

ISSN 1028-6861
ISSN 2588-0187 (online)

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

2023. № 2(II)

Том 89

ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»):

- является ведущим производителем сертифицированных стандартных образцов (ССО) сырья и материалов металлургического производства в России и странах СНГ;
- имеет многолетний опыт разработки, характеризации и испытаний ССО, в том числе стандартных образцов утвержденного типа;
- входит в состав Государственной службы стандартных образцов (ГССО) состава и свойств веществ и материалов.

Номенклатура постоянно выпускаемых образцов для химического и спектрального анализа включает более 500 типов ССО:

- железных, марганцевых, хромовых и медных руд и концентратов;
- сталей;
- чугунов;
- ферросплавов;
- сплавов на железоникелевой и никелевой основах;
- прецизионных сплавов;
- бронз;
- меди;
- материалов на основе титана;
- металлургических шлаков;
- флюсов;
- огнеупоров;
- пылевых выбросов металлургических агрегатов.

Информация о метрологических и технических характеристиках ССО, включающая каталог выпускаемых ССО, размещена на сайте института:

www.icrm-ekb.ru

Контакты по вопросам поставки стандартных образцов:

Тел.: +7 (343) 228-18-92,

E-mail: market@icrm-ekb.ru

Контакты по вопросам производства и испытаний стандартных образцов:

Тел.: +7 (343) 228-18-94,

E-mail: e.kolpakova@icrm-ekb.ru

№ 2 (II) 2023
Том 89

Основан в январе 1932 г.

Адрес издательства
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ»

119334 Москва, Ленинский пр-т, 49,
ИМЕТ им. А. А. Байкова,
редакция журнала
«Заводская лаборатория.
Диагностика материалов».
Тел./факс: (499) 135-62-75,
тел.: (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
http://www.zldm.ru

Журнал «Заводская лаборатория.
Диагностика материалов» входит
в список изданий, рекомендованных ВАК
при защите кандидатских и докторских
диссертаций, включён в международную
базу данных Scopus.

Учредитель
ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ» , 2023
Перепечатка материалов журнала «Заводская ла-
боратория. Диагностика материалов» допускает-
ся только с письменного разрешения редакции.
При цитировании ссылка обязательна.

Журнал зарегистрирован
в Комитете по печати РФ:
№ 016226 от 18.06.97 г.

Лицензия на издательскую
деятельность № 065155
от 06.05.97 г.

Отпечатано в типографии
издательства «Фолиум»
127411, Москва,
Дмитровское ш., 157, стр. 6.
Тел.: (499) 258-08-28

Подписано в печать 22.01.2023
Формат 60 × 88 $\frac{1}{8}$.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

**ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ**

Логотип «Заводская лаборатория. Диагностика
материалов®» является зарегистрированной тор-
говой маркой ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ». Все
права охраняются законом.

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ НАУЧНЫЙ ЖУРНАЛ ПО АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ, ФИЗИЧЕСКИМ, МЕХАНИЧЕСКИМ
И МАТЕМАТИЧЕСКИМ МЕТОДАМ ИССЛЕДОВАНИЯ, А ТАКЖЕ СЕРТИФИКАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

СОДЕРЖАНИЕ

К 60-летию Института стандартных образцов

- Степановских В. В.** Институту стандартных образцов — шесть-
десят лет! Российские стандартные образцы: история в лицах . . . 5
- Степановских В. В., Хузагалеева Р. К., Колпакова Е. К.**
Метрологическая прослеживаемость матричных стандартных об-
разцов 21
- Колпакова Е. К., Хузагалеева Р. К., Степановских В. В.**
Планирование межлабораторного эксперимента при производстве
стандартных образцов ЗАО «ИСО» и статистическая обработка по-
лученных результатов 28
- Щукина М. Ю., Козьмин В. А., Бодров В. В., Чеснокова К. В.**
Исследование стабильности стандартных образцов металлурги-
ческих материалов 33
- Сприкут Р. В., Мазничевский А. Н.** Изготовление специальных
сталей для стандартных образцов в условиях ООО «Ласмет» . . . 39
- Бухбиндер Г. Л., Каримова Т. А., Качин С. В.** Аттестация стан-
дартных образцов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с
индуктивно-связанной плазмой с использованием градуировки по
отношениям концентраций 43
- Третьякова М. В., Лашенкова Е. А., Кочергина Е. В.** Распи-
рение и оптимизация номенклатуры стандартных образцов для
спектрального анализа чугуна 49
- Игнатенко Т. И., Третьякова М. В., Лашенкова Е. А., Тро-
фимова А. Г.** Разработка комплекта стандартных образцов ИСО
УГ141 – ИСО УГ146 для градуировки эмиссионных и рентгеновских
спектрометров 53
- Марочкина В. В., Буева Е. И., Кулагина Е. С.** Сравнительный
анализ методик определения хрома, ванадия, меди, никеля, марган-
ца в сталях и чугунах методом атомно-абсорбционной спектро-
метрии с атомизацией в пламени 57
- Шалыгина Л. В., Попкова Г. Н.** Определение тантала в сталях
методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связан-
ной плазмой 65
- Эндеберя Т. С., Ахметова Е. А., Щукина М. Ю., Бодров В. В.**
Разработка стандартных образцов материалов на основе титана . . . 70
- Голубкова Е. В., Комина И. Г., Чиканцева Е. И.** Валидация и
верификация методик измерений: мнения и взгляды 77
- Валиахметова Е. Н., Соседкова О. С., Хузагалеева Р. К., Кол-
пакова Е. К.** Цифровизация. Будни аккредитованного лица . . . 81

Редакционная коллегия:

Главный редактор

МАХУТОВ Николай Андреевич,
чл.-корр. РАН, Институт машиноведения
им. А. А. Благонравова РАН, Москва

АЛЫМОВ Михаил Иванович,
чл.-корр. РАН, ИСМАН,
Черноголовка Московской обл.

БАРИНОВ Сергей Миронович,
чл.-корр. РАН, ИМЕТ РАН, Москва

БЕРТО Филиппо,
профессор Норвежского университета науки и
технологии, Норвегия, Тронхейм

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович,
академик РАН, ИМЕТ РАН, Москва

ДЕДОВ Алексей Георгиевич,
акад. РАН, РГУНиГ им. И. М. Губкина, Москва

ЖУКОВА Валентина Анатольевна,
профессор Университета страны басков,
Испания, Сан-Себастьян

ЗОЛОТОВ Юрий Александрович,
академик РАН, МГУ им. М. В. Ломоносова,
Москва

ИСАЕВ Лев Константинович,
докт. техн. наук, ВНИИМС, Москва

КАЗАРЯН Сергей Гургенович,
профессор Лондонского имперского
колледжа, Великобритания, Лондон

КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич,
профессор Технического университета, ЮАР,
Претория

КЛЮЕВ Владимир Владимирович,
академик РАН,
ЗАО НИИМ МНПО «Спектр»

КОЖАК Дражан,
профессор Университета имени Йосипа Юрая
Штресмайера, Хорватия, Осиек

КОТОУСОВ Андрей Георгиевич,
профессор Университета Аделаиды,
Австралия, Аделаида

МАТВИЕНКО Юрий Григорьевич,
профессор докт. техн. наук,
Институт машиноведения
им. А. А. Благонравова РАН, Москва

МАТЮНИН Вячеслав Михайлович,
профессор докт. техн. наук,
Национальный исследовательский
университет «МЭИ», Москва

МОРОЗОВ Евгений Михайлович,
профессор докт. техн. наук,
Московский инженерно-физический
институт (МИФИ), Москва

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич,
профессор Автономного университета
Барселона, Испания

НОВИКОВ Дмитрий Александрович,
чл.-корр. РАН, Институт проблем
управления им. В. А. Трапезникова РАН,
Москва

НОСОВА Марина Евгеньевна,
заместитель главного редактора

ОРЛОВ Александр Иванович,
профессор докт. техн. наук, докт. экон. наук,
МГТУ им. Н. Э. Баумана, Москва

ПЛОВИНАЖ Гай,
профессор, Университет Лорейн, Франция

ШПИГУН Олег Алексеевич,
чл.-корр. РАН,
МГУ им. М. В. Ломоносова, Москва

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Председатель чл.-корр. РАН О. А. ШПИГУН

Докт. хим. наук В. Б. БАРАНОВСКАЯ, докт. техн. наук Г. И. БЕ-
БЕШКО, проф. докт. хим. наук Е. Г. ВИНОКУРОВ, акад. РАН
К. В. ГРИГОРОВИЧ, проф. докт. хим. наук В. И. ДВОРКИН, акад. РАН
А. Г. ДЕДОВ, канд. хим. наук В. К. КАРАНДАШЕВ, докт. хим. наук
Т. А. МАРЮТИНА, докт. хим. наук И. А. РОДИН, докт. хим. наук
П. С. ФЕДОТОВ, доц. канд. хим. наук Д. Г. ФИЛАТОВА, проф. докт.
физ.-мат. наук М. Н. ФИЛИППОВ, докт. хим. наук С. Н. ЯШКИН

Редактор отдела канд. хим. наук Е. И. РЕВИНА

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель проф. докт. техн. наук Ю. Г. МАТВИЕНКО

Физические методы исследования и контроля — проф. докт.
физ.-мат. наук В. Г. КОСТИШИН (председатель подсекции), чл.-корр.
РАН М. И. АЛЫМОВ, докт. физ.-мат. наук А. С. АРОНИН, докт.
физ.-мат. наук С. Г. БУТА, проф. докт. техн. наук С. В. ДОБАТКИН,
канд. физ.-мат. наук А. О. РОДИН, канд. физ.-мат. наук В. Н. СЕРЕБ-
РЯНЫЙ, докт. техн. наук В. Г. ШЕВАЛДЫКИН

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность —
чл.-корр. РАН С. М. БАРИНОВ, проф. докт. техн. наук Ж. М. БЛЕДНО-
ВА, чл.-корр. РАН А. М. БОЛЬШАКОВ, проф. докт. техн. наук
Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук А. Г. КАЗАНЦЕВ, докт. техн. наук
И. Е. КАЛАШНИКОВ, проф. докт. техн. наук В. В. МОСКВИЧЕВ,
проф. докт. техн. наук Ю. Г. МАТВИЕНКО, проф. докт. техн. наук
В. М. МАТЮНИН, чл.-корр. РАН Н. А. МАХУТОВ, проф. докт. техн.
наук Е. М. МОРОЗОВ, проф. докт. техн. наук В. Н. ПЕРМЯКОВ,
чл.-корр. РАН О. А. ПЛЕХОВ, проф. докт. техн. наук И. А. РАЗУМОВ-
СКИЙ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Председатель чл.-корр. РАН Д. А. НОВИКОВ

Проф. докт. техн. наук Н. Н. БАХТАДЗЕ, докт. физ.-мат. наук
М. В. ГУБКО, проф. докт. техн. наук, докт. экон. наук А. И. ОРЛОВ,
проф. докт. техн. наук Ю. В. СИДЕЛЬНИКОВ, проф. докт. техн. наук
Н. В. СКИБИЦКИЙ, проф. докт. физ.-мат. наук В. В. СТРИЖОВ, проф.
докт. техн. наук В. О. ТОЛЧЕЕВ

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

№ 2 (II) 2023
VOL. 89

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. MATERIALS DIAGNOSTICS

A MONTHLY SCIENTIFIC AND TECHNICAL JOURNAL ON ANALYTICAL CHEMISTRY, PHYSICAL, MATHEMATICAL, AND MECHANICAL METHODS OF RESEARCH, AS WELL AS THE CERTIFICATION OF MATERIALS

Published since 1932

Publisher Address:

JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL"
Baykov Institute
of Materials Science
49, Leninsky prosp.
Moscow 119334, Russia,
"Zavodskaya laboratoriya.
Dagnostika materialov"

Phone/fax: +7 (499) 135-62-75,
phone: +7 (499) 135-96-56
e-mail: zavlabor@imet.ac.ru
<http://www.zldm.ru>

The journal is included in the list of publications recommended by the Higher Attestation Commission for the PhD thesis presentations and is indexed by Scopus.

Founder

© TEST-ZL Publishing, LLC, 2023

The reprint of the journal materials is allowed only with the written permission of the editorial office. When quoting a reference is required.

The journal is registered
with the Committee on Press
of the Russian Federation:
No. 016226 of June 18, 1997.

Publishing license
No. 065155 of May 6, 1997.

Printed in the printing house
of the Folium Publishing Co.
157/6, Dmitrovskoe sh.
Moscow 127411, Russia.
Phone: +7 (499) 258-08-28

Signed in print 22.01.2023
Format 60 × 88 1/8.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5

The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

Logo "Заводская лаборатория. Диагностика материалов®" is a registered trademark of TEST-ZL Publishing, LLC. All rights are protected by law.

Contents

To the 60th anniversary of the Institute for Certified Reference Materials

Stepanovskikh V. V. 60 th anniversary of the Institute for Certified Reference Materials! Russian reference materials: history in persons	5
Stepanovskikh V. V., Khuzagaleeva R. K., Kolpakova E. K. Metrological traceability of matrix reference materials	21
Kolpakova E. K., Khuzagaleeva R. K., Stepanovskikh V. V. Inter-laboratory experiment design in the production of reference materials (ICRM) and statistical processing of the results obtained	28
Shchukina M. Yu., Kozmin V. A., Bodrov V. V., Chesnokova K. V. Study of the stability of standard samples of metallurgical materials	33
Sprikut R. V., Maznichevsky A. N. Production of the steels of special duty at the "Lasmet" Ltd. for developing reference samples	39
Buchbinder G. L., Karimova T. A., Kachin S. V. Application of verification and validation procedures depending on the method used	43
Tretiakova M. V., Lashchenova E. A., Kochergina E. V. Expansion and optimization of the nomenclature of certified reference materials for spectral analysis of cast irons	49
Ignatenko T. I., Tretiakova M. V., Lashchenova E. A., Trofimova A. G. Development of a set of steel certified reference materials ISO UG141 – ISO UG146 for calibration of spectrometers	53
Marochkina V. V., Bueva E. I., Kulagina E. S. Comparative analysis of methods for the determination of chromium, vanadium, copper, nickel, and manganese in steel and cast iron by flame atomic absorption spectrometry	57
Shalygina L. V., Popkova G. N. Determination of tantalum in alloy steels by atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma	65
Endeberya T. S., Akhmetova E. A., Schukina M. Yu., Bodrov V. V. Development of titanium-based certified reference materials	70
Golubkova E. V., Komina I. G., Chikantseva E. I. Validation and verification of measurement methods: opinions and views	77
Valiachmetova E. N., Sosedkova O. S., Khuzagaleeva R. K., Kolpakova E. K. Digitalization. Weekdays of accredited conformity assessment body	81

Editorial Board:

Editor-in-chief

MAKHUTOV Nikolay A.,

Corresponding member of RAS, Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences Russian Federation, Moscow, Russia; e-mail: imash-ru@mail.ru

ALYMOV Mikhail I.,

Corresponding member of RAS, Merzanov Institute of Structural Micro kinetics and Material Science, Chernogolovka, Russia

BARINOV Sergey M.,

Corresponding member of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

BERTO Filippo,

Prof., Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, Norge

GRIGOROVICH Konstantin V.,

Academician of RAS, A. A. Baikov Institute of Metallurgy and Materials Research, Moscow, Russia

DEDOV Alexey G.,

Academician of RAS, Gubkin Russian State Oil and Gas University, Moscow, Russia

ZHUKOVA Valentina A.,

Prof., University of the Basque Country, San Sebastian, Spain

ZOLOTOV Yuriy A.,

Academician of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia

ISAEV Lev K.,

Doctor of Technical Sciences, All-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia; e-mail: isaev-vm@niims.ru

KAZARIAN Sergei G.,

Prof., Imperial College London, London, UK

KATSKOV Dmitry A.,

Prof., Technical University of Pretoria, Pretoria, SAR

KLYUEV Vladimir V.,

Academician of RAS, Scientific Research Introscopy Institute "SPEKTR," Moscow, Russia

KOTOUSOV Andrei G.,

Prof., University of Adelaide, Australia

KOŽAKH Dražan,

Prof., J. J. Strossmayer University of Osijek, Croatia

MATVIENKO Yuriy G.,

Prof., Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

MATYUNIN Vyacheslav M.,

Prof., National Research "Moscow Power Engineering Institute," Moscow, Russia

MOROZOV Evgeny M.,

Prof., National Research Nuclear University MEPhI (Moscow Engineering Physics Institute), Russia

MURAVIEV Dmitry N.,

Prof., Autonomous University of Barcelona, Spain

NOVIKOV Dmitry A.,

Academician of RAS, V. A. Trapeznikov Institute of Control Sciences, Moscow, Russia; e-mail: novikov@ipu.ru

NOSOVA Marina E.,

Deputy Editor-in-Chief

ORLOV Alexander I.,

prof., Bauman Moscow State Technical University, Russia

PLUVINAGE Guy,

prof., University of Lorraine, France

SHPIGUN Oleg A.,

Corresponding member of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia; e-mail: shpigun@gic.ras.ru

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS O. A. SHPIGUN

Doctor of Chemical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Doctor of Technical Sciences **G. I. Bebeshko**; Professor, Doctor of Chemical Sciences **E. G. Vinokurov**; Academician of RAS **K. V. Grigorovich**; Professor, Doctor of Chemical Sciences **V. I. Dvorkin**; Academician of RAS **A. G. Dedov**, Candidate of Chemical Sciences **V. K. Karandashev**; Doctor of Chemical Sciences **T. A. Maryutina**; Doctor of Chemical Sciences **I. A. Rodin**; Doctor of Chemical Sciences **P. S. Fedotov**; Assistant professor, Candidate of Chemical Sciences **D. G. Filatova**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. N. Filippov**; Doctor of Chemical Sciences **S. N. Yashkin**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Professor, Doctor of Technical Sciences Yu. G. MATVIENKO

Physical methods of research and monitoring — Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. G. Kostishin** (Chairman of the subsection); Corresponding Member of RAS **M. I. Alymov**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. S. Aronin**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **S. G. Buga**; Professor, Doctor of Technical Sciences **S. V. Dobatkin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **A. O. Rodin**; Candidate of Physical and Mathematical Sciences **V. N. Serebryanyi**; Doctor of Technical Sciences **V. G. Shevaldykin**

Subeditor G. R. SHUMKIN

Materials mechanics: strength, durability, safety — Corresponding Member of RAS **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Corresponding Member of RAS **A. M. Bolshakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; Doctor of Technical Sciences **I. E. Kalashnikov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. V. Moskvichev**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. G. Matvienko**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. M. Matyunin**; Corresponding Member of RAS **N. A. Makhutov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **E. M. Morozov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. N. Permyakov**; Corresponding Member of RAS **O. A. Plekhov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **I. A. Razumovskii**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

MATHEMATICAL METHODS OF RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS D. A. NOVIKOV

Professor, Doctor of Technical Sciences **N. N. Bakhtadze**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **M. V. Gubko**; Professor, Doctor of Technical Sciences; Doctor of Economic Sciences **A. I. Orlov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. V. Sidel'nikov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. V. Skibitskii**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. V. Strizhov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. O. Tolcheev**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

К 60-летию Института стандартных образцов

To the 60th anniversary of the Institute for Certified Reference Materials

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-5-20>

ИНСТИТУТУ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ — ШЕСТЬДЕСЯТ ЛЕТ! РОССИЙСКИЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ: ИСТОРИЯ В ЛИЦАХ

© **Валерий Васильевич Степановских**

ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»), Россия, 620057, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, д. 13-а,
*e-mail: stepanovskikh@gmail.com

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

В 2023 г. Институту стандартных образцов исполняется 60 лет. Рассмотрены основные этапы развития Института и результаты его работы в последние годы. Всесоюзный институт стандартных образцов и спектральных эталонов (ВНИИСО) был создан в 1963 г. в Свердловске. Директором Института был назначен Ю. Л. Плинер, заместителем директора по научной работе — В. В. Степин. За первые 10 лет Институтом было разработано 225 стандартных образцов (СО) сырья и материалов металлургического производства. Наиболее быстрыми темпами шла разработка образцов для спектрального анализа черных металлов: количество СО увеличилось в 2,3 раза. В 1974 г. Институт был преобразован в ИСО ЦНИИчермета и включен в состав Центрального НИИ черной металлургии им. И. П. Бардина. Созданная в последующие годы отраслевая система стандартных образцов обеспечила достоверность контроля качества сырья и продукции металлургического комплекса. В 1978 г. на Институт были возложены обязанности головной организации метрологической службы Министерства черной металлургии СССР по измерениям химического состава и стандартным образцам. В последующий период (1978 – 1985 гг.) Институтом была создана и внедрена в практику аналитических лабораторий система метрологического контроля (МК). Метрологические требования к СО, аттестованным методикам и нормативам оперативного, внутреннего и внешнего контроля качества результатов анализа были установлены ИСО ЦНИИчермета. Проверка внедрения МК в аналитических лабораториях отрасли осуществлялась в процессе их метрологической аттестации, которую проводили ведущие специалисты Института с 1982 г. В 1992 г. Институт был преобразован в закрытое акционерное общество «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»). Институт аккредитован в соответствии с требованиями Международного стандарта ISO 17034 как производитель СО и в соответствии с требованиями ГОСТ ISO/IEC 17043 как провайдер МСИ. Испытательный аналитический центр ЗАО «ИСО» аккредитован в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025. В статье представлены данные о современном состоянии Института и его сотрудниках.

Ключевые слова: Институт стандартных образцов; ВНИИСО; ИСО ЦНИИчермета; ЗАО «ИСО»; сертифицированные стандартные образцы; ССО.

60th ANNIVERSARY OF THE INSTITUTE FOR CERTIFIED REFERENCE MATERIALS! RUSSIAN REFERENCE MATERIALS: HISTORY IN PERSONS

© **Valerii V. Stepanovskikh**

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

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

In 2023, the Institute for Reference Materials will celebrate its 60th anniversary. The main stages of the development of the Institute, the results of activities during the past years are considered. The All-Union Institute for Standard Samples and Spectral Standards (VNIISO) was established in 1963 in Sverdlovsk. Yuri L. Pliner was appointed Director of the Institute, Deputy Director for Research — Vasily V. Stepin.

For the first 10 years, the institute has developed 225 reference materials (RM) of raw materials and materials for metallurgical production. Samples for the ferrous metals' spectral analysis were developed especially rapidly; their number increased by 2.3 times. The Institute was transformed into ISO TsNIIchermet in 1974 and included in the Central Research Institute of Ferrous Metallurgy named by I. P. Bardin. The branch system of CRMs created in the years ahead ensured the reliability of quality control of raw materials and products of the metallurgical complex. The duties of the Head Organization of the Metrological Service of the Ministry of Ferrous Metallurgy of the USSR for measurements of the chemical composition and standard samples were assigned to the institute in 1978. The system of metrological control (MK) was created and introduced into the practice of analytical laboratories at subsequent period (1978 – 1985). Metrological requirements for CRM, measurement methods certification and normatives for operational, internal and external analysis results quality control were established by ISO TsNIIchermeta. Verification of the implementation of MC in analytical laboratories of the metallurgical industry was carried out in the process of their metrological certification, which was carried out by the leading specialists of the institute since 1982. In 1992, the Institute was transformed into a JSC "The Institute for Certified Reference Materials" (ICRM). The Institute is accredited in accordance with the requirements of the International Standard ISO 17034 as a RM producer, in accordance with the requirements of GOST ISO/IEC 17043 as a proficiency provider. The testing analytical center of ICRM is accredited in accordance with GOST ISO/IEC 17025. The article presents the institute's and its staff current state data.

Keywords: the Institute for Certified Reference Materials; ICRM; VNIISO; ISO TsNIIchermet; Certified Reference Materials; CRM.

Введение

В марте 2023 г. Институту стандартных образцов исполняется 60 лет. За прошедшие годы наименование института трижды менялось. Институт был организован в 1963 г. на базе лаборатории стандартных образцов Уральского института черных металлов и имел наименование «Всесоюзный научно-исследовательский институт стандартных образцов и спектральных эталонов» (ВНИИСО). В 1974 г. ВНИИСО входит в состав Центрального института черной металлургии имени И. П. Бардина как Институт стандартных образцов указанного института — ИСО ЦНИИЧМ. В начале 90-х годов в связи со сложной экономической ситуацией ИСО ЦНИИЧМ был преобразован в Закрытое акционерное общество «Институт стандартных образцов» (ЗАО ИСО), известное за рубежом как the Institute for Certified Reference Materials (ICRM). Ранее были опубликованы статьи, посвященные 50-летию [1] и 55-летию [2] юбилеям... Настоящая статья в основном посвящена людям, которые разрабатывали стандартные образцы в разные годы, и деятельности Института в наше время.

Несмотря на переименование Института в разные годы основная сфера его деятельности — разработка и аттестация стандартных образцов — не изменялась, но появлялись дополнительные функции и направления работ.

Начало производства стандартных образцов в СССР

Разработка и производство стандартных образцов материалов черной металлургии в СССР начались в отделе химии и заводских лабораторий (позже — лаборатория стандартных образцов) Уральского института черных металлов в 1933 г. Это дает нам право отметить еще один

юбилей — 90-летие производства российских стандартных образцов. Нормативная база в области стандартных образцов тех лет отличается четкостью и лаконичностью. Первым основным документом, узаконивающим стандартные образцы, их разработку и применение в химико-аналитических лабораториях СССР, является Постановление № 290 Экономического совета при Совнаркоме Союза ССР от 3 апреля 1939 г. «О стандартных образцах по химическому анализу продукции предприятий металлургической промышленности» (рис. 1).

Текст постановления лаконичен и конкретен, представляется целесообразным привести его полностью.

Постановление № 290 Экономического совета при Совнаркоме Союза ССР

3 апреля 1939 г., Москва Кремль.

О стандартных образцах по химическому анализу продукции предприятий металлургической промышленности.

В целях получения единообразных результатов в определении качества продукции предприятий металлургической промышленности, Экономический Совет при СНК Союза ССР ПОСТАНОВЛЯЕТ:

1. Возложить изготовление, анализ и выпуск стандартных образцов по химическому составу черных и цветных металлов, ферросплавов, шлаков, руд и огнеупоров на Уральский институт черных металлов Наркомата Черной металлургии.

Применение стандартных образцов является обязательным для всех предприятий СССР при определении качества указанной продукции.

2. Предложить наркоматам: Черной металлургии, Цветной металлургии, Топливной промышленности, Электростанций и Электропромышленности, Химической промышленности, Тяжелого машиностроения, Среднего машиностроения, Общего машиностроения, Авиационной промышленно-

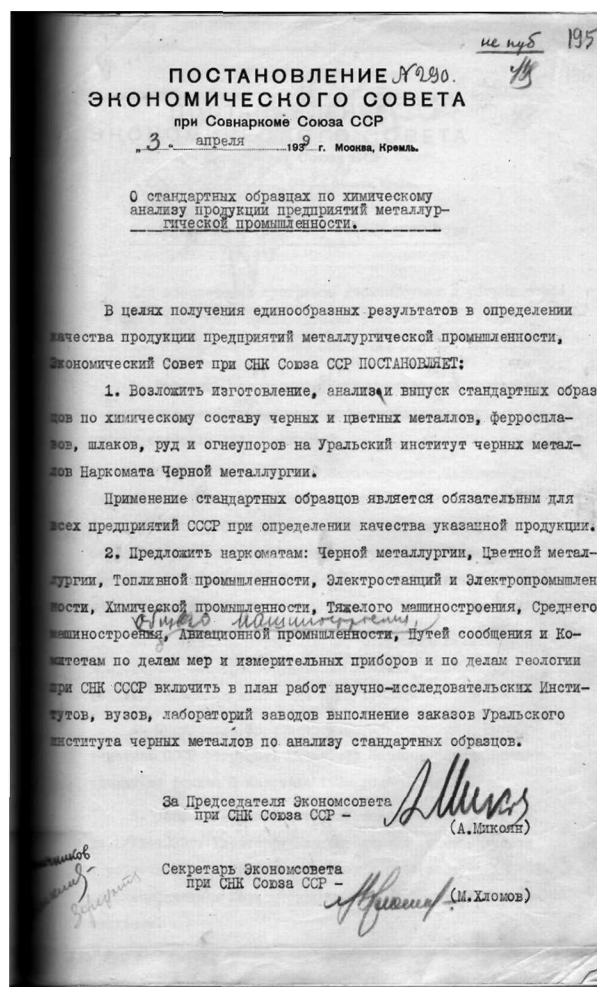


Рис. 1. Постановление № 290 Экономического совета при Совнаркоме Союза ССР от 3 апреля 1939 г. (копия из Госархива РФ)

Fig. 1. Decree No. 290 of the Economic Council under the Council of People's Commissars of the USSR of April 3, 1939 (copy from the State Archives of the Russian Federation)

сти, Путей сообщения и Комитетам по делам мер и измерительных приборов и по делам геологии при СНК СССР включить в план работ научно-исследовательских Институт, вузов, лабораторий заводов выполнение заказов Уральского института черных металлов по анализу стандартных образцов.

За Председателя Экономсовета при СНК Союза ССР — А. Миконин
Секретарь Экономсовета при СНК Союза ССР — М. Хломов

Другим документом, относящимся к сфере разработки и применения стандартных образцов, явилась брошюра [3], написанная сотрудниками



Рис. 2. М. И. Акланд

Fig. 2. Miron I. Akland

лаборатории стандартных образцов Уральского института черных металлов М. И. Акландом¹ и В. И. Поносовым (рис. 2, 3).

Авторами брошюры были сформулированы требования, предъявляемые к СО, и правила их применения, а также приведены данные по аттестованным характеристикам СО. Рассмотренные авторами задачи, решаемые с применением СО, —

«1) разработка новых или видоизменение старых методов химического анализа;

2) текущий контроль за правильностью выполнения анализа;

3) выполнение экспресс-анализов, основанных на определении неизвестной величины путем сравнения с эталоном» —

являются актуальными и в настоящее время. Полный текст брошюры опубликован в статье [2].

Научные разработки и достижения лаборатории стандартных образцов (ЛСО) явились

¹ М. И. Акланд прибыл в СССР в конце 30-х годов из США и работал старшим инженером-исследователем в лаборатории стандартных образцов, а затем — заведующим спектральной лабораторией. В 1945 г. защитил кандидатскую диссертацию на тему «Исследование влияния структуры металла на точность результатов спектрохимического анализа сталей». В конце 40-х годов М. И. Акланд был репрессирован.

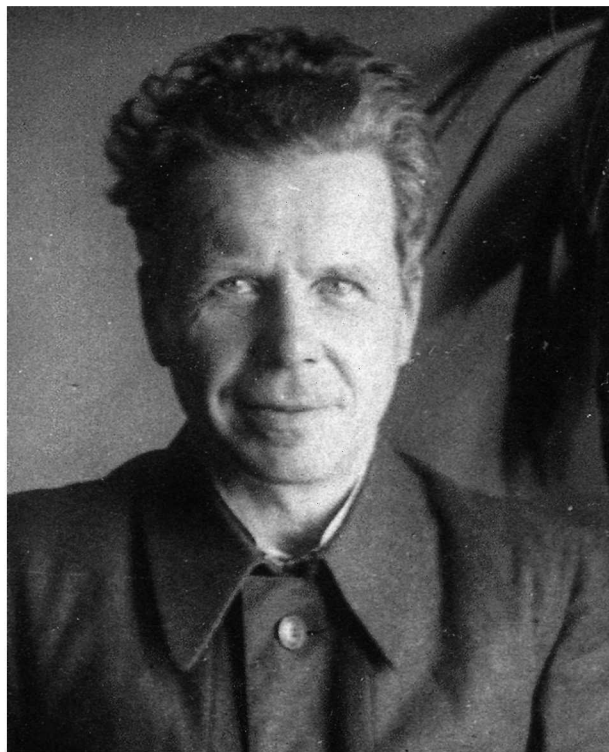


Рис. 3. В. И. Поносов

Fig. 3. Vladimir I. Ponosov



Рис. 4. Первый директор Института стандартных образцов Ю. Л. Плинер

Fig. 4. The first director of the Institute of Reference Materials Yuri L. Pliner

надежной основой для становления и развития ВНИИСО.

Начало. ВНИИСО (1963 – 1974 гг.)

На базе ЛСО был организован Всесоюзный научно-исследовательский институт стандартных образцов и спектральных эталонов (ВНИИСО), который начал свою деятельность в марте 1963 г. Директором ВНИИСО был назначен Ю. Л. Плинер (рис. 4), заместителем директора по научной работе — В. В. Степин (рис. 5).

В первые десять лет главной задачей Института было обеспечение потребности аналитических лабораторий промышленных предприятий СССР в стандартных образцах состава металлургических материалов. И к 1973 г. она была решена: общее количество СО составляло 469 наименований, в том числе, 225 СО (48 %), разработанных Институтом за десятилетие, и 244 СО (52 %), созданных в период деятельности ЛСО.

