

## РАЗРАБОТКА И АТТЕСТАЦИЯ «ЕДИНОЙ МЕТОДИКИ» СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА СТАЛЕЙ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

Марцуков А.А.<sup>1</sup>, Мамедов Р.К.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, Санкт-Петербург, Россия, e-mail: martsukov@mail.ru

В статье рассматривается новая методика атомно-эмиссионного спектрального анализа, единая для всех марок сталей, с уменьшенным количеством требуемых для калибровки прибора стандартных образцов. В то время как раньше для АЭС-анализа существующих марок сталей применялось шесть разных методик. Приводятся результаты экспериментальной апробации методики. Известные, используемые в аналитической практике методики атомно-эмиссионного спектрального анализа металлов и сплавов требуют большого количества калибровочных образцов для охвата широкого диапазона измеряемых концентраций анализируемых элементов и предполагают раздельный анализ сталей различных марок. Следствием этого является высокая стоимость калибровок приборов при больших временных затратах, необходимых для осуществления калибровок приборов и последующих измерений. Указанные обстоятельства обусловили необходимость разработки новой методики анализа сталей различных марок, предполагающей сокращение калибровочных образцов и оптимизации измерительного процесса.

Ключевые слова: атомно-эмиссионный спектральный анализ, спектрометр, методика спектрального анализа, позиционно-чувствительный детектор.

## DEVELOPMENT AND CERTIFICATION OF "THE UNIFORM TECHNIQUE" OF SPECTRAL ANALYSIS FOR THE VARIOUS MARKS OF STEEL

Martsukov A.A.<sup>1</sup>, Mamedov R.K.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Federal state autonomous educational institution of higher professional education St/ Petersburg national research university of information technologies, mechanics and optics, St Petersburg, Russia, e-mail: martsukov@mail.ru

In this article the new technique of the atomic-emission spectral analysis, uniform for all marks of steel, with the reduced amount of standard samples required for calibration of the device is examined. While earlier to the AES-analysis of existing marks of steel it was applied six different techniques. Results of experimental approbation of a technique are resulted. Known techniques of the atomic-emission spectral analysis of metals and alloys used in analytical practice demand a plenty of calibration samples for scope of a wide range of measured concentration of analyzed elements and assume separate the analysis of various marks of steel. The consequences of it are high cost of calibrations of devices and the large time necessary for realization of calibrations of devices and the subsequent measurements. The specified circumstances have caused necessity of development of a new technique of the analysis of various marks of steel, supposing reduction of calibration samples and optimization of measuring process.

Keywords: The atomic-emission spectral analysis, spectrometer, technique of the spectral analysis, the positionally - sensitive detector.

В методиках, применяемых на сегодняшний день в практике атомно-эмиссионного спектрального (АЭС) анализа металлов и сплавов, используется избыточное количество калибровочных образцов для охвата всего диапазона измеряемых концентраций анализируемых элементов. Эти методики предполагают раздельный анализ сталей разных марок. Следствием этого является высокая стоимость калибровок приборов, а так же большие временные затраты, на осуществления как калибровок приборов, так и последующих измерений [1,2,3].

Всё это обусловило необходимость разработки новой методики анализа сталей,

предполагающей сокращение калибровочных образцов и оптимизации измерительного процесса, а так же возможность совместного АЭС-анализа сталей разных марок.

### **Цель исследования**

Целью исследования является разработка и аттестация такой методики атомно-эмиссионного спектрального анализа, которая бы позволила не только анализировать разные марки сталей, но и сократить количество калибровочных государственных стандартных образцов (ГСО), а, следовательно, оптимизировать процесс калибровки и эксплуатации АЭС-приборов.

### **Материал и методы исследования.**

Разработка новой методики атомно-эмиссионного спектрального анализа предполагает необходимость решения следующих задач:

1) Выполнить исследования ряда промышленных атомно-эмиссионных спектрометров с целью выбора эталонного прибора с наилучшими показателями аналитических возможностей и метрологических характеристик.

