

К ВОПРОСУ ОЦЕНКИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ БОРА В ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЦЕ ОПТИКО-ЭМИССИОННЫМ МЕТОДОМ

Дулатбекова С.А.¹, Рогова О.Н.², Кузнецова М.А.³

РГП «Казахстанский институт стандартизации и метрологии», Астана, Казахстан^{1,2}

Аксуский завод ферросплавов АО «ТНК «Казхром», Усть-Каменогорск, Казахстан³

Аннотация

Качество контроля входного сырья, готовой продукции, технологических процессов и конкурентоспособности являются ключевыми факторами продукции в производстве ферросплавов.

В условиях производства ферросплавов (контроля входного сырья, готовой продукции, технологических процессов) и обеспечение стабильного химического состава продукции является ключевым фактором ее качества и конкурентоспособности. Целью данного экспериментального исследования является оценка неопределенности измерения массовой доли бора в ферросиликомарганце при использовании оптико-эмиссионного метода с индукционно-связанной плазмой (ICP-OES). Основными задачами является анализ погрешности, расчет неопределенности по типам А и В, а также проверка соответствия показателей качества методики нормативным требованиям.

Научная и практическая значимость исследования заключается в повышении достоверности данных химического анализа, что важно для производственного контроля входного сырья, готовой продукции, технологических процессов и сертификации продукции Аксуского завода ферросплавов АО «ТНК «Казхром». Работа основана на экспериментальных исследованиях, включающих подготовку растворов проб, анализ на спектрометре эмиссионном с индукционно-связанной плазмой Optima 8000 (далее - спектрометр), производства «Perkin Elmer Instruments», Сингапур, а также расчет неопределенности на основе данных паспортов оборудования, сертификатов калибровки и статистической обработки 20 повторных измерений.

Ключевые слова: ферросиликомарганец, бор, спектрометр эмиссионный с индукционно-связанной плазмой, неопределенность измерений, контроль качества.

Введение

Аксуский завод ферросплавов филиала АО «ТНК «Казхром» - один из крупнейших производителей ферросплавов в Казахстане. Здесь ежегодно производится более 1 млн тонн продукции, большая часть которой экспортируется в страны дальнего зарубежья. Уникальность предприятия – в совмещении крупномасштабных производств хромистых, кремнистых и марганцевых сплавов, необходимых для выплавки сталей различных марок. Для определения примесей при хромистых, кремнистых и марганцевых сплавов на предприятии разработаны методики

определения. Одной из актуальных разработанных методик является методика выполнения измерений (далее - МВИ) «ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЕЦ. Оптический эмиссионный метод определения бора». Представление понятного для потребителя результата испытаний по данной методике является одним из важных направлений в работе метрологической службы предприятия. Ранее используемые в СССР, и как следствие, перешедшие в повседневную работу в РК, способы представления результатов на сегодняшний день являются невостребованными или непонятными потребителю. Поэтому остро встал вопрос о

необходимости описательной работы по расчету неопределенности примеси ферросиликомарганце для примесного элемента. Количественная оценка достоверности результата качественного анализа особенно полезна, когда более вероятны ошибочные результаты [1].

Метод

Согласно описанию процесса проведения испытаний, описанная в МВИ [2], работа по вычислению неопределенности основана на возбуждении атомов пробы в индукционно связанной плазме и измерении интенсивности

аналитической линии определяемого элемента при распылении раствора анализируемой пробы в аргоновую плазму. Связь интенсивности аналитических линий с концентрацией элемента в растворе устанавливают с помощью стандартных образцов.

В испытательную задачу входят подготовка растворов для проведения экспериментальных исследований путем растворения проб ферросиликомарганца и дальнейшей анализе на спектрометре [3].

