

УДК 543:669.245:389.6:546.22

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНОГО РАСТВОРА СЕРЫ ПРИ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНОЙ АТТЕСТАЦИИ ГСО СОСТАВА СПЛАВОВ НА НИКЕЛЕВОЙ ОСНОВЕ ИНСТРУМЕНТАЛЬНЫМИ МЕТОДАМИ

С.Ф.Федорова, Т.С.Эндеберя¹
 ЗАО «Институт стандартных образцов»
 620219, Екатеринбург, пр. Ленина, 101/2
 iso@mail.ur.ru

Изучены условия применения градуировки анализаторов по стандартным пробам сульфата натрия при определении серы в сплавах на никелевой основе инструментальными методами. Приведены данные по воспроизведению массовой доли серы в ГСО сплавов, входящих в отраслевую систему стандартных образцов. Предложен вариант дифференциальной аттестации серы в сплавах на никелевой основе с применением ГСО высшей точности состава легированной стали.

Федорова Светлана Фоминична – заведующая аналитической лабораторией ИЦ ЗАО «ИСО».

Область научных интересов – физико-химические и химические методы определения компонентов в материалах черной металлургии, разработка стандартных образцов.

Автор 32 печатных работ.

Эндеберя Татьяна Сергеевна – старший научный сотрудник аналитической лаборатории ИЦ ЗАО «ИСО».

Область научных интересов – определение газообразующих элементов в материалах черной металлургии, разработка стандартных образцов.

Автор 44 печатных работ.

Процедура градуировки анализаторов для определения серы в различных объектах была и остается одной из главных проблем как разработчиков аппаратуры, так и исследователей-аналитиков. О наличии такой проблемы при определении серы в сплавах на никелевой основе говорит факт существования различных подходов к градуировке этих средств измерения [1-3].

В предыдущем сообщении [4] рассматривались условия применения стандартного раствора сульфата натрия для градуировки автоматических анализаторов при определении серы в сталях. Было показано, что в случае определения серы методом кулонометрического титрования градуировка анализатора в диапазоне 0.001-0.01% серы по стандартному раствору сульфата натрия (теоретическая градуировка) применима только при использовании сильно окисляющих плавней - пентаоксида ванадия и его смеси с железом в отношении 1:5. Действие других плавней (меди, олова, оксида меди) менее эффективно. В случае определения серы ИК-абсорбционным методом теоретические и практические (по

¹ В экспериментальной работе принимала участие Е.М.Зенькова

СО сталей) линии регрессии, устанавливающие зависимость между заданными и воспроизведенными значениями серы, совпадают при применении в качестве плавней вольфрама, смеси вольфрама с железом (3:1) и меди. В присутствии других плавней (пентаоксида ванадия или его смеси с железом, а также смеси вольфрама с оловом) ИК-анализатор необходимо градуировать по СО соответствующего состава.

Цель настоящего исследования - изучение условий применения теоретической градуировки при определении серы в сплавах на никелевой основе и возможность ее использования, в том числе при аттестации ГСО состава сплавов на никелевой основе путем передачи измерительной информации от образцов высшей точности состава сталей.

Эксперименты проводились на ГСО сплавов на никелевой основе, входящих в отраслевую систему СО. Массовая доля серы в указанных образцах устанавливалась ранее как с использованием методов сжигания, так и не зависящих от сжигания методов - фотометрического с диметилпарафенилендиаминном (ДМПФДА) [5] и ионометрического с сульфид-селективным электродом [6]. В качестве критерия Δ при воспроизведении массовой доли серы в ГСО рассматривалась величина, которая рассчитывалась по формуле:

$$\Delta = \sqrt{\Delta_{\text{ГСО}}^2 + \frac{4\sigma_{\text{в}}}{N}}$$

где $\Delta_{\text{ГСО}}$ - погрешность аттестации ГСО, $\sigma_{\text{в}}$ - среднее квадратическое отклонение, характеризующее воспроизводимость средних результатов, N - число средних результатов.

Методика эксперимента: анализатор АС-7512 или IR-32 градуировали по стандартной пробе [1], соответствующей 0,01 % серы, далее сжигали стандартные пробы серы в интервале 0,01-0,001 % и ГСО состава сплавов на никелевой основе.

Стандартный раствор серы готовили из предварительно высушенного при 105 °С сульфата натрия квалификации осч, а алюминиевые капсулы диаметром 7 мм и высотой 5-6 мм - из пищевой фольги и промывали в ацетоне. Аликвоту стандартного раствора 0,1 см³ помещали в алюминиевую капсулу и высушивали в сушильном шкафу при 90 °С в течение часа.

Соответствие между массовой долей серы в стандартной пробе (из расчета на навеску 0,5 г) и навеской сульфата натрия, растворенной в мерной колбе вместимостью 100 см³, приведено ниже:

Массовая доля серы, %	Масса сульфата натрия, г
0,0010	0,0222
0,0025	0,0555
0,0050	0,1109
0,0075	0,1664
0,010	0,2219

Условия определения:

кулонометрический метод - навеска 0,5 г, температура сжигания 1350 °С, время 2,5 мин., количество плавня (пентаоксид ванадия и его смесь с железом в отношении 1:5) - 0,5 г;

ИК-абсорбционный метод - навеска 0,5 г, время сжигания - 30 с, количество плавня: 1,5 г вольфрама, 1,5 г вольфрама и 0,5 г железа, 1 г меди.

