

СРАВНЕНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МАТРИЧНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СОСТАВА ЦВЕТНЫХ МЕТАЛЛОВ С ПОМОЩЬЮ ГОСУДАРСТВЕННОГО ЭТАЛОНА И МЕЖЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Сергиенко Д. А.

ООО «Виктори-Стандарт», г. Екатеринбург, e-mail: info@vikst.ru

В последние годы в области производства стандартных образцов утвержденного типа возникла следующая проблема: практически все заводы, обладающие компетентными лабораториями, производящие сплавы на основе меди оказались в собственности двух крупных холдингов. А холдинги, в целях оптимизации затрат и уменьшения внутренней конкуренции, стали вводить узкие специализации для заводов. А узкие специализации в свою очередь стали вести к сокращению персонала и аналитических возможностей лабораторий. В результате возникла следующая ситуация – заводов много, но каждый из них работает в узкой области, часто анализируя только элементы и интервалы содержания требуемые по ГОСТ.

Как итог – перестают набираться 9 независимых результатов (10-ый – ГЭТ), требуемых для аттестации образца методом межлабораторного эксперимента.

Однако существует и альтернативный путь – через ГЭТ с применением РМГ 53-2002.

Для проверки как изменятся результаты в случае применения ГЭТ при аттестации я произвел расчет как изменятся характеристики образцов меди аттестованных в крупнейших лабораторий медной отрасли России:

1. ЗАО «Новгородский металлургический завод», г. Великий Новгород
2. АО «Кыштымский медеэлектролитный завод», г. Кыштым
3. ОАО «Ревдинский завод ОЦМ», г. Ревда
4. ООО «Институт Гипроникель», г. Санкт_Петербург
5. УНИИМ – филиал ФГУП «ВНИИМ им. Д.И.Менделеева», г. Екатеринбург
6. АО «Уралэлектромедь», ЦЛ г. Верхняя Пышма
7. АО «Уралэлектромедь», ЦЛ г. Кировград
8. ПГ «Цветметтехнология», г. Полевской
9. концерн Thermo Scientific

При аттестации были использованы следующие методы анализа:

1. Атомно-эмиссионный метод анализа с искровым возбуждением спектра.
2. Масс-спектральный метод анализа.
3. Атомно-эмиссионный метод анализа с индуктивно-связанной плазмой.
4. Атомно-абсорбционный метод анализа.
5. Пробирно-гравиметрический метод анализа.
7. Метод инфракрасной спектроскопии.

При сравнении двух способов установления аттестованного значения содержания примесей в меди получились следующие результаты:

Метрологические характеристики

Таблица 1 Медь типа М0

Расчет МЛЭ произведен согласно ГОСТ 8.532-2002

Расчет по ГЭ произведен согласно РМГ 53-2002

Элемент		VSM16-K1		Границы абсолютной погрешности аттестованных значений СО при P=0,95, (± Δ), % МЛЭ	Границы абсолютной погрешности аттестованных значений СО при P=0,95, (± Δ), % ГЭТ
		Аттестованные значения СО МЛЭ, %	Аттестованные значения СО методом ГЭТ, %		
Алюминий	Al	-	0,00011	-	0,00004
Висмут	Bi	0,00106	0,00111	0,00010	0,00009
Железо	Fe	0,00091	0,00094	0,00005	0,00005
Золото	Au	-	0,000064	-	0,000016
Кадмий	Cd	0,00098	0,000988	0,00007	0,000035
Кобальт	Co	0,00096	0,00100	0,00011	0,00009
Кремний	Si	0,00105	0,00101	0,00016	0,00018
Марганец	Mn	0,00098	0,00102	0,00004	0,00004
Мышьяк	As	0,00117	0,00120	0,00013	0,00012
Никель	Ni	0,00088	0,00089	0,00007	0,00005
Олово	Sn	0,00105	0,00109	0,00009	0,00008
Палладий	Pd	-		-	
Платина	Pt	-		-	
Свинец	Pb	0,00104	0,00105	0,00014	0,00013
Сера	S	0,00118	-*	0,00015	-*
Селен	Se	0,00111	0,00112	0,00014	0,00016
Серебро	Ag	0,00137	0,00127	0,00014	0,00012
Сурьма	Sb	0,00157	0,00157	0,00017	0,00014
Теллур	Te	-	0,00014	-	0,00005
Фосфор	P	0,00101	0,00100	0,00016	0,00029
Хром	Cr	0,00093	0,00095	0,00011	0,00010
Цинк	Zn	0,00156	0,00160	0,00010	0,00011

*Серу аттестовать на момент аттестации возможности не было, в настоящее время она есть.

На данном образце оба метода аттестации выглядят примерно одинаково в большинстве случаев совпадают даже погрешности аттестации.

Более высокая погрешность при аттестации фосфора выглядит нормально с учетом того что в основе ГЭТ лежит масс спектральный метод.

