

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-33-38>

ИССЛЕДОВАНИЕ СТАБИЛЬНОСТИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

© **Маргарита Юрьевна Щукина***, **Виктор Анатольевич Козьмин**,
Вячеслав Владимирович Бодров, **Ксения Вячеславовна Чеснокова**

Закрытое акционерное общество «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»), Россия, 620057, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, д. 13-а, литер А; *e-mail: mus@icrm-ekb.ru

*Статья поступила 10 декабря 2022 г. Поступила после доработки 21 декабря 2022 г.
Принята к публикации 28 декабря 2022 г.*

Приведены определение понятия стабильности и перечень индикаторов нестабильности для различных металлургических материалов стандартных образцов. Представлены методики и результаты исследования стабильности дисперсных материалов стандартных образцов железорудного сырья, ферросплавов, шлаков и флюсов. Показаны немногочисленные примеры нестабильных металлургических материалов СО. Исследование и мониторинг стабильности дисперсных материалов позволяют обоснованно назначать срок годности экземпляра стандартного образца. Химический состав стружки и порошка сталей, сплавов и чугунов не изменяется на протяжении более 30 лет. Монолитные СО сталей, сплавов и чугунов для физических методов анализа не изменяют свои метрологические характеристики в течение более 50 лет и не нуждаются в проверке стабильности в указанный срок.

Ключевые слова: стабильность материалов стандартных образцов; индикаторы нестабильности; мониторинг стабильности; срок годности экземпляра стандартного образца.

STUDY OF THE STABILITY OF STANDARD SAMPLES OF METALLURGICAL MATERIALS

© **Margarita Yu. Shchukina***, **Viktor A. Kozmin**,
Vyacheslav V. Bodrov, **Kseniya V. Chesnokova**

The Institute for Certified Reference Materials, 13-a, Ul'yanovskaya ul., Yekaterinburg, 620057, Russia;
*e-mail: iso@icrm-ekb.ru

Received December 10, 2022. Revised December 21, 2022. Accepted December 28, 2022.

The definition of the concept of stability and the list of instability indicators are provided for different metallurgical materials of CRMs. The methods and the results of studying the stability of dispersed materials of CRMs of the iron ore, ferroalloys, slags, and fluxes are presented. A few examples of unstable metallurgical materials of CRM are given. The study and monitoring of the stability of dispersed materials provides reasonable determination of the expiration date of the CRM instance. The chemical composition of chips and powders of steels, cast irons and alloys remained the same for 30 years. Monolithic CRMs of steels, alloys and cast irons for physical methods of analysis do not change their metrological characteristics for more than 50 years and do not require any control of stability during indicated period of time.

Keywords: CRM stability; instability indicators; stability monitoring, expiration date of CRM instance.

Введение

Разработка стандартного образца (СО) утвержденного типа проводится в соответствии с программой и методикой определения метрологических характеристик — аттестованных значений, однородности материала СО, его стабильности, а также соответствующих неопределенностей (расширенной, стандартной) [1].

В ГОСТ [2–4] стабильностью называется «способность стандартного образца сохранять ус-

тановленное значение свойства в определенных пределах в течение определенного промежутка времени при транспортировании и хранении в заданных условиях». Стабильность установленного значения свойства СО во время его транспортирования при определенных условиях называется кратковременной стабильностью, а в условиях хранения, определенных изготовителем, — долговременной стабильностью [3]. В более ранних источниках [5, 6] стабильность определена

как отсутствие «существенных изменений химического состава по сравнению с аттестованными характеристиками на протяжении всего срока годности СО при соблюдении условий его хранения и применения».

Для рассматриваемых материалов металлургического производства со сроком годности экземпляра СО от 10 до 30 лет кратковременная стабильность не актуальна, и единственным ограничением является запрет в паспорте ГСО на перевозку водным транспортом для исключения влияния повышенной влажности. Поэтому в данной статье мы обсуждаем долговременную стабильность СО.

Наиболее актуальна проблема стабильности для СО дисперсных материалов руд, ферросплавов, шлаков, огнеупоров, выпущенных в виде порошков крупностью менее 0,16 мм с сильно развитой поверхностью [5].

