

УДК 389: 543.063: 669.1

ПОГРЕШНОСТЬ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА МАЛЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ЭЛЕМЕНТОВ В ЧЁРНЫХ МЕТАЛЛАХ

В.В.Степановских, Ю.Л.Плинер, М.П.Пырина
ЗАО "Институт стандартных образцов"
620219, Екатеринбург, ГСП-784, пр.Ленина, 101, корп.2

Проведена оценка межлабораторной воспроизводимости результатов химического анализа малых концентраций (менее 0,1 %) элементов путём математико-статистической обработки больших массивов экспериментальных данных, полученных в процессе выпуска стандартных образцов состава сталей и чугунов.

С использованием результатов фактической погрешности количественного химического анализа и установленных метрологических требований назначены нижние границы диапазона измерений для 19 элементов в чёрных металлах.

Степановских Валерий Васильевич - кандидат технических наук, заместитель директора по научной работе ЗАО "Институт стандартных образцов".

Область научных интересов: метрология аналитического контроля состава материалов черной металлургии, аккредитация аналитических лабораторий.

Автор 30 публикаций и 1 монографии.

Плинер Юрий Львович - кандидат технических наук, ведущий научный сотрудник ЗАО "Институт стандартных образцов".

Область научных интересов: металлургия, метрология аналитического контроля состава материалов черной металлургии на базе применения стандартных образцов.

Автор более 300 публикаций, 18 монографий.

Пырина Мила Петровна - кандидат химических наук, старший научный сотрудник ЗАО "Институт стандартных образцов".

Область научных интересов: метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции.

Автор 15 публикаций и 2 монографий.

По мере развития металлургического производства и повышения требований к качеству металлопродукции всё большее значение в аналитической практике заводских лабораторий приобретает достоверная информация о малых содержаниях элементов, в том числе микропримесей цветных металлов и мышьяка.

Для организации и внедрения метрологического контроля аналитических работ необходимо решение двух взаимосвязанных проблем: выпуска стандартных образцов (СО) с аттестованными значениями малых (до 0,1 %) содержаний элементов, исследования фактического уровня погрешности разработанных методик¹ их количественного химического анализа (КХА) и назначения нижней границы диапазона измерений.

Наиболее информативным показателем погрешности методик КХА общепризнана межлабораторная воспроизводимость результатов анализа [2,3].

Практика изучения погрешности химического анализа показала [4,5], что в большинстве случаев концентрационную зависимость стандартного отклонения (СКО) S_B , характеризующего

¹Методика может считаться разработанной, если приняты необходимые меры для уменьшения до приемлемого минимума выступающей в качестве систематической методической погрешности и с исчерпывающей полнотой и ясностью изложен алгоритм выполнения методики [1,2].

межлабораторную воспроизводимость средних результатов анализа, удаётся аппроксимировать уравнением:

$$\lg S_B = 0.5 \lg c + \lg a_n \quad (1)$$

или после потенцирования (1)

$$S_B = a_n \sqrt{c} \quad (2)$$

где c - концентрация элемента, a_n - величина постоянная для данного элемента.

Однако при выводе уравнения (2) предполагалось, что оно может быть справедливым лишь до определённой концентрации, выше которой допустимо пренебречь изменчивостью контрольного (холостого опыта), и что для случая, когда массовая доля элемента существенно меньше, чем его содержание в контрольной пробе, величина S_B не должна зависеть от концентрации элемента.

Очевидно, исходя из подобных рассуждений, Дженкинс [6] преобразовал формулу (2) применительно к рентгеноспектральному анализу следующим образом:

$$S_B = a_n \sqrt{c + 0,1} \quad (3)$$

Работы по оценке нижней границы диапазона определения малых содержаний элементов на основе оценивания случайной изменчивости контрольного опыта [7] показали сложность решения задачи из-за трудоёмкости и недостаточной надёжности эксперимента, тем более, что для многих аналитических методик невозможно опытное исследование метрологических характеристик результатов контрольного опыта.

Представляется, что в этих условиях единственно возможным путём является обобщение зарубежного и отечественного опыта по разработке стандартов и СО для малых массовых долей элементов.

Выполненные ранее исследования (см. например, [1]) свидетельствуют, что уравнение (2) остаётся справедливым для достаточно низких концентраций компонентов. Однако при обработке отдельных экспериментальных данных бывают ситуации, качественно соответствующие уравнению (3). Так, в японских СО практически постоянное значение S_B наблюдалось для 0,002 - 0,02 % серы, в американском стандарте на методы анализа меди в стали значение S_B , равное 0,0021 %, было получено для содержаний 0,02 и 0,08 % и т.д. В то же время обработка как отечественных, так и зарубежных массивов экспериментальных данных свидетельствует, что для некоторых ат-

тестованных характеристик наблюдается не постоянство значения S_B , соответствующее общим соображениям о влиянии фоновых помех на результаты анализа, а обратная картина, которую можно характеризовать как уменьшение коэффициента a_n в уравнении (2) для концентраций менее 0,1 %.

