

УДК 543.422.8

РАЗРАБОТКА И АТТЕСТАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КАЛЬЦИЯ В НИЗКОУГЛЕРОДИСТОЙ СТАЛИ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИЕЙ С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ ПРИ ИСКРОВОЙ АБЛЯЦИИ ПРОБ

*В.Н.Самопляс, Н.Н.Гаврилюков, В.В.Мандрыгин
654043, Новокузнецк, шоссе Космическое, 16
ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат»
rslczl@zsmk.ru*

Поступила в редакцию 25 октября 2004 г., после исправлений – 21 января 2005 г.

Разработана и аттестована методика определения кальция (0,0001-0,01 % мас.) в низкоуглеродистой стали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП) и искровой абляцией металлических образцов. Методика прошла экспертизу в ФГУП «УНИИМ». Выдано свидетельство № 224.05.08.305/2004. Полученные результаты подтверждают преимущество прямого анализа металлических образцов на спектрометре с ИСП по сравнению с анализом растворенных образцов.

Рассмотрены проблемы, связанные с аттестацией методик определения элементов атомно-эмиссионной спектроскопией с индуктивно связанной плазмой и искровой абляцией проб в соответствии с требованиями ГОСТ Р ИСО 5725-2002 и других нормативных документов.

Самопляс Виктория Николаевна – инженер 1 категории ЦЗЛ ОАО «Западно-Сибирский металлургический комбинат» (ЗСМК).

Область научных интересов: атомно-эмиссионный спектральный и рентгеноспектральный анализ, определение газов в металле.

Автор 6 публикаций.

Гаврилюков Николай Николаевич – ведущий инженер ЦЗЛ ОАО «ЗСМК».

Область научных интересов: атомно-эмиссионный спектральный и рентгеноспектральный анализ, определение газов в металле.

Автор 13 публикаций.

Мандрыгин Владимир Васильевич – заместитель начальника ЦЗЛ - начальник рентгеноспектральной лаборатории ОАО «ЗСМК».

Область научных интересов: рентгеноспектральный и атомно-эмиссионный спектральный анализ, аналитическое оборудование для анализа материалов металлургического производства.

Автор 25 публикаций.

В связи с внедрением на Западно-Сибирском металлургическом комбинате (ОАО «ЗСМК») технологии непрерывного литья заготовок перед Центральной заводской лабораторией была поставлена задача экспрессного контроля содержания кальция в диапазоне 0,0005-0,002 % в металле, подаваемом на машину непрерывного литья заготовок (МНЛЗ). Действующий ГОСТ на спектральный фотоэлектрический метод [1] не предусматривает определение кальция. Поэтому было необходимо разработать и аттестовать соответствующую методику спектрального анализа.

В экспресс-лабораториях ОАО «ЗСМК» на тот период имелись два искровых атомно-эмиссионных спектрометра, способных обеспечить проведение такого анализа: PDA-5017G (фирма Shimadzu, Япония) и Spectrovac-2000 (Baird, США). Методика была разработана с использованием спектрометра PDA-5017G. Аттестованный диапазон определения составил 0,0004 – 0,01 %. При разработке и аттестации данной методики количественного химического анализа (КХА) мы столкнулись со следующими трудностями:

- отсутствие государственных стандартных образцов (ГСО) для спектрального и химического определения массовой доли кальция в стали;

- отсутствие ГОСТ на химический метод определения кальция в стали, который можно было бы применить для контроля правильности методики анализа.

Как известно, искровые атомно-эмиссионные

спектрометры чувствительны к структуре анализируемого материала. Различия в структуре металла и образцов сравнения могут внести неконтролируемую систематическую погрешность в результаты количественного химического анализа. Поэтому основным требованием при разработке и аттестации методик КХА методом атомно-эмиссионной спектрометрии является наличие стандартных образцов (СО), адекватных по химическому составу и структуре анализируемому материалу. Для контроля правильности необходимо наличие стандартизированной или аттестованной методики химического анализа.