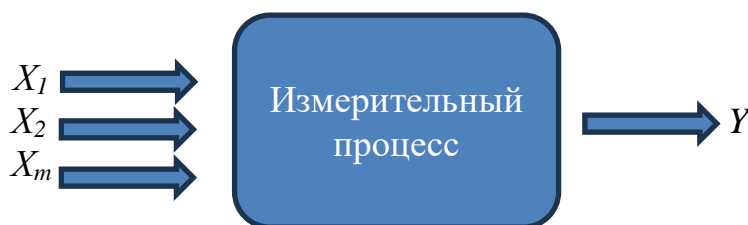


Рисунок 1 – Модель испытательной задачи

Для расчета оценки неопределенности применяются погрешности измерительного оборудования (весы лабораторные электронные класса не ниже специального (I), колбы мерные не ниже 2-го класса точности

[4]) и спектрометр. Данные для расчета неопределенности получены из сертификатов калибровки, руководства по эксплуатации и паспортов.

Оценивание параметров, выбранных из документов применяются для расчетов неопределенности по типу В (UB). Таким образом, это подразумевает - оценивание неопределенности иным способом, чем статистический анализ рядов наблюдений [5].

Статистические данные результатов, полученных в экспериментальных

исследованиях, привносят существенный вклад и рассчитываются по типу А (UA) [6, 7, 8, 9].

Входящие величины для расчета неопределенности по типу В (UB) рассчитываются по формулам прямоугольного и треугольного распределения:

неопределенность по типу В при прямоугольном распределении (UB) определяется в случаях, когда исходная информация о возможных значениях измеряемой величины ограничена известными верхним и нижним пределами, а вероятность нахождения истинного значения в пределах диапазона предполагается одинаковой.

Оценка стандартной неопределенности в этом случае рассчитывается по формуле (1)

$$u_B = \frac{a}{\sqrt{3}} \quad (1)$$

где, а — половина ширины интервала, в котором находится истинное значение величины.

Этот подход взят из документации на весы и спектрометр.

Неопределенность по типу В при треугольном распределении (UB) [10, 11, 12] используется, когда исходная информация о

значении измеряемой величины ограничена известным интервалом, но вероятность нахождения истинного значения выше вблизи середины интервала и уменьшается к его краям.

Стандартная неопределенность в этом случае рассчитывается по формуле (2):

$$u_B = \frac{a}{\sqrt{6}} \quad (2)$$

где, a — половина ширины интервала, в котором находится истинное значение величины.

Указанный подход применяется при расчете работы в мерной посуде (колбы).

Расчеты, полученные с применением данных распределенностей имеет следующие значения:

- весы с погрешностью $\pm 0,0002$ г имеют неопределенность равную 0,00012 в единицах массы, что составляет 0,0001 %;

- спектрометр с погрешностью $\pm 0,0001$ г/см³ имеют неопределенность равную 0,00006 в единицах объема, что составляет 0,00006 %. При других расчетах возможна использование для

данной величины результаты взятые из сертификата калибровки при доверительной вероятности $P=95$ %;

- колба мерная объемом 100 см³ $\pm 0,010$ см³ имеют неопределенность равную 0,0041 единицах объема, что составляет 0,0041 %.

Для расчета по типу А (UA) были взяты результаты экспериментальных исследований 20-ти замеров и полученная неопределенность составила 0,0035 %.

Итоговый бюджет неопределенности составил в результате экспериментальных исследований оценены показатели качества методики выполнения измерений МВИ [13, 14, 15], приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Метрологические характеристики

В процентах

Массовая доля бора	Расширенная неопределенность значения смещения, $U(\hat{\theta})$	Показатель точности $\pm A$	Расширенная неопределенность, $\pm U$
От 0,001 до 0,012	0,0024	0,0034	0,0035

Мы видим, что ранее применяемые понятия точности результата измерений, для применения в существующей действительности современного мира, заменяемая на неопределенности не теряет своих понятий и для традиционной работы лабораторий, и для понимания потребителей продукции в мире.

Заключение

В ходе проведенного исследования была выполнена оценка неопределенности измерения массовой доли бора в ферросиликомарганце с использованием спектрометра. Оценка неопределенности измерения массовой доли бора в ферросиликомарганце оптико-эмиссионным методом показала соответствие методики нормативным требованиям и пригодность её для производственного контроля. Наибольший вклад в суммарную неопределенность вносят результаты повторных измерений и характеристики применяемого оборудования. Полученные значения подтверждают достоверность и воспроизводимость результатов анализа, что обеспечивает стабильность химического состава продукции и повышение её

конкурентоспособности.