ГОСТ [3] определяет классическое и изохронное исследование изучаемой характеристики. В первом случае отдельные пробы одной партии материала в одинаковых условиях анализируют через определенные промежутки времени. Работа в условиях лабораторной воспроизводимости приводит к повышенной неопределенности из-за нестабильности измерительной системы. Изохронный метод позволяет проводить анализ в условиях повторяемости с использованием одной градуировки в течение одной серии измерений, что «улучшает» результаты исследования.

Оценивание предполагаемой возможности изменения значения аттестованной характеристики под влиянием факторов нестабильности для разрабатываемых СО проводят при первичной аттестации СО в целях установления срока годности экземпляра. Под факторами нестабильности понимают совокупность внешних условий и протекающих в материале физических и химических процессов, вызывающих изменение его состава. Стабильность СО утвержденного типа исследуют в основном в целях ее мониторинга.

Как правило, контролируют стабильность всех дисперсных материалов СО, приготовленных в виде порошка, кроме сталей, чугунов и сплавов (на никелевой, железоникелевой основах, прецизионных). Стабильность последних обеспечивается технологией их производства, не вызывает сомнений и подтверждается многолетним опытом разработчика и потребителей СО [5].

Методики исследования стабильности материалов стандартных образцов

Одна из методик оценивания стабильности приведена в рекомендациях [7]. Это исследование предложено проводить при первичной аттестации СО с использованием аттестованных ме-

тодик выполнения измерений в течение временного интервала продолжительностью более половины предполагаемого срока годности экземпляра СО. В рекомендациях в качестве примера приведены расчет погрешности от нестабильности и определение срока годности экземпляра СО комбикорма, при этом исследование стабильности заняло 24 месяца, а срок годности оказался равен 14 месяцам. В случае металлургических материалов со сроком годности экземпляра СО 30 лет такие исследования могут длиться более 15 лет при невыпущенном и нереализованном в течение этого времени стандартном образце. Кроме того, срок годности экземпляра СО невозможно точно рассчитать и, по нашему опыту, его лучше устанавливать по результатам мониторинга стабильности дисперсного материала. Требования [7] могут быть правомерными только для нестабильного материала СО или при его первом выпуске. Институт за 60 лет работы накопил огромный массив данных по фактической стабильности более сотни дисперсных материалов. Эти данные позволяют обоснованно назначать срок годности экземпляра СО.

Разработанная и применяемая в Институте методика исследования стабильности материалов СО [5] использует дифференциальный метод, основанный на информации о разности двух средних результатов определения компонента — индикатора нестабильности в двух пробах материала. Заключение о значимости различия двух средних принимается на основе критерия Стьюдента, при этом одну из проб хранят в условиях, обеспечивающих неизменность состава (например, в запаянной ампуле), а вторую — в обычных условиях (в стандартной упаковке).

Поэтому сразу после приготовления любого дробящегося материала СО небольшую его часть (200 – 400 г) помещают в стеклянные ампулы с указанием индекса СО и даты. Ампулы запаивают и хранят в течение срока годности экземпляра СО.

Оценивание стабильности материала СО проводят, как правило, для одного элемента (компонента) — индикатора нестабильности, наиболее зависимого от факторов нестабильности (внешних условий и физико-химических процессов в материале СО, вызывающих изменение его аттестованной характеристики). Индикатор нестабильности выбирают по результатам предварительных исследований или по литературным данным. Обычно это основной системообразующий элемент (компонент) контролируемого материала или компоненты, по которым была выявлена нестабильность материала СО. Рекомендуют

мые индикаторы нестабильности приведены в таблице.

При исследовании стабильности определяют значение массовой доли контролируемого компо-

нента не менее, чем в 10 парах навесок готового материала СО, хранившегося в ампуле и банке, с использованием стандартизованных или аттестованных методик измерений.