Например, ГОСТ 18895-97 [1] предусматривает следующую последовательную схему метрологического обеспечения анализа:

- градуировка аналитических приборов по стандартным образцам предприятия (СОП), изготовленным по технологии получения производственных проб и аттестованных химическими методиками с применением соответствующих ГСО;

- контроль стабильности градуировочных характеристик по СОП, однородным пробам или стандартным образцам аналитического сигнала;

- оперативный контроль точности по СОП;

- периодический внутрилабораторный контроль точности путем выборочного сравнения результатов анализа рабочих проб, полученных методом атомно-эмиссионного спектрального анализа, с результатами химического анализа, точность которого обеспечена применением ГСО.

Данная схема была заложена и в основу методических указаний по аттестации нестандартизованных методик количественного химического анализа [2].

Градуировочный график строили по двум комплектам СО: ST01-2+ST10-2 (Shimadzu, Япония) и СОП с индексами 52+58 (УралНИИЧМ, 1982 г). Однако проблема заключалась в том, что по законодательству Российской Федерации в области метрологии и стандартизации (ГОСТ 8.315-97 [3]) СО и приборы отнесены к средствам измерения. Для применения зарубежных СО в качестве ГСО необходимо оформление допуска в соответствии с приложением «А» (обязательным) к ГОСТ 8.315-97 [3]. Вышеуказанные СО ST01-ST10 были получены совместно с прибором GVM-1014 (Shimadzu, Япония) и такого допуска не имели. У комплекта СОП 52+58 на момент разработки методики анализа уже окончился срок действия. Из-за отсутствия соответствующего материала у разработчиков СОП, срок действия комплекта продлен не был.

Кроме того, образцы ST05-2+ST10-2, в кото-

рых аттестована массовая доля кальция, не соответствуют по полному химическому составу СОП 52+58 и анализируемым рабочим пробам: в пробах металла, поступающих с МНЛЗ, содержание никеля не превышает сотых долей процента, молибдена – тысячных долей процента, что существенно меньше, чем в СО (табл. 1). Возможно, именно по этой причине наблюдается плохая согласованность СО из комплектов ST01-ST10 и СОП 52+58 на PDA 5017G (рис. 1), что требует учета матричного влияния.

Таблица 1

Массовая доля кальция и элементов, влияние которых учитывается программным обеспечением квантометра PDA-5017G

Шифр образца	Массовая доля, %			
	Ca	Ni	Mo	Al _{общ}
52	0,0063	(0,22)*	(0,039)	(0,098)
54	0,0024	(0,25)	(0,038)	(0,063)
56	0,0011	(0,24)	(0,041)	(0,053)
57	0,0031	(0,15)	(0,035)	(0,134)
58	0,0087	(0,15)	(0,036)	(0,133)
ST05	0,0005	0,91	0,099	0,052
ST06	0,0010	1,47	0,19	0,026
ST07	0,0024	2,03	0,60	0,044
ST08	0,0028	2,48	0,98	0,078
ST09	0,0030	3,23	0,79	0,063
ST10	0,0014	4,03	0,061	0,104

Примечание: * - в скобках приведены значения массовой доли элементов, измеренные в режиме анализа на спектрометре IRIS Advantage с искровой абляцией



Рис. 1. Градуировочный график для определения кальция на квантометре PDA 5017G.

* - положение точек с учетом влияния

Контроль правильности определения кальция в диапазоне концентраций 0,005-0,01 % выполняли с помощью методики химического анализа MX-305-2001 [4], аттестованной на ОАО «ЗСМК». Из-за отсутствия норм точности химической методики в диапазоне 0,0004-0,005 %, контроль правильности выполняли по СОП¹.

В 2001 г. ОАО «ЗСМК» был приобретен атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно связан-

¹ Результаты предоставлены разработчиком методики Сучковой Н.П.

