

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-53-56>

РАЗРАБОТКА КОМПЛЕКТА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИСО УГ141 – ИСО УГ146 ДЛЯ ГРАДУИРОВКИ ЭМИССИОННЫХ И РЕНТГЕНОВСКИХ СПЕКТРОМЕТРОВ

© Татьяна Ивановна Игнатенко*, Мария Викторовна Третьякова, Елена Альбертовна Лащенко, Алевтина Григорьевна Трофимова

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

Статья поступила 10 декабря 2022 г. Поступила после доработки 20 декабря 2022 г. Принята к публикации 28 декабря 2022 г.

Институт стандартных образцов выпускает комплект стандартных образцов утвержденного типа (ГСО) сталей углеродистых и низколегированных для градуировки эмиссионных и рентгеновских спектрометров ИСО УГ141 – ИСО УГ146. Композиция комплекта разработана таким образом, чтобы при минимальном количестве образцов обеспечить получение градуировочных характеристик для определения 26 элементов, контролируемых по программе низколегированных и углеродистых сталей. При этом в комплекте ИСО УГ141 – ИСО УГ146 аттестованы содержания таких редко встречающихся элементов, как церий, свинец, висмут, тантал и др. Приведены состав комплекта и градуировочные зависимости для определения ряда элементов, полученные с использованием атомно-эмиссионных спектрометров Spectrolab M11 и Q8 Magellan и рентгеновского спектрометра ARL 9900. Выполнен эксперимент по исследованию согласованности данного комплекта с образцами ИСО УГ01 – ИСО УГ91 и аналогичными образцами чешского комплекта CRM 180 – 189, который используют при градуировке большинства зарубежных и отечественных эмиссионных спектрометров.

Ключевые слова: калибровка (градуировка); сертифицированные стандартные образцы; комплекты стандартных образцов утвержденного типа; сталь; атомно-эмиссионная спектрометрия; и рентгенофлуоресцентный анализ.

DEVELOPMENT OF A SET OF STEEL CERTIFIED REFERENCE MATERIALS ISO UG141 – ISO UG146 FOR CALIBRATION OF SPECTROMETERS

© Tatiana I. Ignatenko*, Maria V. Tretiakova, Elena A. Lashchenova, Alevtina G. Trofimova

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

Received December 10, 2022. Revised December 20, 2022. Accepted December 28, 2022.

The Institute for Certified Reference Materials launched a set of certified reference materials (CRM) of carbon and low-alloy steels for calibration of atomic emission and X-ray spectrometers ISO UG141 – ICRM UG146. The composition of the set is designed in a way that ensure obtaining calibration characteristics for 26 elements to be controlled by the program of low-alloy and carbon steels with the minimum number of samples. At the same time, the content of such rare elements as cerium, lead, bismuth, tantalum, etc. are also certified in ISO UG141 – ISO UG146. A tentative composition of the set as well as the calibration curves obtained on Spectrolab M11 (AES), Q8 Magellan (AES), and ARL 9900 (XRF) spectrometers are presented. An experiment was performed to prove the consistency of this set with ISO UG01 – ICRM UG91 samples and similar samples produced by foreign manufacturers.

Keywords: calibration; certified reference material; set of certified reference materials; steel; atomic emission spectrometry; X-ray fluorescence analysis.

Введение

Как известно, стандартные образцы (СО) играют ключевую роль в обеспечении единства и сопоставимости измерений [1 – 3]. Они гаранти-

руют точность результатов измерений и включены в процесс контроля качества продукции. В работе аналитической лаборатории их используют для поверки и градуировки оборудования,

Аттестованные содержания элементов (%) комплекта стандартных образцов ИСО УГ141 – ИСО УГ146