Индикаторы нестабильности материалов СО

Instability indicators of CRMs

Материалы (индексы СО)	Индикатор нестабильности
Ферросплавы	
Ферросилиций (Ф1, Ф2, Ф3, Ф4)	Si
Ферромарганец, марганец металлический, ферросиликомарганец (Ф5, Ф6, Ф7, Ф29, Ф23, ИСО Ф23-1)	Mn
Феррохром, хром металлический, ферросиликохром (Ф8, Ф9, Ф10, Ф11, Ф12, Ф15, Ф35, ИСО Ф45, ИСО Ф46, ИСО Ф47, ИСО Ф50, Ф24)	Cr
Ферромolibден (Ф17)	Mo
Ферровольфрам (Ф18, ИСО Ф48)	W
Феррованадий (Ф19, Ф32, Ф40)	V
Феррониобий (Ф20)	Nb
Ферробор (Ф21, Ф22)	B
Силикокальций (Ф25, Ф26, Ф44)	Ca
Ферросиликоцирконий (Ф27)	Zr
Феррофосфор (Ф28)	P
Ферротитан (Ф30, Ф42, Ф43)	Ti
Лигатура с РЗМ (Ф31)	Σ оксидов РЗМ
Модификатор комплексный (ИСО Ф51)	Ba, Ca
Ферроникель (Ф41)	Ni
Рудное сырье	
Руда, концентрат, агломерат и окатыши железорудные, железный порошок, горячебрикетированное железо (Р1, Р3, Р5, Р7, Р8, Р9, Р10, Р15, Р16, Р20, Р21, Р22, Р23, Р24, Р25, Р28, Р29, Р33, ИСО Р36, ИСО Р37, ИСО Р38, ИСО Р39, ИСО Р40, ИСО Р41)	Fe _{общ}
Концентрат марганцеворудный (Р12, Р13)	Mn
Руда хромовая (Р14, Р27)	Cr ₂ O ₃
Кокс каменноугольный (Р18)	Зольность
Оксид железа (Р26)	Fe ₂ O ₃
Пятиокись ванадия (Р30)	V ₂ O ₅
Концентрат ильменитовый (Р31)	TiO ₂
Концентрат и руда медные (Р34, ИСО Р35)	S, (Cu)
Шлаки, флюсы, огнеупоры	
Шлак доменный, сталеплавильный (Ш1, Ш3, Ш4, Ш5, Ш14, ИСО Ш16, ИСО Ш17, ИСО Ш18), известняк (Ш10)	CaO
Шлак марганцевый (Ш11)	Mn
Флюсы сварочные и для электрошлакового переплава (Ш6, Ш7, Ш8, Ш15), концентрат плавиковошпатовый (Ш13)	CaF ₂
Шлак ванадиевый (Ш9)	V ₂ O ₅
Полупродукт глиноземистый (Ш12)	Al ₂ O ₃
Огнеупор динасовый, шамот (К1, К2)	SiO ₂
Огнеупоры муллитовый, корундовый, глина бентонитовая (К3, К10, К11)	Al ₂ O ₃
Доломит (К4)	CaO
Огнеупоры хромитопериклазовый и магнезитовый (К5, К6)	MgO
Огнеупор циркониевый (К7)	Σ(ZrO ₂ + HfO ₂)
Концентрат цирконовый (К8)	ZrO ₂
Карбид кремния (К9)	SiC

Примечание. Для азотированных материалов индикатором нестабильности может быть азот.

На основании полученных данных вычисляют разность результатов определения индикатора нестабильности i -й пары проб (E_i):

$$E_i = C_{Ai} - C_{Bi},$$

где C_{Ai} и C_{Bi} — результат i -го определения индикатора нестабильности в материале СО, хранившемся в ампуле и банке соответственно.

Далее вычисляют общее среднее:

$$\bar{E} = \sum_{i=1}^{10} \frac{\bar{E}_i}{10}.$$

Материал СО стабилен, если выполняется условие:

$$|\bar{E}| \leq U_{0,95}(A) \text{ или } |\bar{E}| \leq \Delta, \quad (1)$$

где $U_{0,95}(A)$ — расширенная неопределенность аттестованного значения (A) с коэффициентом охвата $k = 2$ для уровня доверия 0,95; соответствует границам абсолютной погрешности аттестованного значения ($\pm \Delta$) для доверительной вероятности 0,95.

При отсутствии материала СО, запаянного в ампулы, стабильность оценивают на основе сравнения значений аттестованной (A) и средней воспроизведенной из стандартной упаковки (C_B) характеристик СО. Для этого с использованием стандартизованных или аттестованных методик определяют значение массовой доли контролируемого компонента (элемента) в стандартной упаковке. Выполняют десять серий измерений ($k = 10$) по два параллельных определения в каждой ($i = 1, 2$).