Особенно быстрыми темпами шла разработка образцов для спектрального анализа черных металлов: количество СО увеличилось в 2,3 раза. В этот период в Институте было образовано две лаборатории спектрального анализа: лаборатория жаропрочных и специальных сплавов под руководством В. И. Устиновой (рис. 6) и лабора-

тория по выпуску СО цветных сплавов под руководством В. Н. Усова (рис. 7).

Наряду с производством СО сталей и чугунов были разработаны и выпущены СО ферросплавов (для спектрального анализа): комплект СО № 11 феррохрома (рис. 8), комплект СО № 74 хрома металлического для определения основных элементов (Si, Al, Cu), комплект СО № 75 хрома металлического (на малые цветные примеси) и комплект СО № 23 ферромolibдена (на малые примеси)², а также комплекты СО для анализа латуней, бронз, сплавов на основе алюминия, технического титана и др.

Главная задача, поставленная перед Институтом в этот период — обеспечение аналитических лабораторий необходимыми стандартными образцами — была решена.

ИСО ЦНИИчермета (1974 – 1992 гг.)

В 1974 г. Институт был включен в состав Центрального научно-исследовательского института черной металлургии им. И. П. Бардина и переименован в Институт стандартных образцов

² В дальнейшем СО для спектрального анализа ферросплавов не выпускали.

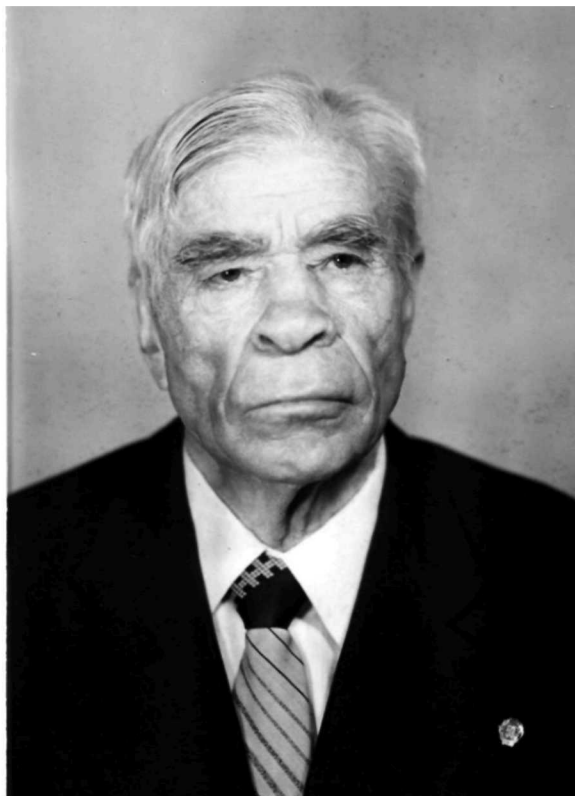


Рис. 5. Зам. директора института по научной работе с 1963 по 1978 гг., В. В. Степин

Fig. 5. Deputy director of the institute for scientific work from 1963 to 1978, Vasily V. Stepin

ЦНИИЧМ (ИСО ЦНИИчермета). Институт концентрируется на разработке и производстве СО материалов черной металлургии и уже в 1976 г. выходит в свет монография Ю. Л. Плинера, В. В. Степина, В. И. Устиновой «Стандартные образцы металлургических материалов» [4], в которой рассмотрены вопросы теории и практики разработки и применения СО, в том числе, приготовления материала СО, исследования однородности и установления содержания аттестуемых в СО компонентов.

По мере развития системы стандартных образцов возникла необходимость совершенствования практики их применения. Наряду с разработкой и выпуском СО Институт проводит исследования, связанные с метрологическим обеспечением количественного химического анализа (КХА) материалов черной металлургии, и обучение сотрудников аналитических лабораторий, применяющих стандартные образцы, основам математической статистики и контроля точности КХА при использовании СО. Для этой цели в 1974 – 1976 гг. специалисты Института организуют и проводят первые общесоюзные школы-семинары по основам математической статистики для аналитиков заводских лабораторий метал-



Рис. 6. Начальник лаборатории жаропрочных сплавов В. И. Устинова

Fig. 6. Head of the laboratory of heat-resistant alloys, Valentina I. Ustinova

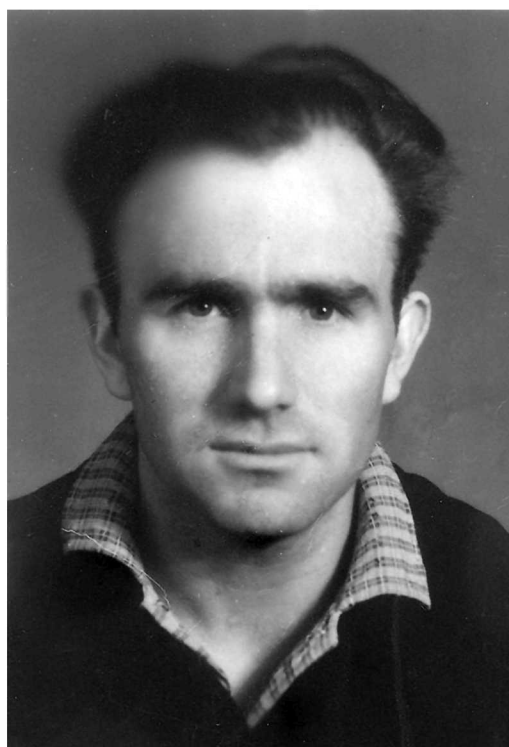


Рис. 7. Начальник лаборатории по выпуску СО цветных сплавов В. Н. Усов

Fig. 7. Head of the laboratory for the production of non-ferrous alloys reference materials Victor N. Usov



Рис. 8. Комплект СО № 11 феррохрома

Fig. 8. The RM set No. 11 of Ferrochromium



Рис. 9. Зам. директора по научной работе с 1978 по 2002 гг. С. И. Лаппо

Fig. 9. Deputy director for scientific work from 1978 to 2002 Stanislav I. Lappo

лургических предприятий в Челябинске, Москве и Донецке. С докладами и лекциями выступают: Л. В. Камаева, М. П. Пырина, С. Ф. Федорова, Е. И. Шулятьева и Е. А. Свечникова.

В 1978 г. заместителем директора Института по научной работе назначен С. И. Лаппо (рис. 9). В последующие годы при его участии выходят монографии по металлургии специальных сталей и сплавов [5 – 8]. Результаты исследований применены при разработке новых СО.

В этом же году на Институт были возложены обязанности головной организации метрологической службы Министерства черной металлургии СССР по метрологическому обеспечению измерений химического состава металлов и сплавов и стандартным образцам.

В рамках отраслевой «Программы работ по метрологическому обеспечению измерений химического состава материалов черной металлургии на базе применения СО (1978 – 1985 гг.)» Институт был создан и внедрен в аналитических лабораториях система метрологического контроля (МК).

Система МК создана на основе применения отраслевой системы СО (ОССО), обеспечивающей получение необходимой для МК измерительной информации о фактической точности измерений, а также взаимосвязанных норм точности и контрольных нормативов для оценки соответствия фактической точности измерений установленным требованиям.

Создание современной структуры ОССО было завершено к 1980 г. В нее были включены СО с различными метрологическими функциями и соответствующей этим функциям допускаемой

погрешностью аттестованных характеристик. Такая структура предполагала следующие уровни иерархии СО:

СО высшей точности (СОВТ), выполняющие функции исходных образцовых мер состава (первичных СО) стали и чугуна;

многоцелевые СО для химического анализа разнообразных материалов отрасли;

СО для спектрального анализа чугунов, сталей и сплавов на никелевой основе;

образцы аналитического сигнала и СО предприятий (СОП), используемые преимущественно при контроле качества продукции спектральными методами.

Институтом были разработаны документы в форме отраслевых методических указаний по метрологическому обеспечению КХА, регламентирующие нормы точности анализа, НД по аттестации методик анализа и нестандартизованных³ средств измерений (НСИ), стандартных образцов

³ Аттестация нестандартизованных средств измерений была регламентирована ГОСТ 8.326–78 «ГСИ. Метрологическое обеспечение разработки, изготовления и эксплуатации нестандартизованных средств измерений. Основные положения», с 1989 г. — ГОСТ 8.326–89 (в России был отменен, а аттестация нестандартизованных средств измерений была заменена испытаниями средств измерений в целях утверждения типа, что не всегда экономически целесообразно).



Рис. 10. С.н.с. метрологической лаборатории И. В. Соколова

Fig. 10. Senior Researcher of the metrological laboratory Inessa V. Sokolova

предприятий (СОП), а также статистическому контролю качества работы аналитических лабораторий.

В разработке НД принимали участие И. В. Соколова, Е. А. Свечникова, М. П. Пырина (рис. 10 – 12) и др.

Внедрение основных положений МК в практику работы заводских аналитических лабораторий предопределило заметное повышение точности результатов КХА, прежде всего, полученных с использованием химических методов анализа. Так, доля результатов измерений с погрешностью, превышающей допустимую, уменьшилась в среднем по отрасли в 3,7 раза (по данным внешнего контроля за 1978 – 1986 гг.).

Проверка внедрения МК в аналитических лабораториях отрасли осуществлялась в процессе их метрологической аттестации, которую проводили специалисты Института с 1982 г. В феврале 1987 г. опыт Минчермета СССР по организации МК и аттестации аналитических лабораторий промышленных предприятий и научно-исследовательских организаций был одобрен научно-технической комиссией Госстандарта СССР. Основные положения указанных документов применяются и в настоящее время.

В 1979 г. выходит в свет монография Ю. Л. Плинера, Е. А. Свечниковой, В. М. Огурцова «Управление качеством химического анализа» [9], которая на десятилетия опередила время.

В частности, авторами было показано, что повышение качества продукции и эффективности работы металлургических предприятий находится в прямой зависимости от качества и эффек-



Рис. 11. С.н.с. лаборатории спектрального анализа Е. А. Свечникова

Fig. 11. Senior researcher Spectral Analysis Laboratory Elena A. Svechnikova



Рис. 12. С.н.с. метрологической лаборатории М. П. Пырина

Fig. 12. Senior researcher Metrological laboratory Mila P. Pyrina

тивности аналитического контроля. Постановка вопроса о необходимости разработки и внедрения комплексной системы управления качеством измерений химического состава была признана актуальной.



Рис. 13. Зав. лабораторией стандартизации к.х.н. Л. В. Камаева

Fig. 13. Head of the laboratory of standardization, Ph.D. Ludmila V. Kamaeva



Рис. 15. Зав. аналитической лабораторией № 2 к.х.н. Н. Д. Федорова

Fig. 15. Head of Analytical Laboratory No. 2, Ph.D. Nina D. Fedorova



Рис. 14. Зав. аналитической лабораторией № 1 к.х.н. Н. В. Сташкова

Fig. 14. Head of Analytical Laboratory No. 1, Ph.D. Natalia V. Stashkova



Рис. 16. Зав. лабораторией физико-химических методов анализа к.х.н. В. И. Курбатова

Fig. 16. Head of the Laboratory of Physical and Chemical Methods of Analysis, Ph.D. Vera I. Kurbatova

В 1978 г. в ИСО ЦНИИчермета была организована лаборатория стандартизации под руководством Л. В. Камаевой (рис. 13). В рамках работ по стандартизации методик химического анализа были разработаны государственные стандарты

на методы анализа железорудного сырья и марганцевых руд и концентратов. Впервые были разработаны и стандартизованы методики атомно-абсорбционного определения ряда элементов в указанных материалах. В исследованиях при-



Рис. 17. И. М. Кузьмин (слева), Ю. Л. Плинер, май 1987 г. «Пост директора сдал, пост принял» (И. М. Кузьмин был назначен директором Института)

Fig. 17. Igor M. Kuzmin (left), Yuri L. Pliner. May 1987 “I passed the director’s position, I accepted” (Igor M. Kuzmin was appointed head of the institute)

нимали участие: Н. А. Зобнина, Н. Н. Шавкунова, Л. И. Бармина и др. Метод был введен в практику аналитических лабораторий Института.

В структуре ИСО ЦНИИчермета было организовано три химических лаборатории: аналитические лаборатории № 1 (зав. лабораторией — к.х.н. Н. В. Сташкова, рис. 14), № 2 (зав. лабораторией — к.х.н. Н. Д. Федорова, рис. 15) и лаборатория физико-химических методов анализа (зав. лабораторией — к.х.н. В. И. Курбатова, рис. 16). За лабораториями были закреплены определенные направления исследований. В частности, аналитическая лаборатория № 1 проводила исследования по совершенствованию методов аттестационного анализа легированных сталей, совершенствованию определения цветных примесей в жаропрочных сталях полярографическим методом, изучала применение стандартных растворов в аттестационном анализе и т.д., аналитическая лаборатория № 2 — исследования по совершенствованию определения цветных примесей в жаропрочных сплавах фотометрическими и экстракционно-фотометрическими методами, методами инверсионной вольтамперометрии и атомно-абсорбционной спектрометрии, а лаборатория физико-химических методов анализа занималась хроматографическим разделением и концентрированием примесей в чистых

металлах и ферросплавах. Вторым направлением было изучение новых органических реагентов в целях их применения для аттестационного анализа СО.

В состав Металлургической лаборатории (зав. лабораторией до мая 1987 г. — И. М. Кузьмин, с мая 1987 г. — директор Института) входила группа газообразующих примесей и предварительного анализа под руководством Т. С. Эндебери. В дополнение к применяемым приборным методам определения углерода, серы, азота и кислорода в металлах и сплавах сотрудниками группы были разработаны фотометрические методы определения низких содержаний серы и азота.

Результаты исследований и разработок Института в области количественного химического анализа опубликованы в целом ряде статей и монографий [10 – 12]. Продолжены работы в области метрологического контроля и нормирования точности анализа [13 – 15].

В мае 1987 г. директором ИСО ЦНИИчермета был назначен И. М. Кузьмин (рис. 17, слева), который был директором до октября 2006 г. Тяжелые годы перестройки, восстановления, годы преобразования в ЗАО «ИСО» пришлось на это время. Благодаря мудрому руководству И. М. Кузьмина Институт сохранился и полу-



Рис. 18. Председатель Наблюдательного совета ЗАО «ИСО» И. В. Багазеев

Fig. 18. Chairman of the Supervisory Board of CJSC "ISO" Ivan V. Bagazeev



Рис. 19. Директор ЗАО «ИСО» В. В. Степановских

Fig. 19. Head of ICRM Valerii V. Stepanovskikh

чил возможность дальнейшего развития в наше время.

ЗАО «ИСО» (1992 – 2023 гг.)

Период последних тридцати лет представляется важным этапом в истории Института. В 1992 г. Институт был преобразован в Закрытое акционерное общество «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»)⁴. Наблюдательный Совет общества, избираемый ежегодно общим собранием акционеров, с самого начала возглавлял И. В. Багазеев (рис. 18), который внес значительный вклад в становление и развитие Института в новом формате.

Начиная с 1992 г., резко изменились условия и внешняя среда для деятельности Института: распад СССР (результат — сужение рынка сбыта СО), гиперинфляция (результат — обесценивание оборотных средств), обвальное падение производства в промышленности в целом и в черной металлургии — в частности, расстройство финансовой системы с потерей платежеспособности предприятий, «нестабильность ожиданий» в социальной сфере и т.д.

В этот период наблюдается значительное снижение потребности предприятий в СО. Реализация СО для химического анализа в эти годы сократилась почти в 10 раз, для спектрального анализа — в 8 раз. Период 1997 – 1998 гг. отмечен в работе Института как наиболее тяжелый и кризисный. Следствием сложного финансового состояния Института за годы реформ явилось уменьшение численности сотрудников и сокращение научно-методических работ, проводимых на перспективу. В эти годы Институту удалось в основном сохранить показатели по выпуску СО и их качеству.

После дефолта 1998 г. и преодоления его последствий в промышленности страны наметилась определенная стабилизация. К 2000 г., впервые за потерянное десятилетие, наметилось и увеличение объемов реализации СО.

Институт стандартных образцов сегодня

С 2006 г. директором Института является В. В. Степановских (рис. 19).

Заместителем директора по финансовым вопросам в 2015 г. была назначена Н. Д. Градицкая (рис. 20), которая вносит значительный вклад в обеспечение стабильного финансового положения Института.

⁴ Юридическое наименование института на английском языке с 1992 г. — "The Institute for Certified Reference Materials" (ICRM), и под этим названием он известен за рубежом.



Рис. 20. Заместитель директора ЗАО «ИСО» по финансовым вопросам Н. Д. Градицкая

Fig. 20. Deputy Head of ICRM for financial issues Natalia D. Graditskaya



Рис. 21. Руководитель службы маркетинга ЗАО «ИСО» М. В. Шурьгин

Fig. 21. Head of Marketing Service Mikhail V. Shurygin

Направления деятельности Института, сформированные в предыдущие годы, сохранены и получают дальнейшее развитие. В последние годы разработаны новые типы ССО, уточнены и пересмотрены рекомендации по метрологическому обеспечению количественного химического анализа. По результатам исследований фактической точности результатов измерений в 2011 г. Институтом разработан новый национальный стандарт ГОСТ Р 54569–2011⁵.

Отраслевая система СО (ОССО) включает СО утвержденного типа (ГСО)⁶. По современной терминологии — это сертифицированные стандартные образцы (ССО).

Деятельность ЗАО «ИСО» по разработке и производству ССО охватывает весь спектр материалов черной металлургии — от сырья до металлов и отходов металлургического производства. Номенклатура постоянно выпускаемых образцов для химического и спектрального анализа включает более 500 типов ССО:

железных, марганцевых, хромовых и медных руд и концентратов;
ферросплавов;
чугунов;
сталей;
прецизионных сплавов;
сплавов на никелевой, железоникелевой основе;
меди;
бронз;
материалов на основе титана;
металлургических шлаков;
флюсов;
огнеупоров;
пылевывосов металлургических агрегатов.

Составлены планы выпуска ССО на 2023–2024 гг. Планом на 2023 г. предусмотрен выпуск следующих образцов:

ИСО УНЛ10/1 — сталь легированная типа 10ХСНД;

УНЛ9г — сталь легированная типа ШХ15;

ИСО Ф51 — модификатор комплексный SIBAR®4;

ИСО 002/1 — сталь нелегированная типа 08Ю;

ИСО 004/1 — сталь нелегированная типа 05кп;

ИСО 005/1 — сталь нелегированная типа С235;

Ф40а — феррованадий типа FeV80;

⁵ ГОСТ Р 54569–2011. Чугун, сталь, ферросплавы, хром и марганец металлические. Нормы точности количественного химического анализа.

⁶ ГОСТ 8.315–2019. ГСИ. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.



Рис. 22. Менеджер по качеству ЗАО «ИСО» Е. Н. Валиахметова

Fig. 22. Quality manager of ICRM Elena N. Valiakhmetova

ИСО ЧГ58 — чугун нодулярный типа ПБК2;
ИСО С9/1 — сталь легированная электротехническая;

Ш10г — известняк флюсовый типа Ф-1;
ИСО ЧГ49 — чугун легированный;
39С96 — сталь нелегированная типа Ст0;
Ф35в — феррохром типа ФХ100А.

Основным показателем востребованности производимых Институтом ССО является количество заявок на их поставку. Ежегодно ССО, произведенные ЗАО «ИСО», приобретают 550 – 600 предприятий России, стран ближнего (Казахстан, Беларусь, Молдова) и дальнего зарубежья (Китай, Германия, Япония, Грузия). Организацией поставок СО и обеспечением своевременного выполнения заказов аналитических лабораторий предприятий занимается служба маркетинга Института под руководством М. В. Шурьгина (рис. 21).

ЗАО «ИСО» аккредитовано в соответствии с требованиями международного стандарта ISO 17034:2016. Техническая компетентность в заявленной области аккредитации и функционирование системы менеджмента качества производителя стандартных образцов были подтверждены органом по аккредитации — ААЦ «Аналитика»⁷ (аттестат аккредитации № AAC.RM.00173). Кон-

⁷ ААЦ «Аналитика» — ассоциированный член ILAC (International Laboratory Accreditation Cooperation) и член APLAC (Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation).



Рис. 23. Зав. испытательным аналитическим центром ЗАО «ИСО» в 2002 – 2011 гг. С. Ф. Федорова

Fig. 23. Head of the Testing Analytical Center in 2002 – 2011 Svetlana F. Fedorova

тролем качества продукции в ЗАО «ИСО» руководит Е. Н. Валиахметова (рис. 22).

Количественный химический анализ на всех этапах производства материалов СО выполняет аккредитованный в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025 испытательный аналитический центр ЗАО «ИСО», который наравне со стандартизованными методиками применяет более 400 аттестованных методик измерений, основанных на различных классических методах «мокрой химии». В используемых методиках обеспечена метрологическая прослеживаемость до чистых металлов и соединений стехиометрического состава. Многие методики зарегистрированы в федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений Росстандарта. В 2010 г. испытательным центром ЗАО «ИСО» был разработан национальный стандарт ГОСТ Р 54153–2010⁸.

Заведующей испытательным центром в период 2002 – 2011 гг. была С. Ф. Федорова (рис. 23), под ее руководством испытательный аналитический центр ЗАО «ИСО» в 2010 г. стал лауреатом премии ААЦ «Аналитика» «Серебряный моль» (рис. 24) как лучшая аналитическая лаборатория года.

Испытательный центр включает две лаборатории: аналитическую лабораторию и лабораторию спектрального анализа. С 2015 г. руководителем испытательного центра и заведующей аналитической лабораторией является Ю. Н. Ша-

⁸ ГОСТ Р 54153–2010. Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа.



Рис. 24. Премия лучшей лаборатории года «Серебряный моль»

Fig. 24. Best Laboratory of the Year Award “Silver Mole”



Рис. 25. Зав. испытательным аналитическим центром Ю. Н. Шахова

Fig. 25. Head of the Testing Analytical Center Yulia N. Shakhova

хова (рис. 25), а заведующей лабораторией спектрального анализа — М. В. Третьякова (рис. 26).

Для анализа физико-химическими и физическими методами испытательный центр использует современное аналитическое оборудование. В арсенале центра:

эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6500 (Thermo Fischer Scientific, США);

атомно-абсорбционный спектрофотометр Solaar S4 с гидридной приставкой VP 90 (Thermo Electron Corporation, США);

искровой спектрометр SPECTROLAB M11 (SPECTRO, Германия);

искровой спектрометр MAGELLAN Q8 (Bruker, Германия);

спектрофотометр Helios Delta (Thermo Scientific, США);

спектрофотометр Юнико 2100 (United Products and Instruments, США);

вольтамперометрический анализатор ТА-4 (ООО «НПП Томьяналит», г. Томск);

анализатор жидкости Эксперт-001-3-0.1 (ООО «Эконикс-эксперт», Москва);

анализатор серы и углерода CS-600 (LECO, США);

анализатор углерода и серы METABAK CS-30 (ЭКРАН, г. Ижевск);

экспресс-анализатор на углерод АН 7529, АН 7560 (Завод измерительных приборов, г. Гомель);

анализатор газов в твердых материалах ELTRA ONH 2000 (ELTRA, Германия);

анализатор азота и кислорода TC-436 (LECO, США).



Рис. 26. Зав. лабораторией спектрального анализа М. В. Третьякова

Fig. 26. Head of the Spectral Analysis Laboratory Maria V. Tretyakova

Подготовку материалов-кандидатов СО, их приготовление, планирование и организацию проведения всех этапов исследований и испытаний СО, включая межлабораторный эксперимент, математико-статистическую обработку результатов и оформление отчетов по результатам испытаний, осуществляет центр приготовления и аттестации СО (ЦПА) под руководством



Рис. 27. Зав. ЦПА и руководитель провайдера МСИ Е. К. Колпакова

Fig. 27. Head of the Center for the preparation and certification of CRMs and the Head of the PT provider Elena K. Kolpakova

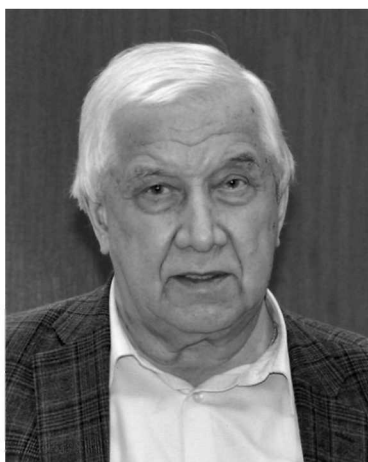


Рис. 28. Зав. металлургической лабораторией В. А. Козьмин

Fig. 28. Head of the Metallurgical Laboratory Viktor A. Kozmin

Е. К. Колпаковой (рис. 27). В состав ЦПА входят: металлургическая лаборатория под руководством В. А. Козьмина (рис. 28) и Служба качества СО под руководством Р. К. Хузагалеевой (рис. 29).

При аттестации СО применяется метод межлабораторной аттестации, который является наиболее приемлемым способом установления метрологических характеристик в стандартных образцах таких сложных матриц, как металлургические материалы.

Межлабораторный эксперимент (МЛЭ) является единственным способом аттестации таких



Рис. 29. Зав. службой качества СО Р. К. Хузагалеева

Fig. 29. Head of Quality Service of CRMs Rashida K. Khuzagaleeva

СО и используется в отечественной и мировой практике. Проведение измерений в ряде независимых квалифицированных лабораторий различными методами позволяет получить наиболее достоверную оценку значений аттестуемых характеристик СО. Организацию межлабораторных сравнительных (сличительных) испытаний (МСИ) выполняет аккредитованный в соответствии с требованиями ГОСТ ISO/IEC 17043 провайдер МСИ ЗАО «ИСО» (руководитель провайдера — Е. К. Колпакова).

Необходимым условием аттестации ССО является обеспечение прослеживаемости получаемых лабораториями результатов до эталонов единиц величин международной системы SI или основ для сравнения. Эта тема рассмотрена в статье [16] данного сборника.

По современным требованиям утверждение типа СО в России осуществляется на основании «положительных результатов испытаний в целях утверждения типа»⁹: ЗАО «ИСО» аккредитовано в области обеспечения единства измерений на право проведения таких испытаний.

Метрологическая служба ЗАО «ИСО» аккредитована в области обеспечения единства измерений на выполнение работ по аттестации методик (методов) измерений и метрологической экспертизе документов. Обязанности главного метролога до 2021 г. выполняла к.ф.-м.н. Э. Н. Кот-

⁹ Приказ Минпромторга России от 25 июня 2013 г. № 970 «Об утверждении Административного регламента по предоставлению Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии государственной услуги по утверждению типа стандартных образцов или типа средств измерений».



Рис. 30. Главный метролог ЗАО «ИСО» в 2006 – 2022 гг. Э. Н. Котляревская

Fig. 30. Chief metrologist of ICRM in 2006 – 2022 E. N. Kotlyarevskaya

ляревская (рис. 30), с 2022 г. эту должность занимает Е. В. Голубкова (рис. 31).

Стабильный состав коллектива Института и квалификация сотрудников обеспечивают сохранение и передачу традиций и навыков молодым специалистам. Около 70 % сотрудников имеют стаж работы в Институте более 10 лет (в том числе, 25 % — более 30 лет).

Жизнь Института стандартных образцов продолжается,

И ПРОДОЛЖЕНИЕ СЛЕДУЕТ...

ЛИТЕРАТУРА

1. Степановских В. В. К 80-летию российских стандартных образцов для черной металлургии и 50-летию Института стандартных образцов / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 5 – 16.
2. Степановских В. В. Институту стандартных образцов — 55 лет! Разработка и производство стандартных образцов материалов металлургического производства / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 1. Ч. II. С. 14 – 22. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-14-22
3. 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
4. Плинер Ю. Л., Степин В. В., Устинова В. И. Стандартные образцы металлургических материалов. — М.: Металлургия, 1976. — 296 с.
5. Лякишев Н. П., Слотвинский-Сидак Н. П., Плинер Ю. Л., Лапшо С. И. Ванадий в черной металлургии. — М.: Металлургия, 1983. — 192 с.
6. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Лапшо С. И. Легирующие стали и сплавы с титаном. — М.: Металлургия, 1985. — 232 с.
7. Лякишев Н. П., Плинер Ю. Л., Лапшо С. И. Борсодержащие стали и сплавы. — М.: Металлургия, 1986. — 192 с.
8. Лапшо С. И., Кузьмин И. М., Силян А. В. Таблицы стандартных образцов черных металлов: справ. изд. под ред. Ю. Л. Плинера. — М.: Металлургия, 1983. — 136 с.



Рис. 31. Главный метролог ЗАО «ИСО» с 2022 г. Е. В. Голубкова

Fig. 31. Chief metrologist of ICRM since 2022 E. V. Golubkova

9. Плинер Ю. Л., Свечникова Е. А., Огурцов В. М. Управление качеством химического анализа в металлургии. — М.: Металлургия, 1979. — 208 с.
10. Степин В. В., Курбатова В. И., Федорова Н. Д. Анализ черных металлов и сплавов. 3-е изд. — М.: Металлургия, 1980. — 272 с.
11. Степин В. В., Курбатова В. И., Сташкова Н. В., Федорова Н. Д. Химические и физико-химические методы анализа ферросплавов: справ. изд. — М.: Металлургия, 1991. — 282 с.
12. Степин В. В., Федорова Н. Д., Курбатова В. И. и др. Анализ металлургического сырья и вспомогательных материалов черной металлургии. — М.: Металлургия, 1982. — 192 с.
13. Плинер Ю. Л., Соколова И. В., Василевская Л. В. и др. Метрологическое обеспечение контроля состава материалов черной металлургии: справ. — М.: Металлургия, 1981. — 248 с.
14. Плинер Ю. Л., Кузьмин И. М. Метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции. — М.: Металлургия, 1989. — 216 с.
15. Плинер Ю. Л., Кузьмин И. М., Пырина М. П., Степановских В. В. Точность аналитического контроля черных металлов. — М.: Металлургия, 1994. — 256 с.
16. Степановских В. В., Хузагалеева Р. К., Колшакоева Е. К. Метрологическая прослеживаемость матричных стандартных образцов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2023. Т. 89. № 2. Ч. II. С. 21 – 27.

REFERENCES

1. Stepanovskikh V. V. To the 80th anniversary of Russian certified reference materials for ferrous metallurgy and 50th anniversary of The Institute for Certified Reference Materials / Standart. Obrabztsy. 2012. N 4. P. 5 – 16 [in Russian].
2. Stepanovskikh V. V. Institute for Certified Reference Materials 55 years! Development and production of reference materials of metallurgical production materials / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 1. Part II. P. 14 – 22 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-14-22
3. Akland M. I., Ponomov V. I. Reference materials and their application / 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

4. **Pliner Yu. L., Stepin V. V., Ustinova V. I.** Reference materials for metallurgy. — Moscow: Metallurgiya, 1976. — 296 p. [in Russian].
5. **Lyakishev N. P., Slotvinsky-Sidak N. P., Pliner Yu. L., Lappo S. I.** Vanadium in ferrous metallurgy. — Moscow: Metallurgiya, 1983. — 192 p. [in Russian].
6. **Lyakishev N. P., Pliner Yu. L., Lappo S. I.** Alloy steels and alloys with titanium. — Moscow: Metallurgiya, 1985. — 232 p. [in Russian].
7. **Lyakishev N. P., Pliner Yu. L., Lappo S. I.** Boron-containing steels and alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1986. — 192 p. [in Russian].
8. **Lappo S. I., Kuzmin I. M., Silin A. V.** Tables of reference materials for ferrous metals (ed. by Yu. L. Pliner). — Moscow: Metallurgiya, 1983. — 136 p. [in Russian].
9. **Pliner Yu. L., Svechnikova E. A., Ogurtsov V. M.** Quality management of chemical analysis in metallurgy. — Moscow: Metallurgiya, 1979. — 208 p. [in Russian].
10. **Stepin V. V., Kurbatova V. I., Fedorova N. D.** Analysis of ferrous metals and alloys. 3rd edition. — Moscow: Metallurgiya, 1980. — 272 p. [in Russian].
11. **Stepin V. V., Kurbatova V. I., Stashkova N. V., Fedorova N. D.** Chemical and physico-chemical methods for the analysis of ferroalloys: Reference book. — Moscow: Metallurgiya, 1991. — 282 p. [in Russian].
12. **Stepin V. V., Fedorova N. D., Kurbatova V. I., et al.** Analysis of metallurgical raw materials and auxiliary materials of ferrous metallurgy. — Moscow: Metallurgiya, 1982. — 192 p. [in Russian].
13. **Pliner Yu. L., Kuzmin I. M.** Metrological problems of analytical quality control of metal products. — Moscow: Metallurgiya, 1989. — 216 p. [in Russian].
14. **Pliner Yu. L., Sokolova I. V., Vasilevskaya L. V., et al.** Metrological support for monitoring the composition of ferrous metallurgy materials. — Moscow: Metallurgiya, 1981. — 248 p. [in Russian].
15. **Pliner Yu. L., Kuzmin I. M., Pyrina M. P., Stepanovskikh V. V.** Accuracy of the ferrous metals analytical control. — Moscow: Metallurgiya, 1994. — 256 p. [in Russian].
16. **Stepanovskikh V. V., Khuzagaleeva R. K., Kolpakova E. K.** Metrological traceability of matrix reference materials / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2023. Vol. 89. N. 2. Part II. P. 21 – 27.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-21-27>

МЕТРОЛОГИЧЕСКАЯ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТЬ МАТРИЧНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

© Валерий Васильевич Степановских*, Рашида Константиновна
Хузагалеева, Елена Константиновна Колпакова

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

*Статья поступила 12 декабря 2022 г. Поступила после доработки 22 декабря 2022 г.
Принята к публикации 28 декабря 2022 г.*

Установление и демонстрация метрологической прослеживаемости результатов измерений к эталону соответствующей единицы физической величины является одной из основных задач испытательных лабораторий. При определении химического состава матричных материалов, как правило, определяют массовую долю элемента (компонента). Рассмотрены алгоритмы расчета результатов физико-химических измерений (на примере отдельных методов) с точки зрения метрологической прослеживаемости. Показано, что результаты определения массовой доли элементов прослеживаются к эталону единицы массы системы SI «килограмм». Средства измерений, прошедшие поверку, не всегда удовлетворяют требованиям ГОСТ ISO/IEC 17025 по метрологической прослеживаемости. У значительной части универсальных индивидуально градуируемых аналитических приборов нормируемые метрологические характеристики лишь косвенно связаны с неопределенностью измерений, выполняемых с помощью этих приборов. Определенные трудности вызывает необходимость подтверждения метрологической прослеживаемости значений сертифицированных стандартных образцов. Рассмотрены варианты заявлений о метрологической прослеживаемости, представленные в сертификатах зарубежных стандартных образцов. Приведена формулировка заявления о прослеживаемости аттестованных характеристик сертифицированных стандартных образцов, производимых ЗАО «ИСО».