ной плазмой (ИСП) IRIS Advantage Duo HR. В комплекте с ним приобретено устройство для прямого анализа твердых образцов с помощью искровой абляции SSEA. В связи с этим, было принято решение изучить возможность определения кальция при прямом анализе металлических образцов и, в случае положительных результатов, использовать эту методику при контроле правильности искровых атомно-эмиссионных спектрометров. Уже предварительные эксперименты показали перспективность данного направления. Полученное по критерию 3σ значение предела обнаружения кальция составило 0,00006 % (для сравнения: на PDA 5017G – 0,0001 %, на Spectrovas 2000 – 0,0005 %). Выбранные для построения градуировочного графика СО (ST01+ ST10 (Япония), BS 1A+5A (Великобритания), комплект СОП УралНИИЧМ №№ 52+58 и комплект СОП ОАО «ЗСМК» №№ 234-99+236-99) хорошо согласовывались друг с другом. Это свидетельствовало о том, что в отличие от методики анализа с использованием PDA 5017G, влияние матрицы или структуры пробы на результаты определений отсутствует (рис.2). В окне Readback приведены данные по СО: название (Standard name), концентрация аттестованная (Stated) и рассчитанная по графику (Found), разность концентраций (Difference) абсолютная (Conc.) и относительная (%), относительная интенсивность ((S)IR) и стандартное отклонение измеренных интенсивностей в параллельных измерениях (StdDev).

Была разработана методика определения массовой доли кальция на ИСП спектрометре с искровой абляцией. Оценку показателей промежуточной прецизионности проводили в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002 [5] и рекомендациями МИ 2336-2002 [6]. МИ 2336-2002 предлагает выполнение единого эксперимента для определения показателей прецизионности и правильности по СО. Поскольку в рабочих пробах добиться однородности распределения кальция

достаточно трудно, то, по нашему мнению, оценка показателей внутрилабораторной прецизионности только по СО будет трудно применимой на практике. Поэтому мы выполнили два отдельных эксперимента: для оценки внутрилабораторной прецизионности метода измерения выполняли на рабочих пробах и нескольких СО, для оценки систематической погрешности эксперимент проводили только с применением СО.

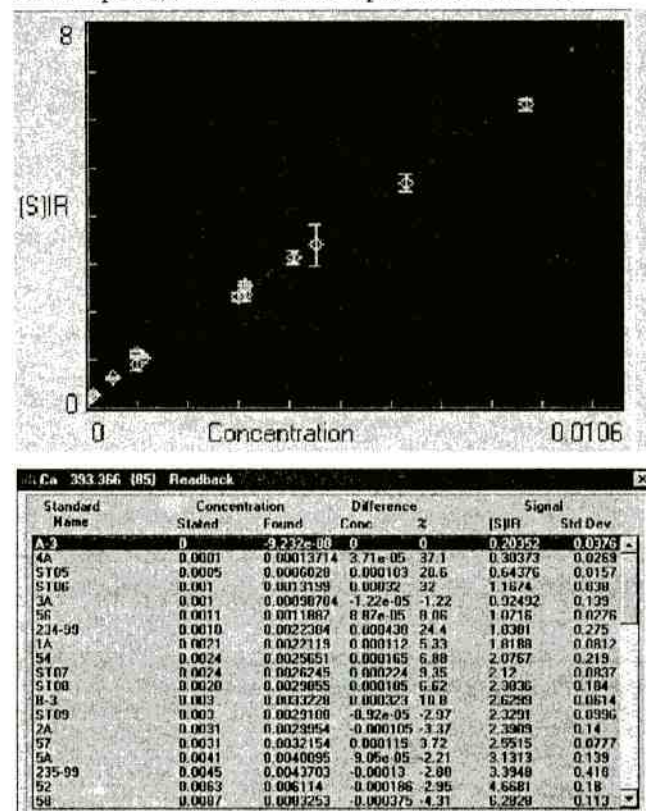


Рис.2. Градуировочный график, полученный на спектрометре IRIS Advantage Duo HR с искровой абляцией

Дисперсия повторяемости s_r^2 , дисперсия воспроизводимости s_{TCO}^2 (изменялось время T, калибровка C и оператор O) и дисперсия внутрилабораторной прецизионности s_{RL}^2 , полученные по результатам первого эксперимента, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Расчетные значения общих средних и дисперсий по уровням содержания кальция в процентах по массе

