

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

УДК 543.51; 669.1

**ОЦЕНКА БЮДЖЕТОВ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПРИ АНАЛИЗЕ
НИКЕЛЯ МЕТОДАМИ ИСП-МС И МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ
ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ С ТЛЕЮЩИМ РАЗРЯДОМ**

Андрей Владимирович Алексеев¹, Павел Витальевич Якимович²

^{1,2} Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов, Россия, Москва

Автор, ответственный за переписку: Андрей Владимирович Алексеев,
kvar-87@mail.ru

Аннотация. Проведена оценка бюджетов неопределенности при определении содержания примесей 15 элементов (P, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi) в образцах никеля методами масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) и масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом (МСТР). Выполнена проверка правильности путем анализа сертифицированного стандартного образца никеля (оценка проведена с помощью простого теста Стьюдента). Приведены основные источники неопределенности результатов анализа двумя методами, включая пробоподготовку и градуировочный график. Проведено сравнение суммарных и расширенных неопределенностей для двух методов. Выполнен анализ методами ИСП-МС и МСТР производственной плавки никелевого сплава типа ЖС6У. Проведено сравнение полученных результатов модифицированным тестом Стьюдента.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой, масс-спектрометрия высокого разрешения, никелевые сплавы, определение вредных примесей, анализ никеля, бюджет неопределенности

Финансирование. Работа выполнена при финансовой поддержке ФГУП «ВИАМ».

Для цитирования: Алексеев А.В., Якимович П.В. Оценка бюджетов неопределенности при анализе никеля методами ИСП-МС и масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2. Химия. Т. 63. № 4. С. 283–293.

ORIGINAL ARTICLE

**ESTIMATION OF UNCERTAINTY BUDGETS IN ANALYSIS OF NICKEL
BY ICP-MS AND HIGH-RESOLUTION MASS SPECTROMETRY WITH
A GLOW DISCHARGE**

Andrey V. Alekseev¹, Pavel V. Yakimovich²

^{1,2} All-Russian scientific research Institute of aviation materials

Corresponding author: Andrey V. Alekseev, kvar-87@mail.ru

Abstract. The paper estimates uncertainty budgets in determining the content of impurities of 15 elements (P, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi) in nickel samples by mass spectrometry inductively coupled plasma (ICP-MS) and high-resolution glow discharge mass spectrometry (GDMS). Validated by analysis of a certified standard nickel sample (assessed using Student's simple t-test). The

main sources of uncertainty in the results of analysis by two methods, including sample preparation and calibration graph, are presented. Comparison of the total and expanded uncertainties for the two methods is carried out. The analysis by ICP-MS and GDMS methods of industrial melting of a nickel alloy of the ZhS6U type was carried out and the results obtained were compared with the modified Student's test.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry, glow discharge mass spectrometry, nickel alloys, impurities determination, nickel analysis, uncertainty budget

Financial Support. The work was carried out with the financial support of FSUE "VIAM".

For citation: Alekseev A.V., Yakimovich P.V. Estimation of Uncertainty Budgets in Analysis of Nickel by ICP-MS and High-Resolution Mass Spectrometry with a Glow Discharge // Vestn. Mosk. un-ta. Ser. 2. Chemistry. T. 63. N 4. P. 283–293.

В современной авиационной промышленности и двигателестроении широко применяются никелевые сплавы, из которых изготавливают ответственные узлы и детали газотурбинных двигателей. Во время эксплуатации изделия из таких сплавов испытывают колоссальные тепловые и силовые нагрузки [1–4]. Для обеспечения производства качественных сплавов необходимо проводить контроль химического состава не только выпускаемой продукции, но и исходного сырья – никеля, особенно в части определения содержаний вредных примесей, оказывающих отрицательное влияние на свойства производимых материалов [5].

К одним из наиболее популярных методов многоэлементного анализа относится атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС), где в качестве аналитического сигнала используется интенсивность излучения (эмиссии) атомов определяемых элементов. Методика анализа никелевых сплавов ASTM E2594-09 описывает одновременное определение 14 элементов (Al, B, Ca, Cu, Mg, Mn, Nb, P, Ta, Sn, Ti, W, V, Zr), однако в этом перечне отсутствует часть элементов, которые требуются для контроля по химическому составу существующих марок никеля, а кроме того, значения минимального определяемого содержания для большинства элементов не соответствуют современным требованиям.

