

УДК 620.18

**МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ
ПО ОПРЕДЕЛЕНИЮ МАССОВОЙ ДОЛИ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛЯХ
ПРИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОМ СПЕКТРАЛЬНОМ МЕТОДЕ**

Корзун П.О.

Белорусский национальный технический университет, г. Минск, Республика Беларусь

Приведена методика проведения измерений и выбора стандартных образцов при фотоэлектрическом методе спектрального анализа состава сталей (в соответствии с ГОСТом 18895) при проведении исследований на атомно-эмиссионном спектрометре ДФС-71. (E-mail: paulkorsoun@gmail.com)

Ключевые слова: спектральный анализ, анализ сталей, аккредитация.

Введение

Спектральный анализ – метод качественного и количественного определения состава веществ, основанный на исследованиях их спектрах испускания, поглощения, отражения и люминесценции [1]. Различают эмиссионный и абсорбционный спектральный анализ. Для анализа сталей в лабораторных условиях широкое распространение получил эмиссионный метод.

Эмиссионный спектральный анализ проводят по спектрам испускания атомов, ионов или молекул, возбужденных различными способами. Одним из распространенных на территории Республики Беларусь и стран СНГ является спектрометр ДФС-71 производства ОКБ Спектр [2].

Спектрометры ДФС-71 являются атомно-эмиссионными оптическими многоканальными средствами измерений и предназначены для определения концентраций (массовых долей) элементов в металлах, сплавах и других материалах на основании градуировочных характеристик, построенных по стандартным образцам по методикам эмиссионного спектрального анализа химического состава в соответствии с ГОСТ 18895-97.

Спектрометры ДФС-71 применяются при следующих видах контроля:

- операционный контроль качества выплавляемых сталей и сплавов в металлургической промышленности;
- контроль состава литейных сплавов в литейных цехах машиностроительных предприятий;

– входной контроль качества материалов для машиностроительной промышленности, в судостроении, автомобилестроении, авиационной промышленности.

Спектрометры эксплуатируются при температуре окружающего воздуха 15–25 °С, относительной влажности окружающего воздуха менее 80 % при 25 °С, атмосферном давлении 84,0–106,7 кПа.

При проведении анализа состава сталей большое значение имеет признание результатов измерений поставщиками (при входном контроле), потребителями (при решении спорных вопросов), а также контролирующими органами (например, при производстве грузоподъемных механизмов). Для этого на предприятиях Республики Беларусь создаются специальные аналитические лаборатории, осуществляющие анализ сталей. Такие лаборатории проходят аккредитацию в Белорусском государственном центре аккредитации [3]. При подготовке лаборатории к аккредитации необходимо разработать комплект правовых и технических документов, одним из которых является «Методика оценивания неопределенностей» для конкретного вида измерений. Важными этапами разработки этого документа являются создание и анализ математической модели процесса измерения.

Измерительная задача

Для определения массовой доли элементов в сталях с помощью спектрометров ДФС используется метод эмиссионного спектрального

анализа, при котором используется зависимость интенсивности спектральных линий от концентрации элемента в пробе.

Для определения химического состава пробы ее устанавливают на аргоновый штатив и используют в качестве одного из электродов. При этом между пробой и подставным электродом при помощи генератора возбуждается электрический разряд. В разряде происходит испарение и возбуждение свечения атомов

Поток излучения от плазмы при помощи линзы направляется через входную щель полихроматора на вогнутую дифракционную решетку, на которой происходит разложение потока излучения в спектр. Выходные щели полихроматора, выполненные в виде щелевых масок, выделяют из спектра необходимые аналитические линии.

Для анализа пробы выбирают аналитические линии из спектра каждого анализируемого элемента и одну или несколько линий сравнения из спектра элемента-основы.

Таким образом, основной измерительной задачей при определении массовой доли элементов в сталях является нахождение концентрации исследуемого элемента в зависимости от интенсивности испускаемого этим элементом спектра.