Уровень	1	2	3	4	5	6	7	8
Общее среднее, %	0,00010	0,00031	0,00061	0,00119	0,00224	0,00301	0,00624	0,00894
Дисперсия повторяемости, s_r^2	7,57E-10	1,68E-09	7,38E-09	1,73E-08	4,88E-08	8,24E-08	2,53E-07	4,30E-07
Дисперсия воспроизводимости, s_{TCO}^2	5,96E-11	4,38E-10	-2,91E-09*	7,92E-08	1,35E-08	2,10E-08	-2,21E-10*	7,02E-08
Дисперсия внутрилабораторной прецизионности, $s_{RL}^2 = s_r^2 + s_{TCO}^2$	8,17E-10	2,11E-09	7,38E-09	2,52E-08	6,23E-08	1,03E-07	2,53E-07	5,00E-07

Примечание: * - согласно ГОСТ Р ИСО 5725 – 2002, при вычислении s_{RL}^2 отрицательное значение s_{TCO}^2 принимается равным нулю.

Согласно п.7.4.6 ГОСТ Р ИСО 5725-2 – 2002 [7] далее необходимо определить, существует ли зависимость прецизионности от общего среднего значения содержания элемента для уровня и, если такая зависимость наблюдается, то найти соответствующее функциональное соотношение. Из полученных значений дисперсий (табл. 2) видно, что, как для условий повторяемости, так и для условий воспроизводимости, их значения зависят от содержания кальция. Функциональные

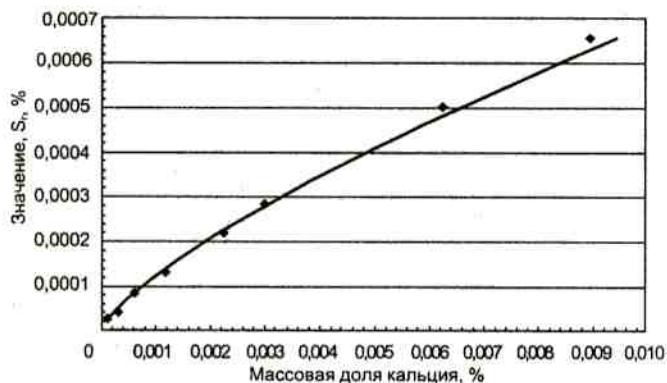


Рис.3. Зависимость s_r от массовой доли кальция

Окончательные значения показателя повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости метода, утвержденные пос-

зависимости для показателя повторяемости (СКО) s_r (1) и показателя внутрилабораторной прецизионности (СКО) s_{RL} (2) от массовой доли кальция были установлены по данным табл. 2 с помощью программы MS Excel® (рис.3 и 4)

$$s_r = 0,021 m^{0,75} \quad \text{и} \quad (1)$$

$$s_{RL} = 0,023 m^{0,75}, \quad (2)$$

где m – массовая доля кальция.

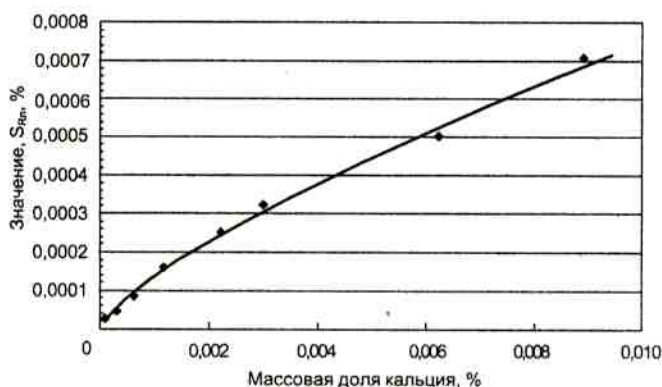


Рис.4. Зависимость s_{RL} от массовой доли кальция

ле экспертизы в ФГУП «УНИИМ», по поддиапазнам содержания кальция приведены в табл. 3.