Метод масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС) также позволяет одновременно определять большое число элементов в различных материалах. Этот метод характеризуется меньшими пределами определения по сравнению с ИСП-АЭС [6]. В работе [7] приведено определение примесей 20 элементов

(P, Ti, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi), при этом спектральные интерференции преодолены путем применения реакционно-столкновительной ячейки [8], использования математической коррекции [9], а также подбором выходной мощности генератора плазмы для подавления образования двухзарядных ионов, сигналы которых накладываются на массовые пики искоемых элементов [10].

Вместе с тем метод ИСП-МС требует проведения длительной и трудоемкой пробоподготовки, связанной с растворением анализируемого образца, и уменьшением (из-за разбавления) концентрации определяемых элементов, что негативно сказывается на пределах определения примесей в исходном материале.

Всех перечисленных выше недостатков лишена масс-спектрометрия высокого разрешения с тлеющим разрядом (МСТР). Этот метод не требует длительной пробоподготовки, а также позволяет проводить анализ высокочистых материалов (ASTM F2405–04).

Цель работы – оценка бюджетов неопределенности при определении примесей в никеле методами ИСП-МС и МСТР.

Экспериментальная часть

Аппаратура. В работе использовали масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой «iCAP Q» («Thermo Fisher Scientific», Германия). Для достижения максимальных аналитических сигналов определяемых элементов выполняли автоматическую настройку параметров работы прибора в соответствии со стандартной процедурой подготовки прибора, заданной производителем (табл. 1) [7].

Растворение проб проводили с помощью системы микроволновой пробоподготовки «MARS 6» («СЕМ», США) с тефлоновыми автоклавами «MARS Xpress Plus» («СЕМ», США) объемом 100 см³.

Для взвешивания анализируемых образцов использовали аналитические весы «HR-200» («AND», Япония).

В целях достижения максимального аналитического сигнала перед началом анализа необходимо выбрать изотопы определяемых элементов с минимальным числом возможных интерференций с учетом их максимальной распространенности (табл. 2) [7].

Для проведения анализа никеля методом МСТР использовали масс-спектрометр высокого разрешения «Element GD Plus» («Thermo Fisher Scientific», Германия). Разрешение данного масс-анализатора достигает 10 000, что позволяет практически полностью устранить спектральные интерференции. Параметры настройки прибора и условия анализа приведены в табл. 3.

В качестве аналитического сигнала использовали IBR (Ion Beam Ratio), который рассчитывают по следующей формуле:

$$IBR_x = (I_x / A_x) / \sum (I_y / A_y),$$

где I_x – значение интенсивности элемента x , A_x – природная распространенность изотопа элемента x ; $\sum(I_y/A_y)$ – сумма значений интенсивности всех определяемых изотопов элементов включая и элемент x , с поправкой на распространенность изотопов A_y (ISO/TS 15338:2020).

Перед началом анализа методом МСТР с учетом максимальной распространенности были выбраны изотопы определяемых элементов с минимальным числом возможных интерференций, было также установлено разрешение прибора для преодоления соответствующих интерференций (табл. 4) [11].

Реагенты и объекты исследования

Для растворения проб использовали азотную и соляную кислоты марки «ос.ч.», очищен-

Т а б л и ц а 1

Условия определения элементов на масс-спектрометре iCAP Q

Параметр прибора	Значение параметра
Плазмообразующий газ, л/мин	14,0
Вспомогательный газ, л/мин	0,8
Распылительный газ, л/мин	0,99
Скорость перистальтического насоса, об./мин	40
Глубина плазмоотбора, мм	5
Мощность RF генератора, Вт	1400
Число каналов на массу	1
Число сканов в реплике	50
Число реплик для образца	3
Время интегрирования (Dwell time), с	0,01
Напряжение на экстракторе (Extraction Lens 2), В	164
Напряжение на фокусной линзе (CCT Focus Lens), В	3,6
Разрешение, а.е.м.	0,7
Распылитель	микропоточный, концентрический PFA-ST (400 мкл/мин)
Распылительная камера	кварцевая, циклонная с термоэлектрическим охлаждением
Температура распылительной камеры, °С	2,7
Самплер	стандартный никелевый
Скиммер	стандартный никелевый со вставкой 3,5 мм

