直读光谱仪测定SWRH82B中锰元素不确定度评定*[1]

邢宇东,田 芳,周景涛

(内蒙古包钢钢联股份有限公司化检验中心,内蒙古 包头 014010)

摘 要: 根据《火花源发射光谱法测定低合金钢测量结果不确定度评定规范》对火花源发射光谱法测定SWRH82B钢中锰元素含量的不确定度进行评定,分析了影响不确定度的主要来源,对测量重复性、标准样品标准值、曲线拟合等影响不确定度的分量进行分析,最后计算出合成标准不确定度和扩展不确定度,并找出影响不确定度主要因素。试验结果表明:标准样品标准值所引起的不确定度是该方法不确定度的主要来源。SWRH82B钢中锰元素含量为0.69%时,其扩展不确定度为0.02%($k=2$)。通过对不确定度的分析,建立了测定SWRH82B钢中锰元素含量不确定度的分析方法,为合理评价本实验室检测结果提供了科学依据。

关键词: 直读光谱仪;SWRH82B钢;锰元素;不确定度

中图分类号: TH744.1 **文献标识码:** B **文章编号:** 1009-5438(2019)03-0096-03

DOI:10.13647/j.cnki.btgkj.2019.03.028

Evaluation for Determining Uncertainty of Manganese Element in SWRH82B with Direct-reading Spectrometer

Xing Yu-dong, Tian Fang, Zhou Jing-Tao

(*Chemical Inspection Center of Inner Mongolia Baotou Steel Union Co., Ltd., Baotou* 014010, *Inner Mongolia Autonomous Region, China*)

Abstract: The uncertainty of manganese content in SWRH82B steel determined with spark source emission spectrometry is evaluated according to the "Evaluation Specification for Uncertainty of Measurement Results for Low Alloy Steel with Spark Source Emission Spectrometry", the main sources as well as such components affecting uncertainty as measurement repeatability, standard values of standard samples and curve fitting are analyzed. Finally, the combined standard uncertainty and expanded uncertainty are calculated as well as the main factors affecting uncertainty are found out. The test results showed that the uncertainty caused by standard values of standard samples is the main source of uncertainty with this method. When the manganese content in SWRH82B steel is 0.69%, its expanded uncertainty is 0.02% ($k=2$). Based on the analysis of uncertainty, an analytical method for determining the uncertainty of manganese content in SWRH82B steel is established, which provides the scientific basis for reasonably evaluating the laboratory test results.

Key words: direct-reading spectrometer; SWRH82B steel; manganese element; uncertainty

* **收稿日期:** 2019-02-12

作者简介: 邢宇东(1984-),男,内蒙古包头市人,工程师,现从事金属料检查生产工作。

中国知网 https://www.cnki.net

火花源原子发射光谱法作为检测材料中化学元素含量的一种手段，虽然检测方法比较单一，但影响测量结果评定的因素较多，由于实验室能力认可和产品认证对检测不确定度的需求，因此正确评估测量不确定度是一项非常重要的检测工作。本文采用火花源发射光谱法测定 SWRH82B 钢中锰元素，根据《火花源发射光谱法测定低合金钢 测量结果不确定度评定规范》[1] 对其不确定度进行评定，确定不确定度的计算模型，找出影响不确定度主要因素。

1　实验

1.1　仪器

试验设备为美国热电公司生产的 ARL4460 火花源原子发射光谱仪，制样设备为德国 HERZO 公司生产的铣样机。试验环境温度 15 ~ 30 ℃，相对湿度小于 70%。

1.2　标准物质和试样

SWRH82B 钢类型标样为重庆科目有限公司研制的; 编号为 GBW(E)010235 的光谱标准物质。试样牌号为 SWRH82B 线材钢。

1.3　条件

本次检测采用 GB/T4336 - 2016《碳素钢和中低合金钢多元素含量的测定火花放电原子发射光谱法(常规法)》[2]，分析条件为内标线铁 287.2 mm、分析线锰 293.3、氩气纯度不低于 99.999%、入口压力为0.75 MPa。

2　不确定度来源的识别

不确定度的来源可从人、机、料、法、环、测等方面考虑，特别应考虑对结果影响较大的不确定度的来源。火花源原子发射光谱仪测定 SWRH82B 钢中锰元素不确定度来源[1,3] 主要包括实验人员对试样的操作不同引起测试结果偏差引入的不确定度、被测样品的均匀性、不同处理方法等引入的不确定度、类标标样的组织结构、成分含量的可靠性、均匀性与被测样品的相似性引入的不确定度、工作曲线的变动和高低标校正产生的变动性引入的不确定度。

3　不确定度分量评定

3.1　测量结果重复性不确定度

按标准制备好样品，放置在直读光谱仪分析激发台处，确保试样不能漏气或未盖住激发孔径。选择分析曲线，每次测量前均使用标准样品进行校准。样品重复制备 2 次，每次激发 3 次。对样品进行重复测量 10 次，测得结果见表 1。

表 1　样品重复 10 次的测量结果　　%

测量序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值	标准偏差
测量值	0.691	0.686	0.696	0.694	0.691	0.689	0.688	0.689	0.690	0.693	0.692	0.003 0

根据样品 10 次的重复测量结果，计算标准偏差[4]：

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n}(x - \bar{x})^2}{m(n-1)}} = 0.003\ 0\% \quad (1)$$

$$u(s) = \frac{s}{\sqrt{10}} = \frac{0.003\ 0\%}{\sqrt{10}} = 0.000\ 9\% \quad (2)$$

$$u_{rel}(s) = \frac{us}{\bar{x}} = \frac{0.000\ 9\%}{0.692\%} = 0.001\ 4 \quad (3)$$