Например, при аттестации японских СО состава стали получено $a_n = 0,002$ при 0,0009 % азота и $a_n = 0,005$ для более высоких содержаний; $a_n = 0,007$ при 0,01 - 0,05 % кобальта и $a_n = 0,016$ при содержании этого элемента 0,21 - 7,42 % и т.д.

В целях необходимости решения вопросов, связанных с исследованием особенностей определения малых содержаний компонентов в чёрных металлах и назначением нижней границы диапазона измерений, в Институте стандартных образцов была реализована целевая программа по установлению химическими методиками малых содержаний элементов в государственных СО путём проведения межлабораторных экспериментов (МЛЭ), в котором совместно с нашим институтом принимали участие многие промышленные организации.

Общий объём выборки при исследовании воспроизводимости результатов методик химического анализа в рамках межлабораторных экспериментов по аттестации СО - 4380 средних результатов, распределение которых не противоречит нормальному закону. Для математико-статистической обработки не использованы лишь отдельные результаты, которые нельзя было отнести к грубым (общее число исключённых результатов составило около 2 % обрабатываемого массива). Оценены значения S_B для кремния, марганца, хрома, никеля, молибдена, ванадия, меди, алюминия, титана, кобальта, вольфрама, церия, циркония, магния, бора, сурьмы, олова, цинка и мышьяка в диапазоне концентраций менее 0,1 %, контролируемых в сталях и чугунах методами химического анализа.

Полученные данные удовлетворительно аппроксимируются уравнением²

$$\lg S_B = b \lg c + \lg a_n \quad (\text{или } S_B = a_n c^b, \text{ где } b < 1) \quad (4)$$

Необходимо отметить, что уравнение (4) в стандарте ГОСТ Р ИСО 5725 регламентируется как один из типов взаимосвязи показателя воспроизводимости и значения измеряемой величины.

Предварительная обработка данных показала, что погрешность определения свинца значимо меньше, чем для других микропримесей цветных

² В СО состава сталей аттестованные содержания свинца менее 0,1% находятся в узком диапазоне (0,0001 - 0,0003%), не позволяющем получить концентрационную зависимость воспроизводимости результатов анализа для этого элемента.

металлов и мышьяка. Для Sn, Sb, Zn и As положение оценок СКО на диаграммах зависимости $\lg S_B - \lg c$ позволяет предполагать, что значения S_B принадлежат одной генеральной совокупности, и их отклонение от линии регрессии определяется только за счёт случайного рассеивания экспериментальных данных. Исходя из этого предположения и в связи с малым объёмом выборки для каждого отдельного элемента, представляется оправданным переход в соответствии с моделью Р. Пюшеля [8] от изучения индивидуальных для каждого элемента показателей воспроизводимости к получению единой концентрационной зависимости СКО S_B в исследуемом диапазоне содержаний микропримесей олова, сурьмы, цинка и мышьяка.

Значения оценок параметров b и $\lg a_0$ концентрационных зависимостей вида (4), полученные с использованием большого числа данных МЛЭ по определению малых содержаний 19 элементов в чёрных металлах и характеризующие средний для отрасли уровень показателей воспроизводимости результатов КХА, приведены в таблице.

Таблица

Значения b и $\lg a_0$, характеризующие межлабораторную воспроизводимость результатов определения малых концентраций элементов в сталях и чугунах

Элемент	Диапазон содержаний, мас. %	b	$\lg a_0$	$c_{нр}$, мас. %
Si	0,0060 - 0,097	0,52	-1,95	0,001
Mn	0,0011 - 0,082	0,49	-2,12	0,0007
Cr	0,0016 - 0,098	0,51	-2,01	0,0009
Ni	0,0047 - 0,098	0,51	-2,01	0,0009
Mo	0,00033 - 0,093	0,61	-1,80	0,0005
V	0,0008 - 0,087	0,60	-1,78	0,0007
Cu	0,0075 - 0,095	0,61	-1,85	0,0004
Al	0,0056 - 0,10	0,53	-1,83	0,0017
Ti	0,00027 - 0,080	0,60	-1,80	0,0006
Co	0,003 - 0,098	0,61	-1,89	0,0003
W	0,0037 - 0,096	0,66	-1,58	0,0008
Ce	0,0013 - 0,1	0,57	-1,84	0,0009
Zr	0,004 - 0,1	0,55	-1,80	0,0015
Mg	0,0007 - 0,1	0,54	-2,04	0,0005
B	0,00083 - 0,022	0,61	-1,81	0,0006
As	0,00035 - 0,12	0,62	-1,79	0,0005
Sb	0,0004 - 0,0009	0,62	-1,79	0,0005
Sn	0,00026 - 0,0038	0,62	-1,79	0,0005
Zn	0,00027 - 0,0023	0,62	-1,79	0,0005

Из таблицы следует, что более высокое, чем 0,5, значение коэффициента регрессии в уравнениях связи $\lg S_B - \lg c$ установлено для 12 элементов: Mo, V, Cu, Ti, Co, W, Ce, B, Zn, Sb, Sn и As.