Изотопы определяемых элементов, основные интерференции и способы подавления интерференций

Определяемый элемент	Изотоп	Распространенность изотопа, %	Мешающие ионы	Распространенность иона-интерферента, %	Способ подавления интерференции
P	³¹ P	100	¹⁴ N ¹⁶ OH ⁺	99,63	математическая коррекция: ³¹ P = ³¹ P - k ¹⁵ N, где ³¹ P и ¹⁵ N интенсивности при m/z = 31 и m/z = 15 соответственно, k = 0,04
				3,59	
Mn	⁵⁵ Mn	100	–	–	–
Fe	⁵⁷ Fe	2,1	⁴⁰ Ar ¹⁶ OH ⁺	99,6	измерение в режиме KED
Cu	⁶³ Cu	69,2	–	–	
Zn	⁶⁶ Zn	27,9	–	–	–
As	⁷⁵ As	100	–	–	–
Se	⁸² Se	81,9	–	–	–
Ag	¹⁰⁷ Ag	51,8	–	–	–
Cd	¹¹¹ Cd	12,8	–	–	–
Sn	¹¹⁸ Sn	24,2	–	–	–
Sb	¹²¹ Sb	57,3	–	–	–
Te	¹³⁰ Te	33,9	–	–	–
Tl	²⁰⁵ Tl	70,5	–	–	–
Pb	²⁰⁸ Pb	52,4	–	–	–
Bi	²⁰⁹ Bi	100	–	–	–

Т а б л и ц а 3

Условия определения элементов на масс-спектрометре «Element GD Plus»

Параметр	Значение
Источник тлеющего разряда Материал анода и трубки потока (необходимое требование для определения серы на уровне <1 ppm)	особо чистый графит с пиролитическим покрытием, диаметр анода 8 мм
Материал конуса интерфейса (необходимое требование для определения серы на уровне <1 ppm)	особо чистый графит
Давление аргона в источнике тлеющего разряда	1 мБар
Расход разрядного газа	500 мл/мин
Ток разряда	46 мА (режим непрерывного постоянного тока)
Напряжение разряда	1000 В
Разрешение масс-анализатора	низкое (300), среднее (4000)
Подготовка поверхности образцов (конечный этап)	мокрое шлифование на диске MD-Piano 120 («Struers», Дания), промывка дистиллированной водой и сушка
Предварительный прожиг образца для удаления поверхностных загрязнений	не менее 5 мин

ные с помощью системы перегонки без кипения «BSB-939-IR» («Berghof», Германия). В качестве растворителя применяли деионизованную воду (сопротивление не менее 18,2 МОм). В качестве внутреннего стандарта, который вводили вручную, использовали раствор индия с концентрацией 2 мкг/л, приготовленный из стандартного раствора индия с концентрацией 1 г/л производства «High-Purity Standards» (США). При построении градуировки для аналитического определения методом ИСП-МС использовали стандартные растворы Р, Mn, Fe, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi с концентрацией 10 мг/л производства «High-Purity Standards» (США). Матричное влияние основы устранялось путем использования внутреннего стандарта и метода добавок при построении калибровочной прямой. В качестве плазмообразующего, распылительного и вспомогательного вещества использовали аргон (99,998 %).

При использовании метода МСТР для построения градуировочных зависимостей применяли изготовленный в ФГУП «ВИАМ» комплект стандартных образцов (ГСО 10492-2014), имеющих состав никелевого сплава типа ВЖМ (ВЖМП). Двумя методами (ИСП-МС и МСТР) был исследован сертифицированный стандартный образец (СО) – IARM-190А («Analytical Reference Materials Inc.», США), а также образец производственной плавки сплава типа ЖС6У.

