

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-28-32

УДК (UDC) 543.42:006.91

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЧНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И НИКЕЛЯ В СТАЛИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МСИ

© Элла Ниссоновна Котляревская, Ирина Геннадьевна Комина, Елена Альбертовна Лащёнова

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

Статья поступила 29 августа 2017 г.

Рассмотрены результаты оценки точности спектрального анализа стали по данным межлабораторных сличительных испытаний (МСИ), проводимых ЗАО «ИСО» в целях аттестации стандартных образцов и проверки квалификации лабораторий. Приведены данные по исследованию согласованности результатов спектрального анализа с результатами, полученными химическими методами, и их сопоставлению с аналогичными данными МСИ зарубежных СО.

Ключевые слова: межлабораторные сличительные испытания (МСИ); стандартные образцы (СО); среднеквадратическое отклонение (СКО); концентрационные зависимости.

STUDY OF THE ACCURACY OF SPECTRAL ANALYSIS IN DETERMINATION OF ALUMINUM AND NICKEL IN STEEL BY THE RESULTS OF INTER-LABORATORY COMPARATIVE TESTS

© Ella N. Kotlyarevskaya, Irina G. Comina, and Elena A. Lashchenova

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

Submitted August 29, 2017.

The results of estimating the accuracy of spectral analysis of steel according to inter-laboratory comparative tests (ICT) conducted by JSC "ISO" to attest standard samples and examine qualification of the laboratories are considered. Data on the consistency of the results of spectral analysis and data of chemical methods and their comparison with analogous data of ICT of foreign standard samples are also presented.

Keywords: inter-laboratory comparative tests (ICT); standard samples (SS); root-mean-square deviation (RMSD); concentration dependencies.

В последние годы лаборатории металлургических предприятий активно переходят от классических химических к спектральным методам анализа, обеспечивающим экспрессность и высокую производительность. Испытательный центр Института оснащен современным спектральным оборудованием — оптическими эмиссионными спектрометрами SPECTROLAB M11 и Q8 MAGELLAN, в конструкции которых учтены все новейшие разработки. Это позволяет определять контролируемые компоненты металлов в широком диапазоне содержаний.

Современные спектральные методы наряду с традиционными химическими применяют для аттестации стандартных образцов как в нашей стране, так и за рубежом. Такая практика принята и в ЗАО «ИСО» при аттестации СО материалов металлургического производства и установлении приписанных значений образцов для кон-

троля, применяемых в целях проверки квалификации лабораторий в рамках межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ).

Объем накопленной информации позволил оценить точность результатов спектрального анализа стали по данным МСИ, исследовать их согласованность с результатами, полученными химическими методами, а также сопоставить их с аналогичными данными МСИ зарубежных СО.

Для оценки точности результатов эмиссионного спектрального и рентгенофлуоресцентного анализа использовали результаты МСИ, проведенных ЗАО «ИСО» в целях аттестации стандартных образцов углеродистых и легированных сталей ИСО УГ120 – ИСО УГ124, ИСО УГ0к – ИСО УГ9к, ИСО УГ108 – ИСО УГ114, ИСО УГ115 – ИСО УГ119 и ИСО ЛГ65. В каждом эксперименте участвовало от 10 до 20 лабораторий.

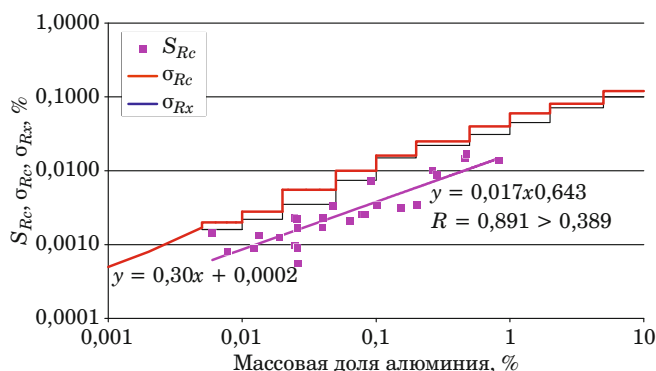


Рис. 1. Концентрационные зависимости СКО воспроизводимости результатов определения алюминия, полученные при МСИ и нормированные ГОСТ Р 54569–2011

