каждого определения концентрации C проверяется выполнение условия

$$\Delta C = |C_0 - C| \leq \delta_{\text{ст}}, \quad (1)$$

где C_0 — значение концентрации данного элемента в СО, полученное с использованием градуировочной характеристики; $\delta_{\text{ст}}$ — допустимое значение, которое для сталей приведено в стандарте [4].

Исследования проводили с применением вакуумного атомно-эмиссионного спектрометра «Гранд-Эксперт» [2]. Для проверки повторяемости градуировочных характеристик спектрометра использовали стандартный образец марки УГ20. Аттестованная массовая доля элементов в стандартном образце УГ20 составляет (% масс.): 0,614 С; 0,371 Сг; 0,224 Сu; 0,473 Мп; 0,368 Ni; 0,284 Si.

В качестве меры повторяемости использовали значение относительного среднеквадрати-

ческого отклонения (ОСКО) для 10 параллельных определений каждого из выбранных элементов. Время измерений составило приблизительно 10 мин. Полученные значения повторяемости результатов анализа образца УГ20 приведены в табл. 1.

Анализатор МАЭС, входящий в состав спектрометра «Гранд-Эксперт», регистрирует спектр в широком интервале длин волн, что позволяет определять легирующий элемент, используя несколько гомологических пар спектральных линий одновременно. Полученную таким образом усредненную концентрацию обозначают как «общую».

При проведении измерений необходимо иметь в виду, что под воздействием искрового разряда материал исследуемого образца не только поступает в зону разряда, но и частично оседает на электроде в виде налета, что существенно ухудшает метрологические характеристики измерений, в частности ОСКО. Продолжительные простои в работе спектрометра также отрицательно сказываются на метрологических характеристиках.

Повторяемость характеризует случайную составляющую неопределенности измерений (погрешности), в то время как правильность отражает систематическую неопределенность. В случае, когда случайная составляющая погрешности (неопределенности) больше систематической, суммарную погрешность (расширенную неопределенность) можно уменьшить, увеличив количество параллельных определений, используемых для получения среднего значения. В обратном случае количество параллельных определений можно сделать минимальным.

Вакуумный атомно-эмиссионный спектрометр «Гранд-Эксперт» относится к разряду оптико-электронных приборов, для которых в большинстве случаев проверка временной стабильности параметров прибора является обязательной, например [5]. Оценку долговременной стабильности выполняют, как правило, в течение 1 ч. При этом проводят серию измерений, определяют среднее значение, а также минимальное и максимальное значения для оценки временной стабильности.

Для определения коэффициента временной стабильности $K_{\text{ст}}$ проводили анализ образца УГ20 в течение 1 ч с интервалами 6 мин (общее количество определений $N = 10$). Из полученного массива данных выбирали минимальное (C_{min}) и максимальное (C_{max}) значения концентрации и определяли ее среднее значение (C_{av}). Коэффи-

Таблица 1. Значения ОСКО (%) концентраций элементов образца УГ20, полученные в течение 10 мин непрерывной работы спектрометра

Номер экспери- мента	Определяемый элемент (аналитическая линия)				
	С (193,0 нм)	Сг (общая)	Мп (192,1 нм)	Ni (общая)	Si (общая)
1	1,7	0,3	0,34	0,57	1,0
2	1,2	0,4	0,29	0,50	0,8
3	1,6	1,1	0,33	0,67	1,1
4	1,7	0,4	0,29	0,58	0,9
5	1,0	0,4	0,33	0,47	0,7

коэффициент временной стабильности $K_{ст}$ рассчитывали следующим образом:

$$K_{ст} = \frac{1}{2} \frac{C_{\max} - C_{\min}}{C_{av}}. \quad (2)$$

Результаты анализа для нескольких экспериментов приведены в табл. 2.

Полученные результаты проверки повторяемости и временной стабильности можно использовать для оценки неопределенности (погрешности) измерений. Без учета систематической неопределенности суммарная стандартная неопределенность $u(C)$ оценивается как [6]

$$u(C) = \sqrt{(u_r)^2 + (u_t)^2}, \quad (3)$$

где u_r — стандартная неопределенность единичного определения концентрации элемента, полученная при проверке повторяемости в малом масштабе времени (10 мин); u_t — стандартная неопределенность, характеризующая временную стабильность определения концентрации. Величина u_r эквивалентна среднеквадратическому отклонению (СКО)

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

а u_t вычисляется как [6]

$$u_t = \frac{C_{\max} - C_{\min}}{2\sqrt{3}}. \quad (5)$$

Зная суммарную стандартную неопределенность, рассчитывают расширенную неопределенность измерений $U(C)$

$$U(C) = ku(C), \quad (6)$$

где k — коэффициент охвата, равный 2 при большом количестве измерений, и соответственно относительную расширенную неопределенность $U_{отн}(C)$

$$U_{отн}(C) = U(C)/C_{av}. \quad (7)$$

$U(C)$ характеризует доверительный интервал неопределенности (погрешности) результата определения, соответствующий доверительной вероятности 95 %.