Ключевые слова: метрологическая прослеживаемость; международная система единиц; моль; сертифицированный стандартный образец; ССО; постоянная Авогадро; килограмм; средство измерения; поверка; калибровка.

METROLOGICAL TRACEABILITY OF MATRIX REFERENCE MATERIALS

© Valerii V. Stepanovskikh*, Rashida K. Khuzagaleeva, Elena K. Kolpakova

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

Received December 12, 2022. Revised December 22, 2022. Accepted December 28, 2022.

Establishment and demonstration of the metrological traceability of measurement results is one of the main goals of testing laboratories. In physicochemical measurements, the problem of establishing metrological traceability is still far from being solved and is very relevant. One of the basic principles of quantitative chemical analysis, as well as other types of measurements, is to ensure the traceability to the "standard" of the corresponding unit of physical quantity, but the unit of quantity of a substance "mole" does not have a standard. At the same time, the amount of a chemical element or stoichiometric compound in moles can be expressed in the units of mass — kilogram, and vice versa, the mass of any element or stoichiometric compound can be expressed in moles, using standard reference data on the atomic weight of chemical elements and their isotopes. When determining the chemical composition of matrix materials, as a rule, the mass fraction of the analyzed element (component) is determined. Algorithms for calculating the results of physical and chemical measurements are considered from the viewpoint of the metrological traceability using the example of individual methods. It is shown that the results of measurements of the mass fraction of elements can be traced to the standard unit of mass of SI system "kilogram." Measuring instruments that have been verified do not always meet the requirements of GOST ISO/IEC 17025 for metrological traceability. For a significant part of universal individually calibrated analytical instruments, the normalized metrological characteristics indicate only their capabilities and are only indirectly related to the uncertainty of measurements performed using these instruments. Certain difficulties are attributed to the necessity of confirming the metrological traceability of the values of certified reference materials. The variants of statements on metrological traceability presented in the certificates of foreign manufacturers of certified reference materials are considered. In conclusion, the authors provide a

statement on the traceability of the certified characteristics of certified reference materials produced by ICRM.

Keywords: metrological traceability; international system of units; mole; certified reference material; CRM; Avogadro constant; kilogram; measuring instrument; verification; calibration.

Введение

Число публикаций о метрологической прослеживаемости постоянно растет. В ГОСТ ISO/IEC 17025¹ сделан четкий акцент на обеспечении метрологической прослеживаемости результатов, получаемых лабораторией. В аналитических измерениях ввиду сложности и многообразия объектов анализа задача установления метрологической прослеживаемости еще далека от своего решения и является весьма актуальной. В то же время, применяемые методики количественного химического анализа всегда были основаны на законах классической химии, применении чистых веществ и стехиометрических соединений, химических константах и стандартных справочных данных. Это позволяло и раньше, и в настоящее время получать согласованные результаты в разных аналитических лабораториях несмотря на отсутствие эталона единицы количества вещества международной системы SI «моль». В своей статье Майкл Томпсон [1] пишет:

«Надежная метрологическая инфраструктура химических измерений является требованием универсальной сопоставимости результатов, используемых в международной торговле.

За последние несколько десятилетий такая система была введена в действие, и налицо соответствующее улучшение качества. Но чрезмерный упор на прослеживаемость и особый подход к неопределенности теперь стали контрпродуктивными. Вместо того, чтобы привести к дальнейшему улучшению качества аналитических результатов, эти широко распространенные принципы отвлекли химиков-аналитиков от реальных проблем, и прогресс остановился».

«Общая проблема для химиков-аналитиков связана с различными нюансами, связанными со словом «прослеживаемость». В повседневном смысле это просто означает, что мы проводим все измерения в терминах (обычно) единиц SI и соответствующим образом выражаем результаты».

Международными стандартами введены понятия, относящиеся к прослеживаемости результатов измерений: установление метрологической прослеживаемости; демонстрация метрологической прослеживаемости; верификация прослеживаемости.

Обеспечение соответствия результатов аналитических лабораторий современным требованиям в части метрологической прослеживаемости представляется целесообразным.

Метрологическая прослеживаемость определена в международном словаре по метрологии (VIM) [2] как «свойство результата измерения, в соответствии с которым результат может быть соотнесен с основой для сравнения через документированную непрерывную цепь калибровок, каждая из которых вносит вклад в неопределенность измерения».

Определение понятия «основа для сравнения» требует уточнения. Под «эталоном» следует понимать эталон единицы величины. Сертифицированный стандартный образец (ССО) — это образец, сопровождаемый сертификатом (паспортом), одна или несколько характеристик которого установлены по процедуре, связывающей их с точной реализацией соответствующей единицы измерения, при этом в сертификате имеется заявление о метрологической прослеживаемости к национальным или международным эталонам и указана неопределенность [3]. В случае применения для калибровки (градуировки) чистых металлов, стехиометрических соединений применяют массу этого вещества и используют (при необходимости) стандартные справочные данные об атомном весе химических элементов и их изотопов.

Будут ли лаборатории получать согласованные результаты при использовании разных основ для сравнения? К какой единице Международной системы SI прослеживаются разные основы для сравнения? Это ключевые вопросы для установления и демонстрации метрологической прослеживаемости.

Данная статья является попыткой ответить на эти вопросы на примере определения состава матричных материалов (сырья и продукции черной металлургии), в том числе, сертифицированных стандартных образцов, различными физико-химическими методами.

Одним из базовых принципов количественного химического анализа, как и других видов измерений, является обеспечение прослеживаемости к эталону соответствующей единицы физической величины. Единица количества вещества «моль» не имеет своего эталона [4].

В Международной системе SI (2019 г.) [5] моль определен так: один моль содержит точно

¹ ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 (ISO/IEC 17025:2017, IDT). Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

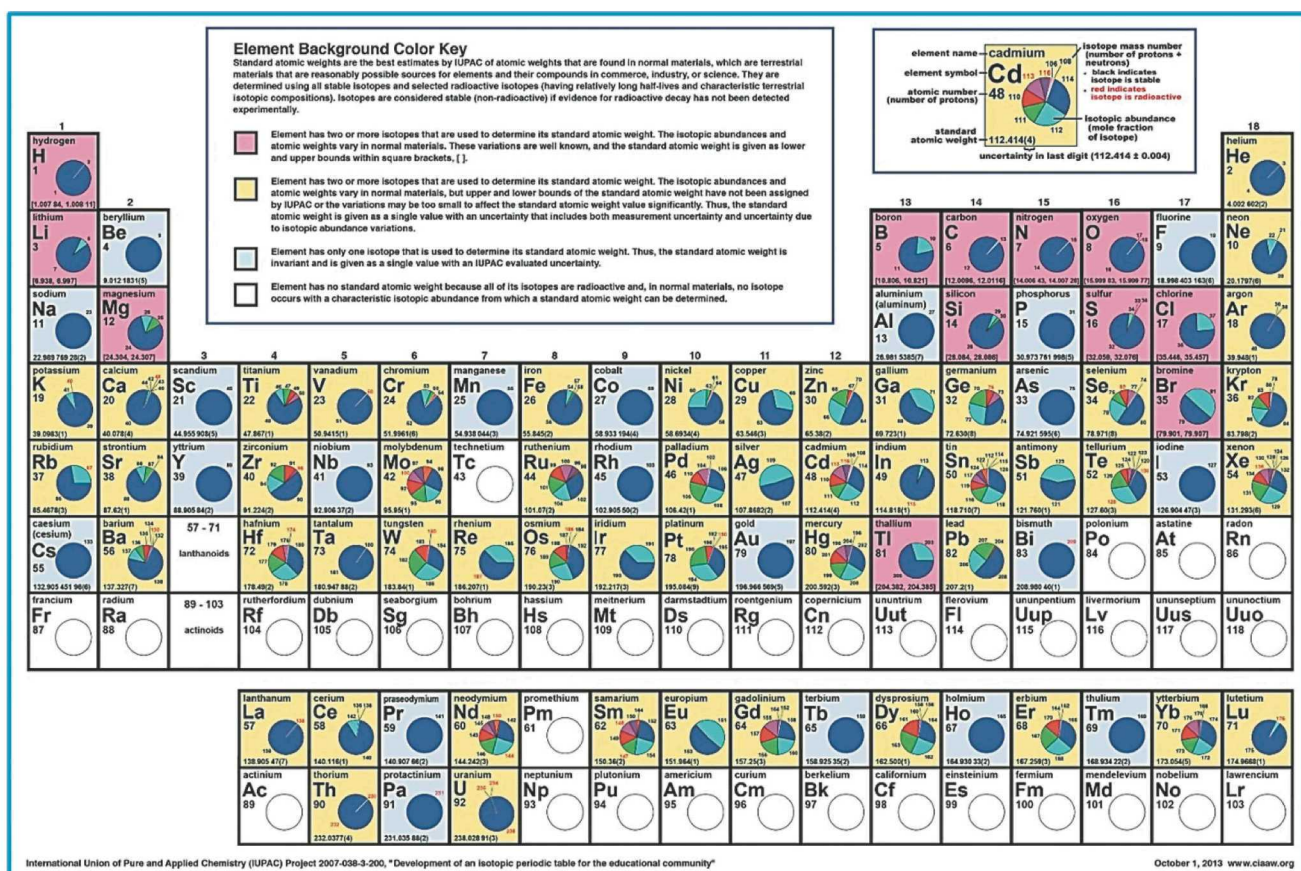


Рис. 1. Периодическая таблица элементов и изотопов IUPAC

Fig. 1. IUPAC Periodic Table of the Elements and Isotopes

$6,02214076 \cdot 10^{23}$ структурных элементов. Это число — фиксированное числовое значение постоянной Авогадро (N_A , число Авогадро). Структурными элементами могут быть атомы, молекулы, ионы, электроны и любые другие частицы или определенные группы частиц.

Нет возможности иметь единый эталон единицы величины «моль», учитывая все многообразие химических элементов и их соединений.

Количество химического элемента или стехиометрического соединения в молях может быть выражено в единицах массы — килограммах, и наоборот, масса любого элемента или стехиометрического соединения может быть выражена в молях, если использовать справочные данные о значениях атомных весов элементов.

Наиболее точные и согласованные данные об атомных весах элементов и их изотопов приведены в техническом отчете Комиссии по содержанию изотопов и атомным весам IUPAC [6]. Периодическая таблица изотопов IUPAC приведена на рис. 1. Любая лаборатория может иметь в своем распоряжении моль соответствующего элемента или химического соединения,

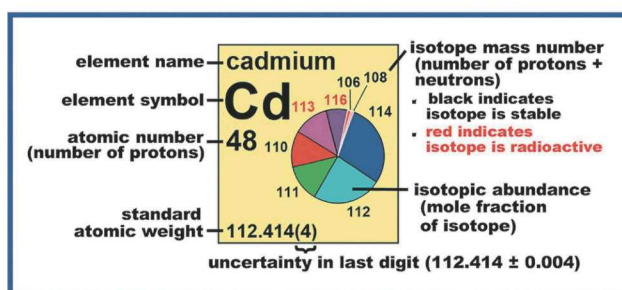


Рис. 2. Расшифровка данных, приведенных в Периодической таблице IUPAC

Fig. 2. Interpretation of the data given in the IUPAC Periodic Table

проведя вычисления и взяв соответствующую массу вещества.

Состав данных в Периодической таблице изотопов IUPAC представлен на рис. 2. Здесь для каждого элемента приведена информация по его изотопам (включая радиоактивные), их доля и стандартный атомный вес элемента с указанием расширенной неопределенности.

В таблице представлен фрагмент данных, приведенных в техническом отчете IUPAC «Стандартные атомные веса 2021» (Standard atomic weights of the elements 2021) [6].

Метрологическая прослеживаемость методов, применяемых в аналитических лабораториях

При проведении анализа матричных материалов, как правило, определяют массовую долю элемента (компонента).

Методы, основанные на принципах стехиометрии: гравиметрия, титриметрия, кулонометрия и др. В этом случае для проведения расчетов необходимо наличие эталона количества вещества, выраженного в единицах SI «моль».

Например, при определении серы гравиметрическим методом в соответствии со стандартной методикой после растворения навески пробы M серу выделяют, осаждают и взвешивают в виде сульфата бария. Измеренное значение массы BaSO_4 прослеживается до единицы SI «килограмм». Поскольку необходимо определить массовую долю серы в анализируемой пробе, воспользуемся таблицей атомных весов.

Один моль BaSO_4 , равный 233,383 г, содержит один моль серы (32,06 г), откуда фактор пересчета массы сульфата бария (m_{BaSO_4}) в массу серы (m_S) составит 0,1374. Если массу навески обозначить M , получим следующую формулу расчета массовой доли серы в пробе:

$$X = \frac{m_{\text{BaSO}_4} \cdot 0,137 \cdot 100 \%}{M}.$$

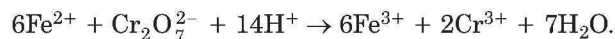
Для получения результата анализа проведены только измерения масс (массы пробы M и массы осадка сульфата бария m_{BaSO_4}), поэтому результат прослеживается до единицы массы системы SI «килограмм».

Стандартные атомные веса, приведенные в техническом отчете IUPAC 2021 г.

Standard atomic weights given in the IUPAC technical report 2021

Z	Symbol	Element	Standard Atomic Weight	Notes
...	...	...	...	...
22	Ti	titanium	47.867 (1)	
23	V	vanadium	50.9415(1)	
24	Cr	chromium	51.9961(6)	
25	Mn	manganese	54.938043(2)	
26	Fe	iron	55.845(2)	
...	...	...	...	...

Аналогичные рассуждения можно провести для титриметрии, однако в этом случае расчеты проводят на основе стехиометрической реакции, рассчитывая количество аналита по измеренному объему раствора титранта. Например, при определении общего железа в железорудном сырье проводят титрование ионов Fe (II) раствором бихромата калия:



1 моль Fe = $55,845 \pm 0,002$ г (6 моль — 335,070 г), 1 моль $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ = $294,1888 \pm 0,0007$ г, фактор F пересчета массы $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ составит 1,1390.

Результат измерения прослеживается к массе навески $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, взятой для приготовления раствора, и массе бихромата, вычисленной из объема этого раствора, пошедшего на титрование с учетом фактора пересчета F . В расчетах учитывают результат холостого опыта. Из этого следует, что результат измерений прослеживается до единицы массы системы SI «килограмм».

Наиболее значимым фактором анализа является алгоритм его проведения, основанный на законах классической химии и обеспечивающий переводение определяемого элемента в соответствующую определяемую форму. В первом примере это получение осадка сульфата бария, не содержащего примесей, но включающего все количество серы, а во втором — переводение всего количества железа в ионы Fe^{2+} .

Исследования метрологической основы методов количественного анализа, базирующихся на данных классической химии, проводились Н. П. Комарем в 80-х годах прошлого века на кафедре химической метрологии Харьковского государственного университета. Автором рассмотрено новое направление современной аналитической химии — химическая метрология, наука об измерениях химической формы движения материи, основанная на строгом учете физико-химических и метрологических закономерностей [7].

Физико-химические методы (фотометрия, атомно-абсорбционная спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с ИСП и др.) основаны, как правило, на применении градуировочной зависимости измеряемого аналитического сигнала от массы (концентрации) аналита. Для построения градуировочных зависимостей непосредственно перед анализом используют растворы с точно установленной концентрацией, приготовленные растворением навески чистого металла или стехиометрического соединения в определенном объеме.

Результатом этих измерений также является масса m элемента в навеске пробы M , например, фотометрический анализ основан на линейной

зависимости оптической плотности раствора A от концентрации поглощающего вещества:

$$A = \varepsilon lC,$$

где ε — молярный коэффициент поглощения (величина, постоянная для конкретного химического соединения); l — толщина поглощающего слоя раствора (толщина кюветы); C — концентрация анализируемого раствора.

Перед анализом строят градуировочный график в координатах $A = f(C)$, применяя стандартные растворы, приготовленные из чистых веществ, стехиометрических соединений или ССО. Измеряют оптическую плотность раствора анализируемой пробы массой M , приготовленного в соответствии с методикой измерений, находят по графику значение массы m определяемого элемента в навеске пробы M и вычисляют значение массовой доли. Полученный результат прослеживается до единицы массы системы SI «килограмм».

Аналогичный алгоритм проведения измерений в части построения и использования градуировочного графика применяют и в других физико-химических и физических методах анализа.

Роль поверки аналитических приборов в обеспечении метрологической прослеживаемости результатов измерений

В России сложилось мнение, что средства измерений (СИ), прошедшие поверку, должны рассматриваться как удовлетворяющие требованиям ГОСТ ISO/IEC 17025 по метрологической прослеживаемости. Это не так. Материалы, подтверждающие поверку (запись в Федеральном информационном фонде «АРИИН», свидетельство о поверке, протокол поверки), иногда не содержат ряда сведений, представление которых для сертификата калибровки является обязательным [8]. Возникает законный вопрос: необходима ли такая поверка?

Значительная часть аналитических приборов относится к приборам универсального назначения, их нормируемые метрологические характеристики указывают на возможности приборов и лишь косвенно связаны с неопределенностью измерений, выполняемых с помощью этих приборов [9]. Особенности метрологического обеспечения таких приборов были учтены в РД 50-674–88²: в этих методических указаниях было предусмотрено, что поверка таких приборов может осуществляться «путем проведения регла-

ментированных в методиках КХА... процедур контроля точности результатов».

В развитие положений, изложенных в РД 50-674–88, Госстандартом СССР было выпущено письмо от 31.03.89 № 10/51-286 «Об аттестации и поверке аналитических приборов универсального назначения и стеклянных мер вместимости», в котором, в частности, было указано: «Поверка стандартизованных средств измерений химического состава и мер вместимости стеклянных, находящихся в эксплуатации и не подлежащих обязательной государственной поверке по ГОСТ 8.513–84, а также нестандартизованных аналитических приборов³ и аналитических комплексов универсального назначения при их эксплуатации осуществляется путем проведения регламентированных в методиках КХА, предусматривающих их использование, процедур оперативного контроля точности результатов КХА (на основе применения СО). При выполнении нормативов оперативного контроля средства измерений считаются соответствующими метрологическим требованиям и поверке по ГОСТ 8.513 не подлежат».

Приходится выразить сожаление, что данная практика не нашла своего развития в дальнейшем, а РД 50-684–88 был отменен в рамках «регуляторной гильотины».

В настоящее время все аналитические приборы универсального назначения проходят испытания и поверку. Рассмотрение существующих методик поверки таких приборов позволяет выразить сомнение в ее целесообразности, поскольку их нельзя использовать без соответствующей методики измерений, в которой предусмотрен алгоритм проведения анализа, включая градуировку и оперативный контроль точности.

Практика применения поверочных схем для аналитических приборов универсального назначения при поверке не дает оснований для однозначно положительной оценки.

Метрологическая прослеживаемость сертифицированных значений стандартных образцов

Заявление о метрологической прослеживаемости. Международный стандарт ISO 17034: 2016 [10] требует, чтобы сертификат стандартного образца содержал заявление о метрологической прослеживаемости сертифицированных значений, но не оговаривает формат таких заявлений.

² РД 50-674–88. Методические указания. Метрологическое обеспечение количественного химического анализа. Основные положения. — Утв. постановлением Госстандарта № 3164 от 16.09.1988.

³ Нестандартизованные средства измерений проходили метрологическую аттестацию по ГОСТ 8.236–89 «ГСИ. Метрологическая аттестация средств измерений». С 01.12.2001 стандарт был отменен на территории Российской Федерации.

В соответствии с ГОСТ ISO Guide 30–2019⁴ в паспорте ССО должно быть приведено утверждение о метрологической прослеживаемости.

Установление значений массовой доли элементов в ССО матричных материалов проводят, как правило, на основе результатов межлабораторного эксперимента с использованием различных методик измерений в различных лабораториях. При этом лаборатории используют аналитические методы по своему выбору. Сравнение данных становится возможным, поскольку получаемые результаты прослеживаются к эталону единицы массы системы SI «килограмм». Межлабораторная и «межметодическая» характеристика базируется на усреднении по различным источникам смещения для того, чтобы достичь снижения неопределенности. При этом повышается надежность приписанного значения ССО.

Обсуждения формулировки заявления (утверждения) о прослеживаемости продолжаются более 10 лет [11 – 13] и пока не увенчались разработкой единого подхода. Ниже приведены отдельные примеры формулировок из сертификатов на ССО.

The Institute for Reference Materials and Measurements (IRMM). Сертификат анализа ERM® — CD200 Морские водоросли (цитируется из [12]). Методы, использованные в межлабораторном сличении, включали: атомно-абсорбционную спектрометрию с использованием холодного пара, с электротермической атомизацией, атомизацией в пламени, с генерацией гидридов; атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой; масс-спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой с использованием масс-спектрометров с секторным полем и квадрупольных в сочетании с изотопным разбавлением; нейтронно-активационный анализ.

Предполагается, что в этих условиях смещения, зависящие от конкретного метода, значительно уменьшаются или полностью исключаются. При надлежащей калибровке, т.е. прослеживаемости всего оборудования, приписанные значения напрямую прослеживаемы к единице Системы SI «килограмм».

The Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM). Certified European Reference Material EURONORM-CRM No. 591-2 (Ferrovanadium FeV80). Приписанные значения для этого материала получены путем межлабораторной характеристики, при этом каждая лаборатория использовала метод по своему выбору: стехиометрические аналитические методы либо методы, калиброванные по чистым металлам или стехиометрическим соединениям. Большинство исполь-

зуемых методов являются международными или национальными стандартными методами или технически им эквивалентны.

MBH analytical limited⁵. Certified Reference Material 36X CN1 (batch P) — медно-никелевый сплав. Большая часть аналитических работ по оценке этого образца была выполнена лабораториями с подтвержденной компетентностью, о чем свидетельствует их аккредитация по ISO/IEC 17025 [14]. Неявным требованием для этой аккредитации является выполнение анализа с должной прослеживаемостью посредством непрерывной цепи сравнений (каждое — с установленной неопределенностью) с первичными стандартами, такими, как моль, или со стандартными образцами, признанными на национальном или международном уровне. Кроме того, некоторые результаты, полученные в рамках этой программы тестирования, прослеживаются до стандартов NIST в рамках аналитической калибровки или контроля процесса.

ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»). Авторами предложена следующая формулировка заявления о прослеживаемости аттестованных характеристик ССО, производимых ЗАО «ИСО».

Аттестованные значения массовой доли компонентов установлены путем межлабораторной аттестации; результаты измерений массовой доли компонентов получены с применением поверенных (калиброванных) средств измерений, методик измерений, основанных на принципах стехиометрии либо градуировках (калибровках) с применением чистых металлов и/или стехиометрических соединений и/или сертифицированных стандартных образцов, в том числе, стандартных образцов утвержденного типа; аттестованные значения массовой доли компонентов прослеживаются к единице Международной системы единиц (SI) «килограмм».

ЛИТЕРАТУРА

1. Thompson M. A new focus for quality in chemical measurement / Anal. Methods. 2014. Vol. 6. N 21. P. 8454 – 8459. DOI: 10.1039/C4AY01496K
2. ISO/IEC Guide 99:2007. International vocabulary of metrology. — Basic and general concepts and associated terms (VIM). <https://www.iso.org/standard/30239.html> (дата обращения 12.12.2022).
3. Метрологическая прослеживаемость в химических измерениях / Под ред. В. Б. Барановской, И. В. Болдырева. — М.: Техноспера, 2022. — 106 с.
4. Карпов Ю. А., Филиппов М. Н., Барановская В. Б. Решенные и нерешенные проблемы метрологии химического анализа / Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 9. С. 643 – 651. DOI: 10.1134/S0044450219090056

⁵ MBH в 2019 г. объединилась с ARMI (Analytical Reference Materials International) как ARMI | MBH и вошла в состав LGC Standards (<https://www.armi.com/en/mbh-now-armi-mbh>).

⁴ ГОСТ ISO Guide 30–2019. Стандартные образцы. Некоторые термины и определения.

5. Международная система единиц (SI), издание 9-е, 2019. <https://www.vniim.ru/files/SI-2019.pdf> (дата обращения 12.12.2022).
6. Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report) / Pure Appl. Chem. 2022. Vol. 94. N 5. P. 573 – 600. DOI: 10.1515/pac-2019-0603
7. **Комарь Н. П.** Химическая метрология. Гомогенные ионные равновесия. — Харьков: Высшая школа, 1983. — 208 с.
8. Политика Органа по аккредитации ААЦ «Аналитика» по обеспечению метрологической прослеживаемости результатов измерений. — М., 2022. <https://aac-analitica.ru/files/237/politika-po-proslezhivaemosti-5-redakciya.pdf> (дата обращения 12.12.2022).
9. **Нежиховский Г. Р.** Размышления в связи с отменой одного руководящего документа / Контроль качества продукции. 2020. № 4. С. 10 – 14.
10. ISO 17034:2016. General requirements for the competence of reference material producers. <https://www.iso.org/standard/29357.html> (дата обращения 12.12.2022).
11. **Koeber R., Linsinger T. P. J., Emons H.** An approach for more precise statements of metrological traceability on reference material certificates / Accred. Qual. Assur. 2010. Vol. 15. N 4. P. 255 – 262. DOI: 10.1007/s00769-010-0644-2
12. ISO/TR 16476:2016. Reference materials. Establishing and expressing metrological traceability of quantity values assigned to reference materials. <https://www.iso.org/standard/56654.html> (дата обращения 12.12.2022).
13. **Sargent M.** The provision and use of traceability statements for reference materials / Accred. Qual. Assur. 2020. Vol. 25. N 5 – 6. P. 367 – 372. DOI: 10.1007/s00769-020-01450-8
14. ISO/IEC 17025:2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. <https://www.iso.org/standard/45324.html> (дата обращения 12.12.2022).
- <https://www.iso.org/standard/30239.html> (accessed December 12, 2022).
3. **Baranovskaya V. B., Boldyrev I. V.** (eds.). Metrological traceability in chemical measurements. — Moscow: Tekhnosfera, 2022. — 106 p. [in Russian].
4. **Karpov Yu. A., Filippov M. V., Baranovskaya V. B.** Solved and unsolved problems of the metrology of chemical analysis / J. Anal. Chem. 2019. Vol. 74. N 9. P. 839 – 846. DOI: 10.1134/S1061934819090053
5. International system of units (SI). 9th Edition, 2019. <https://www.vniim.ru/files/SI-2019.pdf> (accessed December 12, 2022) [in Russian].
6. Standard atomic weights of the elements 2021 (IUPAC Technical Report) / Pure Appl. Chem. 2022. Vol. 94. N 5. P. 573 – 600. DOI: 10.1515/pac-2019-0603
7. **Komar' N. P.** Chemical metrology. Homogeneous ionic equilibria. — Khar'kov: Vysshaya shkola, 1983. — 208 p. [in Russian].
8. AAC "Analytica" — accreditation policy to ensure the traceability of measurement results. — Moscow, 2022. <https://aac-analitica.ru/files/237/politika-po-proslezhivaemosti-5-redakciya.pdf> (accessed December 12, 2022) [in Russian].
9. **Nezhikhovskiy G. R.** Reflections of the cancellation of a guidance document / Kontrol' Kach. Prod. 2020. N 4. P. 10 – 14 [in Russian].
10. ISO 17034:2016. General requirements for the competence of reference material producers. <https://www.iso.org/standard/29357.html> (accessed December 12, 2022).
11. **Koeber R., Linsinger T. P. J., Emons H.** An approach for more precise statements of metrological traceability on reference material certificates / Accred. Qual. Assur. 2010. Vol. 15. N 4. P. 255 – 262. DOI: 10.1007/s00769-010-0644-2
12. ISO/TR 16476:2016. Reference materials. Establishing and expressing metrological traceability of quantity values assigned to reference materials. <https://www.iso.org/standard/56654.html> (accessed December 12, 2022).
13. **Sargent M.** The provision and use of traceability statements for reference materials / Accred. Qual. Assur. 2020. Vol. 25. N 5 – 6. P. 367 – 372. DOI: 10.1007/s00769-020-01450-8
14. ISO/IEC 17025:2017. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. <https://www.iso.org/standard/45324.html> (accessed December 12, 2022).

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-28-32>

ПЛАНИРОВАНИЕ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЗАО «ИСО» И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

© Елена Константиновна Колпакова*, Рашида Константиновна Хузагалеева, Валерий Васильевич Степановских

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

Статья поступила 9 декабря 2022 г. Поступила после доработки 15 декабря 2022 г. Принята к публикации 28 декабря 2022 г.

ЗАО «ИСО» является ведущим производителем сертифицированных стандартных образцов (СО) материалов черной металлургии. Весь процесс выпуска СО от приобретения материала до оформления паспорта занимает около двух лет. Самый длительный этап производства СО — установление метрологических характеристик. Институт оценивает метрологические характеристики стандартных образцов, как правило, по результатам межлабораторного эксперимента (МЛЭ), но, кроме этого, использует метод сравнения. Институт организует МЛЭ, в котором участвует не менее 10 компетентных аналитических лабораторий, а также межлабораторные сравнительные испытания для проверки квалификации лабораторий. С 2017 г. ЗАО «ИСО» является аккредитованным провайдером межлабораторных сличительных испытаний и проводит установление метрологических характеристик стандартных образцов и проверку квалификации лабораторий в соответствии с разработанной Институтом оптимальной схемой.

Ключевые слова: стандартный образец; сертифицированный стандартный образец; СО; межлабораторный эксперимент; межлабораторные сравнительные (сличительные) испытания; провайдер; проверка квалификации; характеризация; метрологическая характеристика.

INTERLABORATORY EXPERIMENT DESIGN IN THE PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS (ICRM) AND STATISTICAL PROCESSING OF THE RESULTS OBTAINED

© Elena K. Kolpakova*, Rashida K. Khuzagaleeva, Valerii V. Stepanovskikh

The Institute for Certified Reference Materials, 13-a, Ul'yankovskaya ul., Yekaterinburg, 620057, Russia;

*e-mail: iso@icrm-ekb.ru

Received December 9, 2022. Revised December 15, 2022. Accepted December 28, 2022.

Institute for Certified Reference Materials (ICRM) is a leading manufacturer of certified reference materials (CRM) for ferrous metallurgy. The entire process of CRM production from the purchase of a material to the certificate issuance takes about two years. The determination of the metrological characteristics is the longest stage of CRM production. The metrological characteristics of reference materials, are evaluated, as a rule, according to the results of an interlaboratory experiment and, in addition, in combination with a comparison method. The interlaboratory experiment arranged by ICRM, involves at least 10 competent analytical laboratories. The interlaboratory comparative tests are also carried out to test the qualification of laboratories. Since 2017, ICRM has been accredited by the Federal Accreditation Service as a proficiency provider of interlaboratory comparison.

Keywords: reference material; certified reference material; interlaboratory experiment; interlaboratory comparison; provider; proficiency testing; characterization; metrological characteristic.