Для проведения экспериментальных исследований по определению массовой доли элементов в стали использовалось следующее оборудование: спектрометр ДФС-71, гигрометр ВИТ-1, барометр БАММ-1;

Математическая модель

Для определения и формулировки математической модели рассмотрим кривую зависимости интенсивности спектральной линии от концентрации атомов в плазме (рисунок 1). Кривая, имеющая название кривой роста (1), имеет два прямолинейных участка в области малых (область 1) и больших (область 3) концентраций атомов.

При работе на спектрометре, вышедшем на установившийся режим работы и настроенном по стандартным образцам, соответствующим определяемым концентрациям, можно считать величины a и b (a – постоянная, зависящая от источника возбуждения и свойств пробы; b – постоянная, характеризующая самопоглощение) постоянными. Тогда из рисунка 1 видно, что при малых концентрациях эле-

мента интенсивность спектральной линии для атома определенного сорта прямо пропорциональна концентрации (область 1).

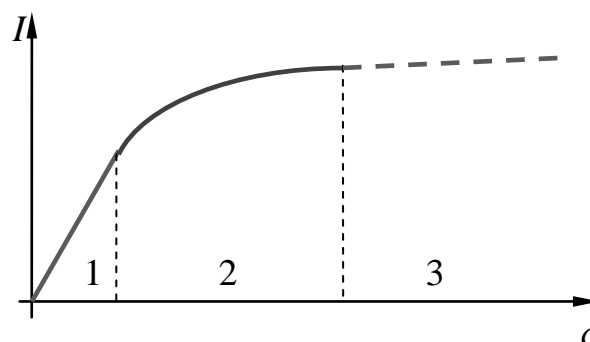


Рисунок 1 – Кривая зависимости интенсивности спектральной линии от концентрации атомов в плазме

В области 2 кривая имеет более сложный вид, и рост интенсивности при увеличении концентрации происходит не так быстро, как в области 1. В этом случае аналитическую зависимость можно описать формулой Ломакина–Шайбе [1]:

$$X = \left(\frac{I}{a} \right)^{\frac{1}{b}}, \quad (1)$$

где X – концентрация элемента в металле; I – интенсивность спектральной линии, соответствующей искомому элементу.

При дальнейшем увеличении концентрации интенсивность линии достигает насыщения (область 3) и становится непригодной для количественного анализа.

Исходя из представленных рассуждений, следует, что основной задачей при определении концентрации элементов является правильный и достоверный подбор применяемых для настройки стандартных образцов.

Так как значения интенсивности определяются только на прямолинейных участках кривых роста, расчет значений коэффициентов a , b для уравнения градуировочной характеристики производят исходя из уравнения прямой: $Ax + By + C = 0$ или в частном виде $y = ax + b$.

Для построения градуировочной характеристики применяется метод настройки по трем эталонам, где 2 эталона используются для построения прямой, а третий для проверки гипотезы

тезы о прямолинейности. Таким образом, преобразуем частное уравнение прямой в соответствии с условиями проведения юстировки:

$$\begin{cases} I_1 = a \cdot C_1 + b \\ I_2 = a \cdot C_2 + b, \\ I_3 = a \cdot C_3 + b \end{cases} \quad (2)$$

где I_1, I_2, I_3 – интенсивность свечения спектральной линии при настройке по соответствующему эталону; C_1, C_2, C_3 – концентрация искомого элемента в соответствующем эталоне.

Исходя из системы уравнений (1) находим значения коэффициентов:

$$a = \frac{I_2 - I_1}{C_2 - C_1}, \quad (3)$$

$$b = \frac{I_1 C_2 - I_2 C_1}{C_2 - C_1}. \quad (4)$$

В то же время:

$$C = f(T, p, \mu), \quad (5)$$

где T – температура полихроматора, °С; p – атмосферное давление, МПа; μ – влажность, %.

Однако, температура полихроматора постоянно поддерживается на требуемом уровне; атмосферное давление и влажность оказывают одинаковое влияние на интенсивность свечения атомов определяемого элемента как в исследуемом металле, так и в стандартном образце (СО), так как проведение измерений и настройка производятся в течение короткого промежутка времени, а при резком изменении этих параметров в обязательном порядке проводится повторная настройка по СО.

Результаты и обсуждения

Для проверки рассмотренных положений была проведена серия экспериментальных исследований.