Таблица 3

Значения показателей повторяемости, внутрилабораторной прецизионности и воспроизводимости (в процентах)

Массовая доля кальция, %	Показатель повторяемости (СКО), s_r	Показатель внутрилабораторной прецизионности (СКО), s_{RL}	Показатель воспроизводимости (СКО), σ_R^*
От 0,0001 до 0,0002 включительно	0,000028	0,000031	0,000037
Свыше 0,0002 до 0,0005 включит.	0,000054	0,000059	0,000071
« 0,0005 « 0,001 «	0,000095	0,00010	0,00012
« 0,001 « 0,002 «	0,00016	0,00018	0,00022
« 0,002 « 0,005 «	0,00030	0,00033	0,00040
« 0,005 « 0,01 «	0,00054	0,00059	0,00071

Примечание: * $\sigma_R = 1,2 \sigma_{RL}$, коэффициент 1,2 компенсирует отсутствие межлабораторного эксперимента

Методические указания МУ МО 14-1-3-90 [2] требуют проводить проверку правильности разрабатываемых сравнительных методик, к которым относят и спектральные методики, путем сравнения результатов анализа рабочих проб, полученных разрабатываемой методикой и стандартизированной химической методикой или по СОП. В то же время, ГОСТ Р ИСО 5725 – 2002 [5] допускает определять наличие систематической погрешности методики с применением СО, идентичных анализируемым пробам. Поэтому для оценки правильности была выбрана схема, построенная на анализе СО с указанной погрешностью аттестации. Эксперимент проводился в соответствии

с ГОСТ Р ИСО 5725-2002 [5] и МИ 2336-2000 [6]. Количество необходимых измерений находили, исходя из предполагаемой погрешности определения d_m для каждого уровня, в соответствии с формулами (5)-(7) п.4.5 ГОСТ Р ИСО 5725-4 – 2002 [8]. Принятые значения d_m и рассчитанные количества необходимого числа измерений p_{min} приведены в табл. 4. Для измерений использовали СО, перечисленные в табл.5. Результаты расчетов приведены в табл.6. Поскольку полученные доверительные интервалы охватывают нулевое значение во всем исследованном диапазоне концентраций, то систематическая погрешность метода незначима на всех уровнях.

Таблица 4

Расчет необходимого числа измерений p_{\min} для оценки правильности метода по уровням содержания кальция

Показатели, условные обозначения	Уровень							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Концентрация кальция m , %	0,00011	0,00031	0,00061	0,0012	0,0022	0,0030	0,0063	0,0089
СКО повторяемости, s_r	0,000027	0,000058	0,000094	0,00015	0,00024	0,00029	0,00049	0,00063
СКО воспроизводимости, $s_{RЛ}$	0,000029	0,000062	0,00009	0,00017	0,00026	0,00032	0,00054	0,00070
Предполагаемая погрешность определения δ_m , %	0,00003	0,00005	0,00009	0,0001	0,0002	0,0003	0,0006	0,0009
A_{\max}^*	0,56	0,44	0,49	0,32	0,42	0,51	0,60	0,70
$\gamma = s_{RЛ} / s_r$	1,07	1,07	1,06	1,13	1,08	1,10	1,10	1,11
Минимальное необходимое количество определений, p_{\min}	10	10	10	20	15	10	5	5

Примечание: * A_{\max} – максимальное значение показателя A , используемого для расчета неопределенности оценки (п. 4.5 [8]).

Таблица 5

Стандартные образцы, использованные для оценки правильности определений

Шифр образца	BS CA4A	Ca-1	ST05-2	56	54	57	52	58
Аттестованное значение массовой доли кальция, %	0,0001	0,0003	0,0005	0,0011	0,0024	0,0031	0,0063	0,0087
Погрешность аттестации CO , %	0,00004	—	—	0,0001	0,0003	0,0005	0,0008	0,0009

Таблица 6

Оценка стандартных отклонений повторяемости, воспроизводимости и систематической погрешности методики