Список источников

1. Руководство Еврахим / СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях» МВИ 02.13.01-13С-2024 «Ферросиликомарганец. Оптический эмиссионный метод определения бора».
2. ГОСТ 1770 «Посуда мерная лабораторная стеклянная. Цилиндры, мензурки, колбы, пробирки. Общие технические условия».
3. ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 «Руководство по выражению неопределенности в измерениях».
4. РМГ 29-2013 «Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Основные термины и определения».
5. РМГ 52-2002 «Государственная система обеспечения единства измерений. Общие методические рекомендации по применению положений ГОСТ 8.315-97 при разработке и применении стандартных образцов».
6. РМГ 61-2010 «ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа».

Методы оценки».

7. РМГ 76-2004 «Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа».

8. ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий».

9. Захаров И.П. Неопределенность измерений для чайников и начальников.

10. DKD – 3 «Выражение неопределенности измерения при калибровках».

11. DKD-3E1 «Выражение неопределенности измерений при калибровке».

12. DKD-3E2 «Выражение неопределенности при калибровке».

13. ГОСТ Р ИСО 21748-2021 «Статистические методы. Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений».

14. СТ РК 2.184-2010 «Оценка неопределенности при калибровке/поверке средств измерений».

15. СТ РК 2.317-2015 «Выражение неопределенности и достоверности результатов измерений».

References

1. Eurachem / CITAC Guide "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement" MVI 02.13.01-13C-2024 "Ferrosilicomanganese. Optical Emission Method for the Determination of Boron".
2. GOST 1770 "Glass Laboratory Volumetric Ware. Cylinders, Beakers, Flasks, Test Tubes. General Technical Specifications".
3. GOST 34100.3-2017 / ISO/IEC Guide 98-

3:2008 "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM)".

4. RMG 29-2013 "State System for Ensuring the Uniformity of Measurements. Metrology. Basic Terms and Definitions".

5. RMG 52-2002 "State System for Ensuring the Uniformity of Measurements. General Methodological Recommendations for the Application of GOST 8.315-97 in the Development and Use of Standard Samples".

6. RMG 61-2010 "State System for Ensuring the Uniformity of Measurements. Indicators of Accuracy, Trueness, and Precision of Quantitative Chemical Analysis Methods. Evaluation Methods".

7. RMG 76-2004 "State System for Ensuring the Uniformity of Measurements. Internal Quality Control of Quantitative Chemical Analysis Results".

8. GOST ISO/IEC 17025-2019 "General Requirements for the Competence of Testing and Calibration Laboratories".

9. Zakharov I.P. "Measurement Uncertainty for Dummies and Managers".

10. DKD-3 "Expression of Measurement Uncertainty in Calibrations".

11. DKD-3E1 "Expression of Measurement Uncertainty in Calibration".

12. DKD-3E2 "Expression of Uncertainty in Calibration".

13. GOST R ISO 21748-2021 "Statistical Methods. Guidance for the Use of Repeatability, Reproducibility, and Trueness Estimates in Measurement Uncertainty Assessment".

14. ST RK 2.184-2010 "Assessment of Uncertainty in Calibration/Verification of Measuring Instruments".

15. ST RK 2.317-2015 "Expression of Uncertainty and Reliability of Measurement Result"

Дулатбекова С.А.¹, Роготова О.Н.² Кузнецова М.А.³

«Қазақстан стандарттау және метрология институты» РМК, Астана, Қазақстан^{1,2}
«Қазхром» ТҰК» АҚ Ақсу ферроқорытпа зауыты, Өскемен, Қазақстан³

ОПТИКАЛЫҚ-ЭМИССИЯЛЫҚ ӘДІСПЕН ФЕРРОСИЛИКОМАРГАНЕЦТЕГІ БОРДЫҢ МАССАЛЫҚ ҮЛЕСІН ӨЛШЕУДІҢ БЕЛГІСІЗДІГІН БАҒАЛАУ

Андатпа

Кіріс шикізатын, дайын өнімді, технологиялық процестерді және бәсекеге қабілеттілікті бақылау сапасы ферроқорытпа өндірісіндегі өнімнің негізгі факторлары болып табылады.