Пробоподготовка образцов

При анализе методом ИСП-МС 4 параллельные пробы (массой 0,5 г каждая) раство-

ряли в 20 мл воды, 8 мл HNO₃ и 2 мл HF. Вода необходима для лучшего растворения получаемых в процессе разложения солей, а также для равномерного распределения микроволновой мощности. Вначале к образцу добавляли воду, далее плавиковую кислоту, а затем азотную кислоту. Нагрев автоклава в микроволновой системе до 120 °С осуществляли в течение 20 мин, затем еще 20 мин поддерживали температуру 120 °С. Максимальная мощность нагрева была задана из расчета 150 Вт на автоклав, предельное давление составляло не более 20 атмосфер. Полученный раствор доводили до объема 100 мл и разбавляли до концентрации 0,5 г/л по матрице, далее его использовали непосредственно для измерения.

Для метода МСТР рабочую поверхность всех образцов шлифовали на станке, до шероховатости Rz от 10 до 20 мкм по ГОСТ 2789.

Результаты и обсуждение.

Источники неопределенности результатов анализа методами ИСП-МС и МСТР. Для расчета концентрации определяемых элементов в исходном образце с использованием ИСП-МС применяли уравнение:

$$X = C_x k V \cdot 10^{-4} / m,$$

где X – концентрация элемента в исходной анализируемой пробе материала, мас.%; C_x – массовая концентрация элемента в растворе для измерений, мг/л; k – коэффициент разбавления; V – объем раствора для анализа прибором, мл; m – масса навески пробы, г.

Массы используемых изотопов с подобранным разрешением

Определяемый элемент	Изотоп	Распространенность изотопа, %	Разрешение прибора
P	³¹ P	100	4000
Mn	⁵⁵ Mn	100	300
Fe	⁵⁶ Fe	91,75	4000
Cu	⁶³ Cu	69,2	300
Zn	⁶⁶ Zn	27,9	300
As	⁷⁵ As	100	4000
Se	⁸² Se	8,73	300
Ag	¹⁰⁷ Ag	51,8	300
Cd	¹¹¹ Cd	12,8	300
Sn	¹¹⁸ Sn	24,2	300
Sb	¹²¹ Sb	57,3	300
Te	¹²⁶ Te	18,95	300
Tl	²⁰⁵ Tl	70,5	300
Pb	²⁰⁸ Pb	52,35	300
Bi	²⁰⁹ Bi	100	300

Это уравнение было использовано для построения причинно-следственной диаграммы (диаграмма Исикавы), представленной на рис. 1.

На рис. 2 изображена причинно-следственная диаграмма для оценки неопределенности результатов анализа методом МСТР.

Оценка бюджета неопределенности анализа никеля методом ИСП-МС. В табл. 5 приведены результаты анализа никеля методом ИСП-МС [11]. Все работы выполняли в условиях повторяемости (сходимости): в одной и той же лаборатории, на одной и той же аппаратуре, одним и тем же человеком, в течение как можно более короткого промежутка времени (максимум в течение одного дня).

Доверительные интервалы были рассчитаны по формуле:

$$t(P, f)s(x) / \sqrt{n},$$

где $t(P, f) = 3,18$ при $f = 3$, $P = 0,95$; $s(x)$ – стандартное отклонение (при $n = 4$). Правильность результатов анализа была оценена по критерию Стьюдента, для чего рассчитывали значение t -критерия для всех элементов (РМГ 61-2010, стр. 14, формула 15). Если данный параметр меньше или равен коэффициенту Стьюдента

($t(P, f) = 3,18$, при $f = 3$, $P = 0,95$), то полученное и аттестованное значения значимо не различаются и результат получается правильным, что выполняется для всех элементов. Таким образом, на начальном этапе работы была проведена оценка случайной и систематической погрешностей, однако при этом не были учтены вклады всех источников неопределенностей, включая пробоподготовку и градуировку.

Для оценки точности методики измерений проводили расчет бюджета неопределенности в соответствии с рис. 1 на примере определения свинца в никеле (табл. 6).

Неопределенность нахождения массы пробы (m) складывается из калибровки весов (производитель весов указывает предельное отклонение $\pm 0,0001$ г при равномерном (прямоугольном) распределении) и изменения баланса чувствительности, которым можно пренебречь ввиду того, что измерение массы выполняли на одних весах в узком диапазоне значений. Неопределенность массы навески составила $0,00006$ г.