Среднее значение результатов измерений из всех k -серий:

$$(\bar{C}_B) = \sum_{k=1}^{10} \frac{\bar{C}_{Bk}}{10},$$

где $\bar{C}_{Bk}$ — средние арифметические результатов определения индикатора нестабильности материала СО в k -й серии:

$$\bar{C}_{Bk} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^2 C_{Bik}.$$

Материал считается стабильным, если выполняется условие:

$$|A - (\bar{C}_B)| \leq U_{0,95}(A) \text{ или } |A - (\bar{C}_B)| \leq \Delta. \quad (2)$$

Если условия (1) или (2) не выполняются, то эксперимент повторяют. При повторном невыполнении этих условий принимают решение о

возможности дальнейшего применения данного материала СО.

Примеры исследования стабильности для основных видов дисперсных металлургических материалов

Рудное сырье. Исследование стабильности проводят для всех стандартных образцов рудных материалов (более 40 наименований). Полученные результаты — выполнение условий (1) или (2) в 95 % случаев — доказывают стабильность этого вида металлургического сырья.

За последние три десятилетия нестабильными оказались только два меднорудных материала Гайского ГОК — СО Р34 (концентрат медный типа КМ7) и Р35 (руда сульфидная медная). Для этих образцов неравенства (1) и (2) не выполнялись по меди и сере, поэтому материал был признан непригодным для применения в качестве ГСО. С учетом выявленной нестабильности для следующего выпуска СО Р34а и СО ИСО Р35-1 был установлен срок годности экземпляра 5 лет с последующей проверкой стабильности в испытательном центре Института. Для обеспечения стабильности при хранении материал указанных СО был помещен в герметичные запаянные пластиковые банки (для СО Р34а заполненные аргоном). Мониторинг стабильности этих материалов в 2020 г. показал, что условие (1) по сере и меди выполняется, и срок годности экземпляра был продлен на 5 лет.

Ферросплавы. Ферросплавы — самая большая группа дисперсных материалов (более 50 СО), оценивают стабильность всех материалов, приготовленных в виде порошка. При этом 17 материалов за 30 лет исследовали по 3–4 раза.

В этой группе случаев невыполнения условий (1) или (2) выявлено не было, материалы стабильны. Поэтому для вновь выпускаемых ферросплавов устанавливают срок годности экземпляра 20–30 лет (с мониторингом стабильности в течение этого срока).

Шлаки, флюсы, огнеупоры, пылевывбросы. Эта представительная группа материалов — около 35 СО — в основном характеризуется высокой стабильностью.

По результатам многократных многолетних проверок стабильности доменных шлаков (Ш1–Ш3, Ш14) при выпуске нового стандартного образца ИСО Ш16 шлака доменного (ГСО 10782–2016) был установлен срок годности экземпляра 30 лет с мониторингом стабильности в течение этого срока.

Нестабильным оказался только материал СО Ш5в шлака конвертерного, для которого исследовали стабильность массовой доли оксида кальция. Результаты показали, что условия (1) и (2)

не выполняются, поэтому материал СО Ш5в был признан нестабильным и забракован для применения в качестве ГСО. Следующий выпуск шлака конвертерного осуществлен в виде отраслевого стандартного образца Ш5г со сроком годности экземпляра 5 лет с последующей проверкой стабильности в испытательном центре Института.

Множественные исследования стабильности СО огнеупоров (СО К1 – СО К11) и СО пылевых выбросов металлургических агрегатов (СО Э1 – СО Э5) подтвердили неизменную стабильность этих материалов.

В одной статье невозможно представить весь имеющийся фактический материал по данной теме. Другие примеры оценивания стабильности и установления срока годности экземпляров СО можно найти в ранее изданных источниках: для ферросплавов [8, с. 29, 9, с. 29, 10, с. 57], руд и огнеупоров [11, с. 37, 12, с. 44, 13, с. 55], флюсов и шлаков [14, с. 51].

Таким образом, за последние 30 лет оценивание стабильности проведено для 115 типов дисперсных СО: 40 рудных материалов, 41 ферросплава, 18 шлаков и флюсов, 11 огнеупоров и 5 пылевых выбросов металлургических агрегатов. При этом почти для 50 СО оценивание стабильности проведено по 2 – 4 раза.

Исследование стабильности дисперсного и монолитного материала стандартных образцов сталей, сплавов и чугунов. Материалы СО для химического и спектрального анализа сталей, сплавов (на никелевой, железо-никелевой основе, прецизионных) и чугунов находятся в равновесном состоянии, которое обеспечивается технологией выплавки, деформации и термической обработки металла. Это приводит к отсутствию важнейшего фактора нестабильности — каких-либо физических или химических процессов в металле при температурах транспортирования и хранения (от –50 до +50 °С) [3], следствием чего становится стабильность химического состава, а следовательно, и аттестованных характеристик СО.