Ферроқорытпалар өндірісі жағдайында (Кіріс шикізатын, дайын өнімді, технологиялық процестерді бақылау) және өнімнің тұрақты химиялық құрамын қамтамасыз ету оның сапасы мен бәсекеге қабілеттілігінің негізгі факторы болып табылады. Бұл эксперименттік Зерттеудің мақсаты индукциялық байланысқан плазмалық оптикалық-эмиссиялық әдісті (ICP-OES) пайдалану кезінде ферросиликомарганецтегі бордың массалық үлесін өлшеудің белгісіздігін бағалау болып табылады. Негізгі міндеттер қатені талдау, А және В типтері бойынша белгісіздікті есептеу, сондай-ақ Әдістеменің сапа көрсеткіштерінің нормативтік талаптарға сәйкестігін тексеру болып табылады.

Зерттеудің ғылыми және практикалық маңыздылығы химиялық талдау деректерінің дұрыстығын арттыру болып табылады, бұл Кіріс шикізатын, дайын өнімді, технологиялық процестерді өндірістік бақылау және "Қазхром" ТҰК" АҚ Ақсу ферроқорытпа зауытының өнімін сертификаттау үшін маңызды. Жұмыс сынама ерітінділерін дайындауды, Optima 8000 индукциялық байланысқан плазмамен эмиссиялық спектрометрде (бұдан әрі-спектрометр) талдауды, "Perkin Elmer Instruments", Сингапур өндірісін, сондай - ақ жабдық паспорттарының деректері, калибрлеу сертификаттары және 20 қайталама өлшеулерді статистикалық өңдеу негізінде белгісіздікті есептеуді қамтитын эксперименттік зерттеулерге негізделген.

Түйінді сөздер: ферросиликомарганец, бор, индукциялық байланысқан плазмамен эмиссиялық спектрометр, өлшеудің белгісіздігі, сапаны бақылау.

Dulatbekova S.A.¹, Rogotova O.N.², Kuznetsova M.A.³

«Kazakhstan Institute of Standardization and Metrology» RSE, Astana, Kazakhstan^{1,2}

Aksu Ferroalloy Plant, JSC "TNK Kazchrome"³

ON THE ISSUE OF ESTIMATING THE UNCERTAINTY OF MEASURING THE MASS FRACTION OF BORON IN FERROSILICON MANGANESE BY OPTICAL EMISSION METHOD

Abstract

The quality of control of input raw materials, finished products, technological processes and competitiveness are key factors of products in the production of ferroalloys.

In the conditions of ferroalloy production (control of input raw materials, finished products, technological processes) and ensuring a stable chemical composition of products is a key factor in their quality and competitiveness. The purpose of this experimental study is to assess the uncertainty of measuring the mass fraction of boron in ferrosilicon manganese using the induction-coupled plasma optical emission method (ICP-OES). The main tasks are error analysis, calculation of uncertainty according to types A and B, as well as

verification of compliance of the quality indicators of the methodology with regulatory requirements.

The scientific and practical significance of the research lies in increasing the reliability of chemical analysis data, which is important for the production control of input raw materials, finished products, technological processes and certification of products of the Aksu Ferroalloy Plant of TNK Kazchrome JSC. The work is based on experimental studies, including the preparation of sample solutions, analysis on an Optima 8000 induction plasma emission spectrometer (hereinafter referred to as the spectrometer) manufactured by Perkin Elmer Instruments, Singapore, as well as uncertainty calculation based on data from equipment passports, calibration certificates and statistical processing of 20 repeated measurements.

Keywords: ferrosilicon manganese, boron, emission spectrometer with induction-coupled plasma, measurement uncertainty, quality control.