Введение

ЗАО «ИСО» является ведущим разработчиком стандартных образцов (СО) материалов черной металлургии.

Номенклатура выпускаемых Институтом сертифицированных стандартных образцов включа-

ет широкий круг материалов: сталь, чугун, сплавы на никелевой основе, рудные материалы, ферросплавы и лигатуры, шлаки, флюсы, огнеупоры, пылевывбросы металлургических агрегатов. За последние пять лет Институт расширил перечень выпускаемых СО. Были выпущены:

комплект СО бронз безоловянных (ИСО БР1 – ИСО БР4), СО массовой доли кислорода и серы в меди (ИСО 8-1), СО массовой доли водорода, кислорода, азота в материале на основе титана (ИСО 1-1, ИСО 1-2).

В табл. 1 приведены данные о количестве СО, выпущенных в 2018 – 2022 гг.

В 2022 г. наблюдается уменьшение количества выпущенных институтом образцов. Это связано с проведением в течение двух лет работ по выпуску набора СО сталей легированных (ИСО УГ141 – ИСО УГ146), в каждом образце которого аттестовано от 23 до 26 элементов.

Как правило, весь процесс выпуска СО от приобретения материала до оформления паспорта занимает около двух лет. Самый длительный этап производства СО — установление метрологических характеристик.

С 1963 г. Институт определяет метрологические характеристики СО, как правило, по результатам МЛЭ [1].

Межлабораторный эксперимент

В отсутствие эталона моля и достаточно надежных (и доступных) первичных методов химического анализа межлабораторный эксперимент (МЛЭ) является наиболее приемлемым способом установления метрологических характеристик стандартных образцов материалов металлургии

и химического производства. При установлении содержания элементов в таких сложных матрицах, как металлургические материалы, МЛЭ является самым распространенным способом аттестации СО, применяемым в отечественной и мировой практике [1, 2].

В МЛЭ, который организует Институт, участвует не менее 10 компетентных аналитических лабораторий.

Оценку компетентности лабораторий-соисполнителей МЛЭ Институт проводит на основе следующих данных:

сведения об опыте анализа материалов металлургического производства;

участие в межлабораторных сравнительных (сличительных) испытаниях (МСИ) материалов металлургического производства;

аккредитация на соответствие требованиям ГОСТ ISO/IEC 17025, ISO/IEC 17025:2017.

Определяющим фактором в признании компетентности лаборатории для участия в межлабораторном эксперименте являются результаты ее участия в программах проверки квалификации посредством МСИ любых провайдеров, в том числе и зарубежных.

Ежегодно в МЛЭ принимает участие около 60 лабораторий, в том числе, лаборатории ведущих предприятий черной металлургии и машиностроительного комплекса России, Казах-

Таблица 1. Стандартные образцы, разработанные ЗАО «ИСО» в 2018 – 2022 гг.

Table 1. Certified Reference Materials developed by ICRM in 2018 – 2022

Наименование материала СО	Количество СО за год				
	2018	2019	2020	2021	2022
Сталь нелегированная и низколегированная					
для химического анализа (стружка)	—	1	2	1	1
для спектрального анализа (монолит)	7	—	—	—	1
для анализа газообразующих примесей (цилиндры)	1	—	—	—	—
Сталь легированная					
для химического анализа (стружка)	1	—	—	—	—
для спектрального анализа (монолит)	—	6	4	5	6
для анализа газообразующих примесей (стружка)	1	—	—	—	—
Чугун					
для химического анализа (стружка)	—	—	1	—	—
для спектрального анализа (монолит)	2	5	5	6	—
Ферросплавы (порошок)	1	1	1	—	1
Сырье черной металлургии: руды, концентраты, агломераты, окатыши, кокс (порошок)	1	—	1	2	1
Шлаки (порошок)	1	1	1	—	—
Бронзы безоловянные (монолит)	2	2	—	—	—
Титан, титановый сплав (цилиндры)	—	—	—	2	—
Медь (пруток)	—	—	—	1	—
Общее количество СО	17	16	15	17	10

стана. До середины 2022 г. в МЛЭ также принимали участие лаборатории Польши, Германии, Украины.

В последние годы появились определенные сложности в привлечении необходимого количества лабораторий с соответствующей квалификацией. Этому способствуют такие факторы, как оптимизация на предприятиях (почти всегда сопровождающаяся сокращением численности персонала), предпочтение спектральных методов методам «мокрой» химии, затраты времени и ресурсов на поддержание системы менеджмента в лаборатории.

В связи с этим в последнее время ЗАО «ИСО» при необходимости приглашает для участия в МЛЭ лаборатории, которые не менее трех лет успешно участвовали в МСИ, организованных Институтом для проверки квалификации.

Межлабораторные сравнительные (сличительные) испытания

Впоследствии ЗАО «ИСО» стало проводить межлабораторные сравнительные испытания не только в целях установления метрологических характеристик СО (МЛЭ), но и для проверки квалификации лабораторий.

История проведения проверок квалификации лабораторий в черной металлургии началась с 1981 г. с внедрения Институтом внешнего контроля качества работы аналитических лабораторий [3 – 7].

В 2004 г. ЗАО «ИСО» было признано Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии в качестве координатора МСИ, в августе 2011 г. — в качестве провайдера проверок квалификации лабораторий (в соответствии с требованиями международного стандарта ISO/IEC 17043:2010). С 2017 г. ЗАО «ИСО» аккредитовано Федеральной службой по аккредитации в качестве провайдера межлабораторных слительных испытаний (уникальный номер записи в реестре аккредитованных лиц — RA.RU.430194).

В табл. 2 приведено общее количество лабораторий, принимавших участие в МСИ, органи-

зуемых в целях аттестации СО и проверки квалификации лабораторий в 2018 – 2022 гг.

Полученные всеми участниками МСИ результаты оценивают в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17043–2013, ГОСТ Р 50779.60–2017 с использованием Z-индекса:

$$Z = \frac{x - X}{\sigma},$$

где x — результат участника; X — приписанное значение; σ — стандартное отклонение для оценки квалификации.

Z-индекс является наиболее распространенным у провайдеров показателем, применяемым для интерпретации результатов участников [8 – 11].

В качестве стандартного отклонения для оценки квалификации Институт использует нормированное значение показателя воспроизводимости для химических и спектральных методов анализа, регламентированное ГОСТ Р 54569–2011, М 20–2010 [12]. В случае отсутствия соответствующих норм в данных документах провайдер может использовать показатель воспроизводимости, который установлен в нормативном документе, регламентирующем методики (методы) измерений, либо среднеквадратическое отклонение воспроизводимости, установленное по результатам МСИ.

Следует отметить, что количество лабораторий, принимающих участие в МСИ с использованием спектральных методов и методов «мокрой» химии различается примерно в два раза (рисунк).

Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов материалов металлургического производства

Для установления метрологических характеристик СО ЗАО «ИСО» использует следующие способы: 1) характеристика измеряемой величины, определяемой независимо от метода с использованием двух или более методов с демонст-

Таблица 2. Количество лабораторий, принимавших участие в МСИ в 2018 – 2022 гг.

Table 2. The number of laboratories participating in interlaboratory comparison in 2018 – 2022

Страны, принимавшие участие в МСИ	Количество лабораторий за год				
	2018	2019	2020	2021	2022
Российская Федерация	103	97	112	105	101
Украина	4	4	4	3	4
Казахстан	6	5	5	5	6
ФРГ	—	1	1	1	1
Польша	1	1	1	1	1

рируемой точностью в одной или нескольких компетентных лабораториях — межлабораторный эксперимент; 2) передача значения от сертифицированного СО (ССО) к кандидату СО, выполняемая с использованием одной или нескольких методик измерений в одной лаборатории — метод сравнения. В ЗАО «ИСО» создан банк так называемых СО «высшей точности», от которых происходит передача значения. При этом установленное значение аттестуемой характеристики СО дополнительно проходит испытание не менее чем в четырех лабораториях научно-исследовательских и промышленных организаций, т.е. сопоставление с результатами МЛЭ.

При МЛЭ аттестованное значение массовой доли элемента A и его стандартную неопределенность $u_c(A)$ чаще всего рассчитывают по формулам:

$$A = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{c}_i,$$

$$u_c(A) = \sqrt{\frac{\sigma_R^2}{N} + u_h^2} \text{ или } u_c(A) = \sqrt{\frac{S_R^2}{N} + u_h^2},$$

где $\bar{c}_i$ — средний результат i -й лаборатории ($i = 1, N$); N — число средних результатов; σ_R — нормированное значение показателя воспроизводимости; S_R — среднее квадратическое отклонение воспроизводимости, установленное по результатам аттестационного анализа; u_h — стандартная неопределенность от неоднородности материала СО.

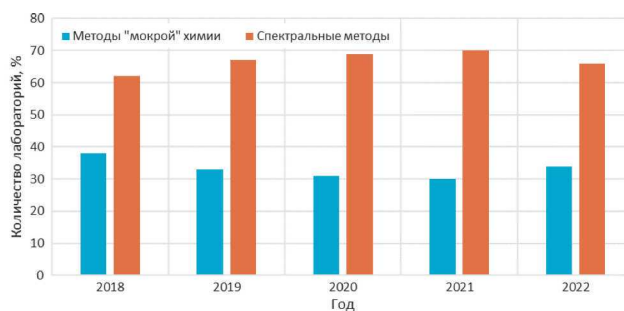
При применении метода сравнения аттестованное значение массовой доли элемента A и его стандартную неопределенность $u_c(A)$ вычисляют по формулам:

$$A = A_{CRM} + \bar{d}, \quad u_c(A) = \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{\bar{d}}^2 + u_h^2},$$

где A_{CRM} и u_{CRM} — аттестованное значение массовой доли элемента в сертифицированном СО, использованном в методе сравнения, и его стандартная неопределенность; $\bar{d}$ и $u_{\bar{d}}$ — среднее значение разностей между результатами определения массовой доли элемента в сертифицированном и аттестуемом СО и его стандартная неопределенность; u_h — стандартная неопределенность от неоднородности материала СО.

Есть некоторые особенности МЛЭ, проводимого Институтом в целях установления метрологических характеристик СО.

1. При организации МЛЭ Институт отправляет лабораториям-соисполнителям стандартные образцы производства ЗАО «ИСО», близкие по составу и матрице к аттестуемому СО (кандидату СО) для контроля правильности (оперативного



Количество участников, принимавших участие в МСИ методами «мокрой» химии и спектральными методами в 2018 – 2022 гг.

The number of participants of the interlaboratory comparison by “wet” chemistry and spectral methods in 2018 – 2022

контроля), результаты которого оценивают в процессе статистической обработки результатов, представленных лабораторией.

2. При проведении МЛЭ ЗАО «ИСО» запрашивает у каждой лаборатории большее количество результатов измерений, чем предусмотрено большинством стандартизованных/аттестованных методик измерений. Это позволяет накапливать статистическую информацию, которая впоследствии может быть использована для уточнения норм количественного анализа и оптимизации схемы установления метрологических характеристик СО.

3. Результаты измерений, полученные от лабораторий, проходят статистическую обработку, которая, как правило, включает: оценку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости и внутрилабораторной прецизионности; проверку наличия выбросов; проверку гипотезы о нормальном распределении средних результатов измерений; проверку гипотезы о равенстве выборочной дисперсии и нормированного значения показателя воспроизводимости.

Стоит отметить, что при проведении МЛЭ в целях определения метрологических характеристик СО нормируются и обеспечиваются более жесткие требования к точности полученных результатов, чем принято в химическом анализе материалов черной металлургии [7].

Когда это технически возможно, ЗАО «ИСО» использует методы классической «мокрой» химии, традиционно считающиеся более точными, чем методы спектрального анализа, для характеристики выпускаемых СО независимо от их предполагаемой конечной формы.

Заключение

Таким образом, Институт разработал сначала оптимальную схему установления метрологиче-

ских характеристик стандартных образцов, а затем и проверки квалификации лабораторий.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степановских В. В. К 80-летию российских стандартных образцов для черной металлургии и 50-летию Института стандартных образцов / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 5 – 16.
2. Луценко А. Н., Летов А. Ф., Карачевцев Ф. Н. Проблемные вопросы разработки стандартных образцов состава и свойств материалов авиационного назначения / Стандартные образцы. 2016. № 4. С. 31 – 41. DOI: 10.20915/2077-1177-2016-0-4-31-41
3. Плинер Ю. Л., Соколова И. В., Василевская Л. В. и др. Метрологическое обеспечение контроля состава материалов черной металлургии: Справочник. — М.: Металлургия, 1981. — 248 с.
4. Плинер Ю. Л., Винник В. И., Семенко Н. Г. и др. Метрологическое обеспечение контроля состава материалов черной металлургии: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Металлургия, 1988. — 288 с.
5. МУ МО 14-1-9-88. Методические указания. Статистический контроль качества работы аналитических лабораторий предприятий и организаций черной металлургии. — Свердловск: Институт стандартных образцов ЦНИИЧМ, 1988. — 12 с.
6. Плинер Ю. Л., Кузьмин И. М. Метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции. — М.: Металлургия, 1989. — 216 с.
7. Плинер Ю. Л., Кузьмин И. М., Пырина М. П., Степановских В. В. Точность аналитического контроля черных металлов. — М.: Металлургия, 1994. — 256 с.
8. Шохина О. С., Сергеева А. С., Крашенинина М. П. Опыт проведения межлабораторных сличительных испытаний по определению показателей качества лекарственных средств и фармацевтических субстанций / Аналитика. 2018. Т. 8. № 6(43). С. 544 – 550. DOI: 10.22184/2227-572X.2018.08.6.544.550
9. Богумска И., Степановских В. В., Колпакова Е. К. Участие российских лабораторий в Чешской программе проверки квалификации лабораторий металлургического анализа / Стандартные образцы. 2011. № 4. С. 57 – 63.
10. Ожогина Е. Г., Лебедева М. И., Горбатова Е. А. Межлабораторные сравнительные испытания в минералогических работах / Стандартные образцы. 2017. Т. 13. № 2. С. 37 – 47. DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-2-37-47
11. Адлер Ю. П., Бутрамова А. С., Шпер В. Л. Оценивание в эпоху перемен: стоит ли меняться? Часть 2. Анализ результатов межлабораторных сравнительных испытаний / Контроль качества продукции. 2019. № 10. С. 27 – 35.
12. Рекомендация М 20–2010. Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии. —

Екатеринбург: ЗАО «Институт стандартных образцов», 2010. — 42 с.

REFERENCES

1. Stepanovskikh V. V. To the 80th anniversary of Russian certified reference materials for ferrous metallurgy and 50th anniversary of The Institute for Certified Reference Materials / Standart. Obraztsy. 2012. N 4. P 5 – 16 [in Russian].
2. Lutsenko A. N., Letov A. F., Karachevtsev F. N. Problematic issues of the development of reference materials of composition and properties for aircraft industry / Standart. Obraztsy. 2016. N 4. P 31 – 41 [in Russian]. DOI: 10.20915/2077-1177-2016-0-4-31-41
3. Pliner Yu. L., Sokolova I. V., Vasilevskaya L. V., et al. Metrological assurance of composition control of ferrous metallurgy materials: Handbook. — Moscow: Metallurgiya, 1981. — 248 p. [in Russian].
4. Pliner Yu. L., Vinnik V. I., Semenko N. G., et al. Metrological assurance of composition control of ferrous metallurgy materials. Handbook. 2nd edition. — Moscow: Metallurgiya, 1988. — 288 p. [in Russian].
5. MU MO 14-1-9-88. Methodical instructions. Statistical quality control of analytical laboratories of enterprises and organizations of ferrous metallurgy. — Sverdlovsk: Institut standartnykh obraztsov TsNIICHM, 1988. — 12 p. [in Russian].
6. Pliner Yu. L., Kuzmin I. M. Metrological problems of analytical control the of the metal products quality. — Moscow: Metallurgiya, 1989. — 216 p. [in Russian].
7. Pliner Yu. L., Kuzmin I. M., Pyrina M. P., Stepanovskikh V. V. Analytical control accuracy of ferrous metals. — Moscow: Metallurgiya, 1994. — 256 p. [in Russian].
8. Shokhina O. S., Sergeeva A. S., Krasheninina M. P. Experience of interlaboratory comparisons on determination of quality indicators for medicines and pharmaceutical substances / Analytics. 2018. Vol. 8. N 6(43). P 544 – 550 [in Russian]. DOI: 10.22184/2227-572X.2018.08.6.544.550
9. Bogumska I., Stepanovskikh V. V., Kolpakova E. K. Participation of Russian laboratories in Czech proficiency testing scheme for metallurgical analysis laboratories / Standart. Obraztsy. 2011. N 4. P 57 – 63 [in Russian].
10. Ozhogina E. G., Lebedeva M. I., Gorbatova E. A. Interlaboratory comparison tests in mineralogical works / Standartnye Obraztsy. 2017. Vol. 13. N 2. P 37 – 47 [in Russian]. DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-2-37-47
11. Adler Yu. P., Butram'eva A. S., Shper V. L. Assessment in an era of changes: is there any use to change? Part 2. Analysis of the results of interlaboratory comparisons / Kontrol' Kach. Prod. 2019. N 10. P 27 – 35 [in Russian].
12. Recommendation M 20–2010. Standards of accuracy of quantitative chemical analysis of materials of ferrous metallurgy. — Yekaterinburg: ZAO "Institut standartnykh obraztsov", 2010. — 42 p. [in Russian].

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'yankovskaya 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. Рекомендую-

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. **Рубинштейн Е. А., Колтунова Л. В., 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. Р 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., Kруглова 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

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-39-42>

ИЗГОТОВЛЕНИЕ СПЕЦИАЛЬНЫХ СТАЛЕЙ ДЛЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В УСЛОВИЯХ ООО «ЛАСМЕТ»

© Радий Вадимович Сприкут*, Александр Николаевич Мазничевский

Общество с ограниченной ответственностью «Лаборатория специальной металлургии» (ООО «Ласмет»), Россия, 454047, г. Челябинск, 2-я Павелецкая ул., д. 18; *e-mail: mail@lasmet.ru

*Статья поступила 4 декабря 2022 г. Поступила после доработки 13 декабря 2022 г.
Принята к публикации 28 декабря 2022 г.*

Рассмотрена технология производства специальных сталей определенного химического состава для стандартных образцов, которая включает в себя выплавку стали или сплава заданного состава в вакуумно-индукционной печи с применением особо чистых шихтовых материалов, последующую ковку полученного слитка за несколько переделов на молотах с массой падающей части 7 и 3 т и прокатку на универсальном стане 250 в готовую продукцию, а также дополнительные исследования в случае необходимости. Сплавы некоторых марок предварительно выплавляли в лабораторной вакуумно-индукционной печи в соответствии с выбранной схемой микролегирования металла, а затем подвергали горячей деформации и испытаниям на горячую пластичность, которую оценивали с использованием пластометра (научно-исследовательский институт металлургии, г. Челябинск). Полученные в ходе исследований данные позволяли корректировать соответствующим образом технологию выплавки (за счет применения оптимального количества микролегирующих присадок) и горячей деформации (за счет выбора температуры нагрева под ковку) металла в условиях опытно-промышленного производства. Данную технологию неоднократно использовали для получения металлопродукции, послужившей основой для изготовленных в Институте стандартных образцов (г. Екатеринбург) стандартных образцов серий ЛГ32 – 36, ЛГ56 – 64, НГ15 – 17 и некоторых других. Предложенный способ обеспечивает высокую чистоту металла по растворенным газам, вредным примесям и неметаллическим включениям, что позволило в краткие сроки поставлять металл высокого качества для нужд заказчика.

Ключевые слова: стандартные образцы; вакуумно-индукционная плавка; ковка; горячая пластичность.

PRODUCTION OF THE STEELS OF SPECIAL DUTY AT THE “LASMET” LTD. FOR DEVELOPING REFERENCE SAMPLES

© Radii V. Sprikut*, Alexandr N. Maznichenkovsky

Lasmet Co, 18, 2-ya Paveletskaya ul., Chelyabinsk, 454047, Russia; *e-mail: mail@lasmet.ru

Received December 4, 2022. Revised December 13, 2022. Accepted December 28, 2022.

A technology for production of special steels of a given chemical composition for reference samples is considered. The developed technology includes smelting of the steel (alloy) of a given composition in a vacuum induction furnace using high purity charge materials followed by forging of the ingot in several stages on hammers with a mass of the falling part 7 and 3 tons and rolling on a universal mill 250 into finished bars. Alloys of several grades were preliminarily smelted in a laboratory vacuum induction furnace in accordance with the chosen scheme of metal microalloying and then subjected to hot deformation and hot plasticity tests. The hot plasticity was evaluated on a plastometer designed by the Research Institute of Metallurgy (Chelyabinsk). The data obtained during the research made it possible to adjust the technology of smelting (by optimization of the amount of microalloying elements) and hot deformation of metal (by the choice of heating temperature for forging) in conditions of pilot production. This technology was repeatedly used to obtain metal products which formed a base for reference samples of LG32 – 36, LG56 – 64, NG15 – 17 series and some others manufactured at the Institute for Certified Reference Materials (Yekaterinburg). The developed technique ensures a high purity of the produced metal in terms of dissolved gases, harmful impurities and non-metallic inclusions, which made it possible to provide the customer with high-quality metal in a short time frame.

Keywords: reference materials; vacuum-induction melting; forging; hot plasticity.

Введение

Широко известно, что стандартные образцы (СО) являются важнейшей составляющей контроля химического состава сталей и сплавов, производимых на металлургических предприятиях нашей страны [1]. Без применения СО практически невозможно метрологическое обеспечение требуемой точности оборудования, используемого для количественного химического анализа [2 – 5].

Различают несколько видов СО [6]: государственный стандартный образец (ГСО) — сертифицированный стандартный образец, тип которого утвержден (признан) национальным органом по метрологии, применяемый во всех областях национальной экономики страны, включая сферы законодательной метрологии; отраслевой стандартный образец (ОСО) — стандартный образец, признанный уполномоченным органом отрасли промышленности; стандартный образец предприятия (СОП) — стандартный образец, признанный руководством предприятия (организации) для его последующего применения на этом предприятии (в организации).

Следует отметить, что Институт стандартных образцов (ЗАО «ИСО») — ведущий производитель ГСО в России, номенклатура которых уже насчитывает свыше 530 наименований: от сырья (руды, ферросплавы) до металлов (чугун, сталь, сплавы) и отходов металлургического производства (шлак, пыль) [3]. Важной особенностью работы Института является не только изготовление СО для нужд отечественной металлургии, но и разработка различных методик анализа с применением как химических, так и инструментальных методов [7].

История сотрудничества Лаборатории специальной металлургии (ООО «Ласмет») и ЗАО «ИСО» насчитывает без малого 20 лет. За это время по заказам ЗАО «ИСО» сотрудниками лаборатории разработана технология производства специальных сталей и сплавов заданного химического состава, использованных ЗАО «ИСО» для изготовления ряда стандартных образцов. Так, например, ООО «Ласмет» принимало непосредственное участие в изготовлении партий металлопродукции, послужившей основой для стандартных образцов сталей и сплавов серий ЛГ32 – 36 (сталь легированная типов 12X18H9T – 12X18H12T), ЛГ56 – 64 (сталь легированная типов 09X14H1B2BP, 03X21H21M4GB, 20X25H20C2, 03XH28MDT, XH35BT), НГ15 – 17 (сплав прецизионный типа 29НК, 33НК) и некоторых других.

Материалы и методы исследования

Основной сложностью при изготовлении металлопродукции по заказам ЗАО «ИСО» было

обеспечение заданного химического состава. При выплавке в опытно-промышленных условиях в вакуумно-индукционной печи с развесом слитков около 500 кг для обеспечения указанных требований часто приходилось специально подбирать шихтовые материалы наивысшего качества с минимальным количеством примесей. Шихтовые материалы делили на две партии: в завалку закладывали тугоплавкие и не склонные к угару металлы, а в подвалку — легкоокисляющиеся материалы и металлы с низкой температурой плавления. Плавление заканчивали в момент доведения расплава до оптимальной для него температуры и подачи в камеру печи аргона. Расплав разливали в изложницы в атмосфере аргона.

Полученные слитки обтачивали на токарных станках (рисунок) и затем деформировали, как правило, по следующей схеме: ковка обточенного слитка сначала на молоте с массой падающей части (МПЧ) 7 т за несколько выносов, затем — на молоте с МПЧ 3 т в профильных бойках до полуфабриката диаметром 90 мм; дальнейшую деформацию осуществляли в несколько переделов на универсальном прокатном стане 250 до сортового проката диаметром 40 мм.

Тщательная подготовка к процессу выплавки по описанной технологии позволяла обеспечивать заданный химический состав металлопродукции: металл многократно анализировали как на стадии выплавки, так и после получения сортовой продукции.

Описанную выше общую технологию корректировали как по температурному режиму нагрева расплава, так и по температурно-временным режимам горячей деформации в зависимости от особенностей конкретного сплава.

Для отработки технологии изготовления особо сложных сплавов, например, ЛГ56 – 58, перед изготовлением в опытно-промышленных условиях по описанной схеме выплавляли опытную партию в лабораторной вакуумно-индукционной печи емкостью 25 кг для нахождения оптимальных количеств микролегирующих присадок. Полученный слиток подвергали горячей деформации и определяли горячую пластичность с использованием пластометра производства Челябинского НИИ металлургии методом одноосного растяжения образцов при заданных температурах нагрева. Пластометр (отечественный аналог американской установки Gleeble 3800) обеспечивает любую скорость деформации от 0,001 до 150 с⁻¹ при температурах до 1300 °С. Максимальное усилие деформации — 6 т, максимальный рабочий ход ~45 мм, что позволяет достаточно точно определять реологические свойства испытываемого металла. Точность аналитических и технологических расчетов энергосиловых параметров различных процессов обработки металла



а



б

Внешний вид металлопродукции для СО: а — обточенные слитки массой 500 кг; б — подкат перед заключительной деформацией на $\varnothing 40$ мм

Metal products used in production of reference materials: а — turned ingots weighing 500 kg; б — semifinished rolled products before final deformation by $\varnothing 40$ mm

давлением в значительной степени обусловлена точностью определения сопротивления деформации σ_s , поскольку данный параметр входит в расчетные формулы в виде сомножителя.

Сопротивление деформации σ_s представляет собой интенсивность напряжений, достаточную для осуществления пластической деформации данного материала при заданных условиях деформирования. При одноосном растяжении или сжатии сопротивление деформации часто принимают за «истинное напряжение течения». Однако наиболее точным видом испытаний для определения сопротивления деформации является растяжение, свободное от таких снижающих точность факторов, как трение на торцах при испытаниях на сжатие и неравномерное распределение касательных напряжений при кручении. Недостаток метода испытания на одноосное растяжение заключается в том, что максимальная степень деформации ограничивается началом образования шейки и, как правило, не превышает 40 %. Следовательно, реологическое поведение деформируемых материалов достаточно полно характеризуется кривыми течения, которые отражают взаимодействие процессов деформационного упрочнения и таких процессов динамического разупрочнения, как динамический возврат (полигонизация), динамическая и метадинамическая рекристаллизация. Управление этими процессами и их целенаправленное использование позволяют не только оптимизировать энергосиловые и технологические параметры различных

процессов обработки металла давлением, но и в значительной степени определяют физико-механические свойства и структурное состояние готовой продукции [8 – 10].

Заключение

Таким образом, разработана и многократно опробована технология получения высокочистых сталей и сплавов специального назначения для изготовления СО. Технология позволяет получить высококачественную металлопродукцию с высокой степенью чистоты по неметаллическим включениям, примесным элементам и растворенным в металле газам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Карпов Ю. А., Барановская В. Б. Проблемы стандартизации методов химического анализа в металлургии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 5 – 14. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-5-14
2. Карпов Ю. А., Филиппов М. Н., Барановская В. Б. Репенные и нерешенные проблемы метрологии химического анализа / Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 9. С. 643 – 651. DOI: 10.1134/S00444450219090056
3. Степановских В. В. Стандартные образцы для обеспечения контроля состава сырья и материалов при производстве чистой стали / Сб. статей I Международной конференции «Чистая сталь: от руды до проката». Москва, 2020. С. 59 – 62.
4. Дворецков Р. М., Тихонов М. М., Карачевцев Ф. Н., Куко И. С. Определение химического состава жаропрочных сплавов на различных этапах аддитивного производства / Труды ВИАМ. 2021. № 6(100). С. 112 – 122. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-112-122

5. **Алексеев А. В., Якимович П. В.** Применение метода масс-спектрометрии высокого разрешения с тлеющим разрядом в анализе никелевых сплавов / Труды ВИАМ. 2020. № 8(90). С. 101 – 108. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-101-108
6. ГОСТ 8.315–2019. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. — М.: Стандартинформ, 2019. — 39 с.
7. **Степановских В. В.** Институту стандартных образцов — 55 лет! Разработка и производство стандартных образцов материалов металлургического производства / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 1. Ч. II. С. 14 – 22. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-14-22
8. **Gronostajski Z., Pater Z., Madej L., et al.** Recent development trends in metal forming / Arch. Civil Mech. Eng. 2019. Vol. 19. N 3. P 898 – 941. DOI: 10.1016/j.acme.2019.04.005
9. **Hyung-Jun Cho, Yeonggeym Cho, Gang Hee Gu, et al.** Effects of strain rate on tensile ductility in Cu-added stable Fe – Cr – Ni-based austenitic stainless steels / Mater. Sci. Eng. A. 2022. Vol. 861. 144415. DOI: 10.1016/j.msea.2022.144415
10. **Shang X., Cui Zh., Fu M. W.** A ductile fracture model considering stress state and Zener — Hollomon parameter for hot deformation of metallic materials / Int. J. Mechanical Sci. 2018. Vol. 18. P 800 – 812. DOI: 10.1016/j.ijmecsci. 2018.06.030
3. **Stepanovskikh V. V.** Standard samples for monitoring the composition of raw materials and materials in the clean steel production / Proc. of I International Conference “Pure steel: from ore to rolled products”. Moscow, 2020. P 59 – 62 [in Russian].
4. **Dvoretzskov R. M., Tikhonov M. M., Karachevtsev F. N., Kuko I. S.** Determination of the chemical composition of heat-resistant alloys at various stages of additive manufacturing / Trudy VIAM. 2021. N 6 (100). P 112 – 122 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-6-112-122
5. **Alekseev A. V., Yakimovich P. V.** Application of the glow discharge high resolution mass spectrometry method in analysis of nickel alloys / Trudy VIAM. 2020. N 8(90). P 101 – 108 [in Russian]. DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-101-108
6. ГОСТ 8.315–2019. Reference materials of composition and properties of substances and materials. Basic principles. — Moscow: Standartinform, 2019. — 39 p. [in Russian].
7. **Stepanovskikh V. V.** The Institute for certified reference materials marks the 55th anniversary of foundation. Development and production of certified reference materials for metallurgical production / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 1. Part II. P 14 – 22 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-14-22
8. **Gronostajski Z., Pater Z., Madej L., et al.** Recent development trends in metal forming / Arch. Civil Mech. Eng. 2019. Vol. 19. N 3. P 898 – 941. DOI: 10.1016/j.acme.2019.04.005
9. **Hyung-Jun Cho, Yeonggeym Cho, Gang Hee Gu, et al.** Effects of strain rate on tensile ductility in Cu-added stable Fe – Cr – Ni-based austenitic stainless steels / Mater. Sci. Eng. A. 2022. Vol. 861. 144415. DOI: 10.1016/j.msea.2022.144415
10. **Shang X., Cui Zh., Fu M. W.** A ductile fracture model considering stress state and Zener — Hollomon parameter for hot deformation of metallic materials / Int. J. Mechanical Sci. 2018. Vol. 18. P 800 – 812. DOI: 10.1016/j.ijmecsci. 2018.06.030

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-43-48>

АТТЕСТАЦИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГРАДУИРОВКИ ПО ОТНОШЕНИЯМ КОНЦЕНТРАЦИЙ

© **Георгий Львович Бухбиндер^{1*}, Татьяна Анатольевна Каримова², Сергей Васильевич Качин²**

¹ ООО «Сибирские Аналитические Системы», Россия, 660049, г. Красноярск, ул. Ленина, д. 52; *e-mail: glb@sas24.ru

² Сибирский федеральный университет, Россия, 660041, г. Красноярск, просп. Свободный, д. 79; e-mail: malaeva.tatyana@bk.ru

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

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) с градуировкой по отношениям концентраций позволяет значительно улучшить аттестованные характеристики стандартных образцов состава металлов, сплавов, технических и геологических материалов за счет исключения из общей погрешности анализа погрешностей взятия навески, доведения раствора до конечного объема и добавления внутреннего стандарта. Для полного перевода в раствор ильменитовых и цирконовых концентратов, а также огнеупоров и геологических проб с высоким содержанием хрома, разработан способ сплавления с гидроксидом лития в серебряных тиглях. По сравнению со сплавлением с метабораом лития в платиновых тиглях предлагаемый метод обладает следующими преимуществами: стоимость тиглей значительно ниже, растворимость плава выше, появляется возможность определения бора как примеси в анализируемых материалах. Основным принципом градуировки по отношениям концентраций — сумма аттестованных массовых долей и, соответственно, положительных погрешностей определяемых компонентов не может превышать 100 % — необходимо применять при аттестации стандартных образцов даже тогда, когда не используется метод АЭС-ИСП. В то время как обычные способы градуировки используют одномерное пространство и одномерную прослеживаемость, градуировка по отношениям концентраций создает n -мерное пространство и обеспечивает более высокую точность результатов за счет n -мерной прослеживаемости. Необходимо создать теорию n -мерной прослеживаемости, которая обеспечит на практике более надежную аттестацию стандартных образцов по сравнению с существующими принципами.