2) Из всей совокупности государственных стандартных образцов выявить их минимальное количество необходимое для построения калибровочных графиков по каждому химическому элементу и, при этом, позволяющих охватить полный диапазон концентраций во всех пробах.

3) Базируясь на экспериментальных спектрах отобранных образцов осуществить построение калибровочных графиков применительно к эталонному прибору.

4) Определить параметры генератора искрового источника возбуждения образцов, позволяющие анализировать стали всех марок.

5) Провести лабораторные испытания разрабатываемой методики АЭС анализа сталей различных марок.

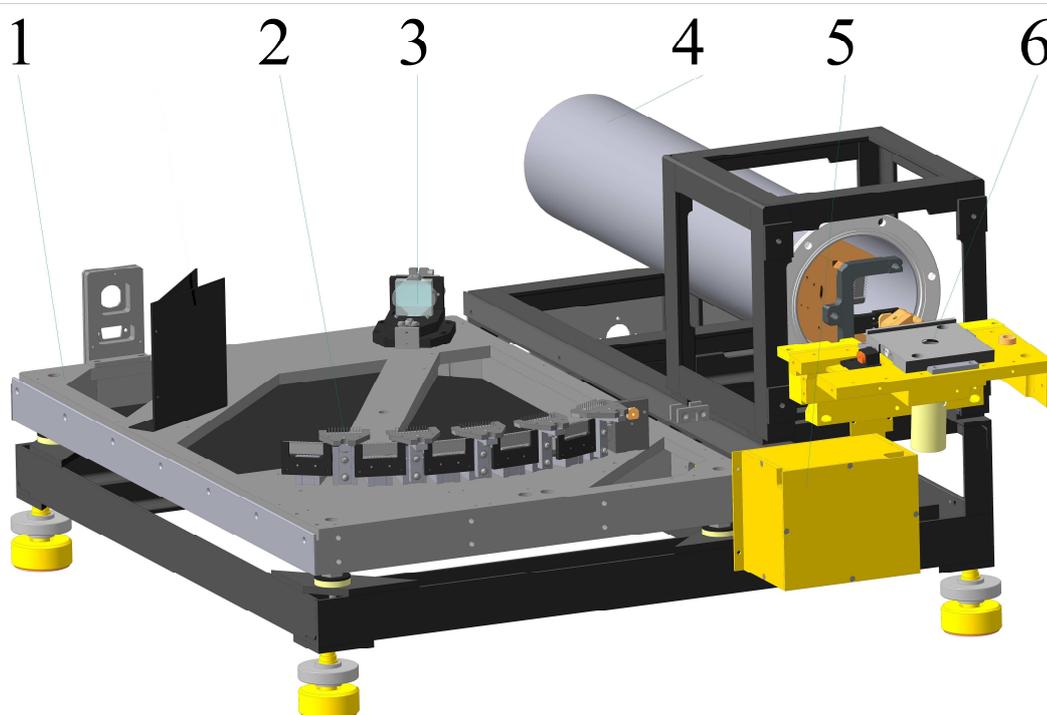
По результатам спектроаналитических и метрологических исследований в качестве эталонного прибора для проведения экспериментов в рамках разрабатываемой методики был отобран спектрометр «МСА II», разработки ЗАО «Спектральная лаборатория». Приборы этой модели снабжены двумя полихроматорами, обеспечивающими возможность измерений в широком спектральном диапазоне. Один полихроматор находится в воздушной среде и имеет 10 позиционно-чувствительных детекторов оптического излучения, настроенных на большую часть аналитического спектрального диапазона в видимой области. Второй полихроматор обеспечен системой прокачки аргоном, что позволяет исключить поглощение воздушной средой оптического излучения ультрафиолетового диапазона, на который, и настроена ПЗС-линейка, установленная в этом полихроматоре.

Внешний вид и устройство многоканального спектроанализатора «МСА II» показаны на

рисунках 1 и 2, соответственно.