Certified values of the element content (%wt.) for CRM set ISO UG141 – ISO UG146

Индекс СО	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Ti	V
ИСО УГ141	0,163	0,390	0,90	0,780	0,686	0,293	0,472	0,104	0,294
ИСО УГ142	0,107	0,608	0,537	2,91	0,129	0,83	0,799	0,0075	0,42
ИСО УГ143	1,52	1,26	1,41	0,241	2,61	0,48	0,046	0,084	0,094
ИСО УГ144	0,465	0,858	0,141	0,412	4,98	1,32	0,136	0,293	0,143
ИСО УГ145	0,312	0,164	0,220	1,101	0,453	0,162	1,34	0,020	0,68
ИСО УГ146	0,773	1,99	2,42	0,186	1,39	0,028	0,271	0,075	0,062
Индекс СО	Co	Cu	Al	Nb	S	P	Sn	Sb	Pb
ИСО УГ141	0,0414	0,190	0,011	0,099	0,028	0,029	0,089	0,011	0,0068
ИСО УГ142	0,087	0,794	0,084	0,049	0,0119	0,051	0,0126	0,028	0,041
ИСО УГ143	0,0171	0,112	0,320	0,014	0,0039	0,013	0,059	0,010	0,0074
ИСО УГ144	0,0245	0,064	0,069	0,018	0,071	0,022	0,027	—	0,0017
ИСО УГ145	0,161	0,307	0,009	0,102	0,059	0,0066	0,0072	—	0,021
ИСО УГ146	0,0128	0,593	0,017	0,047	0,028	—	—	—	0,011
Индекс СО	As	Zr	Bi	Ca	Ce	B	Ta	Zn	N
ИСО УГ141	0,0084	—	—	—	—	0,0099	0,031	0,0017	0,0092
ИСО УГ142	0,006	—	0,012	0,001	—	—	—	0,0057	0,0201
ИСО УГ143	0,0054	0,198	0,008	0,0015	0,019	0,001	—	0,013	0,0057
ИСО УГ144	0,018	0,068	—	—	0,004	0,0043	—	0,0012	0,011
ИСО УГ145	0,034	0,008	0,0052	0,0006	—	0,0019	—	0,0017	0,012
ИСО УГ146	0,056	—	0,0038	0,0023	0,009	0,0019	0,029	0,0098	0,0168

разработки и аттестации методик анализа, контроля качества результатов анализа, установления прослеживаемости измерений, а также при подтверждении технической компетентности лаборатории [4, 5]. В спектральном анализе важное значение имеет градуировка спектрометров, которая должна продемонстрировать метрологическую прослеживаемость [6] к соответствующей основе для сравнения, например, к аттестованным значениям сертифицированных стандартных образцов, предоставленных компетентным изготовителем [7].

Задача формирования независимости нашей страны от СО иностранных государств, поставленная еще в начале 70-х годов прошлого века, в настоящее время приобрела особую актуальность [8]. В связи с этим возникла необходимость в выпуске комплекта сертифицированных стандартных образцов с максимальным количеством аттестованных элементов для анализа углеродистых и низколегированных сталей.

В ЗАО «ИСО» разработан комплект стандартных образцов для спектрального анализа ИСО УГ141 – ИСО УГ146, предназначенный для построения градуировочных зависимостей для определения 26 элементов, контролируемых по программе анализа углеродистых и низколегированных сталей. Композиция образцов комплекта аналогична по диапазонам и аттестуемым харак-

теристикам чешскому комплекту CRM 180 – 189, который используют при градуировке большинства зарубежных и отечественных эмиссионных спектрометров. В комплекте ИСО УГ141 – ИСО УГ146 аттестованы содержания таких редко встречающихся элементов, как церий, свинец, висмут, цинк, тантал, что должно обеспечить необходимую достоверность и прослеживаемость результатов их определения. Материал комплекта выплавлен в Чехии, исследование однородности материала и установление аттестуемых характеристик выполнены в ЗАО «ИСО».

Состав комплекта приведен в таблице.

Необходимо было изучить возможность использования комплекта ИСО УГ141 – ИСО УГ146 для получения монотонных градуировочных зависимостей и совместного применения с ранее выпущенными комплектами [9] или их замещения.

Материалы и методы исследования

Для решения поставленных задач в ЗАО «ИСО» был проведен специальный эксперимент с использованием эмиссионных спектрометров Q8 Magellan и Spectrolab M11, а также рентгеновского спектрометра ARL 9900, позволивший оценить возможность получения монотонных зависимостей при градуировке спектро-

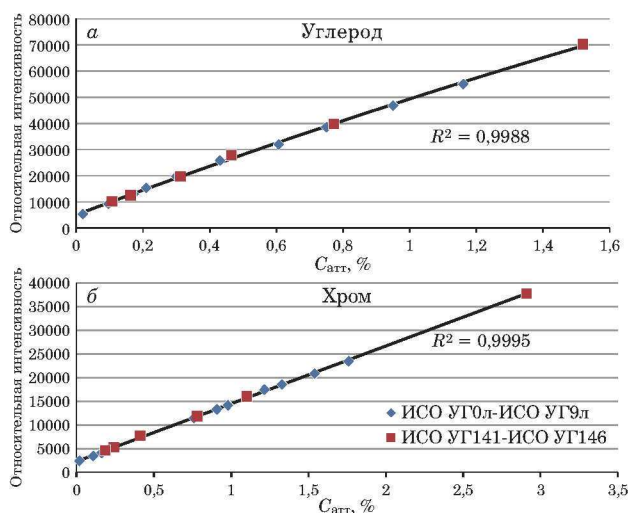


Рис. 1. Градуировочные зависимости для определения углерода (а) и хрома (б), полученные с использованием эмиссионного спектрометра Q8 Magellan

Fig. 1. Calibration curves for carbon (a) and chromium (b) determination (Q8 Magellan spectrometer)

метров с использованием образцов ИСО УГ141 – ИСО УГ146, согласованность этого комплекта СО с ранее выпущенным комплектом ИСО УГ0Л – ИСО УГ9Л и комплектом CRM 180 – 189 чешского производства.