Ключевые слова: градуировка по отношениям концентраций; ильменитовые концентраты; огнеупоры; серебряные тигли; стандартные образцы; сплавление с гидроксидом лития; прослеживаемость; n -мерная прослеживаемость; цирконовые концентраты.

APPLICATION OF VERIFICATION AND VALIDATION PROCEDURES DEPENDING ON THE METHOD USED

© **George L. Buchbinder^{1*}, Tatyana A. Karimova², Sergey V. Kachin²**

¹ Siberian Analytical Systems Ltd., 52, Lenina ul., Krasnoyarsk, 660049, Russia; *e-mail: glb@sas24.ru

² Siberian Federal University, 79, Svobodny prosp., Krasnoyarsk, 660041, Russia; e-mail: malaeva.tatyana@bk.ru

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

An ICP-AES method with Concentration Ratio Calibration (calibration in relative concentrations) makes it possible to improve significantly the metrological characteristics of certified reference materials (metals, alloys, technical and geological materials). The main reasons for this improvement are the advantages of the ICP-AES in combination with the advantages of the Concentration Ratio Calibration. The errors of sample weighting and the uncertainty of final volume, as well as the error attributed to the addition internal standard aliquot are excluded from the total error of analysis. Lithium hydroxide fusion in silver crucibles has been developed for the complete transfer of the ilmenite and zirconium concentrates, as well as Mg- and Cr- based refractories into solution. Compared with fusion with lithium metaborate in platinum crucibles, the proposed method is advantageous for a significantly lower cost of crucibles, higher solubility of the melt, and possibility of boron determination as an impurity in the analyzed materials. When certifying the reference samples, it is necessary to use the main principle of Concentration Ratio Calibration, i.e., the total amount of certified mass fractions and positive errors of the components to be determined should

not exceed 100 % even when the ICP-AES method is not used. While conventional calibration methods use one-dimensional space and one-dimensional traceability, the concentration ratio calibration works in n -dimensional space and provides higher accuracy of results due to n -dimensional traceability. It is necessary to develop a theory of n -dimensional traceability, which will provide a more reliable certification of reference samples in practice than the one-dimensional traceability that exists today.

Keywords: concentration ratio calibration; ilmenite concentrates; zircon concentrates; refractories; silver crucibles; lithium hydroxide fusion; traceability; n -dimensional traceability.

Введение

Применение атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) в сочетании с градуировкой по отношениям концентраций позволяет значительно повысить точность определения компонентов в металлах, сплавах [1, 2], геологических образцах [3, 4] и технических материалах [5]. Этот метод анализа применим во всех случаях, когда можно утверждать, что сумма содержаний основного ($C_{\text{осн}}$) и остальных компонентов ($C_1, C_2, \dots, C_n$) в образце составляет 100 %:

$$C_{\text{осн}} + C_1 + C_2 + \dots + C_n = 100 \%. \quad (1)$$

При делении всех членов уравнения (1) на $C_{\text{осн}}$ получится основное уравнение для расчета содержаний компонентов в образцах:

$$1 + \frac{C_1}{C_{\text{осн}}} + \frac{C_2}{C_{\text{осн}}} + \dots + \frac{C_n}{C_{\text{осн}}} = \frac{100 \%}{C_{\text{осн}}}. \quad (2)$$

Градуировочные графики строят в координатах «относительная интенсивность (отношение интенсивностей сигналов определяемого элемента и основы, $I_{\text{эл}}/I_{\text{осн}}$) — отношение концентраций определяемого компонента и основы ($C_{\text{эл}}/C_{\text{осн}}$)». Количество градуировочных графиков совпадает с количеством определяемых компонентов в пробе. При анализе неизвестного образца по градуировочным графикам рассчитывают отношения концентраций, затем — концентрацию основы и концентрации остальных компонентов.

Для использования градуировки по отношениям концентраций подходят любые методы, которые могут обеспечить одновременное определение всех компонентов в образце, например, АЭС с искровым возбуждением, АЭС-ИСП, рентгенофлуоресцентный анализ [6, 7]. Если есть компоненты пробы ($C_{\text{ост}}$), которые не могут быть определены данным методом, они должны быть определены альтернативными методами. В этом случае содержания компонентов в образцах ($C_{\text{изм}}$), рассчитанные в соответствии с уравнением (2), необходимо скорректировать:

$$C = C_{\text{изм}} \frac{100 \% - C_{\text{ост}}}{100 \%}. \quad (3)$$

Перечисленные выше методы хорошо подходят для рутинного анализа неизвестных проб. Для аттестации стандартных образцов предпочтительнее использовать метод АЭС-ИСП, имеющий ряд преимуществ: высокую чувствительность, низкий уровень матричных влияний, линейность градуировочных графиков в пределах 4–6 порядков величины концентрации [8]. Самым главным достоинством метода являются обеспечение прослеживаемости к исходным чистым компонентам и независимость от существующих стандартных образцов: градуировочные растворы могут быть легко смоделированы. Это позволяет определять новые компоненты, которые не были аттестованы ранее, и предотвращает перенос ошибок аттестации предыдущих стандартных образцов на новые.

Благодаря градуировке по отношениям концентраций применительно к методу АЭС-ИСП из общей погрешности анализа исключаются погрешности градуировки мерной посуды и взвешивания навесок анализируемых материалов [3]. Аналитические линии основных компонентов имеют большие значения интенсивностей и не подвержены матричным влияниям и спектральным наложениям по сравнению с линиями добавляемых внутренних стандартов.

Для успешного применения метода АЭС-ИСП с градуировкой по отношениям концентраций необходимо выполнить следующие условия: 1) процедура подготовки проб к анализу должна быть единой, простой, экспрессной, с минимальным расходом химических реактивов; 2) определение всех элементов (и матричных, и примесных), присутствующих в анализируемых образцах, должно быть одновременным.

Экспериментальная часть

В работе использовали спектрометры iCAP 7400 Duo и iCAP PRO XP Duo (Thermo Fisher Scientific, США) с одновременным измерением интенсивностей аналитических линий элементов и двойным наблюдением плазмы в диапазоне длин волн от 166 до 847 нм. Спектрометры контролируются программным обеспечением iTEVA и/или Qtegra, каждое из которых позволяет осуществлять градуировку спектрометра по отношениям концентраций.

Условия измерений и параметры источника ИСП для спектрометров iCAP 7400 Duo и iCAP PRO XP Duo в режиме двойного наблюдения плазмы приведены ниже:

Число параллельных измерений	2
Время интегрирования детектора, с	10
Распылитель	MiraMist
Распылительный поток, л/мин	0,60
Вспомогательный поток, л/мин.	0,5
Охлаждающий поток, л/мин.	12
Мощность, подводимая к плазме, Вт.	1000
Скорость вращения перистальтического насоса, мин ⁻¹	60

Для полного разложения стандартных образцов ильменитового (ГСО 8850–2006) и цирконового (ГСО 4087–87) концентратов, огнеупора хромитопериклазового типа ХПЗ (ГСО 4117–87), дунита СДУ-1 (ГСО 4233–88) исследовали сплавление с гидроксидом лития в серебряных тиглях. Применяли гидроксид лития производства ПАО «ХМЗ» (г. Красноярск), системы HotBox 300 (ООО «Сибирские Аналитические Системы», г. Красноярск) для работы с пробирками вместимостью 110 см³, серебряные тигли № 102-7 по ГОСТ 6563, муфельные печи с максимальной температурой нагрева не менее 900 °С.

Навески гидроксида лития массой 1 г и цирконового концентрата массой 0,1 г помещали в тигель и проводили сплавление при температуре 720 °С в течение 20 мин. После охлаждения тигель помещали в полипропиленовую пробирку вместимостью 110 см³, добавляли 70 см³ раствора разбавленной HCl (1:5) и 0,25 см³ HF. Пробирку закрывали крышкой и помещали в систему HotBox 300 при температуре 100 °С до полного растворения плавня, которое обычно продолжалось от 30 до 60 мин. Полученный раствор переносили в другую пробирку или в пластиковую мерную колбу и доводили объем раствора до 100 см³ разбавленной HCl (1:5).

Растворение ильменитовых концентратов, геологических образцов и огнеупоров с высоким содержанием хрома проводили по такой же схеме, но сплавление выполняли при температуре 820 °С и при растворении плавня добавляли 0,1 см³ HF. Увеличение температуры необходимо для сплавления хромита, который присутствует в больших количествах, в частности, в ильменитовых концентратах. Он не полностью переходит в раствор, если сплавление проводить при меньших температурах.

Сплавление с гидроксидом лития в серебряных тиглях имеет ряд преимуществ по сравнению с популярным вариантом сплавления с метаборатом лития в платиновых тиглях [9]: стоимость тиглей значительно меньше; стоимость применяемых муфельных печей — ниже;

выщелачивание плава происходит существенно быстрее и проще, так как не нужно переводить в раствор большие количества борной кислоты; меньше уровень спектральных наложений; появляется возможность определения бора в анализируемых материалах.

Для градуировки спектрометра использовали растворы, которые готовили из циркония, титана, магния, других металлов чистотой не менее 99,95 % и многоэлементных аттестованных смесей — растворов МЭС-1 (СОП 15608–2014), МЭС-2 (СОП 15615–2014), МЭС-3 (СОП 15616–2014), МЭС-4 (СОП 15617–2014) производства ООО НПП «Скат» (г. Новосибирск). Растворы серы добавляли из фиксала серной кислоты.

Обсуждение результатов

При анализе стандартных образцов каждого типа уравнение 2 было преобразовано следующим образом.

Для цирконовых концентратов:

$$1 + \frac{C_{\text{SiO}_2}}{C_{\text{ZrO}_2}} + \frac{C_{\text{HfO}_2}}{C_{\text{ZrO}_2}} + \dots + \frac{C_{\text{TiO}_2}}{C_{\text{ZrO}_2}} = \frac{100\%}{C_{\text{ZrO}_2}}, \quad (4)$$

для ильменитовых концентратов:

$$1 + \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{TiO}_2}} + \frac{C_{\text{CaO}}}{C_{\text{TiO}_2}} + \dots + \frac{C_{\text{ZrO}_2}}{C_{\text{TiO}_2}} = \frac{100\%}{C_{\text{TiO}_2}}, \quad (5)$$

для огнеупоров и геологических материалов с большим содержанием Mg:

$$1 + \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{MgO}}} + \frac{C_{\text{CaO}}}{C_{\text{MgO}}} + \dots + \frac{C_{\text{ZrO}_2}}{C_{\text{MgO}}} = \frac{100\%}{C_{\text{MgO}}}. \quad (6)$$

В этих уравнениях все элементы записаны в виде оксидов: Al₂O₃, CaO, ..., TiO₂, ZrO₂. В случае ильменитовых концентратов железо было включено в формулу 5 в виде оксида железа (II, III) — Fe₃O₄.

Для определения компонентов использовали аналитические линии, указанные в табл. 1.

Результаты анализа стандартных образцов представлены в табл. 2–4. Можно отметить хорошее совпадение полученных результатов с аттестованными характеристиками этих образцов. В то же время есть основания полагать, что аттестованное значение массовой доли ZrO₂ в ГСО 4087–87 на самом деле представляет собой сумму массовых долей ZrO₂ и HfO₂, которая была определена в соответствии с ГОСТ 13997.4–84 [10].

Результаты анализа показывают, что в ГСО 8850–2006 присутствуют в значимых количествах CeO₂, MgO, MnO, Nb₂O₅, V₂O₅, ZrO₂ и другие компоненты, в ГСО 4117–87 — MnO, P₂O₅, SO₃, TiO₂.

Таблица 1. Аналитические линии элементов при анализе стандартных образцов методом АЭС-ИСП**Table 1.** Analytical lines for analysis of reference materials by ICP-AES

Объект анализа	Линия внутреннего стандарта, обзор плазмы	Линии элементов, нм
Цирконовые концентраты	Zr II 256,887 нм, аксиальный	Al I 394,401, Ce II 413,765, Cr II 205,560, Fe II 240,488, La II 333,749, Mg II 279,553, Mn II 257,610, Nb II 309,418, P I 178,284, Th II 401,913, Y II 371,030
	Zr II 256,887 нм, радиальный	Hf II 277,336, Si I 251,920, Ti II 334,941.
Ильменитовые концентраты	Ti II 284,191 нм, аксиальный	Ca II 317,933, Ce II 413,765, Cu I 217,894, K I 769,896, La II 333,749, Mn II 257,610, Mo II 202,030, Na I 589,592, Nb II 309,418, P I 178,284, S I 180,731, Th II 401,913, V II 292,464, Y II 371,030, Zr II 343,823
	Ti II 284,191 нм, радиальный	Al I 237,312, Cr II 284,325, Fe II 275,574, Mg I 285,213, Si I 288,158
Огнеупоры с высоким содержанием Mg и Cr	Mg II 202,582 нм, аксиальный	P I 178,284, S I 180,731
	Mg II 279,079 нм, радиальный	Al I 394,401, Ca II 317,933, Cr II 267,716, Fe II 275,574, Mn II 257,610, Si I 288,158, Ti II 337,280

Таблица 2. Результаты анализа ГСО 4087–87 ($P = 0,95$)**Table 2.** Results of analysis of CRM 4087–87 ($P = 0,95$)

Компонент	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \Delta$, % масс.	Найдено, $C \pm \Delta$, % масс.
Al ₂ O ₃	1,16 $\pm$ 0,02	1,14 $\pm$ 0,03
CeO ₂	—	0,020 $\pm$ 0,003
Fe ₂ O ₃	0,081 $\pm$ 0,004	0,079 $\pm$ 0,003
HfO ₂	—	1,09 $\pm$ 0,03
La ₂ O ₃	—	0,0055 $\pm$ 0,0010
MnO	—	0,0015 $\pm$ 0,0005
P ₂ O ₅	0,110 $\pm$ 0,003	0,108 $\pm$ 0,008
SiO ₂	32,3 $\pm$ 0,1	32,15 $\pm$ 0,20
ThO ₂	—	0,014 $\pm$ 0,003
TiO ₂	0,163 $\pm$ 0,007	0,158 $\pm$ 0,010
Y ₂ O ₃	—	0,103 $\pm$ 0,008
ZrO ₂	65,9 $\pm$ 0,2	65,10 $\pm$ 0,30

Проблемой одномерного пространства существующих методов анализа является неверная оценка неопределенности или погрешности аттестованного значения. В качестве примера приведем СОП 0276–2015 — СО состава сплава палладий – вольфрам производства АО «Екатеринбургский завод по обработке цветных металлов» (табл. 5). Метрологические характеристики были установлены расчетно-экспериментальным методом.

Аттестация СОП 0276–2015 выполнена в полном соответствии с существующими инструкциями и правилами, которые, однако используют одномерное пространство, что приводит к ошибочной с точки зрения простейших расчетов и здравого смысла оценке погрешности аттестованного значения СО — $\pm 0,08$ %. С учетом минимально возможной массовой доли W 2,99 % максимально возможная массовая доля Pd составляет 97,01 %, и границы абсолютной погрешности

аттестованного значения должны составлять $\pm 0,03$ %. Данный пример компрометирует существующую систему оценки погрешности аттестованного значения.

При анализе металлов, сплавов, геологических и технических материалов и тем более при аттестации стандартных образцов для оценки погрешности или расширенной неопределенности необходимо перейти из одномерного пространства в n -мерное, где ошибок станет существенно меньше. Этот переход нуждается в создании соответствующей теории, однако, можно выделить некоторые особенности новой системы оценки погрешности результатов анализа.

1. В n -мерном пространстве важнейшим элементом прослеживаемости становится сумма содержаний аттестованных и неаттестованных компонентов, которая не может превышать 100 %. Именно это не позволит сумме аттестованных массовых долей определяемых компонентов и их положительных расширенных неопределенностей прийти к заведомо ошибочным результатам.

2. Должна быть получена информация обо всех компонентах образца, даже если не все они будут аттестованы.

3. В одномерном пространстве соблюдается правило: чем больше массовая доля определяемого компонента, тем больше абсолютная ошибка определения. В n -мерном пространстве, начиная с определенных значений массовой доли, возникает обратная ситуация: чем больше массовая доля, тем меньше абсолютная ошибка определения. Подтверждением этого факта являются требования Лондонской биржи драгоценных металлов (LBMA), предъявляемые к методам определения золота [11], в соответствии с которыми для массовой доли золота 99,500 – 99,900 % допустимая погрешность определения составляет $\pm 0,015$ %, а для 99,900 – 99,980 % — $\pm 0,005$ %.

Таблица 3. Результаты анализа ГСО 8850–2006 ($P = 0,95$)**Table 3.** Results of analysis of CRM 8850–2006 ($P = 0.95$)

Компонент	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \Delta$, % масс.	Найдено, $C \pm \Delta$, % масс.
Al ₂ O ₃	1,99 ± 0,05	2,04 ± 0,07
CaO	—	0,125 ± 0,012
CeO ₂	—	0,132 ± 0,008
Cr ₂ O ₃	2,59 ± 0,08	2,59 ± 0,07
Fe	24,4 ± 0,1	24,40 ± 0,25
La ₂ O ₃	—	0,065 ± 0,005
MgO	—	0,80 ± 0,04
MnO	—	1,25 ± 0,07
Nb ₂ O ₅	—	0,082 ± 0,008
P ₂ O ₅	0,25 ± 0,01	0,26 ± 0,02
SO ₃	—	0,48 ± 0,04
SiO ₂	1,24 ± 0,05	1,04 ± 0,11
ThO ₂	—	0,025 ± 0,003
TiO ₂	56,5 ± 0,1	56,40 ± 0,30
V ₂ O ₅	—	0,215 ± 0,010
Y ₂ O ₃	—	0,043 ± 0,004
ZrO ₂	—	0,67 ± 0,03

Фактор суммы всех компонентов уже сегодня должен быть использован при аттестации стандартных образцов.

Заключение

Метод АЭС-ИСП с градуировкой по отношениям концентраций позволяет существенно повысить точность аттестованных значений стандартных образцов металлов и сплавов, технических и геологических материалов. Для растворения образцов сложного состава — ильменитовых и цирконовых концентратов, огнеупоров с высоким содержанием хрома — разработан способ сплавления с гидроксидом лития в серебряных тиглях. Получено хорошее совпадение результатов анализа с аттестованными значениями. В стандартном образце цирконового концентрата аттестованное значение ZrO₂ представляет на самом деле сумму ZrO₂ и HfO₂. Производителям СО необходимо переходить из одномерного пространства прослеживаемости в n -мерное пространство. Одним из важнейших факторов такой прослеживаемости должна быть сумма аттестованных и неаттестованных массовых долей компонентов, которая не должна превышать 100 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аналитический контроль благородных металлов / Под ред. Ю. А. Карпова, В. Б. Варановской, Л. П. Житенко. — М.: Техносфера, 2019. — 400 с.

Таблица 4. Результаты анализа ГСО 4117–87**Table 4.** Results of analysis of CRM 4117–87, % wt.

Компонент	Аттестовано, $C_{\text{атт}} \pm \Delta$, % масс.	Найдено, $C \pm \Delta$, % масс.
Al ₂ O ₃	4,28 ± 0,04	4,25 ± 0,06
CaO	1,15 ± 0,02	1,14 ± 0,05
Cr ₂ O ₃	22,6 ± 0,1	22,59 ± 0,11
Fe ₂ O ₃	8,47 ± 0,04	8,44 ± 0,05
MgO	54,8 ± 0,2	54,50 ± 0,30
MnO	—	0,132 ± 0,004
P ₂ O ₅	—	0,057 ± 0,012
SO ₃	—	0,24 ± 0,04
SiO ₂	8,64 ± 0,05	8,51 ± 0,09
TiO ₂	—	0,076 ± 0,009

Таблица 5. Метрологические характеристики СОП 0276–2015**Table 5.** Metrological data of SOP 0276–2015

Элемент	Аттестованное значение СО, % масс.	Границы абсолютной погрешности аттестованного значения СО при $P = 0,95$, ±Δ, % масс.
Палладий	96,98	0,08
Вольфрам	3,00	0,01

2. СТ РК 2688–2015. Золото лигатурное. Технические условия. — Астана: РГП «Казахстанский институт стандартизации и сертификации», 2015. — 78 с.
3. Каримова Т. А., Бухбиндер Г. Л. Анализ геологических материалов методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой с градуировкой в относительных концентрациях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 6. С. 25 – 29. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-6-24-29
4. Химический анализ в геологии и геохимии / Под ред. Г. Н. Авошина. — Новосибирск: Гео, 2016. — 622 с.
5. Каримова Т. А., Бухбиндер Г. Л., Романов С. Н., Качин С. В. Анализ железорудного сырья методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2021. Т. 87. № 6. С. 20 – 24. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-20-24
6. Carter S., Clough R., Fisher A., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials / J. Anal. At. Spectrom. 2020. Vol. 35. N 11. P. 2410 – 2474. DOI: 10.1039/d0ja90067b
7. Бухбиндер Г. Л. Определение макроколичеств элементов на спектрометрах серий iCAP 6000 и iCAP 7000 с использованием градуировки в относительных концентрациях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2013. Т. 79. № 12. С. 16 – 20.
8. Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. — М.: Недра, 1988. — 288 с.
9. Carter S., Clough R., Fisher A., et al. Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials / J. Anal. At. Spectrom. 2021. Vol. 36. N 11. P. 2241 – 2305. DOI: 10.1039/d1ja90049h
10. ГОСТ 13997.4–84. Материалы и изделия огнеупорные цирконийсодержащие. Методы определения двуокиси циркония. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 11 с.

11. Good Delivery List. Rules. Conditions for Listing for Good Delivery Refiners / The London Bullion Market Association. December 2019. — 43 p.

REFERENCES

1. Analytical control of noble metals / Yu. A. Karpov, V. B. Baranovskaya, L. P. Zhitenko (eds.). — Moscow: Tekhnosfera, 2019. — 400 p. [in Russian].
2. ST RK 2688–2015. Gold alloys. Technical requirements. — Astana: RSE “Kazakhstan Institute of Standardization and Certification”, 2015. — 78 p. [in Russian].
3. **Karimova T. A., Buchbinder G. L.** Analysis of geological materials by ICP-AES with calibration in concentration ratio / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2019. Vol. 85. N. 6. P. 24 – 29. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-6-24-29
4. Chemical analysis in Geology and Geochemistry / G. N. Anoshin (ed.). — Novosibirsk: Geo, 2016. — 622 p. [in Russian].
5. **Karimova T. A., Buchbinder G. L., Romanov S. N., Kachin S. V.** Iron Ores Analysis by ICP-AES / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2021. Vol. 87. N 6. P. 20 – 24. DOI: 10.26896/1028-6861-2021-87-6-20-24
6. **Carter S., Clough R., Fisher A., et al.** Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials / *J. Anal. At. Spectrom.* 2020. Vol. 35. N 11. P 2410 – 2474. DOI: 10.1039/d0ja90067b
7. **Buchbinder G. L.** Determination of the macroelements at iCAP 6000 series and iCAP 7000 series spectrometers using concentration ratio calibration / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2013. Vol. 79. N 12. P. 16 – 20 [in Russian].
8. **Thompson M., Walsh J. N.** A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. — Glasgow – London: Blackie, 1983. — 268 p.
9. **Carter S., Clough R., Fisher A., et al.** Atomic spectrometry update: review of advances in the analysis of metals, chemicals and materials / *J. Anal. At. Spectrom.* 2021. Vol. 36. N 11. P 2241 – 2305. DOI: 10.1039/d1ja90049h
10. GOST 13997.4–84. Zirconium containing refractory materials and products. Methods for determination of zirconium dioxide. — Moscow: Izd. standartov, 2004. — 11 p. [in Russian].
11. Good Delivery List. Rules. Conditions for Listing for Good Delivery Refiners / The London Bullion Market Association. December 2019. — 43 p.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-49-52>

РАСШИРЕНИЕ И ОПТИМИЗАЦИЯ НОМЕНКЛАТУРЫ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ЧУГУНА

© Мария Викторовна Третьякова*, Елена Альбертовна Лащенко, Елизавета Васильевна Кочергина

Закрытое акционерное общество «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»), Россия, 620057, г. Екатеринбург, Уль-
яновская 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.*

ЗАО «ИСО» традиционно выпускает стандартные образцы для спектрального анализа чугуна. За последние пять лет выпущены наборы ИСО ЧГ24/1 – ИСО ЧГ28/1, ИСО ЧГ35/1 – ИСО ЧГ40/1, ИСО ЧГ41/1 – ИСО ЧГ45/1, а также два новых стандартных образца чугуна ИСО ЧГ56 и ИСО ЧГ57. Для установления аттестованных значений содержания элементов использовали как химические, так и инструментальные методы (ИК-спектрометрия, атомно-эмиссионная спектрометрия с различными источниками возбуждения спектра, рентгенофлуоресцентный анализ и др.). В наборе ИСО ЧГ35/1 – ИСО ЧГ40/1 дополнительно аттестованы Co, Nb и Se, последний также аттестован в образцах ИСО ЧГ24/1, ИСО ЧГ26/1 (0,021 и 0,017 % Se соответственно). Показана возможность совместного применения новых комплектов с выпущенными ранее. В соответствии с запросами потребителей во второй половине 2023 г. ЗАО «ИСО» планирует выпуск образца нодулярного чугуна с большим числом аттестованных примесей, суммарное содержание которых не превышает 0,30 %.

Ключевые слова: сертифицированный стандартный образец; чугун; атомно-эмиссионная спектрометрия; рентгенофлуоресцентный анализ.

EXPANSION AND OPTIMIZATION OF THE NOMENCLATURE OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS FOR SPECTRAL ANALYSIS OF CAST IRONS

© Maria V. Tretiakova*, Elena A. Lashchenova, Elizaveta V. Kochergina

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.

Certified reference materials are an integral part of laboratory metrological support. They are used in spectral analysis for calibration of measuring instruments, quality control of measurement results, in verification and ensuring the traceability of measurement. The interchangeability between sets, samples of new and earlier issues is rather important. The Institute for Certified reference materials maintains the current nomenclature of certified reference materials for spectral analysis of cast irons. New samples are developed not only to reproduce the previously available characteristics, but also to expand them by increasing the number of certified characteristics or ranges of certified values. The possibility of joint use of the new and previously released sets is shown. To comply with consumer demands, we are going to produce in the second half of 2023 CJSC ISO nodular cast iron with a large number of certified impurities, the total content of which does not exceed 0.30%.

Keywords: certified reference material; cast iron; atomic-emission spectrometry; XRF-spectrometry.

Введение

Стандартные образцы являются неотъемлемой частью метрологического обеспечения лаборатории. Они необходимы для градуировки средств измерений и контроля качества результатов анализа, используются в поверочных схемах и обеспечивают прослеживаемость результатов измерений [1 – 3]. Необходимо и удобно иметь

возможность заменить израсходованный стандартный образец на аналогичный. Для этой цели Институт стандартных образцов стабильно выпускает действующие стандартные образцы, одновременно работая над расширением их перечня с учетом запросов потребителей.

В ЗАО «ИСО» активно ведется работа по выпуску стандартных образцов для спектрального

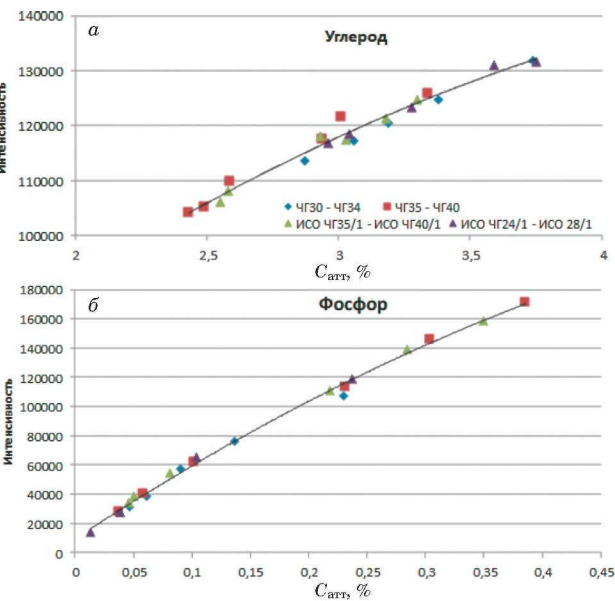


Рис. 1. Градуировочные зависимости для определения углерода (а) и фосфора (б), полученные с использованием спектрометра Q8 Magellan

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

анализа чугуна. За последние пять лет выпущены наборы ИСО ЧГ24/1 – ИСО ЧГ28/1 (ГСО 11666–2020 – ГСО 11670–2020), ИСО ЧГ35/1 – ИСО ЧГ40/1 (ГСО 11875–2022 – ГСО 11880–2022), ИСО ЧГ41/1 – ИСО ЧГ45/1 (ГСО 11511–2020 – ГСО 11515–2020) взамен ранее выпущенных комплектов [4]. В дополнение к комплекту ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55 также выпущено два новых стандартных образца чугуна ИСО ЧГ56 и ИСО ЧГ57. Перечисленные образцы, за исключением ИСО ЧГ41/1 – ИСО ЧГ45/1, изготовлены по тех-

нологии, использованной при выпуске комплекта ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55 [5].

Материалы и методы исследования

Исследование однородности материала проводили методами атомно-эмиссионной спектроскопии и рентгенофлуоресцентного анализа в соответствии с методикой, разработанной в Институте.

Методы анализа химического состава чугуна разнообразны и хорошо известны, но до сих пор совершенствуются [6 – 8]. Для установления аттестованных значений массовых долей элементов использовали результаты, полученные методами классической «мокрой» химии, ИК-спектроскопии, атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой и искровым возбуждением спектра, рентгенофлуоресцентного анализа, электрохимические методы и др.

В новых комплектах аттестованные характеристики и диапазоны аналогичны предшествующим выпускам. Набор ИСО ЧГ35/1 – ИСО ЧГ40/1 выпущен взамен двух комплектов ЧГ30 – ЧГ34 (ГСО 9463–2009) и ЧГ35 – ЧГ40 (ГСО 9420–2009). Диапазоны содержаний элементов этих комплектов приведены в таблице. В новом наборе дополнительно аттестованы кобальт, ниобий, церий, последний также аттестован в образцах ИСО ЧГ24/1 и ИСО ЧГ26/1: значения массовой доли церия составляют 0,021 и 0,017 % соответственно.

