

А. Г. ЧЕСНОКОВ, канд. техн. наук, В. В. ГОРБАЧЕВ, канд. физ.-мат. наук, И. Н. СОЛОВЬЕВА, Н. М. МЕЛЬНИКОВА, инженеры ГИС

Метрологическая аттестация методики рентгеноспектрального флуоресцентного анализа

В связи с ростом объемов производства и необходимостью улучшения качества бесцветных натрий-кальций-силикатных стекол, представляющих собой наиболее массовую продукцию, требования к контролю их химического состава постоянно повышаются. Химический состав и его постоянство играют большую роль в процессах стекловарения и формования, оказывают влияние на многие показатели качества изделий из стекла, определяют эксплуатационные и физико-химические свойства стекол. Естественно, это приводит к повышению внимания к метрологическим аспектам аналитического контроля с использованием как классического химического анализа, так и приборных автоматизированных методов, работающих в комплексе с ЭВМ.

В ГИСе разрабатывается и внедряется в стекольную промышленность метод рентгеноспектрального флуоресцентного анализа (РСА) стекол, сырьевых материалов и стекольной шихты [1, 2]. Этот метод применяется для различных видов контроля: входного, технологического, сырьевых материалов и готовой продукции. Он может быть включен также в систему автоматизированного управления технологическими процессами, прежде всего приготовления стекольной шихты [3]. Последний вид контроля обусловлен большой оперативностью РСА (полный количественный анализ пробы стекла занимает 10—15 мин).

Как традиционный химико-аналитический метод контроля химического состава стекла, так и новый — РСА — являются методами косвенного измерения, причем непосредственно измеряются разные величины: в первом случае — масса нерастворимого в определенных средах осадка, во втором — интенсивность излучения химических элементов, которые затем пересчитываются в концентрацию оксидов в стекле. Поэтому особенно важно определить точность предлагаемого метода и границы его применения, обеспечить воспроизводимость результатов контроля разными методами.

Количественный рентгеноспектральный анализ имеет специфические источники погрешностей, так как его результаты основаны на сравнительных измерениях интенсивностей аналитических линий химических элементов и сопоставлении с их концентрациями (или

с концентрациями их оксидов) в пробе и образце сравнения, в качестве которого используется государственный стандартный образец состава стекла (ГСО № 3425—86). Подобное сопоставление выполняется по заранее разработанным для каждого материала регрессионным уравнениям связи, учитывающим межэлементные связи, интенсивность фона и дрейф прибора.

Химические составы промышленных бесцветных натрий-кальций-силикатных стекол (листового тянутого, прокатного, профильного и термически полированного) близки и изменяются в узких пределах, чего нельзя сказать о составе поверхностного слоя этих стекол. Поскольку метод РСА является поверхностным, т. е. глубина анализируемого слоя не превышает для легких элементов 10 мкм, то для исключения систематической погрешности, связанной с различием составов поверхностного слоя и объема стекла (это особенно четко наблюдается у термически полированного стекла), измерение выполняется на однотипно изготовленных образцах с полированной поверхностью.

В методике, разработанной ГИСом, регламентированы требования к средствам измерений и способу подготовки образцов, алгоритмам выполнения измерений и способам обработки результатов, применение которых должно обеспечить необходимые показатели точности и определения массовой доли компонентов.

Очень важным при разработке рабочей методики РСА является установление уравнений связи, которые в общем виде имеют вид:

$$\omega_i = a_{0i} + a_{1i} Q_i + a_{2i} Q_i^2 + a_{3i} Q_i^3 + \dots + a_{ni} Q_{\text{фон}},$$

где ω_i — массовая доля оксидов, %;
 a_0, \dots, a_n — постоянные, полученные по массиву проб с известным химическим составом, охватывающим весь диапазон составов анализируемых стекол;
 Q — относительная интенсивность I излучения i, j, \dots, n элементов, $Q = \frac{I}{I_{\text{проб}}}$;
 $Q_{\text{фон}}$ — относительная интенсивность фонового излучения вблизи линии легких элементов (Na, Mg).

Метрологическая аттестация методики РСА для контроля состава натрий-кальций-силикатных стекол оказалась весьма трудоемкой. Она состояла из следующих этапов (ГОСТ 8.010—

72, ГОСТ 8.505—84): проведение метрологической экспертизы документа; регламентирующего метод РСА; разработка программы аттестации, наиболее важной частью которой явилось установление точностных параметров, и методика их оценки; проведение экспериментальных работ по определению точностных параметров и обработка результатов измерений; оценка соответствия точностных параметров методики требованиям типовых технологических регламентов на производство бесцветного стекла.