На рис. 1 в качестве примера приведены градуировочные зависимости для определения углерода и хрома, полученные с использованием атомно-эмиссионного спектрометра Q8 Magellan.

На рис. 2 представлены градуировочные зависимости для определения свинца (а), циркония (б) и висмута (в), полученные с использованием эмиссионного спектрометра Spectrolab M 11.

На рис. 3 приведены градуировочные зависимости для определения марганца (а) и никеля (б), полученные с использованием рентгеновского спектрометра ARL 9900

Аналогичные результаты получены для всех элементов, аттестованных в комплекте. Следует отметить, что комплект ИСО УГ141 – ИСО УГ146 предназначен именно для градуировки, поскольку основной задачей при разработке композиции комплекта была возможность построения с его использованием градуировочных зависимостей для определения всех планируемых характеристик в требуемом диапазоне измерений, поэтому химический состав образцов комплекта не соответствует каким-либо определенным маркам сталей.

Заключение

Результаты проведенных исследований позволяют рекомендовать выпущенный ЗАО «ИСО» комплект стандартных образцов ИСО

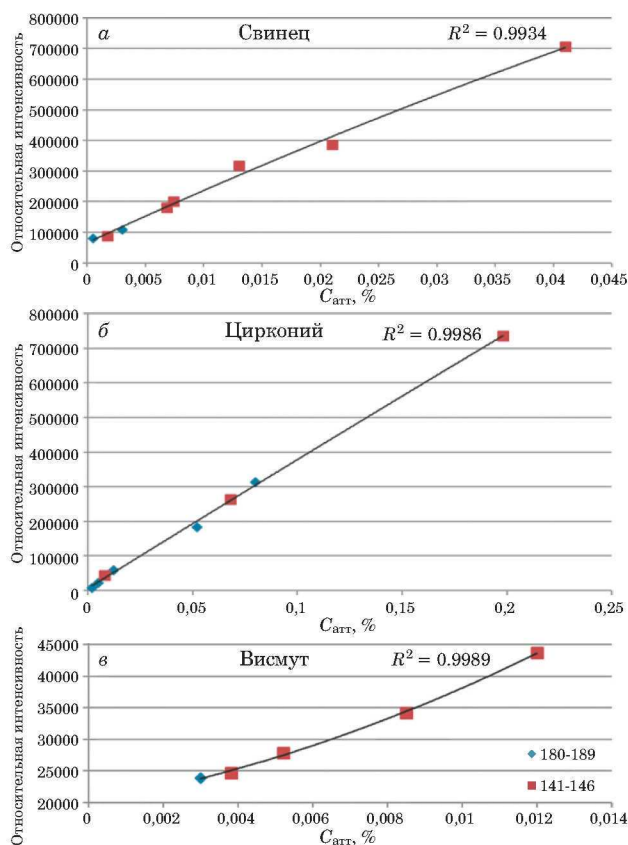


Рис. 2. Градуировочные зависимости для определения свинца (а), циркония (б) и висмута (в), полученные с использованием эмиссионного спектрометра Spectrolab M 11

Fig. 2. Calibration curves for the determination of lead (a), zirconium (b), and bismuth (c) (Spectrolab M 11 spectrometer)

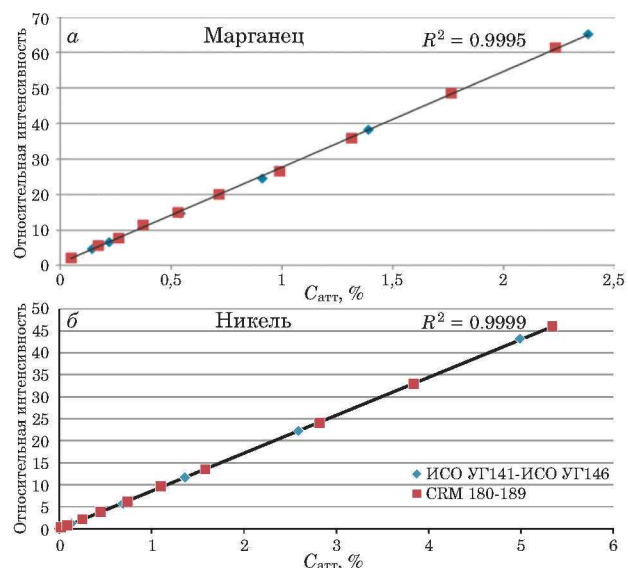


Рис. 3. Градуировочные зависимости для определения марганца (а) и никеля (б), полученные с использованием рентгеновского спектрометра ARL 9900