После растворения навески в смеси кислот полученный раствор количественно переводили в колбу на 100 мл (предельное отклонение $\pm 0,16$ мл при треугольном распределении), из нее отбирали пипеткой аликвоту 2,5 мл (предельное отклонение

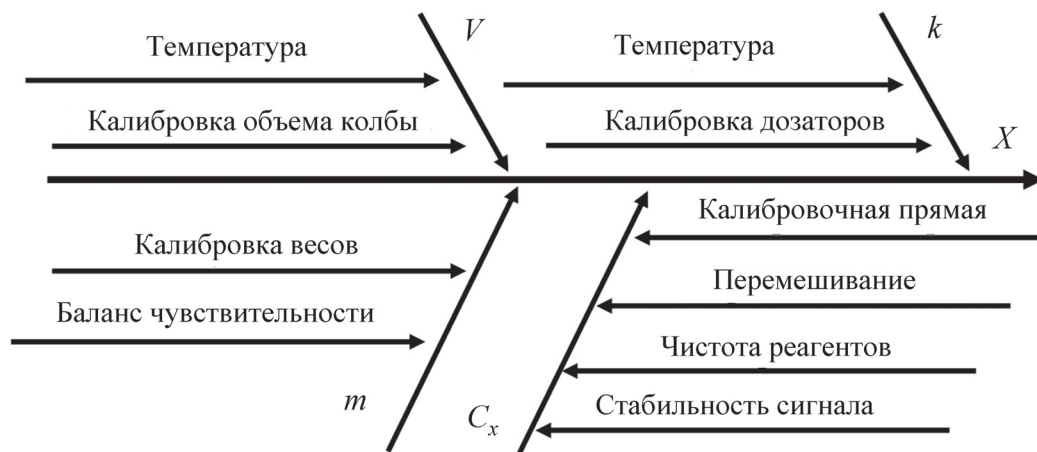


Рис. 1. Причинно-следственная диаграмма анализа методом ИСП-МС

$\pm 0,03$ мл при треугольном распределении) в колбу 25 мл (предельное отклонение $\pm 0,08$ мл при треугольном распределении), из которой и проводили анализ. Указанные характеристики мерной посуды приведены для температуры 20 °С. Если принять колебания температуры воздуха в лаборатории ± 4 °С (при прямоугольном распределении), то для колбы 100 мл изменение объема из-за перепада температуры составит $\pm 0,084$ мл (с учетом коэффициента объемного расширения воды, равного $0,00021$ °С⁻¹). Таким образом, неопределенности при использовании мерной посуды, оказывающие влияние на объем анализируемого раствора (V) и коэффициент разбавления (k), будут суммироваться из двух составляющих. Так, для колбы объемом 100 мл неопределенность (мл) составит:

$$\sqrt{(0,16 / \sqrt{6})^2 + (0,084 / \sqrt{3})^2} = 0,08.$$

Неопределенность, связанная с построением градуировочной зависимости, была рассчитана в соответствии с Р 50.2.028-2003, при этом учитывалась неопределенность концентраций градуировочных растворов, а также неопределенность интенсивности аналитических сигналов, полученных для этих растворов. Учтено также значение стандартного отклонения среднего (в табл. 6 обо-

значено как $s(x_{cp.})$, приведено в виде неопределенности по типу А (ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC стр. 11)) для результатов четырех параллельных экспериментов, включающих все стадии пробоподготовки. Величина стандартного отклонения среднего учитывает также вклады перемешивания, чистоты реагентов и стабильности аналитического сигнала, полученных в условиях повторяемости.

Суммарную неопределенность рассчитывали по формуле:

$$X \sqrt{\sum \left(\frac{u(x_i)}{x_i} \right)^2},$$

где X – итоговая концентрация свинца (9,4 мкг/г), $u(x_i)/x_i$ – относительная неопределенность (табл. 6).

Итоговый результат с учетом расширенной неопределенности и коэффициента охвата, равного 2, составил $9,4 \pm 0,2$ мкг/г Рb в никеле. При этом сумма квадратов относительных неопределенностей, связанных с пробоподготовкой, равна $27,6 \cdot 10^{-6}$, что составляет 34% от общей суммы. Необходимо также отметить, что основной вклад в неопределенность, связанную с пробоподготовкой, вносит аликвота 2,5 мл.

