

ВОСПРОИЗВОДИМОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ АНАЛИЗА ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ УГЛЕРОДА, СЕРЫ И АЗОТА В МАТЕРИАЛАХ ЧЕРНОЙ МЕТАЛЛУРГИИ С ПРЕИМЕНЕНИЕМ АНАЛИЗАТОРОВ ФИРМЫ LECO®

Степановских В.В.

620219, г.Екатеринбург, пр.Ленина, 101, корп. 2
ЗАО "Институт стандартных образцов"

Степановских Валерий Васильевич – заместитель директора по сертификации, главный метролог ЗАО "Институт стандартных образцов", кандидат технических наук. Область научных интересов: метрологическое обеспечение количественного химического анализа материалов металлургического производства, нормирование точности анализа, аккредитация аналитических лабораторий.

Разработанные Институтом стандартных образцов нормы точности количественного химического анализа использованы для сравнительной оценки уровня погрешности аналитических приборов фирмы LECO®. Для сопоставления метрологических характеристик использованы данные, полученные при аттестации приборов.

Одним из основных направлений деятельности Института стандартных образцов в области метрологического обеспечения измерений химического состава является изучение и нормирование точности количественного химического анализа (КХА). Исследования, проведенные в последние годы, позволяют устанавливать объективные требования к точности результатов КХА, регламентировать нормативы контроля погрешности, проводить аттестацию методик и средств измерений [1].

Основным источником измерительной информации при проведении исследований являются результаты межлабораторных экспериментов (МЛЭ), в которых принимают участие наиболее квалифицированные аналитические лаборатории промышленных предприятий и научно-исследовательских институтов. Постоянно в МЛЭ участвуют от 80 до 150 аналитических лабораторий. Ежегодно в институт поступает от 3 до 5 тысяч средних результатов анализа, а это уже достаточный массив данных для изучения и нормирования точности. В 1996 г. в МЛЭ участвовали 107 лабораторий, в том числе 27 из Украины, Белоруссии, Казахстана.

По результатам МЛЭ были вычислены средние квадратические отклонения случайной погрешности результатов анализа (СКО) σ_K , (межлабораторная воспроизводимость). Поскольку при проведении исследований были использованы

достаточно большие информационные массивы, была применена методическая схема свертывания информации, основанная на установлении параметров зависимости СКО от концентрации определяемого компонента. При исследованиях использовали логарифмические координаты и зависимость выражали линейным уравнением вида

$$\lg \sigma_K = \lg a_K + b \lg C \quad (1)$$

или

$$\sigma_K = a_K \cdot C^b \quad (2)$$

где C - концентрация элемента, %;
 a_K и b - постоянные коэффициенты.

При обработке экспериментальных данных установлено, что показатель степени в уравнении (2) можно принять равным 0.5 для большинства компонентов, контролируемых в материалах черной металлургии, и концентрационная зависимость может быть выражена более простым уравнением

$$\sigma_K = a_K \cdot \sqrt{C} \quad (3)$$

коэффициент σ_K в уравнении (3) не зависит от концентрации и может использоваться в качестве показателя случайной погрешности при сопоставлении измерительной информации.

Полученные «концентрационные зависи-

мости» $\sigma_k(C)$ показывают достигнутый уровень точности измерений определяемых элементов стандартизованными и аттестованными МВИ и могут служить критерием при оценке метрологических показателей тех или иных МВИ и средств измерений.

Значения СКО были сопоставлены с зарубежными данными. К наиболее надежным источникам сведений о погрешности КХА черных металлов за рубежом следует отнести результаты межлабораторных экспериментов, проводимых при стандартизации методик и установлении состава национальных СО. Были использованы данные, содержащиеся в национальных стандартах Японии, ASTM и сведения о погрешности установления аттестованных характеристик СО, разработанных в Японии, Великобритании, Германии, Франции и ЕЭС. Объем использованного массива информации составляет свыше 25 тысяч средних результатов.

На основе результатов исследований институтом разработаны нормы точности, утвержденные в ранге отраслевых методических указаний, согласованных с Госстандартом [2]. В указанном документе приведены нормированные значения СКО σ_k для химического анализа черных металлов, ферросплавов, сплавов на никелевой основе, огнеупоров, шлаков и флюсов, железорудного сырья. Представлены нормированные значения СКО для определения кислорода, азота и водорода в сталях, сплавах и чугунах методами восстановительного плавления¹.

Нормы погрешности внесены в государственные стандарты на методы КХА. Более 150 стандартов на методы анализа материалов черной металлургии содержат требования к погрешности КХА и нормативы контроля погрешности, соответствующие разработанным нормам. Согласование достигнуто в процессе метрологической экспертизы проектов стандартов при их разработке.

Точность получаемых результатов рабочих измерений в значительной степени определяется метрологическими характеристиками применяемых средств измерений. При этом для средств измерений универсального назначения, индивидуально градуируемых перед проведением КХА, наиболее важной метрологической характеристикой является воспроизводимость результатов измерений. Оценка уровня применяемых аналитических приборов может быть проведена по данным их метрологической аттестации одновременно с аттестацией МВИ [3]. В процессе метрологической аттестации проводят оценку показателей: $P_{сх}$ (показатель сходимости) и $P_{в}$ (показатель воспроиз-

¹ Нормы точности для методов восстановительного плавления разработаны Уральским НИИ черных металлов.