Значения относительной суммарной стандартной и расширенной неопределенностей результатов определения элементов в стандартном образце УГ20 приведены в табл. 3.

Таким образом, проведена проверка повторяемости и временной стабильности результатов определения элементов в стандартном образце

Таблица 2. Результаты анализа образца УГ20

Определяемый элемент (аналитическая линия)	Номер определения	Среднее значение C_{av} , % масс.	Минимальное значение $C_{\min}$, % масс.	Максимальное значение $C_{\max}$, % масс.	Коэффициент временной стабильности $K_{ст}$, %
С (193,0 нм)	1	0,633	0,624	0,648	1,9
	2	0,62	0,601	0,628	2,2
	3	0,636	0,621	0,644	1,8
	4	0,638	0,632	0,65	1,4
Cr (общая)	1	0,368	0,363	0,371	1,1
	2	0,372	0,366	0,375	1,2
	3	0,369	0,366	0,371	0,7
	4	0,368	0,365	0,370	0,7
Mn (192,1 нм)	1	0,456	0,454	0,459	0,6
	2	0,457	0,542	0,459	0,8
	3	0,451	0,448	0,454	0,7
	4	0,452	0,449	0,455	0,7
Ni (общая)	1	0,37	0,367	0,374	0,9
	2	0,373	0,37	0,378	1,1
	3	0,370	0,365	0,374	1,2
	4	0,370	0,365	0,373	1,1
Si (общая)	1	0,281	0,278	0,287	1,6
	2	0,284	0,282	0,288	1,1
	3	0,282	0,279	0,284	0,9
	4	0,281	0,278	0,284	1,1

Таблица 3. Относительная суммарная стандартная $u_{\text{отн}}(C)$ и расширенная $U_{\text{отн}}(C)$ неопределенности результатов определения элементов в стандартном образце УГ20

Характеристика	Определяемый элемент (аналитическая линия)				
	C (193,0 нм)	Cr (общая)	Mn (192,1 нм)	Ni (общая)	Si (общая)
Суммарная стандартная неопределенность $u(C)$, % масс.	0,009	0,003	0,003	0,003	0,004
Расширенная неопределенность $U(C)$, % масс.	0,018	0,006	0,006	0,006	0,008
Относительная суммарная стандартная неопределенность $u_{\text{отн}}(C)$, %	1,5	0,8	0,4	0,7	0,9
Относительная расширенная неопределенность $U_{\text{отн}}(C)$, %	3,0	1,6	0,8	1,4	1,8

стали УГ20. Получены значения стандартной неопределенности, характеризующие повторяемость и временную стабильность, а также расширенной неопределенности результатов определения элементов.

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

ЛИТЕРАТУРА

1. Лабусов В. А. Приборы и комплексы компании «ВМК-Оптоэлектроника» для атомно-эмиссионного спектрального анализа. Современное состояние, Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. Т. 81. № 1. Ч. II. С. 12 – 21.
2. Лабусов В. А. Комплексы приборов для атомно-эмиссионного спектрального анализа на основе спектрометра «Гранд», Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74. № 4. С. 21 – 29.
3. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Основные положения и определения. — М.: Стандартинформ, 2009. — 44 с.
4. ГОСТ Р 54153-2010. Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа. — М.: Стандартинформ, 2012. — 12 с.
5. ГОСТ Р ИСО 11554-2008. Оптика и фотоника. Лазеры и лазерные установки (системы). Методы испытаний лазеров и

измерений мощности, энергии и временных характеристик лазерного пучка. — М.: Стандартинформ, 2008. — 18 с.

6. РМГ 43-2001. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений». — Минск, 2001. — 21 с.

REFERENCES

1. Labusov V. A. Devices and Systems for Atomic Emission Spectroscopy Produced by “VMK-Optoelektronika”: State-of-the-Art / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2015. Vol. 81. N 1. Part II. P. 12 – 21 [in Russian].
2. Labusov V. A. A Set of Devices for Atomic-Emission Spectral Analysis Based on “Grand” Spectrometer / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2008. Vol. 74. N 4. P. 21 – 29 [in Russian].
3. State Standard GOST R ISO 5725-1-2002. Accuracy (validity and precision) of methods and measurement results. Part 1. Main provisions and definitions. — Moscow: Standartinform, 2009. — 44 p. [in Russian].
4. State Standard GOST R 54153-2010. Steel. Method of atomic emission spectral analysis. — Moscow: Standartinform, 2012. — 12 p. [in Russian].
5. State Standard GOST R ISO 11554-2008. Optics and photonics. Lasers and laser installations (systems). Methods for lasers, testing and measurements of power, energy, and time characteristics of laser beam. — Moscow: Standartinform, 2008. — 18 p. [in Russian].
6. RMG 43-2001. Guidance on interstate standardization. State system of ensuring the uniformity of measurements. A use of “Guide on the expression of measurement uncertainty”. Minsk, 2001. — 21 p. [in Russian].