*Рис. 1. Внешний вид многоканального спектрального анализатора «МСА II»*



*Рис. 2. Устройство многоканального спектрального анализатора «МСА II»:  
1 – полихроматор для видимого диапазона; 2 – набор из 10 ПЗС-линеек; 3 – вогнутая дифракционная решётка; 4 – полихроматор для УВИ-диапазона; 5 – электронный блок управления; 6 – источник возбуждения спектров*

## Результаты исследования

Используемые в аналитической практике методики атомно-эмиссионного спектрального анализа сталей делятся на 6 видов по маркам анализируемых сталей. Каждая из методик обеспечена определенным конкретным количеством государственных стандартных образцов (ГСО) (табл.1).

**Таблица 1**

ГСО для АЭС анализа сталей по различным измерительным методикам

№ п/п	Наименование измерительной методики	Кол-во ГСО для измерений по известным методикам	ГСО для измерений по разрабатываемой методике
1	Методика АЭС-анализа низколегированных сталей	37 ГСО	<u>ГСО на низколегированные стали.</u> 1-2. Комплект УГ: УГ28, УГ32. 3. Комплект УГв: УГ2в.
2	Методика АЭС-анализа нержавеющей сталей	24 ГСО	4-8. Комплект УГи: УГ2и, УГ4и, УГ6и, УГ8и, УГ9и. 9. Комплект 130: 130-15.
3	Методика АЭС-анализа хромистых сталей	26 ГСО	<u>ГСО на нержавеющие, хромистые и хромоникелевые стали.</u>
4	Методика АЭС-анализа хромоникелевых сталей	33 ГСО	10-14. Комплект ЛГ: ЛГ34, ЛГ56, ЛГ62, ЛГ63, ЛГ64. 15-16. Комплект ЛГв: ЛГ1в, ЛГ9в.
5	Методика АЭС-анализа марганцевых сталей	29 ГСО	17-18. Комплект 136: 136-1, 136-4. 19. Комплект 181: 181-2006(1950). 20. Комплект 10в: 104в.
6	Методика АЭС-анализа быстрорежущих сталей	32 ГСО	21-22. Комплект 118: 1183, 1184. 23. Комплект 1ФМ: 1ФМ29. 24-25. Комплект 2ФМ: 2ФМ3, 2ФМ7. <u>ГСО на марганцевые и быстрорежущие стали.</u> 26. Комплект 126: 1264. 27-28. Комплект ЛРГ: ЛРГ7, ЛРГ11. 29-30. Комплект РГ: РГ14, РГ18.

Как видно из данных таблицы, общее количество стандартных образцов при использовании известных измерительных методик составляет 181 наименование.

Такое многообразие методик и ГСО обусловлено индивидуальным химическим составом сталей различных марок, требующим наличия разных калибровочных проб, а так же различными прочностными, коррозионно-стойкими и электропроводящими свойствами этих материалов, требующих, в свою очередь, настройки соответствующих параметров генераторов возбуждения спектров анализируемых образцов.

В случае, когда один и тот же ГСО применяется в нескольких разных методиках анализа, при калибровке прибора в каждом случае необходимо регистрировать его спектр отдельно для каждой из используемых методик.

В результате проведенных нами аналитических исследований всего массива стандартных калибровочных образцов, путём исключения разных ГСО с аналогичным содержанием химических элементов, был выбран 101 стандартный образец, достаточный для решения всех аналитических задач при спектральном анализе сталей различных марок. Далее, из сокращенного массива стандартных образцов, путём исключения ГСО, дублирующихся в разных методиках, были выбраны 30 непересекающихся по содержанию химических

элементов ГСО, имеющих минимальные и максимальные концентрации анализируемых элементов (табл. 1).

Использование в аналитической практике представленных ГСО позволяет осуществлять атомно-эмиссионный спектральный анализ сталей различных марок и в т.ч. низколегированных, нержавеющей, хромистых, хромоникелевых, марганцевых и быстрорежущих. При этом измерительная методика, базирующаяся на использовании значительно сокращенного количества ГСО, позволяет упростить и ускорить измерительный процесс как за счет сокращения количества государственных стандартных калибровочных образцов, так и за счет исключения необходимости повторных измерений проб, входящих в несколько методик. Эта методика получила название «Единой методики» поскольку по своим функциональным возможностям объединила все ранее использованные измерительные методики и, при этом, позволила оптимизировать сам измерительный процесс.