Метрологическую экспертизу нормативно-технического документа, регламентирующего методику РСА, проводили с целью установления соответствия его содержания, изложения и полноты требований алгоритму проведения измерений и влияющим величинам. По результатам экспертизы методика была приведена в соответствие со стандартами государственной системы обеспечения единства измерений (ГСИ).

Программа аттестации разработана исходя из наличия стандартного образца состава натрий-кальций-силикатного стекла (ГСО № 3425—86). Это позволило применить способ непосредственного сличения — провести 20-кратное измерение состава стандартного образца. При этом появилась возможность, изменяя условия и режимы работы, установить варианты проведения измерений, исключающие систематические погрешности.

Большие трудности при аттестации были связаны с выявлением причин, вызывающих погрешности, которые влияют на результаты измерений, с определением границ погрешностей и выбором способа для определения суммарных оценок погрешностей результатов измерений.

Причины, обуславливающие появление погрешностей измерений	Способ оценки погрешностей
Погрешность определения массовой доли компонентов ГСО № 3425—86	По результатам аттестации ГСО № 3425—86
Погрешность сличения результатов измерений двух методов определения массовой доли компонентов	По формуле: $\theta_{0i} = \bar{\omega}_i - \omega_{\text{ГСО}}^i$, где $\bar{\omega}_i$ — среднее арифметическое значение массовой доли i -го оксида, %; $\omega_{\text{ГСО}}^i$ — значение аттестованной характеристики (массовой доли i -го оксида по ГСО № 3425—86)
Погрешность расчетов	Определяется при разработке регрессионных уравнений связи по массиву образцов стекла с химическим составом, определенным химико-аналитическими методами
Случайная погрешность, характеризующая средним квадратичным отклонением результата измерений	Определяется на основании 20-кратного измерения ГСО № 3425—86 в соответствии с ГОСТ 8.207—76

Суммарная оценка погрешностей результатов измерений проведена в соответствии с требованиями ГОСТ 8.207—76, причем для каждого оксида определяли соотношение между случайными и систематическими составляющими суммарной погрешности измерений. К систематическим составляющим отнесены погрешности расчетов и сличения с ГСО № 3425—86.

Результаты метрологической аттестации методики позволяют установить научно обоснованные значения показателей точности измерений по методу РСА, обеспечить сопоставимость результатов измерений с данными, полученными химическим методом анализа. Результаты метрологической аттестации приведены в таблице.

Компонент	Массовая доля, %		
	диапазон измерений	суммарная погрешность результатов измерений	требования к погрешности содержания оксида
Диоксид кремния	65,0—78,0	0,16	0,30
Оксид:			
серы (VI)	0,03—0,60	0,03	—
алюминия	0,5—5,0	0,08	0,15
железа	0,02—1,0	0,02	—
кальций	4,0—10,0	0,07	0,20
магния	1,5—8,0	0,15	0,20
натрия	5,0—18,0	0,20	0,30
калия	0,05—3,0	0,05	—

Метрологическая аттестация методики РСА может быть использована при контроле химического состава стекла, вырабатываемого методами вертикального вытягивания, а также термически полированного, что дает возможность приступить к широкому внедрению метода РСА в отрасли.

Экономический эффект от применения методики РСА листовых бесцветных стекол и метрологической аттестации будет получен при широком внедрении методики за счет сокращения трудоемкости проведения анализа и повышения оперативности контроля, а следовательно, улучшения качества продукции.

Метод РСА в течение ряда лет используется на Токмакском стекольном заводе для контроля химического состава стекла. В настоящее время этот метод внедряется на Саратовском заводе технического стекла, Борском стекольном заводе им. М. Горького, константиновском заводе «Автостекло» и других стекольных заводах.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Горбачев В. В., Орлов Д. Л. Автоматизированные системы рентгеноспектрального анализа в стекольной промышленности // Химия и технология стекла и ситаллов (Науч. тр./ГИС). — 1983. — С. 3—9.
2. Перспективы применения рентгеноспектрального анализа / В. В. Горбачев, Д. Л. Орлов, А. С. Быстриков, Н. П. Игнатьев // Стекло и керамика. — 1985. — № 9. — С. 8—9.
3. Рентгеноспектральный анализ химического состава шихты и стекла / В. Е. Маневич, В. В. Горбачев, Г. П. Лисовская, М. Л. Першин // Стекло и керамика. — 1984. — № 7. — С. 7—9.

1989 г.