Для подтверждения взаимозаменяемости и обеспечения совместного применения различных комплектов, наборов, единичных стандартных образцов в ЗАО «ИСО» проводят специальный эксперимент, в котором проверяют возможность получения единой градуировочной зависимости с помощью исследуемых образцов. На рис. 1 – 3

Диапазоны массовых долей элементов (%), аттестованных в комплектах ЧГ30 – ЧГ34, ЧГ35 – ЧГ40, ИСО ЧГ35/1 – ИСО ЧГ40/1

Ranges of mass fractions values (% wt.) certified in ChG30 – ChG34, ChG35 – ChG40, ICRM ChG35/1 – ICRM ChG40/1

Комплект	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	V
ЧГ30 – ЧГ34	2,87 – – 3,74	0,60 – – 1,97	0,54 – – 2,10	0,031 – – 1,22	0,068 – – 0,361	0,018 – – 0,087	0,047 – – 0,230	0,0035 – – 0,294
ЧГ35 – ЧГ40	2,43 – – 3,34	0,617 – – 2,30	0,302 – – 1,56	0,233 – – 1,98	0,162 – – 2,15	0,021 – – 0,088	0,038 – – 0,386	0,043 – – 0,325
ИСО ЧГ35/1 – – ИСО ЧГ40/1	2,55 – – 3,30	0,61 – – 2,11	0,372 – – 1,54	0,210 – – 1,96	0,188 – – 2,30	0,026 – – 0,072	0,046 – – 0,350	0,010 – – 0,352
Комплект	Mo	Ti	Cu	Sn	Co	Nb	Ce	
ЧГ30 – ЧГ34	0,0061 – – 0,201	0,0063 – – 0,064	0,077 – – 0,576	0,013 – – 0,29	—	—	—	
ЧГ35 – ЧГ40	0,027 – – 0,55	0,022 – – 0,18	0,090 – – 1,20	—	—	—	—	
ИСО ЧГ35/1 – – ИСО ЧГ40/1	0,031 – – 0,598	0,019 – – 0,18	0,102 – – 0,99	0,012 – – 0,073	0,0061 – – 0,017	0,003; 0,011	0,008; 0,011	

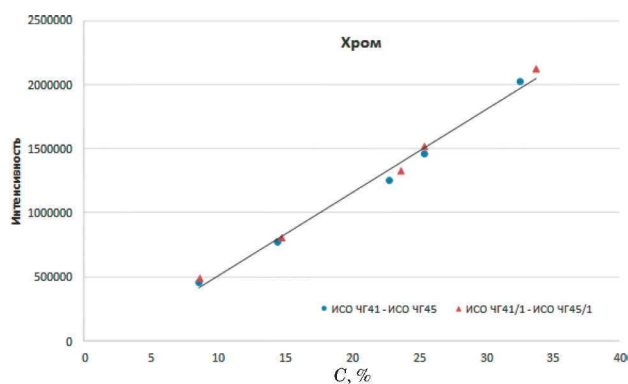


Рис. 2. Градуировочная зависимость для определения хрома, полученная с использованием спектрометра Spectrolab M11

Fig. 2. Calibration curve for chromium determination using a Spectrolab M11 spectrometer

приведены примеры градуировочных графиков для определения некоторых элементов, полученные с использованием атомно-эмиссионных и рентгенофлуоресцентного спектрометров. Все градуировочные зависимости построены в координатах «аттестованное значение массовой доли элемента — относительная интенсивность».

На рис. 4 приведен пример градуировочного графика для определения мышьяка, построенного с использованием комплекта ИСО ЧГ50 — ИСО ЧГ55, с расширенным диапазоном определяемых содержаний за счет применения образцов ИСО ЧГ56, ИСО ЧГ57.

Заключение

Работа по планированию и выпуску новых стандартных образцов чугуна показала необходимость поддерживать выпуск стандартных образцов из действующего перечня, а также осуществлять повторный выпуск востребованных комплектов (наборов) образцов. При этом проводят анализ образцов разных комплектов (наборов) в целях оптимизации их номенклатуры, исключения повторов в композиции стандартного образца.

Одновременно с поддержанием действующей номенклатуры развитие металлургии [9, 10] формирует запрос на новые образцы, позволяющие определять большее число элементов в более широком диапазоне содержаний.

Во второй половине 2023 г. запланирован выпуск стандартного образца нодулярного чугуна, который характеризуется низким содержанием серы, фосфора, кремния, марганца.

В нодулярном чугуне необходимо контролировать большое число примесей, суммарное содержание которых не должно превышать 0,30 %.

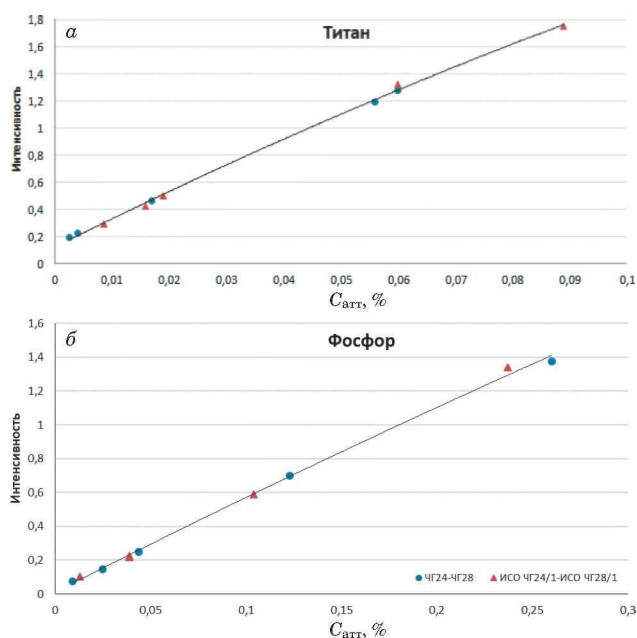


Рис. 3. Градуировочные зависимости для определения титана (а) и фосфора (б), полученные с использованием спектрометра ARL 9900

Fig. 3. Calibration curves for titanium (a) and phosphorus (b) determination using an ARL 9900 spectrometer

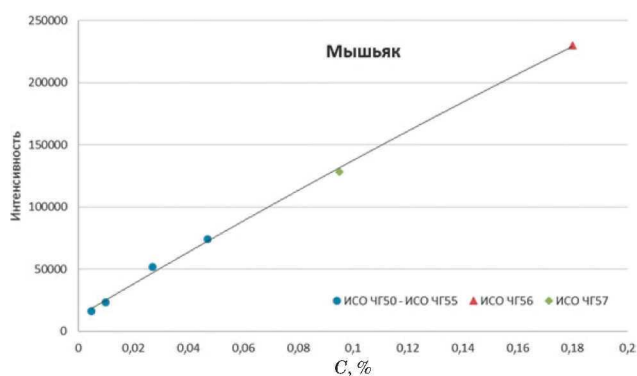


Рис. 4. Градуировочная зависимость для определения мышьяка, полученная с использованием спектрометра Spectrolab M11

Fig. 4. Calibration curve for arsenic determination using a Spectrolab M11 spectrometer

Этот тип чугуна является основой для выплавки высокопрочных чугунов, используемых в автотранспортном машиностроении, в производстве прокатного, кузнечнопрессового и другого промышленного оборудования.

ЗАО «ИСО» делает все необходимое, чтобы выпуск новых стандартных образцов отвечал актуальным запросам потребителей.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Осинцева Е. В., Медведевских С. В.** Тенденции в области стандартных образцов в России / Стандартные образцы. 2015. № 4. С. 3 – 21.
2. **Студенок В. В., Кремлева О. Н.** Стандартные образцы в системе метрологического обеспечения количественного анализа / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 1. Ч. II. С. 130 – 134. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-130-134
3. **Барановская В. Б., Медведевских М. Ю., Карпов Ю. А.** Актуальные проблемы качества химического анализа / Аналитика и контроль. 2021. Т. 25. № 4. С. 273 – 279. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.005
4. **Самарина Г. А., Игнатенко Т. И.** Разработка новых комплектов стандартных образцов для спектрального анализа чугунов / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 28 – 32.
5. **Третьякова М. В., Лашенова Е. А.** Исследование материала нового комплекта стандартных образцов ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55 для спектрального анализа чугунов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 1. Ч. II. С. 38 – 41. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-38-41
6. **Mendez S., Lopez D., Asenjo I., et al.** Improved Analytical Method for Chemical Analysis of Cast Irons Application to Castings with Chunky Graphite / ISIJ Int. 2011. Vol. 51. N 2. P. 242 – 249. DOI: 10.2355/isijinternational.51.242
7. **Калинин Б. Д.** Рентгенофлуоресцентное определение содержания элемента в многокомпонентных образцах / Аналитика и контроль. 2019. Т. 23. № 4. С. 476 – 482. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.4.006
8. **Knapik P.** Application of ICP-OES spectrometry for determination of high concentrations of silicon in cast iron and steel / J. Metal. Mater. 2021. Vol. 73. N 3. P. 29 – 32. DOI: 10.32730/imz.2657.747.91.3.4
9. **Vaško A., Belan J., Tillová E.** Static and dynamic mechanical properties of nodular cast irons / Arch. Metall. Mater. 2019. Vol. 64. N 1. P. 185 – 190. DOI: 10.24425/amm.2019.126236
10. **Dwulat R., Janerka K.** Evaluation of the Metallurgical Quality of Nodular Cast Iron in the Production Conditions of a Foundry / J. Manuf. Mater. Process. 2023. Vol. 7. N 1 : 18. DOI: 10.3390/jmmp7010018

REFERENCES

1. **Osintseva E. V., Medvedevskikh S. V.** Trends in field of reference materials in Russia / Standart. Obraztsy. 2015. N 4. P. 3 – 21 [in Russian].
2. **Studenok V. V., Kremleva O. N.** Reference materials in the system of metrological assurance of quantitative analysis / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 1. Part II. P. 130 – 134 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-1-II-130-134
3. **Baranovskaya V. B., Medvedevskikh M. Yu., Karpov Yu. A.** Current quality issues in chemical analysis / Analit. Kontrol'. 2021. Vol. 25. N 4. P. 273 – 279 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2021.25.4.005
4. **Samarina G. A., Ignatenko T. I.** Elaboration of the new sets of certified reference materials of steels for spectrometry / Standart. Obraztsy. 2012. N 4. P. 28 – 32 [in Russian].
5. **Tretiakova M. V., Lashchenova E. A.** Study of new set of certified reference materials ICRM ChG50 – ICRM ChG55 for spectral analysis of alloyed cast irons / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 1. Part II. P. 38 – 41 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-38-41
6. **Mendez S., Lopez D., Asenjo I., et al.** Improved Analytical Method for Chemical Analysis of Cast Irons Application to Castings with Chunky Graphite / ISIJ Int. 2011. Vol. 51. N 2. P. 242 – 249. DOI: 10.2355/isijinternational.51.242
7. **Kalinin B. D.** X-ray fluorescent determination of an element in the multicomponent samples / Analit. Kontrol'. 2019. Vol. 23. N 4. P. 476 – 482 [in Russian]. DOI: 10.15826/analitika.2019.23.4.006
8. **Knapik P.** Application of ICP-OES spectrometry for determination of high concentrations of silicon in cast iron and steel / J. Metal. Mater. 2021. Vol. 73. N 3. P. 29 – 32. DOI: 10.32730/imz.2657.747.91.3.4
9. **Vaško A., Belan J., Tillová E.** Static and dynamic mechanical properties of nodular cast irons / Arch. Metall. Mater. 2019. Vol. 64. N 1. P. 185 – 190. DOI: 10.24425/amm.2019.126236
10. **Dwulat R., Janerka K.** Evaluation of the Metallurgical Quality of Nodular Cast Iron in the Production Conditions of a Foundry / J. Manuf. Mater. Process. 2023. Vol. 7. N 1 : 18. DOI: 10.3390/jmmp7010018

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-

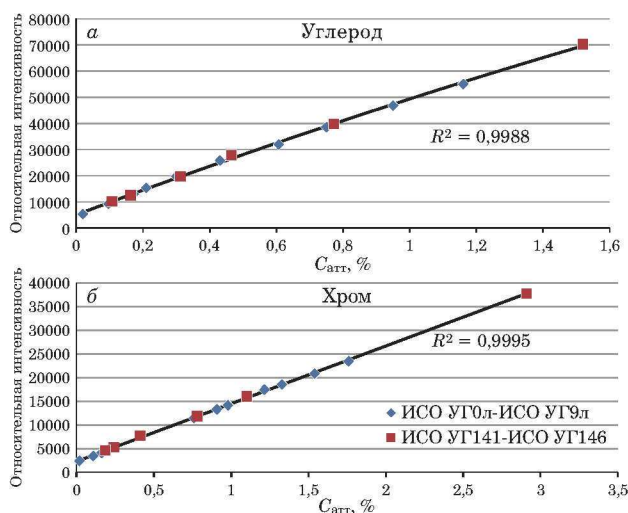


Рис. 1. Градуировочные зависимости для определения углерода (а) и хрома (б), полученные с использованием эмиссионного спектрометра Q8 Magellan

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

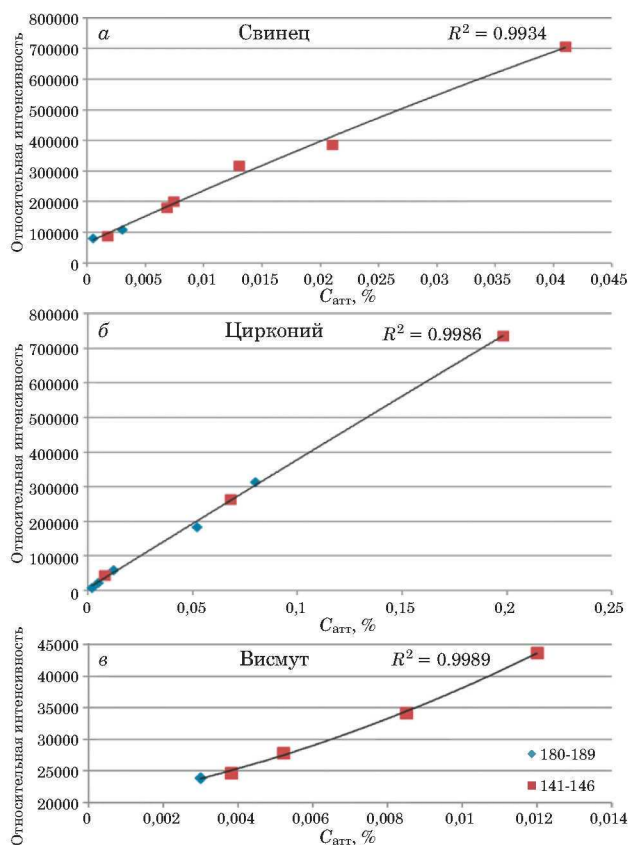


Рис. 2. Градуировочные зависимости для определения свинца (а), циркония (б) и висмута (в), полученные с использованием эмиссионного спектрометра Spectrolab M 11

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

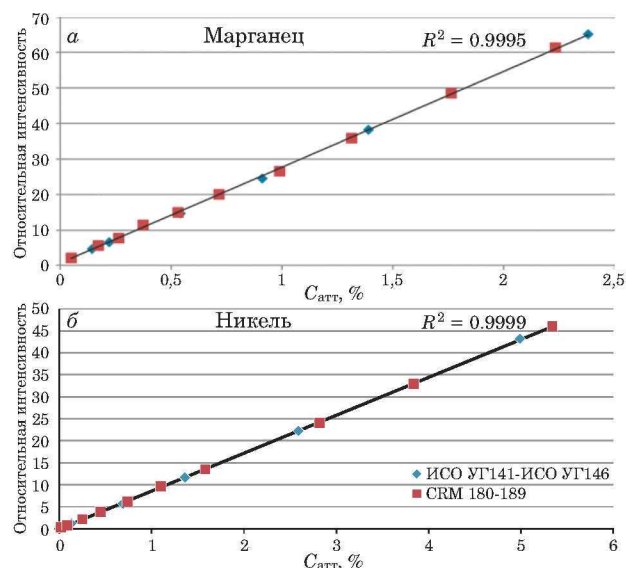


Рис. 3. Градуировочные зависимости для определения марганца (а) и никеля (б), полученные с использованием рентгеновского спектрометра ARL 9900

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).

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-57-64>

СРАВНИТЕЛЬНЫЙ АНАЛИЗ МЕТОДИК ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХРОМА, ВАНАДИЯ, МЕДИ, НИКЕЛЯ, МАРГАНЦА В СТАЛЯХ И ЧУГУНАХ МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С АТОМИЗАЦИЕЙ В ПЛАМЕНИ

© Вера Владимировна Марочкина*, Елена Ивановна Бueva, Елена Сергеевна Кулагина

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

*Статья поступила 5 декабря 2022 г. Поступила после доработки 16 декабря 2022 г.
Принята к публикации 28 декабря 2022 г.*

Проведен сравнительный анализ стандартизованных методик определения ряда элементов в легированных и нелегированных сталях и чугунах (ванадий — ГОСТ 12351–2003, ГОСТ 22536.12–88, ГОСТ 2604.7–84; хром — ГОСТ 12350–78, ГОСТ 22536.7–88, ГОСТ 2604.6–77; медь — ГОСТ 22536.8–87, ГОСТ 12355–78, ГОСТ 2604.9–83, ГОСТ Р ИСО 4943–2010; марганец — ГОСТ 12348–78, ГОСТ 22536.5–87, ГОСТ 2604. 5–84; никель — ГОСТ 12352 – 81, ГОСТ 22536.9–88, ГОСТ 2604.8–77, ГОСТ Р ИСО 4940–2010) методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени. На основе проведенного анализа показана возможность объединения рассмотренных межгосударственных стандартов в универсальные поэлементные методики для данных материалов. В аналитической лаборатории испытательного центра Института стандартных образцов соответствующие методики разработаны и аттестованы. При оптимальных условиях анализа предложенные методики обеспечивают расширение диапазона определяемых концентраций. Проведено сравнение разработанных методик определения ванадия, хрома, меди, марганца, никеля в сталях и чугунах с международными стандартами ASTM E350-18, ASTM E351-18, ASTM E352-18.

Ключевые слова: атомно-абсорбционная спектроскопия; стандартные образцы; сталь; чугун; хром; ванадий; медь; никель; марганец; атомизация в пламени.

COMPARATIVE ANALYSIS OF METHODS FOR THE DETERMINATION OF CHROMIUM, VANADIUM, COPPER, NICKEL, AND MANGANESE IN STEEL AND CAST IRON BY FLAME ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY

© Vera V. Marochkina*, Elena I. Bueva, Elena S. Kulagina

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

Received December 5, 2022. Revised December 16, 2022. Accepted December 28, 2022.

A comparative analysis of the methods used for determination of a number of elements in steels and cast irons by atomic absorption spectroscopy with flame atomization have been carried out (vanadium by GOST 12351–2003, GOST 22536.12–88, GOST 2604.7–84; chromium by GOST 12350–78, GOST 22536.7–88, GOST 2604.6–77; copper by GOST 22536.8–87, GOST 12355–78, GOST 2604.9–83, GOST 4943–2010; manganese by GOST 12348–78, GOST 22536.5–87, GOST 2604. 5–84; nickel by GOST 12352 – 81, GOST 22536.9–88, GOST 2604.8–77, GOST 4940–2010; in alloyed and unalloyed steels and alloyed and unalloyed cast irons). Analysis of the data obtained revealed the possibility of combining the considered Russian national standards into universal multi-element methods for the materials under study. The developed methods have been then certified in the analytical laboratory of the testing center of the Institute for certified reference materials (ICRM). The proposed methods provide an extension of the range of determined concentrations under optimal conditions of analysis. Comparison of the developed methods for the determination of vanadium, chromium, copper, manganese, nickel in steels and cast irons with international standards ASTM E350-18, ASTM E351-18, ASTM E352-18 have been carried out.

Keywords: atomic-absorption spectrometry; reference materials; steel; cast iron; chromium; vanadium; copper; nickel; manganese; flame atomization.

Введение

Использование современного оборудования и гибридных методов анализа наряду с упрощением анализа и увеличением его экспрессности, приводит к возрастающей точности определения элементов в исследуемых объектах. Многие межгосударственные стандарты на методики анализа сталей и чугунов, разработанные в прошлом веке, устарели как по форме, так и по содержанию. В ряде стандартов отсутствуют необходимые показатели точности и другие метрологические характеристики, которые требуются при практическом применении методики [1].

Метод атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пламени (ПААС) широко используют в анализе сталей и чугунов благодаря высокой селективности определения элементов и простоте использования прибора. Действующие межгосударственные стандарты для определения хрома, ванадия, меди, никеля, марганца в сталях и чугуне представлены в табл. 1.

Существующие стандартизованные методики необходимо пересмотреть в связи с несоответствием современным требованиям. Цель настоящей работы заключалась в устранении выявленных несоответствий посредством разработки обновленных методик определения элементов в сталях и чугунах методом ПААС.

Экспериментальная часть

Для разработки и аттестации методик определения меди, марганца, никеля, хрома и ванадия в сталях и чугунах использовали атомно-абсорбционный спектрометр с атомизацией в пламени Solaar S4 (Thermo Fisher Scientific, США).

Реактивы для приготовления стандартных растворов меди, марганца, никеля, хрома и ванадия соответствовали квалификации, указанной в межгосударственных стандартах (см. табл. 1).

Обсуждение результатов

Определение хрома. В ГОСТ 2604.6-77 и ГОСТ 12350-78 метод ПААС отсутствует, ограничивая исследуемые материалы углеродистой сталью и нелегированным чугуном (ГОСТ 22536.7-88). В этом стандарте описана методика определения хрома методом ПААС, однако узкий диапазон определяемых концентраций (0,01 – 0,50 %) дополнительно ограничивает выбор объектов исследования.

Важным пунктом для применения данной методики является указание веществ, используемых для приготовления стандартного раствора. Известно, что межгосударственные стандарты и общие требования к ним не допускают изменения квалификации реактивов, концентрации стандартных растворов, и иных отступлений, если это необходимо, без их дополнительной верификации [19]. При использовании бихромата калия ($K_2Cr_2O_7$) в качестве исходного реактива для приготовления стандартного раствора в зависимости от его квалификации требуется стадия перекристаллизации перед высушиванием, которая отсутствует в ГОСТ 22536.7-88.

На рис. 1 представлены градуировочные зависимости для определения хрома, полученные по ГОСТ 22536.7-88 и построенные с использованием растворов сравнения, содержащих железо в качестве матрицы и проведенных через все стадии анализа. График ограничен областью линейности из справочных материалов [20]. Из рис. 1 видно отклонение градуировочного графика

Таблица 1. Межгосударственные стандарты на методы определения хрома, ванадия, марганца, меди, никеля в сталях и чугунах

Table 1. Interstate standards for methods for the determination of chromium, vanadium, manganese, copper, nickel in steels and cast irons

Определяемый элемент	Межгосударственный стандарт	Ссылка
Хром	ГОСТ 22536.7-88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения хрома; ГОСТ 2604.6-77. Чугун легированный. Методы определения хрома; ГОСТ 12350-78. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения хрома	[2 – 4]
Ванадий	ГОСТ 12351-2003. Стали легированные и высоколегированные; ГОСТ 22536.12-88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный; ГОСТ 2604.7-84. Чугун легированный	[5 – 7]
Медь	ГОСТ 22536.8-87. Сталь углеродистая и чугун нелегированный; ГОСТ 12355-78. Стали легированные и высоколегированные; ГОСТ 2604.9-83. Чугун легированный; ГОСТ Р ИСО 4943-2010. Сталь и чугун	[8 – 11]
Никель	ГОСТ 12352-81. Стали легированные и высоколегированные; ГОСТ 22536.9-88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный; ГОСТ 2604.8-77. Чугун легированный; ГОСТ Р ИСО 4940-2010. Сталь и чугун	[12 – 15]
Марганец	ГОСТ 12348-78. Стали легированные и высоколегированные; ГОСТ 22536.5-87. Сталь углеродистая и чугун нелегированный; ГОСТ 2604.5-84. Чугун легированный	[16 – 18]

ка, построенного по ГОСТ 22536.7–88, от линейности в области содержаний хрома свыше 800 мкг. Стоит также отметить влияние кислотности среды: углы наклона градуировочных графиков различны.

В соответствии с ГОСТ 22536.7–88 нерастворимый остаток, получаемый вследствие высокого содержания кремния и углерода при анализе высокоуглеродных сталей и чугунов, отбрасывают. Установлено, что в результате происходит систематическое занижение результата анализа, что при аттестации стандартных образцов недопустимо.

Указанные недостатки стандартизованной методики определения хрома в сталях и чугунах были учтены при создании НДИ 01.01.02.185–2019 «Сталь, чугун. Определение массовой доли хрома. Атомно-абсорбционный метод» [21]. Разработанная методика предусматривает использование в ходе анализа и для приготовления стандартного раствора не только реактивов заданной квалификации, но и дополнительно очищенных. Благодаря варьированию навесок и введенному аликвотированию удалось расширить диапазон определяемых концентраций хрома до 10 % (0,01 – 10,0 %). Кроме того, указанные значения масс навесок и объемов аликвот являются рекомендуемыми и могут быть изменены при необходимости.

Для разложения пробы в представленной НДИ 01.01.02.185–2019 предложено три различных способа в зависимости от состава исследуемого образца. Потерь при разложении пробы помогает избежать также введенная операция доплавления.

Установлено, что градуировочный график, построенный с учетом кислотности среды и влияния матрицы, имеет область линейности до 500 мкг.

Определение ванадия. Метод ПААС для определения ванадия в сталях и чугунах является наиболее экспрессным из представленных в соответствующих межгосударственных стандартах, однако присутствует только в ГОСТ 12351–2003. Таким образом, вводится ограничение на возможное определение ванадия в составе чугуна легированного/нелегированного, которое можно снять введением дополнительной операции доплавления. Данный этап необходим для перевода ванадия, сорбированного присутствующим кремнием, в раствор.

Немаловажным пунктом при выборе той или иной методики является наличие в лаборатории реактивов для приготовления стандартного раствора. В ГОСТ 12351–2003 используется металлический ванадий либо метаванадат аммония (NH_4VO_3). В настоящее время в дополнение к этому списку желательно добавить оксид вана-

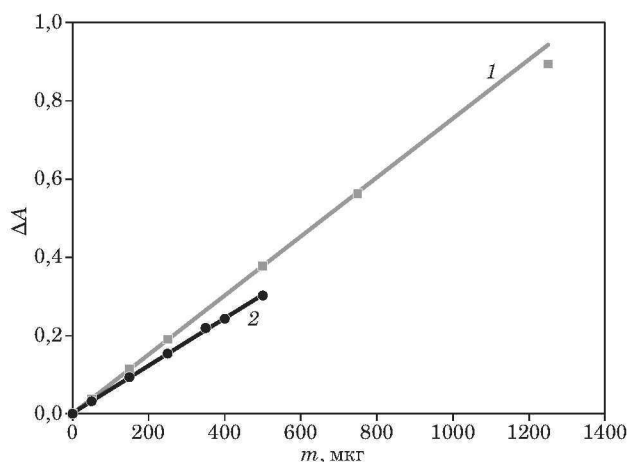


Рис. 1. Градуировочные зависимости для определения хрома, построенные по ГОСТ 22536.7–88 (1) и предложенной методике НДИ 01.01.02.185–2019 (2)

Fig. 1. Calibration curves for chromium determination plotted using interstate standard GOST 22536.7–88 (1) and developed method NDI 01.01.02.185–2019 (2)

дия (V) в связи с дороговизной металлического ванадия высокой чистоты и сложностью использования раствора метаванадата аммония, относящегося к классу соединений повышенной опасности и требующего установления концентрации гравиметрическим или титриметрическим методом [22].

Стоит отметить, что в ГОСТ 12351–2003 градуировочный график соответствует известной области линейности [20], в отличие от рассмотренного выше случая определения хрома по ГОСТ 22536.7–88. Кроме того, приготовленные растворы сравнения для построения градуировочной зависимости проводят через все стадии анализа с введенным железом для учета его влияния и выравнивания кислотности среды. Однако в качестве первой точки градуировочной зависимости при необходимости можно использовать точки ниже 200 мкг (рис. 2).

Учитывая высказанные замечания, разработана и аттестована методика НДИ 01.01.02.181–2019 «Сталь, чугун. Определение массовой доли ванадия. Атомно-абсорбционный метод» [23]. Достоинством данной методики является не только расширение круга объектов анализа за счет включения в него легированного/нелегированного чугуна и углеродистой стали, но и увеличение диапазона определяемых концентраций. Подобранные оптимальные навески и разбавление, позволяющие определять ванадий в диапазоне 0,005 – 3,0 % (ГОСТ 12351–2003 имеет диапазон определения 0,005 – 1,0 %).

Введенные примечания позволяют варьировать указанные навески, разбавление, ква-

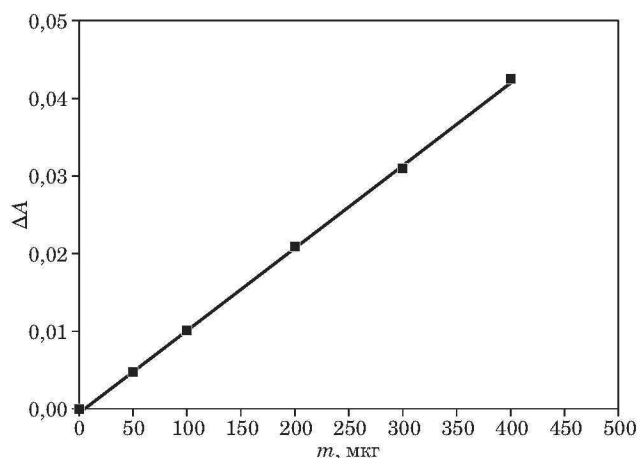


Рис. 2. Градуировочная зависимость для определения ванадия, построенная по НДИ 01.01.02.181–2019

Fig. 2. Calibration curve for vanadium determination plotted according to NDI 01.01.02.181–2019 procedure

лификацию реактивов, поскольку эти значения являются рекомендуемыми.

Определение меди, марганца, никеля. Действующие в настоящее время межгосударственные стандарты для определения меди, никеля, марганца в сталях и чугунах методом ПААС перечислены в табл. 1. Основные недочеты стандартизованных методик, требующие исправления, аналогичны представленным ранее при анализе соответствующих стандартов для определения хрома и ванадия в стали и чугуне. Так, в стандартах [8 – 10, 12 – 14, 16 – 18] нерастворимый осадок отбрасывают, хотя он может содержать малые количества определяемых компонентов. Выгодно отличаются более свежие стандарты — ГОСТ Р ИСО 4940–2010 [15], ГОСТ Р ИСО 4943–2010 [11]: присутствие хлорной кислоты при растворении образца обеспечивает более полное разложение пробы.

Градуировочные зависимости для определения марганца, меди и никеля в сталях и чугунах, построенные в соответствии с действующими стандартами, представлены на рис. 3.

В справочных данных указано, что линейный вид зависимости оптической плотности от концентрации соблюдается до 300 мкг/100 см³ для марганца, до 500 мкг/100 см³ — в случае меди и никеля [20]. Из рис. 3 видно отклонение от линейности после 500 мкг в случае меди, 300 мкг — в случае марганца, 500 мкг — для никеля (длина волны 232,0 нм). Стоит также отметить, что практически все действующие межгосударственные стандарты не учитывают влияние железа на аналитический сигнал при определении марганца, меди и никеля. Исключение составляют ГОСТ Р ИСО 4943–2010 (для меди), ГОСТ 22536.9–88, ГОСТ Р ИСО 4940–2010 (для нике-

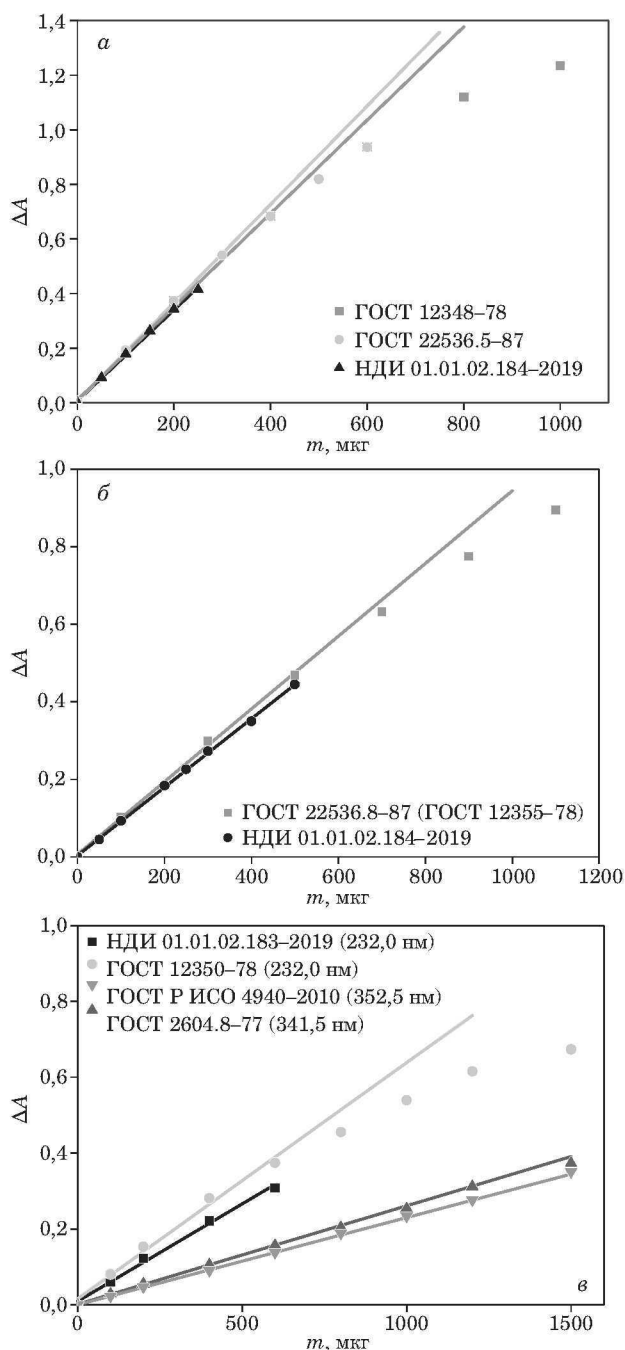


Рис. 3. Градуировочные зависимости для определения марганца (а), меди (б) и никеля (в), построенные в соответствии с различными методиками

Fig. 3. Calibration curves for the determination of manganese (a), copper (b), and nickel (c) plotted using different methods

ля), однако на рис. 3, б, в заметно подавление аналитического сигнала.