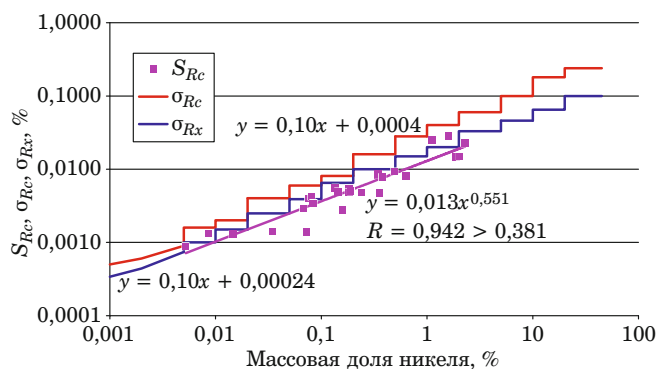


Рис. 2. Концентрационные зависимости СКО воспроизводимости результатов определения никеля, полученные при МСИ и нормированные ГОСТ Р 54569–2011

Общий объем выборки составил около 600 средних результатов анализа.

Исследовали результаты определения алюминия и никеля в диапазонах содержаний от 0,005 до 1 % и от 0,005 до 3 % соответственно.

При обработке экспериментальных данных были получены выборочные оценки среднеквадратического отклонения (СКО) воспроизводимости спектральных методов анализа (S_{Rc}) и установлены их концентрационные зависимости (рис. 1, 2). На этих же рисунках представлены концентрационные зависимости нормированных значений СКО воспроизводимости для химических (σ_{Rx}) и спектральных (σ_{Rc}) методов анализа, регламентированных ГОСТ Р 54569–2011 [3].

Из рис. 1 и 2 видно, что полученные оценки СКО не превышают нормированных как для спектральных, так и для химических методов анализа.

Для сопоставления полученных результатов с аналогичными зарубежными данными оценили точность спектрального анализа по результатам зарубежных МСИ, проведенных Brammer Standard Company, Inc. для аттестации СО, а также МСИ, организованных компанией Ing. Iva Vogumeska-SPL (Чехия) в рамках чешской программы проверки квалификации лабораторий (под руководством Чешского Института Аккредитации) [10 – 15].

В каждом эксперименте участвовало от 15 до 30 лабораторий. Общий объем выборки составил около 600 средних результатов анализа.

Полученные выборочные оценки СКО воспроизводимости (S_{Rc} зарубеж) и их концентрационные зависимости, которые сопоставлены с установленными по результатам МСИ, проведенных ЗАО «ИСО», приведены на рис. 3.

Рисунок 3 демонстрирует удовлетворительную согласованность оценок случайной составляющей погрешности спектрального анализа, ус-