3.2　标准样品标准值的不确定度

标准样品证书给出的信息为: 0.69% ±0.02%(这里将给出的“不确定度”视为扩展不确定度)，则扩展不确定度为 0.02%，标准不确定度为 0.02%/2 =0.01%，

相对标准不确定度为:

$$u_{rel}(c_B) = \frac{0.01\%}{0.69\%} = 0.014 \quad (4)$$

3.3　校准时测量变动性引起的不确定度

测量中用标准物质只校准了一次，无重复性的数据，可采用经验数据计算其变动性的分量。由于校准用的标准物质含量与样品含量接近，且使用同一台分析仪器测量，可引用样品的测量重复性标准偏差来计算标准物质测量的标准不确定度。

标准物质的标准偏差即 $s_B = s$

取 $n = 2$ 则 $s_B = s = 0.0030$

$$u(s_B) = \frac{s}{\sqrt{2}} = \frac{0.0030}{\sqrt{2}} = 0.002\ 1\% \quad (5)$$

$$u_{rel}(s_B) = \frac{u(s_B)}{w} = \frac{0.002\ 1\%}{0.69\%} = 0.003 \quad (6)$$

3.4　工作曲线变动性引起的不确定度

中国知网　https://www.cnki.net

工作曲线采用设备出厂时工厂推荐拟合好的曲线，在测量样品前以高低标校正工作曲线的漂移即可，仪器会自动校准工作曲线，所以由工作曲线拟合引起的不确定度不予考虑。

3.5 高低标校正产生的变动性引起的不确定度

火花源发射光谱法中，通常工作曲线采用设备出厂时工厂推荐曲线，在测量样品前以高低标校正工作曲线的漂移。因此，高低标校正产生的变动性亦必然影响测量结果不确定度。本方法采用高标(RN19)和低标(RE12)进行标准化。它们校正时产生的变动性可引用绘制工作曲线时该两个标样的测量数据相对标准不确定度的均方根表示。表2列出了高标和低标的测量强度、标准偏差、标准不确定度、相对标准不确定度。

表2 高低标样品测量参数

类别	标样型号	测量强度	标准偏差	标准不确定度	相对标准不确定度
低标	RE12	0.113 81	0.000 961	5.55	0.004 9
		0.111 92			
		0.112 56			
高标	RN19	0.371 06	0.000 295	1.71	0.004 6
		0.370 47			
		0.370 74			

由此，

$$u_{\mathrm{rel}}(A) = \frac{\sqrt{(0.004\,9)^2 + (0.004\,6)^2}}{2} = 0.004\,9 \quad (7)$$

3.6 光谱仪示值误差引起的不确定度

由于光谱仪各元素的示值位数依据标准或产品要求，可进行选择，所以仪器显示分辨力的不确定度可忽略不计。

3.7 光谱仪读数引起的不确定度

由于仪器光谱强度的读数数以千计、万计，光强读数的变动在十位数变化，因此仪器显示值的标准不确定度可以忽略不计。

4 不确定度分量合成及不确定度

合成相对标准不确定度:

$$u_{\mathrm{crel}}(w) = \sqrt{U^2_{\mathrm{rel}}(s) + U^2_{\mathrm{rel}}(C_{\mathrm{B}}) + U^2_{\mathrm{rel}}(s_{\mathrm{B}}) + U^2_{\mathrm{rel}}(A)} = 0.015\,2 \quad (8)$$

测量不确定度:

$$0.69 \times 0.0152 = 0.010\,5\% \quad (9)$$

5 扩展不确定度评定

在95%置信概率下，取包含因子$k = 2$，则该方法中锰元素的扩展不确定度为

$$U = ku_c = 2 \times 0.010\,5 = 0.021 \quad (10)$$

6 结果与讨论

火花源原子发射光谱法测定SWRH82B钢中锰元素的测量不确定度检测结果表示为$w = 0.69\% \pm 0.02\%$，$k = 2$。其意义为，可以期望置信范围的区间包含了测定结果可能值的95%。

总之，本次对SWRH82B钢中锰元素含量的不确定度进行评定，由评定过程可以看出，诸多不确定分量中，标准样品标准值分量所占比例最大，这是由于标准物质的冶炼过程与待测样品的冶炼过程不相似或标准物质成分分布不均匀造成的，若在选择标准物质时，尽可能选择标准物质基体、冶炼过程与待测样品相似的标样进行校准，可显著降低其不确定度分量，从而提高测量的可靠性。另外，该方法的评定可以满足实验室认可对SWRH82B钢检测不确定度的要求，同时也可以对检测结果的准确度提供依据。

参 考 文 献

[1] CSM 01 01 01 05—2006，火花源发射光谱法测定低合金钢 测量结果不确定度评定规范[S].

[2] GB/T 4336—2016，碳素钢和中低合金钢多元素含量的测定火花放电原子发射光谱法(常规法)[S].

[3] 李涛，宫庆，刘振伟. 光电直读光谱仪测定管线钢中元素含量不确定度的评定[J]. 检测技术，2015，(44)6:74-78.

[4] GB/T 6379.2—2004，测量方法与结果的准确度(正确度与精密度)第2部分:确定标准测量方法重复性与再现性的基本方法[S].

中国知网 https://www.cnki.net