Fig. 3. Calibration curves for the determination of manganese (a) and nickel (b) (spectrometer ARL 9900)

УГ141 – ИСО УГ146 к применению как для самостоятельной градуировки атомно-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных спектрометров, так и для дополнения градуировок, построенных с использованием отечественных и зарубежных образцов [10]. Данный комплект по диапазонам определяемых содержаний и количеству аттестованных элементов позволит заменить широко применяемый в практике спектрального анализа комплект CRM 180 – 189 чешского производства.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Акланд М. И., Поносов В. И.** Стандартные образцы и их применение / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 1. Ч. II. С. 6 – 13. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-06-13
2. **Rasberry S. D.** Certified Reference Materials in Analytical Chemistry — A Century of NIST Contribution / Accred. Qual. Assur. 2001. Vol. 6. N 3. P. 95 – 99. DOI: 10.1007/PL00010448
3. **Surinder P. Singh, Jariya Buajarn, Leena Joseph.** Certified Reference Materials for Scientific and Industrial Applications / Mapan J. Metrol. Soc. India. 2022. Vol. 37. N 3. P. 465 – 467. DOI: 10/10007/s12647-022-00604-y
4. **Ellison S. L. R., Williams A.** (eds.). Eurachem / CITAC Guide: Metrological Traceability in Analytical Measurement (2nd ed., 2019). http://www.eurochem.org/images/stories/Guides/pdf/ECTRC_2019_EN_P1.pdf (дата обращения 10.12.2022)
5. **Котляревская Э. Н., Валиахметова Е. Н.** Прослеживаемость аттестованных значений стандартных образцов предприятий и отраслей материалов металлургического производства / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 1. Ч. II. С. 46 – 48. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-46-48
6. Политика Органа по аккредитации ААЦ «Аналитика» по обеспечению метрологической прослеживаемости результатов измерений. — М., 2022. — 13 с.
7. ГОСТ ISO/IEC 17025–2019. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2021. — 25 с.
8. **Медведевских С. В., Осинцева Е. В.** Стандартные образцы — материальная основа обеспечения единства измерений / Экономика качества. 2016. № 2 (14). <http://www.eq-journal.ru>
9. **Третьякова М. В., Игнатенко Т. И., Лашеннова Е. А., Трофимова А. Г.** Разработка новых комплектов стандартных образцов сталей для спектрального анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 1. Ч. II. С. 33 – 37. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-33-37
10. ГОСТ ISO Guide 35–2015. Стандартные образцы — Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). — М.: Стандартинформ, 2016. — 61 с.

REFERENCES

1. **Akland M. I., Ponomov V. I.** Reference materials and their use / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 1. Part II. P. 6 – 13 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-06-13
2. **Rasberry S. D.** Certified Reference Materials in Analytical Chemistry — A Century of NIST Contribution / Accred. Qual. Assur. 2001. Vol. 6. N 3. P. 95 – 99. DOI: 10.1007/PL00010448
3. **Surinder P. Singh, Jariya Buajarn, Leena Joseph.** Certified Reference Materials for Scientific and Industrial Applications / Mapan J. Metrol. Soc. India. 2022. Vol. 37. N 3. P. 465 – 467. DOI: 10/10007/s12647-022-00604-y
4. **Ellison S. L. R., Williams A.** (eds.). Eurachem / CITAC Guide: Metrological Traceability in Analytical Measurement (2nd edition, 2019). http://www.eurochem.org/images/stories/Guides/pdf/ECTRC_2019_EN_P1.pdf (accessed December 10, 2022)
5. **Kotlyarevskaya E. N., Valiakhmetova E. N.** Traceability of the certified values of the reference materials of the branches and in house reference materials of the materials of metallurgical production / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 1. Part II. P. 46 – 48 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-46-48
6. Policy of the Accreditation Agency of the AAC “Analitica” to ensure metrological traceability of measurement results. — Moscow, 2022. — 13 p. [in Russian].
7. ГОСТ ISO/IEC 17025–2019. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. — Moscow: Standardinform, 2021. — 25 p. [in Russian].
8. **Mevedevskikh S. V., Osintseva E. V.** Reference Material Basis of Ensuring the Uniformity of Measurements / Ékon. Kach. 2016. N 2(14) [in Russian]. <http://www.eq-journal.ru>
9. **Ignatenko T. I., Tretiakova M. V., Lashchenova E. A., Trofimova A. G.** Elaboration of the new sets of certified reference materials of steels for spectrometry / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 1. Part II. P. 33 – 37 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-33-37
10. ISO Guide 35:2006. Reference materials. General and statistical principles for certification. <https://www.iso.org/standard/39269.html> (accessed December 10, 2022).