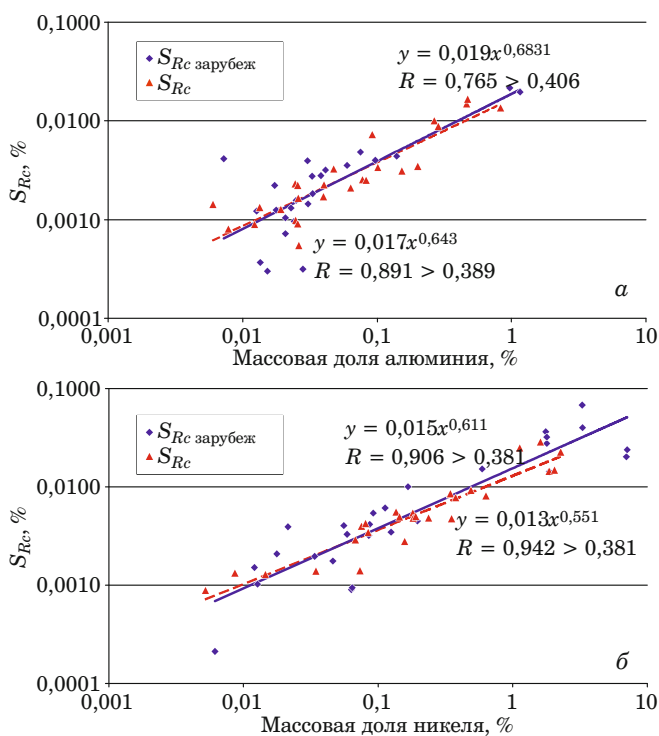


Рис. 3. Концентрационные зависимости СКО воспроизводимости результатов определения алюминия (а) и никеля (б), установленные при зарубежных МСИ и проведенных ЗАО «ИСО»

тановленных по данным зарубежных МСИ и проведенных ЗАО «ИСО».

Авторы оценили правильность спектрального анализа с доверительной вероятностью 95 % для систематической составляющей погрешности метода в соответствии с алгоритмом, описанным в ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 [4]. В качестве принятого опорного значения выбрано аттестованное значение СО.

Результаты оценки правильности, полученные по данным МСИ, проведенным ЗАО «ИСО», показали, что систематическая погрешность значима при определении низких содержаний