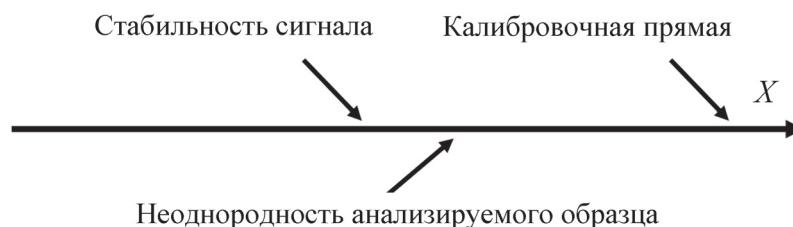


Рис. 2. Причинно-следственная диаграмма анализа методом МСТР

Т а б л и ц а 5

**Результаты определения примесей в стандартном образце никеля IARM-190A методом ИСП-МС
($n = 4$; $P = 0,95$)**

Элемент	Массовая доля элементов, мкг/г		Значение t -критерия
	полученное значение	аттестованное значение	
P	36 ± 2	34 ± 5	0,68
Mn	1,7 ± 0,1	1,8 ± 0,6	0,29
Fe	101 ± 3	99 ± 3	1,01
Cu	16 ± 1	17 ± 2	0,84
Zn	8,3 ± 0,2	8,1 ± 0,8	0,43
As	29 ± 1	28 ± 2	0,84
Se	6,8 ± 0,3	6,5 ± 1,2	0,43
Ag	11,1 ± 0,2	10,9 ± 0,9	0,38
Cd	4 ± 1	5 ± 1	1,52
Sn	6,0 ± 0,2	6,2 ± 0,8	0,43
Sb	11 ± 1	11 ± 1	0
Te	8,7 ± 0,2	8,9 ± 0,7	0,49
Tl	6,0 ± 0,2	5,8 ± 1,0	0,34
Pb	9,4 ± 0,2	9,3 ± 0,7	0,24
Bi	10,9 ± 0,2	11,1 ± 0,5	0,68

Т а б л и ц а 6

Бюджет неопределенности (ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008) определения свинца в стандартном образце никеля IARM-190A ($n = 4$; $P = 0,95$) методом ИСП-МС

Источник неопределенности	Значение x		Неопределенность $u(x)$	Относительная неопределенность $u(x)/x$
	x_i	размерность		
$s(x_{ср.})$	9,4	мкг/г	0,06	0,006
Градуировочный график	4,7	мг/л	0,02	0,0042
Масса пробы	0,5	г	0,00006	0,0001
Объем колбы 100 мл	100	мл	0,08	0,0008
Объем аликвоты	2,5	мл	0,012	0,005
Объем колбы 25 мл	25	мл	0,035	0,0014
Суммарная неопределенность, мкг/г	0,09			
Расширенная неопределенность, мкг/г	0,2			

Таким образом, для метода ИСП-МС был проведен расчет бюджета неопределенности на примере определения свинца в никеле. При этом неопределенность, связанная с пробоподготовкой, составила примерно одну треть от суммарной не-

определенности. Пробоподготовка представляет собой длительную и трудоемкую процедуру, существенно увеличивающую время анализа. Этого недостатка лишен метод масс-спектрометрии с тлеющим разрядом (МСТР).

Оценка бюджета неопределенности анализа никеля методом МСТР. В табл. 7 приведены результаты анализа никеля методом МСТР.