Поскольку процедуры разложения пробы для определения марганца и меди идентичны, была разработана объединенная методика НДИ 01.01.02.184–2019 «Сталь, чугун. Определение массовой доли марганца и меди. Атомно-абсорб-

ционный метод» [24]. К достоинствам данного метода можно отнести расширенный диапазон определяемых концентраций, который составляет 0,005 – 2,0 % для меди и 0,01 – 5,0 % для марганца (рабочий диапазон межгосударственного стандарта начинается с 0,1 %). Более низкие содержания меди в сталях и чугунах можно определять только используя ГОСТ Р ИСО 4943–2010, однако указанный стандарт имеет более узкий интервал определяемых концентраций (0,004 – 0,5 %).

При разработке методики НДИ 01.01.02.183–2019 «Сталь, чугун. Определение массовой доли никеля. Атомно-абсорбционный метод» [25] установлено, что, кроме железа, основным мешающим компонентом для определения никеля является марганец при соотношении содержаний Ni:Mn менее 1:8, что особенно проявляется при содержании никеля меньше 0,1 %. Предложено отделять никель от марганца соосаждением с гидроксидом железа. Такое низкое содержание никеля определяют по ГОСТ 22536.9–88 и ГОСТ Р ИСО 4940–2010 (0,02 – 0,5 и 0,002 – 0,5 % соответственно), не учитывающим указанного влияния.

В разработанной методике НДИ 01.01.02.183–2019 отсутствует дробление по классификации материала, выбор способа разложения зависит от состава пробы. Методика обладает широким диапазоном определяемых концентраций благодаря подобранному соотношению навесок и аликвотирования (0,005 – 10,0 %). Более высокой границей диапазона обладают ГОСТ 12352 – 81 (стали легированные и высоколегированные) и ГОСТ 2604.8–77 (чугун легированный), позволяющие определять до 15 % никеля.

Для проведения анализа в НДИ 01.01.02.183–2019 предложено использовать аналитическую линию 232,0 нм, для которой чувствительность определения выше по сравнению с альтернативными длинами волн 341,5 и 352,5 нм.

Определение хрома, ванадия, меди, марганца, никеля в сталях и чугунах методом ПААС по международным стандартам. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии широко используется также и в международных стандартах. Для сравнения среди них были выбраны следующие: ASTM E350-18 (углеродистая сталь, низколегированная сталь, кремнистая электротехническая сталь, литое железо, ковкое железо), ASTM E351-18 (чугун), ASTM E352 – 18 (инструментальные стали, высоколегированные стали) [26 – 28].

Примечательно, что все интересующие элементы определяют данным методом только в ASTM E350-18, в то время как для анализа чугунов описаны только методики определения

хрома, ванадия и никеля (ASTM E351-18), а для анализа высоколегированных сталей — хрома и ванадия (ASTM E352 – 18). Краткая характеристика данных методов представлена в табл. 2.

Определение никеля в чугунах по ASTM E351-18 по существу является не только атомно-абсорбционным, поскольку для отделения мешающих элементов используют стадию сорбционного разделения на анионообменных смолах. В связи с этим характеристика методики отсутствует в табл. 2.

При анализе представленных международных стандартов возникают следующие вопросы.

1. В методиках определения хрома и меди нижняя точка диапазона определяемых концентраций при переходе к ААС определению лежит ниже первой точки градуировочного графика (60 мкг относительно 100 мкг стандарта для хрома, 20 мкг относительно 50 мкг стандарта для меди).

2. Градуировочные графики для определения хрома и марганца будут иметь такие же отклонения, как представленные на рис. 1 и 3, а соответственно, что вызывает вопросы к их области линейности. Данное обстоятельство особенно важно при аттестации стандартных образцов, когда изменение наклона градуировочной зависимости значительно влияет на результат определения элемента в анализируемом образце.

3. При отбрасывании нерастворимого остатка по методикам определения никеля, марганца, меди и ванадия возможны потери этих элементов, что скажется на итоговом результате.

Методика определения ванадия по ASTM E350-18, ASTM E351-18, ASTM E352-18 во многом совпадает с предложенной НДИ 01.01.02.181–2019, однако разработанная в нашем Институте методика расширяет диапазон определяемых концентраций, подходит для различных материалов (объединенных под номенклатурой сталь, чугун), а также предлагает альтернативные варианты разложения и реактивы для приготовления стандартного раствора ванадия.

Определение никеля по ASTM E350-18 рекомендуют проводить на длине волны 352,5 нм, с использованием которой анализ обладает меньшей чувствительностью по сравнению с $\lambda = 232,0$ нм. Достоинством данного стандарта является примечание о возможности использования другой длины волны при условии проверки линейности градуировочного графика и его валидации.

Заключение

В целом проведенный сравнительный анализ нормативных документов показал, что замеча-

Таблица 2. Краткая характеристика определения элементов методом ААС по международным стандартам**Table 2.** Brief description of methods for the determination of elements by the atomic absorption spectroscopy according to international standards

Определяемый элемент (стандарт)	Диапазон определяемых содержаний, %	Мешающие элементы	Стандартный раствор	Разложение	Градуировочный график	Спектральный буферный раствор	Длина волны, нм	Пламя
Хром (ASTM E350-18, ASTM E351-18, ASTM E352-18)	0,006 – 1,00	Железо подавляет аналитический сигнал	Бихромат калия ($K_2Cr_2O_7$)	Кислотное, присутствует стадия доплавления с K_2CO_3	Введение железа в количестве, эквивалентном количеству железа в пробе, кислотное разложение для соответствия кислотности растворов сравнения и пробы, область линейности 100 – 1500 мкг/см ³	Отсутствует	357,9	Закись азота – ацетилен
Ванадий (ASTM E350-18, ASTM E351-18, ASTM E352-18)	0,006 – 0,15	Железо подавляет аналитический сигнал, титан влияет при содержании более 0,5, вольфрам — более 1,0 %	Ванадий металлический, просушенный метаванадат аммония (NH_4VO_3)	Кислотное, в присутствии хлорной кислоты	Кислотное разложение для соответствия кислотного состава растворов сравнения и пробы, область линейности 200 – 1600 мкг/см ³	Хлорид алюминия ($AlCl_3$), 20 г/дм ³	318,4	Закись азота – ацетилен
Медь (ASTM E350-18)	0,004 – 0,5	Железо подавляет аналитический сигнал	Медь металлическая	Кислотное, в присутствии хлорной кислоты, остаток отбрасывают	Введение железа в количестве, эквивалентном количеству железа в пробе, кислотное разложение для соответствия кислотности растворов сравнения и пробы, область линейности 50 – 500 мкг/см ³	—	324,7	Воздух – ацетилен
Марганец (ASTM E350-18)	0,005 – 2,0	Железо влияет на скорость распыления исследуемого раствора	Марганец металлический	Кислотное, остаток отбрасывают	Введение железа в количестве, эквивалентном количеству железа в пробе, кислотное разложение для соответствия кислотности растворов сравнения и пробы, область линейности 50 – 1000 мкг/см ³	—	279,5	Воздух – ацетилен
Никель (ASTM E350-18)	0,003 – 0,5	Железо подавляет аналитический сигнал	Никель металлический	Кислотное, в присутствии хлорной кислоты, остаток отбрасывают	Введение железа в количестве, эквивалентном количеству железа в пробе, кислотное разложение для соответствия кислотности растворов сравнения и пробы, область линейности 30 – 5000 мкг/см ³	—	352,5, 232,0	Воздух – ацетилен

ния и вопросы возникают при использовании как международных, так и межгосударственных стандартов на определение ванадия, хрома, меди, никеля и марганца в сталях и чугунах. И поскольку аттестационный анализ стандартных образцов предъявляет высокие требования к используемым методикам, в ряде случаев требуется внести изменения для увеличения точности определения элементов, а в других случаях целесообразно упростить и/или объединить несколько методик с сохранением их точности и воспроизводимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Житенко Л. П. Национальные стандарты на методы анализа драгоценных металлов: проблемы и перспективы / Партнеры и конкуренты. 2006. № 5. С. 30 – 35.
2. ГОСТ 22536.7–88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения хрома. — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 13 с.
3. ГОСТ 2604.6–77. Чугун легированный. Методы определения хрома. — М.: Изд-во стандартов, 2004.
4. ГОСТ 12350–78. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения хрома. — М.: Изд-во стандартов, 1987. — 10 с.
5. ГОСТ 12351–2003. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения ванадия. — М.: Стандартинформ, 2006. — 16 с.
6. ГОСТ 22536.12–88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения ванадия. — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 11 с.
7. ГОСТ 2604.7–84. Чугун легированный. Методы определения ванадия. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. — 3 с.
8. ГОСТ 22536.8–87. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения меди. — М.: Изд-во стандартов, 1988. — 11 с.
9. ГОСТ 12355–78. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения меди. — М.: Изд-во стандартов, 1986. — 17 с.
10. ГОСТ 2604.9–83. Чугун легированный. Методы определения меди. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. — 4 с.
11. ГОСТ Р ИСО 4943–2010. Сталь и чугун. Определение содержания меди. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени. — М.: Стандартинформ, 2011. — 7 с.
12. ГОСТ 12352–81. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения никеля. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1999. — 7 с.
13. ГОСТ 22536.9–88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения никеля. — М.: Изд-во стандартов, 1989. — 11 с.
14. ГОСТ 2604.8–77. Чугун легированный. Методы определения никеля. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. — 4 с.
15. ГОСТ Р ИСО 4940–2010. Сталь и чугун. Определение содержания никеля. Спектрометрический метод атомной абсорбции в пламени. — М.: Стандартинформ, 2011. — 7 с.
16. ГОСТ 12348–78. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения марганца. — М.: Стандартинформ, 2011. — 10 с.
17. ГОСТ 22536.5–87. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения марганца. — М.: Изд-во стандартов, 1988. — 12 с.
18. ГОСТ 2604.5–84. Чугун легированный. Методы определения марганца. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004. — 7 с.
19. ГОСТ ISO/IEC 17025–2019. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2019. — 25 с.
20. Хавезов И., Цалев Д. Атомно-абсорбционный анализ: Пер. с болг. Г. А. Шейниной. — Л.: Химия, 1983. — 144 с.

21. НДИ 01.01.02.185–2019. Сталь, чугун. Определение массовой доли хрома. Атомно-абсорбционный метод. ФР.1.31. 2021.39496; опублик. 31.03.2021.
22. Лазарев А. И., Харламов И. П., Яковлев П. Я. и др. Справочник химика-аналитика. — М.: Металлургия, 1976. — 184 с.
23. НДИ 01.01.02.181–2019. Сталь, чугун. Определение массовой доли ванадия. Атомно-абсорбционный метод. ФР.1.31. 2021.39492; опублик. 31.03.2021.
24. НДИ 01.01.02.184–2019. Сталь, чугун. Определение массовой доли марганца и меди. Атомно-абсорбционный метод. ФР.1.31.2021.39495; опублик. 31.03.2021.
25. НДИ 01.01.02.183–2019. Сталь, чугун. Определение массовой доли никеля. Атомно-абсорбционный метод. ФР.1.31. 2021.39493; опублик. 31.03.2021.
26. ASTM E350-18. Standard test methods for chemical analysis of carbon steel, low-alloy steel, silicon electrical steel, ingot iron, and wrought iron / Book of standards. Vol. 03. 05. DOI: 10.1520/E0350-18
27. ASTM E351-18. Standard test methods for chemical analysis of cast iron — all types / Book of standards. Vol. 03. 05. DOI: 10.1520/E0351-18
28. ASTM E352-18. Standard test methods for chemical analysis of tool steels and other similar medium- and high-alloy steels / Book of standards. Vol. 03. 05. DOI: 10.1520/E0352-18

REFERENCES

1. Zhitenko L. P. National standards for the analysis methods of precious metals: problems and perspectives / Partn. Konkurenty. 2006. N 5. P 30 – 35 [in Russian].
2. GOST 22536.7–88. Carbon steel and unalloyed cast iron. Methods for determination of chromium. — Moscow: Izd. standartov, 1989. — 13 p. [in Russian].
3. GOST 2604.6–77. Alloy cast iron. Methods for determination of chromium content. — Moscow: Izd. standartov, 2004 [in Russian].
4. GOST 12350–78. Alloyed and high-alloyed steels. Methods of chromium determination. — Moscow: Izd. standartov, 1987. — 10 p. [in Russian].
5. GOST 12351–2003. Alloyed and high-alloyed steels. Methods for determination of vanadium. — Moscow: Standardinform, 2006. — 16 p. [in Russian].
6. GOST 22536.12–88. Carbon steel and unalloyed cast iron. Methods for determination of vanadium. — Moscow: Izd. standartov, 1989. — 11 p. [in Russian].
7. GOST 2604.7–84. Alloy cast iron. Methods for determination of vanadium. — Moscow: Izd. standartov, 2004. — 3 p. [in Russian].
8. GOST 22536.8–87. Carbon steel and unalloyed cast iron. Methods for determination of copper. — Moscow: Izd. standartov, 1988. — 11 p. [in Russian].
9. GOST 12355–78. Alloyed and high-alloyed steels. Methods of copper determination. — Moscow: Izd. standartov, 1986. — 17 p. [in Russian].
10. GOST 2604.9–83. Alloy cast iron. Methods for determination of copper. — Moscow: IPK Izd. standartov, 2004. — 4 p. [in Russian].
11. GOST 4943–2010. Steel and iron. Determination of copper content. Flame atomic absorption spectrometric method. — Moscow: Standardinform, 2011. — 7 p. [in Russian].
12. GOST 12352–81. Steels alloyed and high-alloyed. Methods for determination of nickel. — Moscow: IPK Izd. standartov, 1999. — 7 p. [in Russian].
13. GOST 22536.9–88. Carbon steel and unalloyed cast iron. Methods for determination of nickel. — Moscow: Izd. standartov, 1989. — 11 p. [in Russian].
14. GOST 2604.8–77. Alloy cast iron. Methods for determination of nickel. — Moscow: IPK Izd. standartov, 2004. — 4 p. [in Russian].
15. GOST 4940–2010. Steel and iron. Determination of nickel content. Flame atomic absorption spectrometric method. — Moscow: Standardinform, 2011. — 7 p. [in Russian].

16. GOST 12348–78. Alloyed and high-alloyed steels. Methods of manganese determination. — Moscow: Standardinform, 2011. — 10 p. [in Russian].
17. GOST 22536.5–87. Carbon steel and unalloyed cast iron. Methods for determination of manganese. — Moscow: Izd. standartov, 1988. — 12 p. [in Russian].
18. GOST 2604.5–84. Alloy cast iron. Methods for determination of manganese. — Moscow: IPK Izd. standartov, 2004. — 7 p. [in Russian].
19. GOST ISO/IEC 17025–2019. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. — Moscow: Standartinform, 2019. — 25 p. [in Russian].
20. **Khavezov I., Tsalev D.** Atomic-absorption analysis. — Leningrad: Khimiya, 1983. — 144 p. [in Russian].
21. NDI 01.01.02.185–2019. Steel, cast iron. Determination of chromium content. Atomic absorption spectrometric method. FR.1.31.2021.39496; publ. 31.03.2021 [in Russian].
22. **Lazarev A. I., Kharlamov I. P., Yakovlev P. Ya., et al.** Analytical chemist's handbook. — Moscow: Metallurgiya, 1976. — 184 p. [in Russian].
23. NDI 01.01.02.181–2019. Steel, cast iron. Determination of vanadium content. Atomic absorption spectrometric method. FR.1.31.2021.39492; publ. 31.03.2021 [in Russian].
24. NDI 01.01.02.184–2019. Steel, cast iron. Determination of manganese and copper contents. Atomic absorption spectrometric method. FR.1.31.2021.39495; publ. 31.03.2021 [in Russian].
25. NDI 01.01.02.183–2019. Steel, cast iron. Determination of nickel content. Atomic absorption spectrometric method. FR.1.31.2021.39493; publ. 31.03.2021 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-65-69>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТАНТАЛА В СТАЛЯХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Лариса Валерьевна Шалыгина*, Галина Натановна Попкова

ЗАО «Институт стандартных образцов», Россия, 620057, г. Екатеринбург, Ульяновская ул., д. 13-а, литер А;

*e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

*Статья поступила 5 декабря 2022 г. Поступила после доработки 14 декабря 2022 г.
Принята к публикации 28 декабря 2022 г.*

Исследованы возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения тантала в сталях без отделения матричных компонентов. Выбраны аналитические линии тантала, способ подготовки проб. Изучено влияние кислот, присутствующих в анализируемом растворе, на аналитический сигнал тантала. Путем изменения одного из операционных параметров плазмы при одновременной стабилизации всех остальных параметров найдены оптимальные условия измерения. Изучено влияние компонентов стали на аналитический сигнал тантала. Оценку метрологических характеристик методики проводили по результатам анализа аттестованных смесей (АС). Для оценки правильности полученных результатов применяли АС или метод добавок. В результате проведенных исследований разработана методика определения тантала в диапазоне содержаний от 0,01 до 0,05 % в образцах легированной стали методом ИСП-АЭС.

Ключевые слова: тантал; определение; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; сталь; аттестованная смесь; аналитический сигнал.

DETERMINATION OF TANTALUM IN ALLOY STEELS BY ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY WITH INDUCTIVELY COUPLED PLASMA

© Larisa V. Shalygina*, Galina N. Popkova

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

Received December 5, 2022. Revised December 14, 2022. Accepted December 28, 2022.

The capabilities of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) for the determination of tantalum in alloy steels without separation of matrix components have been analyzed. The analytical lines of tantalum and the method of sample preparation are selected. The effect of acids present in the analyzed solution on the analytical signal of Ta has been studied. Optimal conditions of measurements were determined by changing one of the operational plasma parameters at simultaneous stabilization of all other parameters. The influence of the components of alloy steels on the analytical signal of tantalum has been studied. The metrological characteristics of the technique were evaluated proceeding from the results of analysis of certified mixtures (CM). To assess the correctness of the results obtained we used certified mixtures and standard addition technique. A method for measuring the mass fraction of tantalum in alloy steel samples by ICP-AES in the content range from 0.01 % to 0.05 % has been thus developed.

Keywords: tantalum; determination; atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma; steel; certified mixture; analytical signal.

Введение

В настоящее время тантал нашел широкое применение в важнейших отраслях промышленности — в медицине, химической промышленности и металлургии. Основная часть тантала (свыше 45 %) идет в металлургию. Благодаря таким свойствам, как жаропрочность, тугоплавкость, химическая коррозионная стойкость, тан-

тал все чаще используют в качестве легирующего элемента в специальных сталях — сверхпрочных, коррозионно-стойких, жаропрочных [1].

Важной частью производства легированных сталей с заданными свойствами является контроль их химического состава.

Для определения тантала в сталях разного типа обычно используют фотометрический и экс-

тракционно-фотометрический методы (0,002 – 1 % Ta в легированных и высоколегированных сталях [2], 4 – 35 % в сплавах и лигатурах редких металлов [3]), атомно-эмиссионную спектрометрию с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) (0,1 – 5 % Ta [4] и 0,01 – 0,05 % [5] в никелевых сплавах) и гравиметрический метод (2 – 15 % в сплаве системы Fe – Ni – Co – Ta [6]).

Наиболее перспективным инструментальным методом, позволяющим с высокой производительностью контролировать содержание тантала в легированных сталях, является метод АЭС-ИСП. Такие достоинства метода, как широкий линейный динамический диапазон, высокая стабильность источника возбуждения спектра, низкие пределы обнаружения, простота градуировки позволяют экспрессно и с высокой точностью одновременно определять макро- и микрокомпоненты.

Цель настоящей работы — разработка методики определения 0,01 – 0,05 % тантала в легированных сталях методом АЭС-ИСП, включающая несколько этапов: выбор аналитических линий для определения тантала; изучение влияния на аналитический сигнал основных компонентов стали; выбор способа подготовки проб для анализа; оценка метрологических характеристик методики.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны стандартные образцы стали комплекта ИСО УТ 141 – ИСО УТ 146, выпускаемого Институтом стандартных образцов (табл. 1).

Для анализа использовали спектрометр iCAP 6500 DUO (Thermo Fisher Scientific, США).

Для перевода в раствор проб образцов ИСО УТ 141 применяли два способа:

1) растворение в системе гидролиза HotBlock в смеси соляной и азотной кислот (3:1) и 0,25 см³ фтороводородной кислоты с добавлением после растворения 10 см³ щавелевой кислоты и нагреванием в течение 20 мин;

2) растворение во фторопластовых стаканах в смеси азотной и соляной кислот (8:1) и 5 см³ фтороводородной кислоты с выпариванием растворов без перекаливания сухого остатка и по-

следующим растворением солей в 10 см³ щавелевой кислоты и 10 см³ соляной кислоты.

Обсуждение результатов

При выборе аналитических линий, обладающих наибольшей чувствительностью и свободных от спектральных наложений, принимали во внимание наличие непрерывного фона со стороны матрицы, возможные спектральные наложения линий сопутствующих элементов и влияние компонентов, вносимых при подготовке проб. В первую очередь были рассмотрены эмиссионные линии, рекомендуемые в литературе [7] и имеющиеся в библиотеке программы спектрометра. С учетом чувствительности и возможных спектральных помех, вызываемых основными элементами матрицы, выбирали наиболее чувствительные линии 226,230, 240,063 и 268,517 нм.

Вторым этапом разработки методики была оптимизация операционных параметров регистрации спектров тантала — скорости потока распыляющего газа, расхода пробы, мощности генератора, расхода плазмообразующего и дополнительного потоков газа, изменение которых приводит к значительным вариациям интенсивности сигналов, влияет на пределы обнаружения элементов и степень появления матричных помех. Для этой же цели изучали зависимость интенсивности аналитических линий тантала от одного варьируемого параметра (расхода распылительного, вспомогательного и охлаждающего потока газов, мощности ВЧ-генератора, скорости подачи раствора) при одновременной стабилизации остальных параметров.

Установлено, что наибольшее влияние на интенсивность аналитических линий тантала оказывают мощность ВЧ-генератора и расход распылительного потока газа. Зависимость интенсивности линий от мощности генератора носит возрастающий характер, наибольшая интенсивность наблюдается при максимально возможной для данного спектрометра мощности ВЧ-генератора 1350 Вт и скорости распылительного потока 0,4 – 0,5 л/мин. Остальные параметры не оказывают значительного влияния на значение аналитического сигнала.

Таблица 1. Состав стали легированной

Table 1. Composition of the alloy steel

Индекс образца	Массовая доля, %														
	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Ti	V	Co	Nb	Cu	Ce	Ta	Fe
ИСО УТ 141	0,2	0,4	0,9	0,8	0,7	0,3	0,5	0,1	0,3	0,04	0,1	0,2	0,01	0,03	>93
ИСО УТ 145	0,3	0,2	0,2	1,1	0,5	0,2	1,5	0,02	0,7	0,2	0,1	0,3	0,02	0,01	>93
ИСО УТ 146	0,8	2	2,4	0,2	1,4	0,03	0,3	0,08	0,06	0,01	0,04	0,6	0,01	0,04	>91

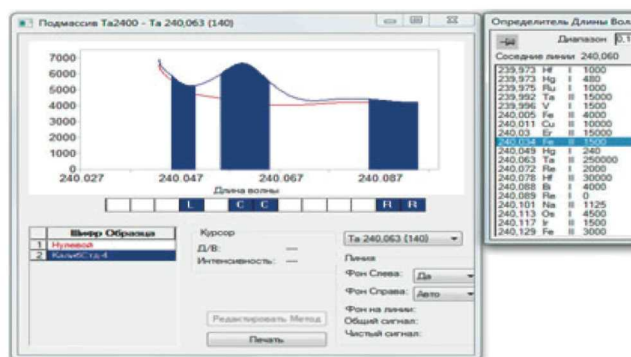


Рис. 1. Фрагмент эмиссионного спектра тантала в окрестности линии 240,063 нм с оптимальными точками учета фона

Fig. 1. A fragment of the emission spectrum of tantalum for 240.063 nm line with optimal background points

Проведенные исследования позволили установить оптимальные операционные параметры измерения сигнала тантала: скорость при анализе — 50 об/мин; мощность генератора — 1300 Вт; вспомогательный поток — 0,50 л/мин; распылительный поток — 0,45 л/мин; охлаждающий поток — 12 л/мин; аксиальный способ наблюдения плазмы.

Целью дальнейших исследований были выявление и минимизация возможных фоновых (спектральных) помех.

Известно, что аналитический сигнал зависит от применяемой в анализе кислоты и ее концентрации [7]. Используя раствор с постоянной концентрацией тантала и переменным количеством кислоты, исследовали влияние хлороводородной, азотной, хлорной, серной и щавелевой кислот на аналитический сигнал тантала. Было установлено, что присутствие всех исследуемых кислот в растворе снижает интенсивность аналитических линий тантала: наиболее заметное уменьшение выявлено в присутствии серной кислоты, поэтому H_2SO_4 исключили из дальнейших исследований.

На аналитический сигнал тантала также оказывают влияние компоненты, присутствующие в анализируемом материале. Наибольший интерес представляет степень влияния железа как основного компонента стали. С помощью ПО прибора изучали фрагменты эмиссионного спектра тантала вблизи выбранных аналитических линий и сравнили интенсивности линий тантала для раствора, содержащего железо, и без него. Установлено, что присутствие железа вызывает значительное увеличение фона и спектральные помехи для линий 240,063 и 268,517 нм. Для устранения влияния фонового спектра железа на аналитический сигнал тантала применили коррекцию

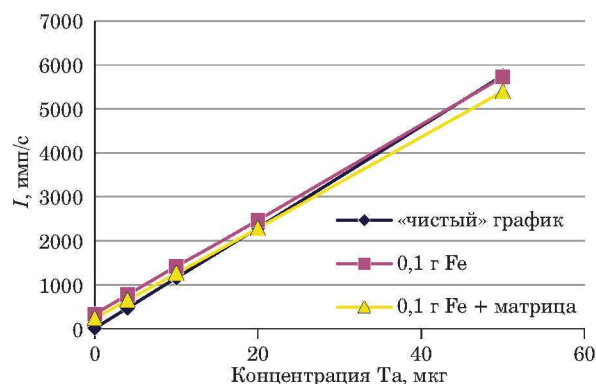


Рис. 2. Градуировочные зависимости для определения Ta методом ИСП-АЭС на длине волны 240,0 нм для растворов различного состава

Fig. 2. Calibration dependences for Ta determination using the ICP-AES method at a wavelength of 240,0 nm for solutions of different compositions

фона, выбрав точки его учета с использованием ПО спектрометра (рис. 1).

Для исследования влияния Mn, Cr, Mo, V, Cu, Ni, входящих в состав образцов стали (см. табл. 1), на аналитический сигнал в солянокислые растворы Ta с концентрацией 0,2 мкг/см³ вводили один из компонентов матрицы в диапазоне концентраций от 2 до 50 мкг/см³. Раствором сравнения служил раствор тантала без матричных компонентов.

Исследования показали, что присутствие в испытуемом растворе более 40 мкг/см³ Mn повышает интенсивность аналитического сигнала на всех длинах волн. Такие компоненты, как Cr, Mo, V, при содержании свыше 2 мкг/см³ увеличивают аналитический сигнал на длине волны 268,5 нм, а присутствие в растворе более 4 мкг/см³ Cu и более 10 мкг/см³ Ni уменьшает аналитический сигнал на длине волны 226,2 нм.

Наименьшее влияние железо и другие сопутствующие компоненты оказывают на интенсивность линии Ta 240,063 нм: градуировочные зависимости, полученные в присутствии железа, а также в присутствии железа и других матричных компонентов, практически совпадают с градуировочными зависимостями для определения тантала без мешающих элементов (рис. 2). Для линий 268,517 и 226,230 нм наблюдается изменение уровня непрерывного фона, что приводит к увеличению аналитического сигнала.

Комплекс проведенных исследований позволил найти оптимальные условия определения тантала без отделения матричных компонентов, а также способы устранения возможных помех: в качестве аналитической выбрана линия Ta 240,063 нм; устранение негативных влияний эмиссионного спектра железа достигнуто выбором точек учета фона; для устранения спектраль-

Таблица 2. Результаты определения тантала в ИСО УГ 141
Table 2. Results of tantalum determination in ISO UG 141

Способ растворения пробы	Средний результат определения Ta, % (n = 3)	$ X_{\max} - X_{\min} $	Предел внутри- лабораторной прецизионности, R_d (P = 0,95)	Средний результат определения Ta в пробе с добавкой, % (n = 2)	$ X_d - X - C_d $	Норматив контроля точности, K_T (P = 095)
1 (растворение в системе НВ)	0,028	0,003	0,009	0,042	0,004	0,007
	0,031			0,040	0,001	
	0,031			0,042	0,001	
2 (растворение во фторопластовых стаканах)	0,034	0,004	0,009	0,042	0,002	0,007
	0,034			0,042	0,002	
	0,030			0,039	0,001	

Таблица 3. Результаты межлабораторной аттестации ИСО УГ 141
Table 3. Results of the interlaboratory certification of ISO UG 141

Номер выборки	Средний результат определения тантала, %	Z-индекс
1	0,0303	-0,45
2	0,0313	0,00
3	0,0285	-1,36
4	0,0286	-0,28
5	0,0293	-0,28
6	0,0303	-0,45
7	0,0309	0,00
8	0,0310	0,00
9	0,0331	0,28
10	0,0336	1,36
11	0,0337	1,36
12	0,0348	1,82

ных наложений с помощью ПО спектрометра можно выбрать альтернативные длины волн, а также учесть при измерении коэффициент спектрального наложения (КСН), рассчитанный по градуировочным зависимостям для растворов различного состава; необходимо уравнивать матричный состав и поддерживать одинаковую кислотность анализируемых растворов и растворов сравнения.

Следующим этапом был выбор способа растворения проб легированных сталей. Из литературных данных известно, что лучшим растворителем для Ta является смесь фтороводородной и азотной или серной кислот. Органические кислоты — щавелевую и винную, а также их аммонийные соли широко используют при анализе для перевода тантала в раствор в виде комплексных соединений, в частности, оксалатов $\text{H}[\text{TaO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^-$, $[\text{Ta}(\text{C}_2\text{O}_4)_2(\text{OH})_2]^-$ [9].

Правильность результатов определения Ta при анализе растворов, полученных двумя спосо-

бами (см. Экспериментальную часть), контролировали введением в пробу стали добавки 10 мкг Ta (0,01 % Ta при навеске 0,1 г). В растворы сравнения вводили компоненты матрицы в соответствии с табл. 1. В качестве нормативов контроля применяли нормы точности [2]. Норматив контроля K_T рассчитывали в соответствии с [10] по формуле:

$$|X' - X - C_d| \leq \sqrt{K_{T_1}^2 + K_{T_2}^2},$$

где K_{T_1} и K_{T_2} — нормативы контроля для пробы и пробы с добавкой соответственно; X, X' — результаты определения Ta в пробе без добавки и с добавкой соответственно; C_d — содержание добавки (%).

Результаты определения представлены в табл. 2.

Полученные результаты удовлетворяют нормативам контроля R_d и K_T . Для анализа применимы оба способа растворения.

Точность аттестуемой методики измерений оценена с использованием аттестованных смесей (АС) при вариации факторов, формирующих внутрилабораторную прецизионность (время, оператор, оборудование). Исходя из стандарта [2] установлены приписанные значения доверительных границ погрешности (Δ) и предела повторяемости (r), рассчитаны значения показателей воспроизводимости, внутрилабораторной прецизионности и повторяемости (σ_R , $\sigma_{R_{\text{л}}}$, σ_r). Значения критического диапазона ($CR_{0,95}(4)$), предела воспроизводимости (R), норматива контроля точности (K_T), предела внутрилабораторной прецизионности (R_d) рассчитаны в соответствии с рекомендациями [11].

Правильность результатов, полученных по разработанной методике, подтверждена результатами проверки квалификации лабораторий при межлабораторной аттестации образца стали легированной ИСО УГ 141. В аттестации принимали участие 12 лабораторий. Результаты выборки (табл. 3) удовлетворяют условию $Z < 2$ [12].