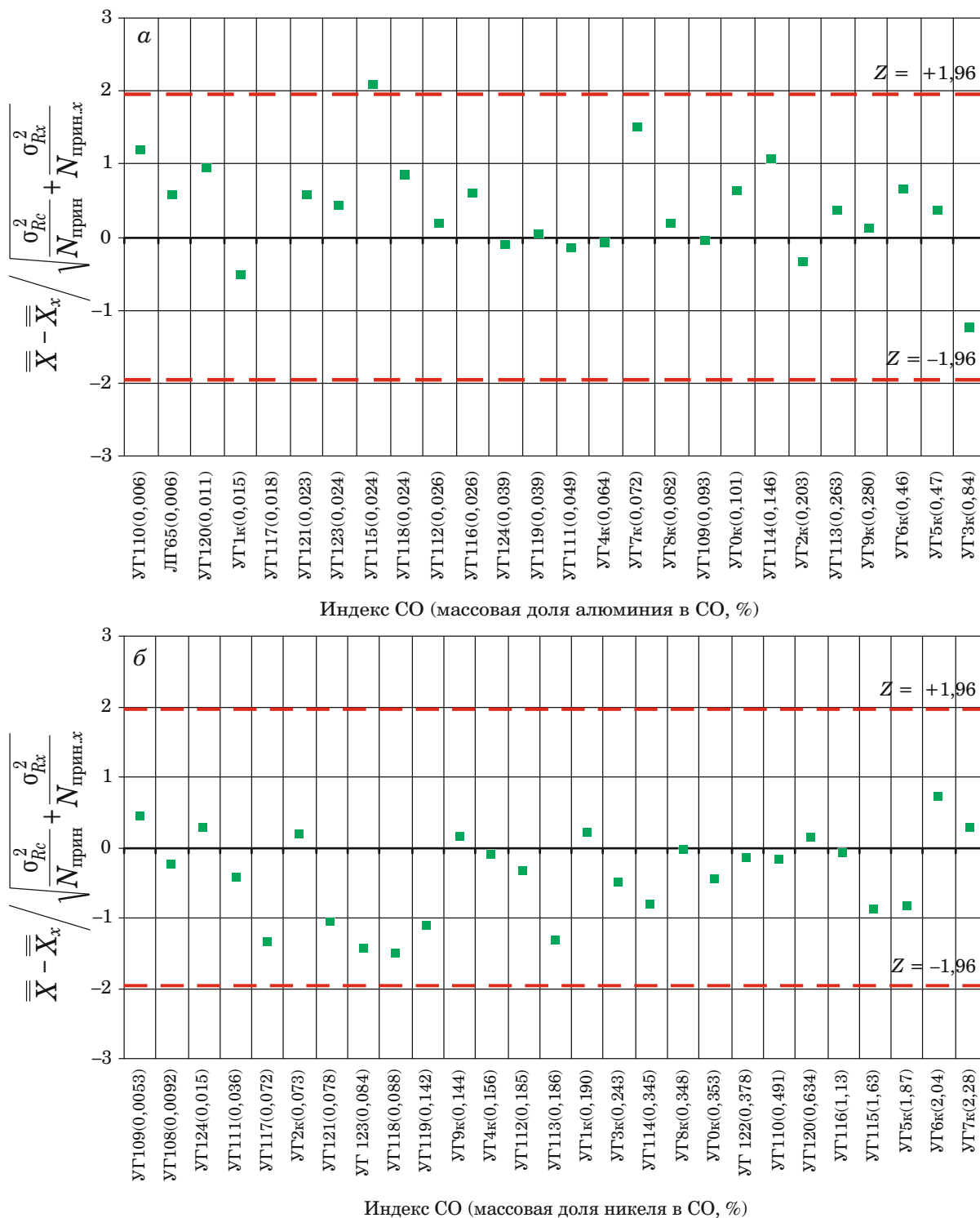


Рис. 4. Контрольная карта расхождений между средними результатами спектрального и химического определения алюминия (а) и никеля (б)

(~0,006 %) алюминия в двух из 26 проанализированных СО, никеля — в четырех из 27 СО. Во всех выявленных случаях значимой систематической погрешности аттестованные значения СО были получены методом сравнения с использованием химических методов анализа.

Зарубежные данные подтвердили возможность систематического сдвига в результатах

спектрального определения низких содержаний алюминия и не подтвердили его наличие в результатах определения никеля.

Далее исследовали согласованность средних результатов химического и спектрального анализа, полученных при МСИ, проведенных ЗАО «ИСО». Для этого построили контрольные карты расхождений между средними результатами

спектрального и химического определения алюминия и никеля (рис. 4).

При построении контрольных карт допускаемые границы погрешности были определены следующим образом:

$$-1,96 \leq \frac{\bar{X} - \bar{X}_x}{\sqrt{\frac{\sigma_{Rc}^2}{N_{\text{прин}}} + \frac{\sigma_{Rx}^2}{N_{\text{прин.х}}}}} \leq +1,96,$$

$$\bar{X} = \frac{1}{N_{\text{прин}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{прин}}} \bar{X}_i; \quad \bar{X}_x = \frac{1}{N_{\text{прин.х}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{прин.х}}} \bar{X}_{ix},$$

где \bar{X}_i, \bar{X}_{ix} — результаты спектрального и химического анализа соответственно, полученные i -й лабораторией; $N_{\text{прин.х}}, N_{\text{прин}}$ — число принятых средних результатов, полученных методами химического и спектрального анализа соответственно.

Анализ контрольных карт (см. рис. 4) показал, что из рассмотренного массива данных (25 и 27 пар средних результатов определения алюминия и никеля соответственно) 24 пары средних результатов для алюминия (96 %) и 27 пар для никеля (100 %) отвечают условиям согласованности.

Рассмотрение расхождений между средними результатами химического и спектрального определения алюминия и никеля по данным зарубежных МСИ также подтвердило их согласованность.

Таким образом, проведенные исследования отечественных и зарубежных данных показали целесообразность использования спектральных методов анализа для аттестации стандартных образцов сталей.

Удовлетворительная согласованность результатов спектрального и химического анализа позволяет объединять их при установлении аттестованных содержаний алюминия и никеля в СО.

Однако следует отметить, что с учетом возможного появления систематического сдвига в результатах спектрального определения малых содержаний элементов (на уровне тысячных долей процента) для получения достоверных результатов необходимо достаточное количество стандартных образцов с аттестованными содержаниями соответствующих элементов. Это обеспечит возможность уточнения градуировочной зависимости и контроля точности результатов анализа в этом диапазоне содержаний.