Стабильность в течение более 30 лет стружки и порошка углеродистых и легированных сталей, сплавов и чугунов подтверждается практикой применения указанных СО (при соблюдении условий хранения и транспортирования, предусмотренных паспортом) на предприятиях и в аналитической лаборатории испытательного центра Института.

Монолитные СО для физических методов анализа еще в меньшей степени, чем стружка, подвержены влиянию внешних воздействий и обладают неизменными метрологическими характеристиками в течение более 50 лет. Монолитные СО не нуждаются в проверке стабильности в течение этого времени.

Опыт производителей стандартных образцов показал, что среди дисперсных материалов СО, состав которых подвержен изменениям, оказались сульфидные руды, агломераты, некоторые ферросплавы и лигатуры [5]. Немногочисленные примеры из практики приведены в работе [15]. Так, американский СО малоуглеродистого феррованадия в течение года пришел в негодность из-за нестабильности. В стандартном образце феррованадия (СО77д), выпущенном ИСО более 40 лет назад, за семь лет после утверждения аттестованное содержание ванадия уменьшилось с 48,51 до 47,99 % по неустановленной причине. Кроме того, известен случай увеличения за три года содержания углерода в образце силикокальция (СО 332) более чем на 0,1 % за счет взаимодействия с углекислотой окружающего воздуха.

Заключение

Большинство дисперсных материалов СО руд, шлаков, флюсов, огнеупоров, ферросплавов и других материалов прошло проверку стабильности: СО имеют фактический срок годности экземпляра более 10 лет.

Мониторинг стабильности дисперсных материалов СО, выпущенных Институтом, позволяет выявить единичные случаи их нестабильности (СО Р34, Р35 и Ш5в).

Для вновь выпускаемых дисперсных СО срок годности экземпляра назначают с учетом стабильности аналогичного материала. При выпуске новых дисперсных материалов СО, не имеющих аналогов, контроль стабильности проводится через 3 – 5 лет или при первом обнаружении отличий химического состава СО от аттестованных значений.

Таким образом, большой массив данных по исследованию фактической стабильности материалов стандартных образцов и постоянный мониторинг их стабильности позволяют ЗАО «ИСО» оперативно контролировать возможное изменение их состава, а также обоснованно назначать сроки годности экземпляров СО.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ Р 8.810–2012. Государственная система обеспечения единства измерений (ГСИ). Стандартные образцы. Программа и методика определения метрологических характеристик. — М.: Стандартинформ, 2019. — 15 с.
2. ГОСТ ISO Guide 30–2019. Стандартные образцы. Некоторые термины и определения. М.: Стандартинформ, 2019. — 8 с.
3. ГОСТ ISO Guide 35–2015. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). — М.: Стандартинформ, 2017. — 57 с.
4. ГОСТ ISO Guide 34–2014. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. — М.: Стандартинформ, 2019. — 35 с.
5. Плинер Ю. Л., Степин В. В., Устинова В. И. Стандартные образцы металлургических материалов. — М.: Металлургия, 1976. — 296 с.