Показатели, условные обозначения	Уровень							
	1	2	3	4	5	6	7	8
n	2	2	2	2	2	2	2	2
p	20	15	15	20	20	10	10	10
s_r , %	2,2E-05	4,6E-05	7,1E-05	1,3E-04	2,3E-04	2,7E-04	4,8E-04	6,0E-04
$s_{RЛ}$, %	2,4E-05	5,0E-05	7,8E-05	1,4E-04	2,5E-04	3,0E-04	5,2E-04	6,5E-04
$\gamma = s_{RЛ} / s_r$	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10
$A = 1,96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 p n}}$	0,3347	0,3865	0,3865	0,3347	0,3347	0,4733	0,4733	0,4733
$A \cdot s_{RЛ}$	7,2E-06	1,8E-05	2,7E-05	4,2E-05	7,6E-05	1,3E-04	2,2E-04	2,8E-04
\bar{y} , %	0,00010	0,00029	0,00051	0,0011	0,0024	0,0030	0,0064	0,0087
μ , %	0,0001	0,0003	0,0005	0,0011	0,0024	0,0031	0,0064	0,0087
$\hat{\delta} = \bar{y} - \mu$	0	-0,00002	0,00001	0	-0,00003	-0,00009	0	-0,00003
$\hat{\delta} - A \times s_R$	-3,5E-06	-3,3E-05	-2,0E-05	-4,3E-05	-1,0E-04	-2,1E-04	-2,2E-04	-3,2E-04
$\hat{\delta} + A \times s_R$	1,1E-05	2,8E-06	3,4E-05	4,1E-05	5,1E-05	4,3E-05	2,2E-04	2,5E-04

В таблице приняты следующие обозначения:

 n – количество параллельных измерений; p – количество определений; s_r – показатель повторяемости (СКО), %; $s_{RЛ}$ – показатель внутрилабораторной прецизионности (СКО), %; γ – соотношение между показателем внутрилабораторной прецизионности результатов анализа и показателем повторяемости; A – значение неопределенности оценки систематической погрешности методики анализа; \bar{y} – общее среднее по уровню, %; μ – принятое опорное значение содержания определяемого элемента в CO , %; $\hat{\delta}$ – оценка систематической погрешности методики анализа, %; $\hat{\delta} \pm A \times s_R$ – границы, в которых с принятой вероятностью $P=0,95$ находятся неисключенные остатки постоянной части систематической погрешности, %.

В соответствии с ГОСТ Р 8.563-96 [9] в нормативном документе на методику количественного химического анализа должна быть указана погрешность определения Δ . В ГОСТ 5725-2002 [5] не приводится порядок расчета этой величины. Поэтому границы погрешности Δ вычисляли по МИ 2336-2002 [6], которая предлагает различные способы их оценки. Для нашего случая применимы только два из них: по набору образцов в виде СО или АС (п. 6 в [6]) и по набору образцов в виде однородных и стабильных по составу рабочих проб (п. 11 в [6]). Исходя из этого, для расчета границ погрешности Δ могут быть использованы три формулы:

- при использовании СО с известной погрешностью аттестации и проведении межлабораторного эксперимента находим

$$\Delta = 1,96 \sqrt{\frac{S_m^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}} \quad (3)$$

где S_m^2 - выборочная дисперсия измерений на m -ом образце; L - число лабораторий; Δ_{om}^2 - погрешность аттестованного значения m -того образца для оценивания;

- при использовании СО с известной погрешностью аттестации и проведении эксперимента в одной лаборатории с изменением факторов (время, калибровка, оператор) -

$$\Delta = 1,96 \sqrt{\frac{(1,2S_{л,m})^2}{L} + \frac{\Delta_{om}^2}{3}} \quad (4)$$

где $S_{л,m}$ - выборочное СКО, полученное в условиях внутрилабораторной прецизионности; L - число определений в одной лаборатории; Δ_{om}^2 - погрешность аттестованного значения m -того образца для оценивания;

- при применении набора образцов в виде однородных и стабильных по составу рабочих проб

$$\Delta = 1,96 \sigma_{R\bar{X}} \quad (5)$$

где $\sigma_{R\bar{X}}$ - показатель воспроизводимости методики анализа в виде СКО результатов анализа.

Использование формулы (3) предполагает выполнение межлабораторного эксперимента и наличие известного значения погрешности аттестации стандартного образца. В формуле (4) используется среднее квадратичное отклонение (СКО) внутрилабораторной прецизионности, умноженное на коэффициент 1,2, что должно компенсировать ограниченность эксперимента, проводимого в рамках одной лаборатории. Формула (5) требует знания точно определенного СКО воспроизводимости метода.