В настоящее время определять такие низкие содержания алюминия необходимо, в частности, при анализе рельсовой стали: в соответствии с ГОСТ Р 51685–2013 [1] с достаточной достовер-

ностью необходимо определять тысячные доли процента алюминия (менее 0,004 %). В связи с этим Институт приступил к разработке комплекта СО рельсовой стали ИСО УГ126 – ИСО УГ129, в котором планируется аттестовать содержание алюминия в диапазоне 0,001 – 0,008 %.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ Р 51685–2013. Рельсы железнодорожные. Общие технические условия. — М.: Стандартиформ, 2014. — 102 с.
- ГОСТ Р 54153–2010. Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа. — М.: Стандартиформ, 2012. — 27 с.
- ГОСТ Р 54569–2011. Чугун, сталь, ферросплавы, хром и марганец металлические. Нормы точности количественного химического анализа. — М.: Стандартиформ, 2012. — 11 с.
- ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Части 1 – 6. — М.: Госстандарт России, 2002.
- ПМГ 96–2009. ГСИ. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления. — М.: Стандартиформ, 2010. — 10 с.
- РМГ 61–2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартиформ, 2013. — 58 с.
- СТО 20872050.СМК.СК.09–2013. Стандарт организации. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов металлургических материалов. — Екатеринбург, ЗАО «ИСО», 2013.
- ASTM E 415-99a. Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel. — USA: ASTM, 2005. — 9 p.
- ASTM E 350-12. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron. — USA: ASTM, 2012. — 65 p.
- Report on the Proficiency Test PT 15/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, Al, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2007.
- Report on the Proficiency Test PT 19/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, Al, Mo, V, Ti, Co, As, Sn, Nb, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2011.
- Report on the Proficiency Test PT 20/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, Al, Co, As, Sn, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2012.
- Report on the Proficiency Test PT 21/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, Al, Mo, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2013.
- Report on the Proficiency Test PT 23/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, Al, Mo, V, Nb, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2015.
- Report on the Proficiency Test PT 24/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, Al, Mo, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry and by validated wet-way methods. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2016.

REFERENCES

- RF State Standard GOST R 51685–2013. Rails. General specifications. — Moscow: Standartinform, 2014. — 102 p. [in Russian].
- RF State Standard GOST R 54153–2010. Steel. Method of atomic-emission spectral analysis. — Moscow: Standartinform, 2012. — 27 p. [in Russian].

3. RF State Standard GOST R 54569–2011. Cast iron, steel, ferroalloys metallic, chromium and manganese. Standards of accuracy of quantitative chemical analysis. — Moscow: Standartinform, 2012. — 11 p. [in Russian].
4. RF State Standard GOST R ISO 5725-(1-6)–2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Parts 1–6. — Moscow: Gosstandart Of Russia, 2002 [in Russian].
5. PMG 96–2009. State system for ensuring the uniformity of measurements. Results and characteristics of measurement quality. Submission forms. — Moscow: Standartinform, 2010. — 10 p. [in Russian].
6. RMG 61–2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision of the methods of quantitative chemical analysis. The methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2013. — 58 p. [in Russian].
7. STO 20872050.SMK.SK.09–2013. Standard of organization. Estimation of metrological characteristics of standard samples of metallurgical materials. — Yekaterinburg: JSC “ICRM”, 2013 [in Russian].
8. ASTM E 415-99a. Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel. — USA: ASTM, 2005. — 9 p.
9. ASTM E 350-12. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron. — USA: ASTM, 2012. — 65 p.
10. Report on the Proficiency Test PT 15/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, \bar{N} r, Ni, Cu, Al, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2007.
11. Report on the Proficiency Test PT 19/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, \bar{N} r, Ni, Cu, Al, Mo, V, Ti, Co, As, Sn, Nb, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2011.
12. Report on the Proficiency Test PT 20/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, \bar{N} r, Ni, Cu, Al, Co, As, Sn, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2012.
13. Report on the Proficiency Test PT 21/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, \bar{N} r, Ni, Cu, Al, Mo, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2013.
14. Report on the Proficiency Test PT 23/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, \bar{N} r, Ni, Cu, Al, Mo, V, Nb, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2015.
15. Report on the Proficiency Test PT 24/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, \bar{N} r, Ni, Cu, Al, Mo, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry and by validated wet-way methods. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2016.