В свою очередь ГЭТ позволил бы аттестовать в ГСО алюминий, золото и теллур по которым лаборатории участвовавшие в МЛЭ выдали недостаточно результатов (данные содержания лежат ниже предела обнаружения их аттестованных методик)

Таблица 2 Медь типа М1, М2

Элемент		VSM16-K2		Границы абсолютной погрешности аттестованных значений СО при P=0,95, (± Δ), % МЛЭ	Границы абсолютной погрешности аттестованных значений СО при P=0,95, (± Δ), % ГЭТ
		Аттестованные значения СО МЛЭ, %	Аттестованные значения СО методом ГЭТ, %		
Алюминий	Al	-	0,000111	-	0,00005
Висмут	Bi	0,00305	0,00309	0,00029	0,00029
Железо	Fe	0,0101	0,00969	0,0005	0,00024
Золото	Au	-	0,00021	-	0,00005
Кадмий	Cd	0,00289	0,00305	0,00022	0,00011
Кобальт	Co	0,00307	0,00314	0,00023	0,0002
Кремний	Si	0,0036	0,0031	0,0005	0,0004
Марганец	Mn	0,00540	0,00545	0,00026	0,00024
Мышьяк	As	0,0054	0,00566	0,0004	0,00034
Никель	Ni	0,00848	0,00830	0,00033	0,00026
Олово	Sn	0,00463	0,00462	0,00033	0,00024
Палладий	Pd	-	0,000082	-	0,000030
Платина	Pt	-	0,000024	-	0,00001
Свинец	Pb	0,0081	0,0080	0,0005	0,0005
Сера	S	0,00326	-	0,00035	-
Селен	Se	0,00398	0,00342	0,00034	0,00034
Серебро	Ag	0,0065	0,00548	0,0005	0,00035
Сурьма	Sb	0,0051	0,00516	0,0004	0,00033
Теллур	Te	0,00164	0,00150	0,00024	0,00019
Фосфор	P	0,00372	0,0034	0,00037	0,0006
Хром	Cr	0,00306	0,00298	0,00028	0,00026
Цинк	Zn	0,0063	0,0062	0,0005	0,0004

*Серу аттестовать на момент аттестации возможности не было, в настоящее время она есть.

Как и в предыдущем примере ГЭТ и МЛЭ дали одинаковые аттестованные значения без противоречий друг относительно друга.

В данном образце видны отклонения ГЭТ по проблемным для масс спектрального метода элементам – кремнию и фосфору.

В то же время ГЭТ позволил бы дополнительно аттестовать такие элементы как алюминий, золото, палладий и платину аттестовать которые методом межлабораторной аттестации не представлялось возможным по причине того что аттестованные значения лежат ниже пределов обнаружения методик использованных при межлабораторной аттестации лабораториям.

Кроме того, использование ГЭТ уменьшило бы погрешность аттестации по таким элементам как железо, никель, кадмий и олово.

Таблица 3 Медь типа МЧ

Элемент		VSM16-K3		Границы абсолютной погрешности аттестованных значений СО при P=0,95, ($\pm \Delta$), % МЛЭ	Границы абсолютной погрешности аттестованных значений СО при P=0,95, ($\pm \Delta$), % ГЭТ
		Аттестованные значения СО МЛЭ, %	Аттестованные значения СО методом ГЭТ, %		
Алюминий	Al	-		-	
Висмут	Bi	0,0107	0,0105	0,0007	0,0007
Железо	Fe	0,0398	0,0382	0,0013	0,0015
Золото	Au	0,00049	0,00051	0,00008	0,00007
Кадмий	Cd	0,0287	0,0283	0,0015	0,0014
Кобальт	Co	0,00912	0,00912	0,00033	0,00030
Кремний	Si	0,0095	0,0072	0,0010	0,0019
Марганец	Mn	0,00853	0,00827	0,00031	0,00027
Мышьяк	As	0,0324	0,0316	0,0017	0,0020
Никель	Ni	0,0550	0,0529	0,0023	0,0019
Олово	Sn	0,0498	0,0496	0,0032	0,0026
Палладий	Pd	0,00034	0,00032	0,00004	0,00004
Платина	Pt	0,00034	0,00031	0,00006	0,00004
Свинец	Pb	0,0476	0,0450	0,0037	0,0031
Сера	S	0,0114	-	0,0008	-
Селен	Se	0,0320	0,0309	0,0024	0,0024
Серебро	Ag	0,0313	0,00317	0,0017	0,0019
Сурьма	Sb	0,0309	0,00301	0,0021	0,0022
Теллур	Te	0,0094	0,0090	0,0007	0,0005
Фосфор	P	0,0299	0,0301	0,0015	0,0018
Хром	Cr	0,0115	0,0113	0,0005	0,0005
Цинк	Zn	0,0365	0,0347	0,0020	0,0016

*Серу аттестовать на момент аттестации возможности не было, в настоящее время она есть.

МЛЭ и ГЭТ дали практически одинаковые результаты и по аттестованному значению и по погрешности.

В данном образце результат ГЭТ отклоняется от результата МЛЭ только по кремнию – проблемному элементу для масс-спектрального метода анализа.

Сравнение:

Всего к аттестации в трех образцах было 63 аттестованных значения:

В ГСО (методом МЛЭ) были получены 56 аттестованных значений т.е. 89% от всех возможных значений

При аттестации с использованием ГЭТ могло бы быть получено 60 аттестованных значений т.е. 95% от всех возможных значений.

Далее посмотрим отличия аттестации ГЭТ и аттестации методом МЛЭ с участием наиболее компетентных:

Минусы ГЭТ:

- Применение ГЭТ увеличивает погрешность при аттестации таких элементов как кремний и отчасти фосфор, что объясняется сложностью определения данных элементов масс-спектральным методом анализа.

Плюсы ГЭТ:

- возможность аттестации тех примесей, которые заводские лаборатории по разным причинам не смогли аттестовать (обычно низкие содержания – ниже пределов возможностей использованных методик лабораторий).

Итог: 98% всех аттестованных значений в ГСО могли бы быть выведены ГЭТ с теми же характеристиками аттестованного значения и погрешности. Единственная характеристика (из 53, если исключить серу), где результат ГЭТ значительно отличается от результатов МЛЭ – кремний в образце VSM16-K3 и это связано со сложностями при аттестации кремния методом масс-спектрального анализа, который лежит в основе ГЭТ.