6. **Шаевич А. Б.** Стандартные образцы для аналитических целей. — М.: Металлургия, 1987. — 184 с.
7. Р 50.2.031–2003. Рекомендации по метрологии. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Методика оценивания характеристики стабильности. — М.: Госстандарт России, 2004.
8. **Лаппо С. И., Рубинштейн Е. А.** Проверка стабильности материала стандартных образцов ферросплавов / Стандартные образцы в черной металлургии: тем. отр. сб. № 9. — М.: Металлургия, 1980. С. 29 – 32.
9. **Василевская Л. В., Пырина М. П.** Стабильность химического состава стандартных образцов / Разработка и применение стандартных образцов материалов черной металлургии: тем. сб. науч. тр. — М.: Металлургия, 1985. С. 29 – 31.
10. **Рубинштейн Е. А., Колтунова Л. В.** Стабильность стандартных образцов состава ферросплавов / Метрологический контроль в химико-аналитических лабораториях: тем. сб. науч. тр. — М.: Металлургия, 1989. С. 57 – 60.
11. **Василевская Л. В., Рубинштейн Е. А., Круглова М. Н., Мысова Е. П.** Изучение стабильности химического состава стандартных образцов железорудного сырья / Новые методы аттестации стандартных образцов: тем. сб. науч. тр. — М.: Металлургия, 1986. С. 37 – 41.
12. **Василевская Л. В., Шорина З. Г., Эндебера Т. С., Базанова Л. А.** Изучение стабильности материала стандартных образцов хромовых и марганцевых руд и огнеупоров / Аттестация и применение стандартных образцов материалов черной металлургии: тем. сб. науч. тр. — М.: Металлургия, 1987. С. 44 – 47.
13. **Рубинштейн Е. А., Колтунова Л. В.** Стабильность химического состава стандартных образцов огнеупоров / Контроль качества аналитических работ в черной металлургии: тем. сб. науч. тр. № 4. — М.: Металлургия, 1994. С. 55 – 59.
14. **Рубинштейн Е. А., Колтунова Л. В.** Стабильность химического состава флюсов и шлаков / Разработка и применение стандартных образцов материалов черной металлургии: тем. сб. науч. тр. — М.: Металлургия, 1990. С. 51 – 53.
15. **Плинер Ю. Л., Кузьмин И. М.** Метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции. — М.: Металлургия, 1989. — 216 с.
3. ISO Guide 35:2006. Reference materials. General and statistical principles for certification. <https://www.iso.org/standard/32269.html> (accessed December 10, 2022).
4. ISO Guide 34:2009. General requirements for the competence of reference material producers. <https://www.iso.org/standard/50174.html> (accessed December 10, 2022).
5. **Pliner Y. L., Stepin V. V., Ustinova V. I.** The CRMs of metallurgical materials. — Moscow: Metallurgiya, 1976. — 296 p. [in Russian].
6. **Shaevich A. B.** The CRMs for analytical purposes. — Moscow: Metallurgiya, 1987. — 184 p. [in Russian].
7. R 50.2.031–2003. Metrological recommendations. The CRMs of materials and substances composition and characteristic. The methods of stability characteristic estimation. — Moscow: Gosstandart Rossii 2004 [in Russian].
8. **Lappo S. I., Rubinshtein E. A.** The stability control of ferroalloy material CRM's / CRMs in ferrous metallurgy: sectoral thematic collection. N 9. — Moscow: Metallurgiya, 1980. P. 29 – 32 [in Russian].
9. **Vasilevskaya L. V., Pirina M. P.** The stability of CRMs chemical composition / The development and application of reference materials: thematic collection of scientific papers. — Moscow: Metallurgiya, 1985. P. 29 – 31 [in Russian].
10. **Rubinshtein E. A., Koltunova L. V.** The stability of composition of ferroalloys CRMs / Metrological control in the chemical laboratory: thematic collection of scientific papers. — Moscow: Metallurgiya, 1989. P. 57 – 60 [in Russian].
11. **Vasilevskaya L. V., Rubinshtein E. A., Kruglova M. N., Mysova E. P.** The stability research of the chemical composition of the iron ore raw material CRM's / New methods of CRM's certification: thematic collection of scientific papers. — Moscow: Metallurgiya, 1986. P. 37 – 41 [in Russian].
12. **Vasilevskaya L. V., Shorina Z. G., Andebery T. S., Bazanova L. A.** The stability research of the chrome and manganese ores material and refractory CRM's / Certification and application of ferrous metallurgy materials CRM's: thematic collection of scientific papers. — Moscow: Metallurgiya, 1987. P. 44 – 47 [in Russian].
13. **Rubinshtein E. A., Koltunova L. V.** The chemical composition stability of refractory CRM's / The control of analytical work in ferrous metallurgy: thematic collection of scientific papers. N. 4. — Moscow: Metallurgiya, 1994. P. 55 – 59 [in Russian].
14. **Rubinshtein E. A., Koltunova L. V.** The chemical composition stability of flux and slag / The development and application of ferrous metallurgy CRM's: thematic collection of scientific papers. — Moscow: Metallurgiya, 1990. P. 51 – 53 [in Russian].
15. **Pliner Yu. L., Kuzmin I. M.** Metrological problems of analytical quality control of metal products. — Moscow: Metallurgiya, 1989. — 216 p. [in Russian].

REFERENCES