Доверительные интервалы, как и в случае с ИСП-МС, рассчитаны с использованием коэффициентов Стьюдента. Для всех элементов получены правильные результаты (t -критерий меньше коэффициента Стьюдента ($t(P, f) = 3,18$ при $f = 3, P = 0,95$)). В соответствии с рис. 2 был проведен расчет бюджета неопределенности на примере определения свинца в никеле (табл. 8). Несмотря на отсутствие трудоемкой пробоподготовки суммарная неопределенность для метода МСТР составила большее значение (0,15 мкг/г), чем для метода ИСП-МС (0,09 мкг/г), что связано с большими значениями неопределенности для повторяемости и градуировочного графика. Для повторяемости данный факт можно объяснить двумя причинами: неоднородностью распределения элементов (в данном случае свинца) на поверхности анализируемого образца (в методе МСТР пробоотбор происходит с поверхности образца, а при анализе методом ИСП-МС используется стружка), а также менее стабильной работой источника тлеющего разряда по сравнению с

источником ИСП. Для построения градуировочного графика при использовании метода МСТР применяют твердые стандартные образцы (ГСО 10492-2014), аттестованные значения концентраций которых имеют большие неопределенности по сравнению со стандартными растворами, которые применяются в методе ИСП-МС. С учетом расширенной неопределенности и коэффициента охвата, равного 2, результат получен следующий: $9,2 \pm 0,3$ мкг/г Pb в никеле.

Анализ сплава типа ЖС6У методами ИСП-МС и МСТР. В табл. 9 приведены результаты анализа сплава типа ЖС6У методами ИСП-МС и МСТР, а также результаты расчета тестовой статистики ξ модифицированного теста Стьюдента [12] (сравнение двух средних) по формуле:

$$|\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \sqrt{\frac{f_1 + f_2}{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}},$$

где \bar{x}_1, \bar{x}_2 , – средние значения для двух методов, s_1^2, s_2^2 – стандартные отклонения для двух методов, $f_1 = f_2 = 3, n_1 = n_2 = 4$. Если значение этой статистики меньше предельного значения $t(P = 0,95; f = n_1 + n_2 - 2) = 2,45$, то полученные

Т а б л и ц а 7

Результаты определения примесей в стандартном образце никеля IARM-190A методом МСТР ($n = 4; P = 0,95$)

Элемент	Массовая доля элементов, мкг/г		Значение t -критерия
	полученное значение	аттестованное значение	
P	35 ± 1	34 ± 5	0,34
Mn	$1,8 \pm 0,2$	$1,8 \pm 0,6$	0
Fe	102 ± 4	99 ± 3	1,40
Cu	17 ± 1	17 ± 2	0
Zn	$8,6 \pm 0,7$	$8,1 \pm 0,8$	0,98
As	28 ± 2	28 ± 2	0
Se	$6,7 \pm 0,4$	$6,5 \pm 1,2$	0,28
Ag	$11,0 \pm 0,2$	$10,9 \pm 0,9$	0,19
Cd	6 ± 1	5 ± 1	1,52
Sn	$6,2 \pm 0,1$	$6,2 \pm 0,8$	0
Sb	$11,0 \pm 0,4$	11 ± 1	0
Te	$9,0 \pm 0,3$	$8,9 \pm 0,7$	0,24
Tl	$6,0 \pm 0,3$	$5,8 \pm 1,0$	0,34
Pb	$9,2 \pm 0,3$	$9,3 \pm 0,7$	0,24
Bi	$11,4 \pm 0,6$	$11,1 \pm 0,5$	0,87

Т а б л и ц а 8

Бюджет неопределенности (ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008) определения свинца в стандартном образце никеля IARM-190A ($n = 4$; $P = 0,95$) методом МСТР

Источник неопределенности	Значение x		Неопределенность $u(x)$	Относительная неопределенность $u(x)/x$
	x_i	размерность		
Повторяемость	9,2	мкг/г	0,09	0,010
Градуировочный график	9,2	мг/л	0,12	0,013
Суммарная неопределенность, мкг/г			0,15	
Расширенная неопределенность, мкг/г			0,3	

Т а б л и ц а 9

Результаты анализа сплава типа ЖС6У методами ИСП-МС и МСТР ($n = 4$; $P = 0,95$)

Элемент	Массовая доля элементов, мкг/г		Тестовая статистика ξ
	ИСП-МС	МСТР	
P	6 ± 1	6 ± 2	0
Mn	$8,1 \pm 0,7$	$7,8 \pm 0,9$	0,84
Fe	1070 ± 50	1020 ± 80	1,69
Cu	26 ± 2	23 ± 4	2,13
Sn	$4,3 \pm 0,5$	$4,7 \pm 0,7$	1,48
Sb	$0,8 \pm 0,2$	$1,0 \pm 0,3$	1,76
Pb	$0,7 \pm 0,1$	$0,7 \pm 0,2$	0
Bi	$0,4 \pm 0,1$	$0,4 \pm 0,2$	0