Поскольку в нашем случае, несмотря на дос-

таточно длительный эксперимент с варьированием всех возможных факторов, все-таки существовала опасность ошибки в оценке СКО воспроизводимости, то для каждого стандартного образца были рассчитаны три значения погрешности Δ по формулам (3)-(5) (рис. 5). На уровнях 2 и 3 расчет по формулам (3) и (4) не выполняли из-за отсутствия данных о погрешности аттестации использованных стандартных образцов.

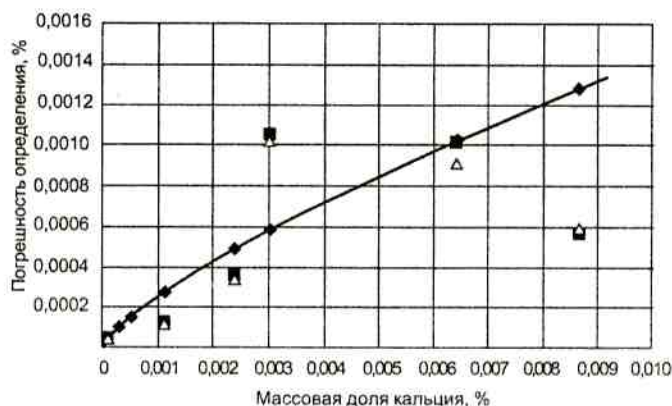


Рис.5. Значения погрешности, рассчитанные по формулам (3) - (5)

- △ - значения, рассчитанные по формуле (3)
- - значения, рассчитанные по формуле (4)
- ◆ - значения, рассчитанные по формуле (5)

Как видно из рис. 4, оценка погрешности, выполненная по формуле (5) с использованием значений $s_{пл}$, рассчитанных для каждого уровня по функциональной зависимости (2), определенной в первом эксперименте, дает наиболее правдоподобную и логичную оценку погрешности метода. Ее можно аппроксимировать следующей функциональной зависимостью

$$\Delta = 0,045m^{0,75} \quad (6)$$

где m - массовая доля кальция.

Для значений погрешности, рассчитанных по формулам (3) и (4) с учетом погрешности аттестации использовавшихся СО, выявить функциональную зависимость от массовой доли кальция не представляется возможным.

В соответствии с рекомендациями [6], рабочий диапазон был разбит на поддиапазоны так, чтобы СКО на верхней границе не превышало СКО на нижней границе более чем в два раза. Погрешность определения для поддиапазона установлена равной погрешности в середине поддиапазона. Полученные значения погрешности показаны в табл. 7. Для сравнения в таблице также приведены значения погрешности, нормированные ГОСТ Р 51927-2002 [10], который введен в действие 1 марта 2003. Появление этого ГОСТа (первого для анализа материалов черной металлур-

гии с применением атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС)) является важным событием. Однако, диапазоны определения и нормированные им показатели точности не позволяют применить эту

стандартизованную методику для контроля правильности разработанной нами методики определения кальция методом ИСП-АЭС с искровой абляцией проб.

Таблица 7

Значения погрешности измерений разработанной методики, рассчитанные по результатам внутрилабораторного эксперимента (Δ_n), утвержденные УНИИМ (Δ), и нормированные ГОСТ Р 51927-2002 [10]

Массовая доля кальция, %	Погрешность Δ , %		
	Разработанная методика		ГОСТ Р 51927-2002
	Δ_n	Δ	
От 0,0001 до 0,0002 включительно	0,00006	0,00008	-
Свыше 0,0002 до 0,0005 включительно	0,00012	0,00016	-
« 0,0005 « 0,001 «	0,00020	0,00026	-
« 0,001 « 0,002 «	0,0003	0,0005	0,0008
« 0,002 « 0,005 «	0,0007	0,0009	0,0016
« 0,005 « 0,01 «	0,0011	0,0016	0,0026

Результаты разработки и аттестации представленной методики еще раз подтверждают, что метод ИСП-АЭС с искровой абляцией проб обладает рядом преимуществ перед искровым возбуждением спектров. Основным из них можно назвать отсутствие влияния структуры и матрицы анализируемых образцов. Благодаря этому, метод позволяет анализировать широкий круг материалов по единым градуировочным графикам. Например, для железной основы это могут быть чугуны серой и отбеленной структуры, сталь от низкоуглеродистой до среднелегированной. Это подтверждается как результатами зарубежных авторов, так и нашими исследованиями [11, 12, 13, 14].