Исследования проводились на двух контрольных группах стандартных образцов. В первую группу входили стандартные образцы с узким разбросом концентраций исследуемых

элементов, во вторую – с широким. Анализ проводился по массовой доле углерода в образцах (таблица 1).

Таблица 1

Группа 1		Группа 2	
Индекс СО	Массовая доля С, %	Индекс СО	Массовая доля С, %
ЛГ 59	0,073	ЛГ 58	0,48
ЛГ 63	0,068	ЛГ 63	0,068
ЛГ 64	0,049	ЛГ 64	0,049

Построение градуировочной характеристики осуществлялось по двум стандартным образцам, имеющим минимальную и максимальную массовую долю углерода. Третий стандартный образец выступал к качестве контрольного.

Для оценки качества построения градуировочной характеристики полученные отклонения концентраций сравнивались с требованиями, представленными в ГОСТе 18895-97.

Средние значения результатов измерений для первой и второй контрольных групп представлены на рисунке 2. Из них следует, что отклонение от номинального значения массовой доли углерода для первой группы составило 0,011 %, для второй – 0,019 %. При этом, согласно ГОСТу 18895-87, допустимое отклонение не должно превышать 0,012 %.

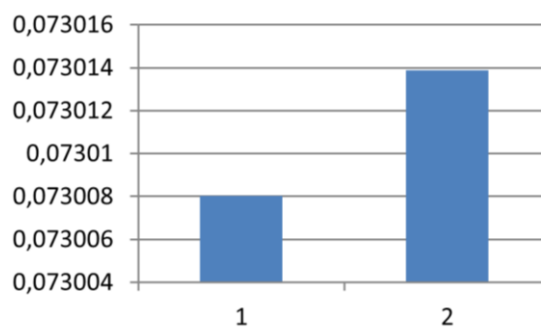


Рисунок 2 – Диаграмма средних значений результатов измерений для первой и второй контрольных групп

На основании результатов измерений можно сделать вывод о том, что при расширении диапазона измерений по определению массовой доли элементов в исследуемых образцах возможно возникновение ситуации, когда первая (минимальная точка) градуировоч-

ной характеристики попадает в область 1 (рисунк 1), а вторая – в область 2, что приводит к искажению градуировочной характеристики и, как следствие, значительному снижению точности определения массовой доли элементов методом фотоэлектрического спектрального анализа.

Заключение

Сформулированная при проведении исследований математическая модель позволяет определить методы и средства настройки спектрометра при проведении спектрального анализа, а также служит основой для создания и разработки «Методики оценивания неопределенности», применяемой при создании, аккредитации и в работе испытательных лабораторий по определению марок сталей.

Показано, что при настройке спектрометра и построении градуировочной характеристики по группам стандартных образцов с концентрациями искомых элементов, наиболее близкими к оцененным значениям, обеспечивается снижение погрешности метода измерения до 0,011 %.

Установлено, что использование стандартных образцов, имеющих наименьшую разность между минимальной и максимальной концентрациями искомого элемента, позволяет обеспечить построение градуировочной характеристики, все точки которой принадлежат прямой, что способствует снижению вероятности попадания на криволинейные участки кривых роста, и, как следствие, обеспечивает повышение точности измерений.

Список использованных источников

1. *Золотов, Ю.А.* Основы аналитической химии: в 2 т. / Ю.А.Золотов [и др.]. – М. : Высш. шк., 1996. – 461 с.
2. Официальный сайт компании ЗАО «ОКБ-Спектр» [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.okb-spectr.ru>. – Дата доступа : 15.09.2011.
3. Официальный сайт РУП «Белорусский государственный центр аккредитации» [Электронный ресурс]. – Режим доступа : www.bsca.by. – Дата доступа: 15.09.2011.

Korzoun P.O.

Experimental technique for determinate of mass fraction of elements in steels for photoelectric spectral method

Method for the measurement and selection of reference materials for photoelectric method of spectral analysis of steels (according ГОСТ 18 895) shows for research on atomic emission spectrometer DFS-71. (E-mail: paulkorsoun@gmail.com)

Key Words: spectral analysis, analysis of steels, accreditation.

Поступила в редакцию 16.09.2011.