результаты для двух методов значимо не различимы, что выполняется для всех элементов. Для части элементов доверительные интервалы в методе МСТР имеют большее значение, чем для метода ИСП-МС, что связано с неоднородностью распределения этих элементов на поверхности образца. Таким образом, методами ИСП-МС и МСТР можно проводить определение примесей в современных никелевых сплавах. При этом МСТР позволяет выполнить анализ без длительной и трудоемкой пробоподготовки, а для ИСП-МС пробу можно использовать в различных формах – монолитный образец, порошок, стружка, жидкость и т.д.

Выводы

Методы масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой и масс-спектрометрии вы-

сокого разрешения с тлеющим разрядом позволяют проводить контроль содержания всех необходимых примесей в никеле и никелевых сплавах.

В ходе расчета бюджета неопределенности (на примере определения свинца в никеле) для метода ИСП-МС неопределенность, связанная с пробоподготовкой, составила примерно одну треть от суммарной неопределенности.

Суммарная неопределенность метода МСТР составила большее значение (0,15 мкг/г), чем для метода ИСП-МС (0,09 мкг/г).

Расширенная неопределенность для метода МСТР составила в 1,5 раза большее значение (0,3 мкг/г), чем для метода ИСП-МС (0,2 мкг/г) (с учетом округления до одного знака).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33 (<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33>).
2. Петрушин Н.В., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Монокристаллические жаропрочные никеллевы сплавы для турбинных лопаток перспективных ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 72–103 (<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-72-103>).
3. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № S. С. 55–71 (<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71>).
4. Каблов Е.Н., Оспенникова О.Г., Светлов И.Л. Высокоэффективное охлаждение лопаток горячего тракта ГТД // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. № 2 (47). С. 3–33 (<https://doi.org/10.18577/2071-9140-2017-0-2-3-14>).
5. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использование СО и МИ высокого уровня // *Компетентность*. 2017. № 2. С. 40–46.
6. Hu J., Wang H. // *Mikrochimica Acta*. 2001. Vol. 137. P. 149–155.
7. Алексеев А.В., Якимович П.В., Кваченок И.К. Определение примесей в никеле методом ИСП-МС // *Тр. ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2020. № 2. Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.10.2020).
8. Лейкин А.Ю., Карандашев В.К., Лисовский С.В., Волков И.А. Использование реакционно-столкновительной ячейки для определения примесных элементов в редкоземельных металлах методом ИСП-МС // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2014. Т. 80. № 5. С. 6–9 (<https://doi.org/10.1134/S0020168515140095>).
9. Якимович П.В., Алексеев А.В., Мин П.Г. Определение низких содержаний фосфора в жаропрочных никелевых сплавах методом ИСП-МС // *Тр. ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн*. 2014. № 10. Ст. 02. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.10.2018).
10. Карандашев В.К., Жерноклеева К.В., Карпов Ю.А. Использование двухзарядных ионов при определении некоторых редкоземельных элементов в неодиме, самарии, европии и их соединениях методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой // *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2012. Т. 78. № 12. С. 5–10 (<https://doi.org/10.1134/S0020168513140069>).
11. Пупышев А.А., Эпова Е.Н. Спектральные помехи полиатомных ионов в методе масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой // *Аналитика и контроль*. 2001. Т. 5. № 4. С. 335–369.
12. Гармаш А. В., Сорокина Н. М. Метрологические основы аналитической химии. М., 2017. С. 12–19.

Информация об авторах

Алексеев Андрей Владимирович – науч. сотр. Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, канд. биол. наук, kvark-87@mail.ru;

Якимович Павел Витальевич – вед. инженер Всероссийского научно-исследовательского института авиационных материалов, yakimovichpv@mail.ru.

Вклад авторов

Все авторы сделали эквивалентный вклад в подготовку публикации.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Статья поступила в редакцию 16.12.2021;
одобрена после рецензирования 12.01.2022;
принята к публикации 14.02.2022.