Развитие высокочувствительных методик атомно-эмиссионного спектрального анализа требует выработки новой схемы их внедрения, аттестации разрабатываемых на их основе методик. В частности, необходимо пересмотреть вопрос о проверке правильности определений, поскольку химические методики зачастую уже не могут конкурировать с методиками атомного спектрального анализа ни по чувствительности, ни по точности анализа. Даже если такие химические методики и существуют, то обычно их реализация в условиях заводской лаборатории практически невозможна.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ 18895-97. Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа. Минск: Изд-во стандартов, 1998. 12 с.
- МУ МО 14-1-3-90. Методические указания. Аттестация нестандартизованных методик количественного химического анализа. Свердловск: Объединение «Полиграфист», 1990. 28 с.
- ГОСТ 8.315-97. ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1998. 23 с.
- НДП МХ-305-2001. Оксид железа (III). Определение массовых долей натрия, калия, магния, кальция, хрома, никеля, марганца, меди, алюминия, кремния. Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Новокузнецк: ОАО ЗСМК, 2001. 15 с.
- ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. В 6 ч. М.: Изд-во стандартов, 2002.
- МИ 2336-2002 Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Екатеринбург: ФГУП «УНИИМ», 2002. 49 с.
- ГОСТ Р ИСО 5725-2 – 2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода. М.: Изд-во стандартов, 2002. 51 с.
- ГОСТ Р ИСО 5725-4 – 2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений. М.: Изд-во стандартов, 2002. 32 с.
- ГОСТ Р 8.563-96. ГСИ. Методики выполнения из-

мерений. М.: Изд-во стандартов, 1996. 25 с. С изменениями №1, 2.
 10. ГОСТ Р 51927-2002. Сталь и чугун. Атомно-эмиссионный с индуктивно связанной плазмой спектральный метод определения кальция. М.: Изд-во стандартов, 2002. 6 с.
 11. Самопляс В.Н. Определение примесей в низкоуглеродистой стали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой с искровой абляцией / В.Н.Самопляс, Н.Н.Гаврилюков, В.В.Мандрыгин и др. // Тез. докл. XVI Уральской конф. по спектроскопии. Новоуральск, 2003. С. 20-21.
 12. Гаврилюков Н.Н. Определение Zn, Pb, Sn и Sb в низкоуглеродистой стали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плаз-

мой с искровой абляцией / Н.Н.Гаврилюков, В.Н.Самопляс, Г.Л. Бухбиндер и др. // Заводская лаборатория. В печати.
 13. Гаврилюков Н.Н. Прямой анализ металлических образцов с ИСП и искровой абляцией по графикам, построенным по растворам / Н.Н.Гаврилюков, В.Н.Самопляс, В.В.Мандрыгин // Тез. докл. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Новосибирск, 2004. Т.1. С.58.
 14. Гаврилюков Н.Н. Разработка и аттестация методики определения кальция в низкоуглеродистой стали с помощью ИСП спектроскопии с искровой абляцией / Н.Н.Гаврилюков, В.Н.Самопляс, В.В.Мандрыгин // Тез. докл. VII конф. «Аналитика Сибири и Дальнего Востока», Новосибирск, 2004. Т.2. С.18.

* * * * *

DETERMINATION OF CALCIUM IN LOW-CARBON STEEL BY ICP AES AND SPARK ABLATION OF METAL SAMPLES

Samoplyas V.N., Gavrilyukov N.N., Mandrygin V.V.

New analytical technique of direct analysis of calcium (0.0001-0.01%) in lowcarbon steel by ICP AES with a spark ablation of metal samples is developed and certificated. This technique has undergone an examination by FGUP "UNIIM" experts. The certificate № 224.05.08.305/2004 is given. The received results confirm advantage of the direct analysis of metal samples by ICP atomic emission spectrometer in comparison with the analysis of the dissolved samples.

The problems connected to certification of techniques of direct analysis of metal samples by ICP AES and a spark ablation according to demands of GOST R ISO 5725-2002 and other normative documents are discussed.