Разработанная «Единая методика» была апробирована на промышленных АЭС-приборах типа «МСА II». Результаты выполненных измерений представлены в таблице 2. При проведении экспериментов подбирались такие параметры генератора искрового атомизатора АЭС-анализатора, которые позволяли анализировать стали всех представленных марок.

**Таблица 2**

Результаты исследования пределов обнаружения элементов в сталях  
Различных марок, измеренных по «Единой методике»

№ п/п	Наименование химического элемента	Нижний предел обнаружения концентрации химического элемента, %	Верхний предел обнаружения концентрации химического элемента, %
1	C	0,001	4,5
2	S	0,002	0,3
3	P	0,002	1,0
4	Cu	0,1	4,0
5	Mn	0,05	5
6	Si	0,005	5
7	Cr	0,005	35
8	Ni	0,005	45,0
9	V	0,002	10,0
10	Ti	0,002	3,0
11	W	0,005	20,0
12	Al	0,005	2,0

13	Co	0,005	10,0
14	Mo	0,005	10,0
15	Mg	0,001	0,5
16	Sn	0,002	0,5
17	Pb	0,005	0,5

Приведённые в табл. 2 пределы обнаружения позволяют полностью охватить концентрации всех химических элементов в применяемых промышленностью марках сталей всех типов.

### **Заключение**

Исходя из результатов проведённых исследований, можно с уверенностью говорить, что разработанная «Единая методика» АЭС-анализа позволяет осуществлять анализ всех марок сталей, обеспечивая, при этом, необходимые для количественного атомно-эмиссионного спектрального анализа пределы обнаружения [4] и охватывая своими пределами обнаружения концентрации всех химических элементов как в углеродистых, так и в легированных сталях [5, 6, 7, 8, 9], и может быть рекомендована для практического использования в промышленных и научных лабораториях.

### **Список литературы**

1. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. М.: Наука, 1965. – 324 с., ил.
  2. Пейсахсон И. В. Оптика спектральных приборов. Изд. 2-е, доп. и перераб., Л., «Машиностроение» (Ленингр. отд-ние), 1975 – 312 с. с ил.
  3. Гарифзянов А.Р. Эмиссионная фотометрия пламени и атомно-абсорбционная спектроскопия – Электронное учебное пособие для студентов 2 курса // Казань, 2009. URL: <http://old.kpfu.ru/f7/docs/garifzyanov.pdf/>. (Дата обращения: 03.07.2013).
  4. ГОСТ 18895-97 Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа Минск: ИПК Издательство стандартов, 1998. – 12 с.
  5. ГОСТ 4543-71 Прокат из легированной конструкционной стали. Технические условия // Москва: Стандартинформ, 2008. – 40 с.
  6. ГОСТ 14959-79 Прокат из рессорно-пружинной углеродистой и легированной стали. Технические условия // Москва: Стандартинформ, 2006. – 13 с.
  7. ГОСТ 380-2005 Сталь углеродистая обыкновенного качества. Марки // Москва: Стандартинформ, 2007. – 7 с.
  8. ГОСТ 1050-2013Metalлопродукция из нелегированных конструкционных качественных и специальных сталей. Общие технические условия // Москва: Стандартинформ, 2014. – 32 с.
-

9. ГОСТ 5632-2014 Легированные и нержавеющие стали и сплавы коррозионно-стойкие, жаростойкие и жаропрочные. Марки // Москва: Стандартинформ, 2015. – 48 с.

**Рецензенты:**

Золотарёв В.М., д.ф.-м.н., профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, г. Санкт-Петербург;

Латыев С.М., д.т.н. профессор, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий, механики и оптики, г. Санкт-Петербург.