Результаты воспроизведения массовой доли серы в ГСО состава никелевых сплавов приведены в таблице. Здесь S представляет собой прямой результат (% серы на табло анализатора). Результат, пересчитанный по градуировочной зависимости, полученной по стандартным пробам серы, практически совпадает с прямым сигналом, поэтому в таблице не приведен.

Как видно из таблицы, при кулонометрическом определении в случае использования плавня пентаоксида ванадия неудовлетворительно (в сторону занижения) воспроизводятся образцы сплавов с высоким содержанием никеля и кобальта (НЗв и Н16б). При использовании в качестве плавня смеси пентаоксида ванадия и железа удовлетворительно воспроизводятся все исследованные сплавы.

При ИК-абсорбционном определении серы в случае вольфрама не воспроизводится аттестованное содержание серы в шести из исследованных двенадцати образцах, в случае меди - в пяти. И только один из трех выбранных плавней, а именно, смесь вольфрама и железа обеспечивает удовлетворительное соответствие полученных результатов аттестованному содержанию серы в исследуемых объектах.

Таким образом, смесь пентаоксида ванадия и железа в кулонометрическом методе и смесь вольфрама и железа в ИК-абсорбционном методе обеспечивают необходимые условия для полного выгорания серы как из стандартной пробы, так и из ГСО состава сталей и никелевых сплавов и могут применяться для дифференциальной аттестации сплавов на никелевой основе при условии теоретической градуировки анализаторов.

На основании полученных результатов был

предложен вариант дифференциальной аттестации серы в сплавах на никелевой основе с применением стандартного раствора серы для градуировки анализаторов и ГСО высшей точности 40С6

(состава легированных сталей) для передачи измерительной информации. Способ дифференциальной аттестации включен в документы МХ-0079-97 и МХ-0080-97.

Таблица

Результаты воспроизведения массовой доли серы в ГСО состава сплавов на никелевой основе методами сжигания (n=2, N=2)

ГСО	$\bar{A}, \%$	$\Delta_{A_{CO}}, \%$	Кулонометрический метод. Массовая доля серы, С, %		ИК-абсорбционный метод. Массовая доля серы С, %			$\Delta, \%$
			Пентаоксид ванадия	Смесь пентаоксида ванадия и железа (1:5)	Вольфрам (Лекосель I)	Смесь вольфрама и железа (3:1)	Медь металлическая	
Н2в	0,0025	0,0003	0,0025	0,0026	0,0023	0,0027	0,0030	0,0006
Н3в	0,0019	0,0002	0,0012	0,0018	0,0013	0,0019	0,0029	0,0005
Н5в	0,0033	0,0002	0,0029	0,0034	0,0031	0,0032	0,0037	0,0006
Н6в	0,0027	0,0003	0,0030	0,0026	0,0022	0,0027	0,0028	0,0006
Н7в	0,0015	0,0002	0,0012	0,0013	0,0006	0,0015	0,0025	0,0004
Н8в	0,0013	0,0002	0,0012	0,0016	0,0011	0,0017	0,0024	0,0004
Н10в	0,0028	0,0001	0,0032	0,0029	0,0023	0,0030	0,0032	0,0005
Н11в	0,0030	0,0003	0,0036	0,0029	0,0023	0,0029	0,0038	0,0006
Н12в	0,0027	0,0003	0,0029	0,0028	0,0019	0,0028	0,0030	0,0006
Н13в	0,0019	0,0002			0,0010	0,0023	0,0025	0,0005
Н14в	0,0030	0,0002	0,0030	0,0029	0,0028	0,0034	0,0035	0,0006
Н16в	0,0019	0,0002	0,0012	0,0017	0,0014	0,0016	0,0020	0,0005

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 24018.8-91. Сплавы жаропрочные на никелевой основе. Методы определения серы.
- ISO 7526-85. Nickel, ferronickel and nickel alloys-Determination of sulfur content-Infra-red absorption method after furnace combustion.
- ASTM E 1012-00. Standard Test methods for Determination of Carbon, Sulfur, Nitrogen, and Oxygen in Steel and in Iron, Nickel, and Cobalt Alloys.
- Эндеберя Т.С. Применение стандартного раствора серы для градуировки анализаторов / Т.С.Эндеберя, С.Ф.Федорова, Е.М.Зенькова // Заводская лаборатория, 1993. № 8. С.8-11.
- Сметанина Т.С. Применение фотометрического метода для повышения точности определения микроколичеств серы в сплавах на никелевой основе / Т.С.Сметанина, В.С.Нустрова, В.И.Курбатова, И.Н.Загороднова // Точность аналитического контроля. М.: Металлургия (МЧМ СССР), 1983. С.52-54.
- Сметанина Т.С. Использование ион-селективного электрода для аттестации микроколичеств серы в СО сплавов на никелевой основе / Т.С.Сметанина, Е.М.Ильиных, В.И.Курбатова, В.С.Нустрова // Метрологический контроль химико-аналитических лабораторий. М.: Металлургия (МЧМ СССР), 1984. С.53-55.

* * * * *

DIFFERENTIAL CERTIFICATION OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF NICKEL ALLOYS BY INSTRUMENTAL METHODS USING STANDARD SOLUTION OF SULFUR.

S.F.Fedorova, T.S.Endeberyа

Operation conditions for analyzers calibration using standard solutions of sodium sulfate for sulfur determination in nickel alloys by instrumental methods are studied. Reproducibility data of sulfur determination in CRMs of alloys, which are included in branch system of certified reference materials are presented. Alternative of differential certification of sulfur in nickel alloys using high-accuracy CRMs of alloy steel composition is offered.