изводимости) по результатам измерения аттестованных значений СО. Анализ СО проводят в соответствии с требованиями МВИ, в условиях воспроизводимости (интервал времени между получением средних результатов не менее 3-х часов, разные исполнители и т.д.). Обработка данных, накопленных в ходе аттестации приборов, позволяет объективно оценить уровень метрологических характеристик отдельных типов аналитических приборов и сопоставить их с требуемой точностью КХА.

В настоящей работе проведено сопоставление метрологических характеристик аналитических приборов фирмы LECO® для определения углерода, серы и азота в черных металлах с нормами погрешности, регламентированными [2]. Были использованы данные, полученные в аналитических лабораториях металлургических предприятий, применяющих эти приборы при контроле продукции. Перечень предприятий и типы приборов приведены в таблице.

Таблица

Перечень аттестованных приборов фирмы LECO®

Тип прибора	Элемент	Предприятие
CS-244	Углерод Сера	Белорусский металлургический завод
CS-244	Углерод	Челябинский металлургический комбинат
CS-144	Углерод Сера	НПО "Тулачермет"
CS-44	Углерод	Никопольский южнотрубный завод
CS-444	Углерод Сера	Днепропетровский металлургический комбинат
CS-400	Углерод Сера	Завод "Ижсталь"
ТС-136	Азот	Белорусский металлургический завод
TN-114	Азот	Златоустовский металлургический завод
TN-114	Азот	НПО "Тулачермет"
TN-114	Азот	Металлургический комбинат "Азовсталь"
TN-314	Азот	Молдавский металлургический завод
ТС-30	Азот	Металлургический завод "Электросталь"
ТС-436	Азот	Завод "Ижсталь"
ТС-436	Азот	Магнитогорский металлургический комбинат

Воспроизводимость результатов при определении углерода, серы и азота. Объем экспериментальных данных, использованных при исследовании составляет: для углерода - 450 средних результатов, для серы - 380 и для азота - 250. Результаты были получены при измерениях состава 25 типов СО состава черных металлов (чугун, сталь углеродистая и легированная).

Сопоставление метрологических характеристик приборов с нормами точности проводили следующим образом. На график (Рис. 1-3) в логарифмических координатах наносили линию соответствующую нормированным значениям СКО и точки, соответствующие экспериментальным данным, полученным из отчетов по аттестации средств измерений.

Полученные данные показаны на рис. 1-3.

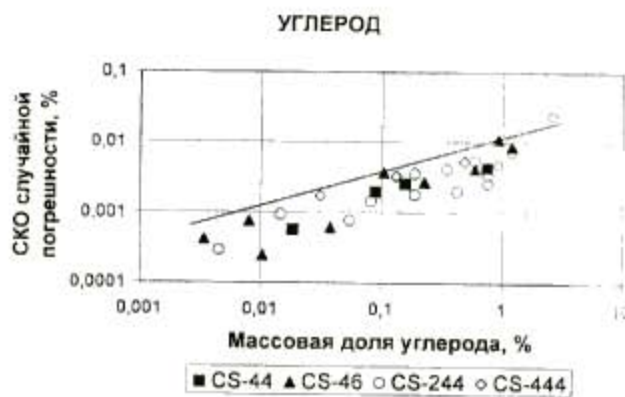


Рис. 1

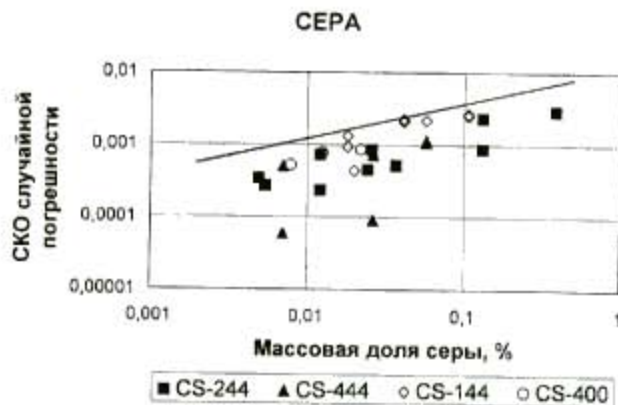


Рис. 2

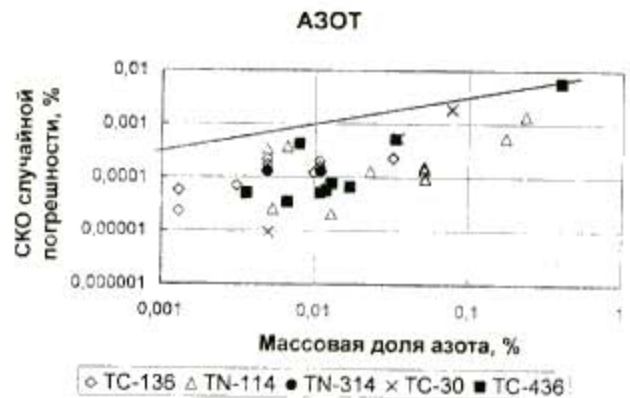


Рис. 3

Из представленных графиков следует, что воспроизводимость результатов на приборах фирмы LECO® соответствует предъявляемым требованиям. Более того, имеется достаточный резерв точности - полученные значения СКО ниже нормированных значений в 3 - 10 раз для соответствующей концентрации определяемого элемента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Точность аналитического контроля черных металлов / Плинер Ю.Л., Кузьмин И.М., Пырина М.П., Степановских В.В. - М.: Металлургия, 1994. - 256 с.
2. Методические указания. Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии. МУ МО 14-1-61-90. Свердловск, 1990.
3. Методические указания. Аттестация нестандартизованных методов количественного химического анализа материалов черной металлургии. МУ МО 14-1-3-90. Свердловск, 1990.