Вышеизложенное показывает, что обоснованное нормирование точности методик КХА может основываться только на экспериментальных данных МЛЭ, и что рекомендация [5] использовать для аппроксимации концентрационной зависимости случайной погрешности лишь уравнение (1), является неправомерной.

Кроме того, как показал анализ данных МЛЭ, при достаточно низких концентрациях молибдена, олова, мышьяка, цинка и сурьмы значение коэффициента вариации V_v оказывается настолько высоким, что погрешность определения содержания элемента может превышать определяемую величину. Ниже приведены значения V_v для отдельных значений массовых долей:

Элемент	C, мас. %	V_v , %
Sn	0,00026	42
As	0,00035	37
Zn	0,00036	42
Sb	0,00040	53
Mo	0,00035	43

Полученные с использованием экспериментальных данных уравнения зависимости значений СКО S_B и малых (менее 0,1 %) содержаний позволяют с требуемой точностью оценить нижнюю границу диапазона измерений (предел определения) $c_{нр}$ указанных в таблице легирующих элементов, цветных вредных примесей и мышьяка в чёрных металлах.

Коэффициент вариации, характеризующий воспроизводимость отдельного среднего результата определения концентрации, которая устанавливается в качестве нижней границы диапазона измерений, принимают равным 30%, т.е. случайная составляющая погрешности такого результата находится на уровне 60% измеряемой величины (для доверительной вероятности 0,95). Предельная погрешность, которая может остаться незамеченной для принятой вероятности ошибки первого и второго рода, не превышает значения самой контролируемой величины. Это обстоятельство позволяет считать установленное требование к погрешности определения содержаний, находящихся на нижней границе диапазона измерений, при контроле продукции в одной лаборатории достаточно обоснованным и использовать при нормировании точности в рассматриваемой области содержаний.

Исходя из принятых требований к $c_{нр}$ и ус-

тановленных уравнений связи (4), получаем после потенцирования $\lg c_{\text{нр}}$ вычисленных по формуле (5).

$$\lg c_{\text{нр}} = \frac{\lg 0,3 - \lg a}{b - 1} \quad (5)$$

значения нижних границ диапазона измерений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Плинер Ю.Л. Точность аналитического контроля чёрных металлов / Ю.Л.Плинер, И.М.Кузьмин, М.П.Пырина. М.: Metallurgy, 1994. 256 с.
2. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1.
3. Плинер Ю.Л. Управление качеством химического анализа в металлургии / Ю.Л.Плинер, Е.А.Свечникова, В.М.Огурцов. М.: Metallurgy, 1979. 208 с.
4. Плинер Ю.Л. Метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции / Ю.Л.Плинер, И.М.Кузьмин // М.: Metallurgy, 1989. 216 с.
5. Hughes H.H., Hurley P. W. Precision and accuracy of test method and the Concept of k - factors in chemical analysis // Analyst. 1987. V.112. №10. P.1445 - 1449.
6. Jenkins R. A reviews of empirical influence coefficient Methods in X- ray spectrometry // Proc. 27-th annual spectrometry // Proc. 27-th annual confer. appl. X- ray anal. Denver. 1979. P.281 - 292.
7. Фёдорова С. Ф. Нижний предел диапазона измерений методик химического анализа. Стандартные образцы в чёрной металлургии. // Темат. сб. науч. тр. ИСО ЦНИИЧМ. М.: Metallurgy, 1979. №8. С.13 - 16.
8. Puschel R. // Microchimica Acta. 1968. № 6. S.782-801.

* * * * *

ERROR OF CHEMICAL ANALYSIS OF LOW-CONTENT ELEMENTS IN FERROUS METALS. V.V.Stepanovskikh, Yu.L.Pliner, M.P.Pyrina

Valuation of interlaboratory reproducibility of low-content elements analysis results (less than 0.1%) is performed using mathematical-statistical data proceeding of large data base, which has been obtained during production of CRMs of steel and cast iron.

Low bounds of measurement range for 19 elements in ferrous metals were assigned using results of actual error of quantitative chemical analysis and established metrological requirements.