Заключение

Таким образом, исследованы возможности метода АЭС-ИСП для определения Ta в легированных сталях. Найдены оптимальные параметры измерения, выбраны способы подготовки проб к анализу. На основании проведенных исследований разработана и аттестована методика определения тантала в легированной стали в диапазоне концентраций от 0,01 до 0,05 %. Разработанная методика позволяет определять Ta без отделения матричных компонентов, что значительно сокращает время проведения анализа по сравнению с фотометрическими методами.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Омарова Д. К.** Применение тантала и производство мировой танталовой продукции / Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. 2012. № 1. С. 143 – 148.
2. ГОСТ 17051-82. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения тантала. — М.: ИПК Изд-во стандартов, 1997. — 12 с.
3. ГОСТ 25278.14-87. Сплавы и лигатуры редких металлов. Метод определения тантала. — М.: Изд-во стандартов, 1988. — 7 с.
4. ГОСТ Р ИСО 22725-2014. Сплавы никелевые. Определение содержания тантала. Спектрометрический метод атомной эмиссии с индуктивно связанной плазмой. — М.: Стандартинформ, 2015. — 15 с.
5. ASTM E2594-20. Standard Test Method for Analysis of Nickel Alloys by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry. — USA, 2020. — 10 p.
6. **Гундобин Н. В., Титов В. И., Пилипенко Л. В.** Определение массовой доли тантала в сплавах системы Fe – Ni – Co – Ta / Труды ВИАМ. 2015. № 6. С. 53 – 57.
7. **Пупышев А. А., Данилова Д. А.** Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии / Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. № 2 – 3. С. 131 – 181.
8. **Беккер Ю.** Спектроскопия. — М.: Техносфера, 2009. — 527 с.
9. **Виноградов А. П.** Аналитическая химия ниобия и тантала. — М.: Наука, 1971. — 351 с.
10. М 15-2019. Рекомендация. Общие требования к проведению количественного химического анализа. — Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2019. — 18 с.

11. М 24-2019. Рекомендация. Аттестация методик (методов) измерений показателей состава и свойств объектов металлургического производства, производственного экологического контроля, мониторинга состояния окружающей природной среды, химических факторов производственной среды. — Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2019. — 64 с.
12. ГОСТ Р 50779.60-2017. Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторных испытаний. — М.: Стандартинформ, 2017. — 61 с.

REFERENCES

1. **Omarova D. K.** The use of tantalum and the production of world tantalum products / Byull. VSNTs SO RAMN. 2012. N 1. P. 143 – 148 [in Russian].
2. GOST 17051-82. Alloyed and high-alloyed steels. Methods of determination of tantalum. — Moscow: IPK "Izd. standartov", 1997. — 12 p. [in Russian].
3. GOST 25278.14-87. Alloys and ligatures of rare metals. Method of determination of tantalum. — Moscow: Izd. standartov, 1988. — 7 p. [in Russian].
4. GOST R ISO 22725-2014. Nickel alloys. Determination of tantalum content. Spectrometric method of atomic emission with inductively coupled plasma. Moscow: Standartinform, 2015. — 15 p. [in Russian].
6. **Gundobin N. V., Titov V. I., Pilipenko L. V.** Determination of the mass fraction of tantalum in alloys of the Fe – Ni – Co – Ta system / Tr. VIAM. 2015. N 6. P. 53 – 57 [in Russian].
7. **Pupyshv A. A., Danilova D. A.** The use of atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma for the analysis of materials and products of ferrous metallurgy / Analit. Kontrol'. 2007. Vol. 11. N 2 – 3. P. 131 – 181 [in Russian].
8. **Becker Yu.** Spectroscopy. — Moscow: Tekhnosfera, 2009. — 527 p. [in Russian].
9. **Vinogradov A. P.** Analytical chemistry of niobium and tantalum. — Moscow: Nauka, 1971. — 351 p. [in Russian].
10. М 15-2019. Recommendation. General requirements for quantitative chemical analysis. — Yekaterinburg: ZAO "ISO", 2019. — 18 p. [in Russian].
11. М 24-2019. Recommendation. Certification of methods (methods) for measuring indicators of the composition and properties of metallurgical production facilities, industrial environmental control, monitoring of the state of the environment, chemical factors of the production environment. — Yekaterinburg: ZAO "ISO", 2019. — 64 p. [in Russian].
12. GOST R 50779.60-2017. Statistical methods. Application in verification of qualification by means of interlaboratory tests. — Moscow: Standartinform, 2017. — 61 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-70-76>

РАЗРАБОТКА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ТИТАНА

© Татьяна Сергеевна Эндебера*, Елена Андреевна Ахметова,
Маргарита Юрьевна Щукина, Вячеслав Владимирович Бодров

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

*Статья поступила 5 декабря 2022 г. Поступила после доработки 16 декабря 2022 г.
Принята к публикации 28 декабря 2022 г.*

Институтом стандартных образцов впервые выпущены стандартные образцы (ГСО 11777–2021) массовой доли водорода, кислорода и азота в материалах на основе титана: титановом сплаве типа 2В (ИСО 1-1) и титане ВТ 1-00 (ИСО 1-2). Готовый материал стандартных образцов представлен в виде цилиндров массой около 0,1 г с диаметром 2,5 мм и высотой 5 – 6 мм. Для аттестации газообразующих элементов применены методы восстановительного плавления в токе инертного газа (водород, кислород, азот) и высокотемпературной вакуумной экстракции с масс-спектрометрическим детектированием (водород); для градуировки анализаторов использованы стандартные образцы, газовая доза (на водород), а также вещество постоянного стехиометрического состава (нитрат калия). Уточнены условия определения водорода, кислорода и азота в титане и титановых сплавах с применением анализатора газов в твердых материалах ONH-2000 (ELTRA). На основе экспериментальных данных установлены показатели точности методики измерений (приписанные характеристики).

Ключевые слова: титан; стандартные образцы; газообразующие элементы; метод восстановительного плавления в токе инертного газа; градуировка; вещество постоянного стехиометрического состава; показатели точности методики измерений.

DEVELOPMENT OF TITANIUM-BASED CERTIFIED REFERENCE MATERIALS

© Tatiana S. Endeberya*, Elena A. Akhmetova,
Margarita Yu. Schukina, Vladislav V. Bodrov

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

Received December 5, 2022. Revised December 16, 2022. Accepted December 28, 2022.

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM) issued for the first time certified reference materials (CRM 11777–2021) of the mass fraction of hydrogen, oxygen and nitrogen in titanium-based materials, i.e., titanium alloy 2V (ISO 1-1) and titanium VT 1-00 (ISO 1-2). The finished material is presented in the form of cylinders 2.5 mm in diameter and 5 – 6 mm height. The mass of a cylinder is about 0.1 g. To certify gas-forming elements, we used the methods of fusion under inert gas flow (hydrogen, oxygen, nitrogen) and high-temperature vacuum extraction with mass spectroscopy (hydrogen). The analyzers were calibrated using CRM, a gas dose (for hydrogen), and a substance of constant stoichiometric composition (potassium nitrate). Conditions for the determination of the mass fraction of hydrogen, oxygen, and nitrogen in titanium and titanium alloys using an ELTRA ONH-2000 gas analyzer in solid materials have been refined in the analytical laboratory ICRM. The accuracy indicators (assigned characteristics) of the measurement procedure were determined using a great bulk of experimental data.

Keywords: titanium; standard samples; gas-forming elements; method of fusion under inert gas flow; calibration; substance of constant stoichiometric composition; accuracy indicators of the measurement procedure.

Введение

В настоящее время титан — один из важнейших конструкционных металлических материалов, сплавы которого сочетают в себе легкость, прочность и коррозионную стойкость. С развити-

ем техники требования к титановым сплавам становятся все более высокими.

Присутствующие в титане примеси газообразующих элементов (водорода, кислорода и азота), внедряясь в кристаллическую решетку и образуя

твердые растворы внедрения (или гидриды и нитриды титана), существенным образом влияют на его технологические характеристики: сильно снижают пластичность, а при достаточно высоком содержании превращают его в хрупкий металл, непригодный для практического использования.

В этой связи метрологический контроль содержания газообразующих элементов, для которого необходимы соответствующие стандартные образцы (СО), имеет особо важное значение [1]. СО предназначены для контроля точности результатов анализа, установления и контроля градуировочных характеристик при определении элементов физико-химическими методами, для поверки и калибровки средств измерений, аттестации, валидации и верификации методик измерений.

Набор СО утвержденного типа (ГСО) материалов на основе титана с аттестованными характеристиками газообразующих элементов на отечественном рынке ограничен стандартными образцами производства LECO (ГСО 11011–2017 и ГСО 11012–2017), ELTRA (ГСО 11575–2020, партия № 1 и 2), ВИЛС (ГСО 3608–87).

В каталогах зарубежных производителей представлены СО титана как в ранге RM (Reference Materials), так и CRM (Certified Reference Materials), однако их применение регламентируется требованиями ГОСТ 8.315 [2].

Разработка ГСО цветных металлов является новым направлением в деятельности ЗАО «ИСО». Впервые выпущены ГСО 11777–2021 массовой доли водорода, кислорода, азота в материалах на основе титана (ИСО 1-1, ИСО 1-2). Стандартные образцы приготовлены из проволоки марок 2В и ВТ 1-00 производства АО «Чепецкий механический завод» в виде цилиндров массой около 0,1 г с диаметром 2,5 мм и высотой 5–6 мм, упакованных в банки по 11 г.

Материалы и методы исследования

Внутри- и межэкземплярную однородность материала оценивали путем анализа пяти отобранных экземпляров СО (две серии по два параллельных определения в каждой) в соответствии с инструкцией И.СМК.МЛ.15–2019 «Оценивание однородности материала стандартных образцов в виде мотков или прутков»¹. Результаты определения газообразующих элементов получены с использованием методики измерений, регламентированной НДИ 01.07.190–2020 (по реестру методик измерений ЗАО «ИСО») и анализатора ELTRA ONH-2000, рассчитанные характеристики однородности приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, для всех аттестованных элементов выполняется условие $S_r \leq \sigma_r$. Следовательно, внутриэкземплярную однородность материалов можно считать удовлетворительной, а для экземпляров с крайними значениями результатов соблюдалось неравенство $G < G_{\text{табл}}$. Значение стандартной неопределенности от неоднородности материала u_h учитывали при оценке расширенной неопределенности аттестованных значений СО.

Наименьшая представительная проба для титана — 1 цилиндр массой 0,1 г.

Значения аттестуемых характеристик устанавливали путем межлабораторного эксперимента в соответствии с требованиями ГОСТ 8.532–2002 [3] при участии аккредитованных лабораторий отечественных предприятий и научных учреждений (в том числе, АО «УЭМЗ», ФГУП «ВИАМ», АО «ПО Севмаш», ИМЕТ РАН, ИМЕТ УрО РАН, АО «Чепецкий механический завод», ПАО «Уралхиммаш», ФГУП «ЦНИИ-Чермет им. И. П. Бардина, ПАО «Корпорация ВСМПО-АВИСМА», ПАО «НЗХК», ПАО «ЧМК» и др.). Для характеристики газообразующих элементов в СО использовали методы восстановительного плавления в токе инертного газа (водород, кислород, азот), высокотемпературной ваку-

¹ Разработана и утверждена ЗАО «ИСО», г. Екатеринбург, 2019 г.

Таблица 1. Результаты оценивания однородности СО ИСО 1-1 и ИСО 1-2 ($P = 0,95$)

Table 1. The results of the assessing the homogeneity of ISO 1-1 and ISO 1-2 RMs ($P = 0.95$)

Индекс СО	Элемент	СКО повторяемости, S_r	Нормированный показатель повторяемости, σ_r	Критерий Граббса			Стандартная неопределенность от неоднородности материала, u_h
				G_{max}	G_{min}	$G_{\text{табл}}$	
ИСО 1-1	H	0,000082	0,00011	1,692	0,911	1,715	0,000023
	O	0,0013	0,0052	1,112	1,290	1,715	0,00017
	N	0,00048	0,00063	0,855	1,123	1,715	0,00012
ИСО 1-2	H	0,00037	0,00075	1,438	1,223	1,715	0,00013
	O	0,0012	0,0052	0,860	1,648	1,715	0,00023
	N	0,00045	0,00063	0,885	1,695	1,715	0,00020

умной экстракции с масс-спектрометрическим детектированием (водород).

Рассеяние результатов параллельных определений состава и отклонение воспроизведенной массовой доли элементов от установленного значения в контрольном стандартном образце не превышают значений, регламентированных ГОСТ 28052–97 [4], ГОСТ 24956–81 [5], НДИ 01.07.190–2020² и СТО 20872050 СМК.СК.09–2018 «Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов металлургического производства»³. Статистическая обработка результатов межлабораторного эксперимента выполнена при неизвестных значениях показателей воспроизводимости и повторяемости.

Результаты проверки гипотезы о нормальном распределении средних результатов определения элементов приведены в табл. 2, где $\hat{w}$ — выборочное значение статистики критерия Шапиро – Уилка, w — квантиль статистики критерия для $N_{\text{прин}}$ и уровня значимости $\alpha = 0,05$.

Из табл. 2 следует, что эмпирическое распределение средних результатов измерений не противоречит нормальному: $\hat{w} \geq w$.

Статистическая обработка результатов межлабораторного эксперимента для кислорода в СО ИСО 1-2 выполнена в соответствии с ГОСТ

² Разработана и аттестована ЗАО «ИСО», г. Екатеринбург, 2020 г.
³ Разработан и утвержден ЗАО «ИСО», г. Екатеринбург, 2019 г.

8.532–2002 [3]. Результаты оценки соответствия точности установления аттестованных значений СО метрологическим требованиям приведены в табл. 3.

Метрологическая прослеживаемость аттестованных значений массовой доли водорода, кислорода и азота обеспечена соблюдением требований [8], в том числе, посредством применения поверенных (калиброванных) средств измерений и методик, основанных на градуировках с применением стехиометрических соединений и/или сертифицированных стандартных образцов.

Ввиду отсутствия стандартизованных методик определения азота и водорода восстановительным плавлением в токе инертного газа в сплавах на основе титана, а также того факта, что ГОСТ 28052–97 [4] не включает использование современной аппаратуры для определения кислорода, в аналитической лаборатории ИЦ ЗАО «ИСО» была проведена работа по уточнению условий определения газообразующих элементов. Результаты получены с применением анализатора газов в твердых материалах ONH-2000 (ELTRA), оснащенного инфракрасной ячейкой для определения кислорода и термокондуктометрической ячейкой для определения азота и водорода, а также анализатора ТС-436 (LECO).

В ходе экспериментов использованы катализаторы — олово и никель, необходимые для полного извлечения водорода, кислорода и азота из титанового сплава.

Таблица 2. Результаты проверки гипотезы о нормальном распределении средних результатов определения газообразующих элементов

СО	Элемент	$N_{\text{прин}}$	$c, \%$	$S_R^2(N_{\text{прин}} - 1)$	S^2	$\hat{w}$	w
ИСО 1-1	Н	12	0,00066	$2,27 \cdot 10^{-7}$	$2,16 \cdot 10^{-7}$	0,950	0,859
	О	12	0,0956	$9,96 \cdot 10^{-4}$	$9,58 \cdot 10^{-4}$	0,962	0,859
	N	13	0,0047	$1,49 \cdot 10^{-5}$	$1,41 \cdot 10^{-5}$	0,942	0,866
ИСО 1-2	Н	14	0,0070	$1,74 \cdot 10^{-5}$	$1,69 \cdot 10^{-5}$	0,969	0,874
	N	12	0,0037	$9,83 \cdot 10^{-6}$	$8,51 \cdot 10^{-6}$	0,865	0,859

Таблица 3. Результаты оценки соответствия точности установления аттестованных значений СО метрологическим требованиям

Table 3. Results of assessing the compliance of the accuracy of the determination of the certified values of reference materials with the metrological requirements

СО	Элемент	$N_{\text{прин}}$	$A, \%$	$U_{0,95}(A), \%$	$0,4\Delta, \%$
ИСО 1-1	Н	12	0,0007	0,0001	0,00016
	О	12	0,096	0,006	0,006
	N	13	0,005	0,001	0,0010
ИСО 1-2	Н	14	0,0070	0,0007	0,0012
	О	12	0,081	0,003	0,006
	N	12	0,0037	0,0007	0,0008

Решающими факторами, влияющими на результат анализа, являются качество подготовки поверхности пробы и способ градуировки прибора. Из способов подготовки проб для определения кислорода в титановых материалах травлением, регламентированных стандартом ASTM E1409-13 [6] и международным стандартом ISO 22963-2008 [7], предпочтение отдано обработке проб в смеси 100 см³ азотной кислоты (1:1) и 5 см³ фтороводородной кислоты.

Для градуировки анализаторов использовали ГСО LECO, ВИЛС и стандартные образцы зарубежного производства (RM и CRM), газовую дозу (при определении водорода), а также вещество постоянного стехиометрического состава —

нитрат калия [9, 10] (при определении кислорода и азота). Перечень СО для градуировки и контроля точности приведен в табл. 4.

При определении кислорода или азота для градуировки анализатора по нитрату калия (Suprapure 99,995 %, Merck) готовили исходные растворы сравнения, соответствующие 0,0050 г/см³ кислорода и 0,0050 г/см³ азота. Затем готовили растворы сравнения в диапазоне концентраций 0,01 – 0,2 (О) и 0,002 – 0,02 % (N) следующим образом:

отбирали с помощью пипеточного дозатора аликвоты исходного раствора объемом 0,1 см³ в предварительно подготовленные оловянные или никелевые капсулы, которые сушили при темпе-

Таблица 4. Стандартные образцы, использованные для градуировки и контроля точности результатов определения водорода, кислорода, азота в СО ИСО 1-1 и 1-2

Table 4. CRM and RM used for calibration and accuracy control of the results of hydrogen, oxygen, and nitrogen determination in RM ISO 1-1 and 1-2

Номер СО	Наименование СО	Элемент	Аттестованное значение массовой доли, %	Доверительные границы абсолютной погрешности аттестованного значения при вероятности $P = 0,95$, %
ГСО 11011-2017 T-876	Стандартный образец титана из набора ГСО T-88 партия № 1 (LECO 502-876)	O	0,311	0,008
		N	0,006	0,001
		H	0,00152	0,00032
ГСО 11012-2017 T-888	Стандартный образец титана из набора ГСО T-88 партия № 1 (LECO 502-888)	O	0,353	0,009
		N	0,006	0,001
		H	0,00240	0,0004
ГСО 3608-87 BT16	СО состава сплава титанового типа BT16	O	0,097	0,006
		H	0,0023	0,0003
RM 58A CM53002	Reference Material O/N/H in Ti Well Group Scientific (USA-China)	O	0,130	0,008
		H	0,0097	0,0006
		N	0,030	0,004
RM 58A CM53004		O	0,285	0,009
		H	0,0017	0,0003
		N	0,0034	0,0006
RM 58A CM53005		O	0,045	0,003
		H	0,0014	0,0002
		N	0,005	0,0006
RM 58A AL53008		O	0,076	0,008
		H	0,0010	0,0002
		N	0,0090	0,0010
CRM 2454	Standard Reference Material Hydrogen in Titanium Alloy (NIST)	H	0,0211	0,0004
CRM BCR-024 № 00217	Certified Reference Material Titanium EUROPEAN COMMISSION Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements (Geel), Belgium	N	0,0117	0,0013
		O	0,0608	0,0023
CRM BCR-059 № 0410	Certified Reference Material Titanium-aluminium-vanadium alloy Ti 6Al 4V EUROPEAN COMMISSION Joint Research Centre Institute for Reference Materials and Measurements (Geel), Belgium	N	0,0172	0,0027
		O	0,1750	0,0070

ратуре 90 – 95 °С в течение 2 ч, охлаждали в эксикаторе и сжимали с целью вытеснения воздуха; помещали капсулу в загрузочное устройство анализатора и определяли кислород и (или) азот в автоматическом режиме согласно инструкции

по эксплуатации анализатора (масса навески — 0,1 г); одновременно проводили холостой опыт, помещая в графитовый тигель оловянную или никелевую капсулу, ванну (при необходимости) и

Таблица 5. Результаты определения (%) доли кислорода, азота и водорода, полученные при градуировке анализатора ONH-2000 по СО, нитрату калия и по газовой дозе (для водорода)
Table 5. Results of determining the mass fraction of oxygen, nitrogen, and hydrogen obtained by calibration of an ONH-2000 analyzer by CRM (RM), potassium nitrate and gas dose (for hydrogen)

СО	ИСО 1-1			ИСО 1-2		
	О	N	Н	О	N	Н
A_{CO}	0,096	0,005	0,0007	0,081	0,0037	0,0070
$K_T (P = 0,95)$	0,012	0,0020	0,0003	0,012	0,0016	0,003
Результаты определения						
Градуировка по СО	0,0930	0,0036	0,00068	0,0799	0,0035	0,0062
Градуировка по KNO_3	0,0969	0,0034	—	0,0809	0,0039	—
Градуировка по газовой дозе (0,00134 % H_2)	—	—	0,00076	—	—	0,0075

Таблица 6. Условия анализа для определения кислорода и азота в СО ИСО 1-1 и ИСО 1-2 материала титана и титанового сплава методом восстановительного плавления в токе инертного газа
Table 6. Conditions of analysis for the determination of oxygen and nitrogen in RM ISO 1-1 and ISO 1-2 of titanium material and titanium alloy by fusion under inert gas flow

Условия анализа	Анализатор TC-436	Анализатор ONH-2000	
	O, N	O, N	H
Газ-носитель	Гелий	Гелий	Азот
Давление газа-носителя, МПа/атм	0,28 ± 10 %/2,8 ± 10 %	0,2 – 0,4/2 – 4	0,2 – 0,4/2 – 4
Давление пневматики (аргон), МПа/атм	0,28 ± 10 %/2,8 ± 10 %	0,2 – 0,4/2 – 4	0,2 – 0,4/2 – 4
Режим печи	Power	On-off-on	Непрерывный
Загрузка пробы	Автоматическая		
Дегазация:			
мощность, кВт	~6,0 (ток 1025 A)	5,8	3,2 – 3,3
время дегазации, с	25	45	60
Продувка	5 – 10	15	10 – 15
Стабилизация	30	30	20 – 40
Задержка интегрирования	20	10	5 – 10
Анализ:			
мощность, кВт	~5,4 (ток 1000 A)	5,5	2,8
минимальное время анализа, с	25 (O), 50 (N)	20 (максимальное — 50)	45 – 50
Уровень компаратора	0,10	1 – 5	10 – 20
Специальные требования	Ванна — Ni корзинки (Ni металлический), 1 г (для азота), 1 г Ni + 0,2 г Sn (для кислорода), графит 0,05 г перед дегазацией	Наружный и внутренний тигель, ванна — Ni корзинки (Ni металлический), 1 г (для азота), 1 г Ni и 0,2 г Sn (для кислорода), графит 0,05 г перед дегазацией	Наружный и внутренний тигель, ванна — 1 г Sn
	Обязательная чистка печи через каждые 5 определений		
Пробоподготовка	Травление пробы в смеси 100 см ³ HNO ₃ (1:1) + 5 см ³ HF при 20 °C в течение 50 – 60 с, промывка водой, сушка струей воздуха (для азота достаточно промывки в ацетоне и сушки струей воздуха)		Промывка в ацетоне, сушка струей воздуха

выставляя массу навески, равную массе навески анализируемой пробы;

для построения градуировочной зависимости использовали не менее 5 точек, для каждой из которых проводили 2–3 параллельных определения.

В табл. 5 приведено сопоставление результатов определения кислорода, азота, водорода, полученных при различных способах градуировки анализатора ONH-2000.

Как видно из табл. 5, существенной разницы в результатах, полученных при градуировке по СО и по веществу постоянного стехиометрического состава, не наблюдается.

Параметры настройки прибора и катализаторы, необходимые для полного извлечения водорода, кислорода и азота из титанового сплава, подбирали для получения максимального аналитического сигнала и минимального времени проведения анализа. В табл. 6 приведены параметры приборов и условия анализа, использованные при определении кислорода, азота и водорода в СО ИСО 1-1 и ИСО 1-2.

В табл. 7 приведены аттестованные значения массовой доли элементов А, расширенная неопределенность аттестованных значений $U_{0,95}(A)$, % для ГСО материалов на основе титана и средние результаты анализа СО ИСО 1-1 и ИСО 1-2 в аналитической лаборатории ИЦ ЗАО «ИСО».

Заключение

В результате работы аттестована методика измерений НДИ 01.07.190–2022 «Титан и титановые сплавы. Определение массовой доли кислорода, азота, водорода. Метод восстановительного плавления в токе инертного газа» (ФР.1.31.2022.43435). Диапазоны определяемых содержаний: кислорода — от 0,01 до 0,5 %, азота — от 0,002 до 0,02 %; водорода — от 0,0005 до 0,02 %. На основе экспериментальных данных ($n = 2$, $N = 26$ для каждого СО) были установлены показатели точности (приписанные характеристики) и значения нормативов контроля разра-

ботанной методики определения газообразующих примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Григорович К. В. Новые возможности современных методов определения газообразующих примесей в металлах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 23–34.
2. ГОСТ 8.315–2019. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. — М.: Стандартинформ, 2019. — 33 с.
3. ГОСТ 8.532–2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ. — М.: ИПК «Изд-во стандартов», 2003. — 9 с.
4. ГОСТ 28052–97. Титан и титановые сплавы. Методы определения кислорода. — М.: ИПК «Изд-во стандартов», 1998. — 7 с.
5. ГОСТ 24956–81. Титан и сплавы титановые. Метод определения водорода. — М.: ИПК «Изд-во стандартов», 1997. — 10 с.
6. ASTM E1409-13. Standard Test Method for Determination of Oxygen and Nitrogen in Titanium and Titanium Alloys by Inert Gas Fusion / Book of Standards. Vol. 03.05. DOI: 10.1520/E1409-13
7. ISO 22963:2008. Titanium and titanium alloys. Determination of oxygen. Infrared method after fusion under inert gas. <http://www.iso.org/standard/41255.html> (дата обращения 5 декабря 2022).
8. Политика Органа по аккредитации ААЦ «Аналитика» по обеспечению метрологической прослеживаемости результатов измерений. — М., 2022. — 13 с.
9. Федорова С. Ф., Шахова Ю. Н., Эндебера Т. С. К вопросу о применении стандартного раствора азотнокислого калия для градуировки газоанализатора ТС-436 при определении кислорода в стали / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 64–69.
10. Шахова Ю. Н., Эндебера Т. С., Федорова С. Ф. Применение стандартных растворов для градуировки анализаторов при определении азота и кислорода в стандартных образцах стали / Сб. трудов 1-й Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Екатеринбург, 10–14 сентября, 2013. Ч. 2. С. 161–164.

REFERENCES

1. Grigorovich K. V. New possibilities of modern methods for determining gas-forming impurities in metals / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 1. P. 23–34 [in Russian].
2. GOST 8.315–2019. State system for ensuring the uniformity of measurements. Standard samples of the composition and properties of substances and materials. — Moscow: Standartinform, 2019. — 33 p. [in Russian].

Таблица 7. Аттестованные характеристики ГСО материалов на основе титана и результаты анализа СО ИСО 1-1 и ИСО 1-2 в аналитической лаборатории ИЦ ЗАО «ИСО»

Table 7. Certified characteristics of the CRM of titanium-based materials and the results of the analysis of CRM ISO 1-1 and ISO 1-2 in the analytical laboratory of the Research Center of ICRM

Элемент	ГСО 11777–2021 (ИСО 1-1) Титановый сплав 2В			ГСО 11777–2021 (ИСО 1-2) Титан типа ВТ 1-00		
	А, %	$U_{0,95}(A)$ %	Результат ИЦ ЗАО «ИСО», %	А, %	$U_{0,95}(A)$ %	Результат ИЦ ЗАО «ИСО», %
Н	0,0007	0,0001	0,00072	0,0070	0,0007	0,0070
О	0,096	0,006	0,0953	0,081	0,003	0,0797
Н	0,005	0,001	0,0035	0,0037	0,0007	0,0038

3. GOST 8.532–2002. State system for ensuring the uniformity of measurements. CRM of the composition of substances and materials. Interlaboratory metrological certification. The content and order of the work. — Moscow: IPK “Izd. standsrtov”. 2003. — 9 p. [in Russian].
4. GOST 28052–97. Titanium and titanium alloys. Methods for determining oxygen. — Moscow: IPK “Izd. standartov”, 1998. — 7 p. [in Russian].
5. GOST 24956–81. Titanium and titanium alloys. Hydrogen determination method. — Moscow: IPK “Izd. standsrtov”, 1997. — 10 p. [in Russian].
7. ISO 22963:2008. Titanium and titanium alloys. Determination of oxygen. Infrared method after fusion under inert gas. <http://www.iso.org/standard/41255.html> (accessed December 5, 2022).
8. Policy of the Accreditation Agency of the AAC “Analytics” to ensure metrological traceability of measurement results. — Moscow, 2022. — 13 p. [in Russian].
9. **Fedorova S. F., Shakhova Yu. N., Endeberya T. S.** On the question of the use of a standard solution of potassium nitrate for the calibration of the gas analyzer TC-436 in the determination of oxygen in steel / Standart. Obraztsy. 2012. N 4. P. 64 – 69. [in Russian].
10. **Shakhova Yu. N., Endeberya T. S., Fedorova S. F.** Application of standard solutions for calibration of analyzers in the determination of nitrogen and oxygen in standard steel samples / Proc. of 1st International Scientific Conference “Reference Materials in Measurements and Technology”. Yekaterinburg, September 10 – 14, 2013. Part 2. P. 161 – 164 [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-77-80>

ВАЛИДАЦИЯ И ВЕРИФИКАЦИЯ МЕТОДИК ИЗМЕРЕНИЙ: МНЕНИЯ И ВЗГЛЯДЫ

© Елена Владимировна Голубкова*, Ирина Геннадьевна Комина,
Елена Ивановна Чиканцева

ЗАО «Институт стандартных образцов», Россия, 620057, г. Екатеринбург, Ульяновская ул., д. 13-а;

*e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

*Статья поступила 6 декабря 2022 г. Поступила после доработки 14 декабря 2022 г.
Принята к публикации 28 декабря 2022 г.*

Проведен краткий сравнительный анализ понятий и процедур «валидации» и «верификации», появившихся в национальной нормативной базе применительно к методикам измерений в связи с введением ГОСТ ISO/IEC 17025–2019, устанавливающего требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. В соответствии с рядом нормативных документов определены условия применения конкретной методики в аналитической лаборатории для получения достоверных результатов анализа: валидации подлежат нестандартные, разработанные данной лабораторией, и стандартные, но используемые вне области применения или каким-либо образом модифицированные методики; для стандартных, валидированных другой лабораторией, а также разработанных другой лабораторией и аттестованных уполномоченной организацией методик необходима верификация.

Ключевые слова: разработка; валидация и верификация; аттестация методик измерений.

VALIDATION AND VERIFICATION OF MEASUREMENT METHODS: OPINIONS AND VIEWS

© Elena V. Golubkova*, Irina G. Komina, Elena I. Chikantseva

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM), 13-a, Ul'yanovskaya ul., Yekaterinburg, 620057, Russia;

*e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

Received December 6, 2022. Revised December 14, 2022. Accepted December 28, 2022.

A brief comparative analysis of the concepts and procedures of “validation” and “verification” appeared in the national regulatory framework in relation to measurement techniques over the introduction of GOST ISO/IEC 17025–2019 which set the requirements for the competence of testing and calibration laboratories is carried out. Conditions for using a specific technique in an analytical laboratory providing reliable results of analyses are formulated proceeding from the regulatory documents: non-standard methods developed by a given laboratory and standard methods but used outside the scope or somehow modified, are the subject to validation; standard methods validated by another laboratory, as well as the methods developed by another laboratory and certified by an authorized organization are to be verified.

Keywords: development; validation and verification; certification of measurement methods.

Два последних десятилетия понятия «валидация» и «верификация» методик измерений достаточно широко используют за рубежом в различных отраслях, а в нашей стране по большей части в фармакологии. Как отмечает Г. Р. Нежиховский [1], в лабораториях, анализирующих лекарственные препараты, валидация методик стала в последние годы обыденной процедурой. Аналогичная картина наблюдается и в информационных технологиях [2].

Появление этих понятий в национальной нормативной базе было связано с необходи-

мостью внедрения на отечественных предприятиях стандартов семейства ISO 9000. Введение их в нормативные и методические документы, регламентирующие контроль качества результатов количественного химического анализа, явилось следствием перевода международного стандарта ISO/IEC 17025:1999 [3], установившего требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.

Соответствующие определения рассматриваемых понятий дает Международный словарь по метрологии VIM [4].



Применение процедур верификации и валидации в зависимости от используемых методик

Application of verification and validation procedures depending on the methods used

«Верификация — предоставление объективных свидетельств того, что данный объект полностью удовлетворяет установленным требованиям». В соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 [5] применительно к методикам измерений верификация является подтверждением того, что может быть достигнута целевая неопределенность измерений.

«Валидация — верификация, при которой установленные требования связаны с предполагаемым использованием». В этом случае ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 [5] приводит такой пример: методика измерений, обычно используемая для определения азота в воде, может быть валидирована также для определения азота в сыворотке крови человека.

ГОСТ Р ИСО 9000–2015 [6] определяет эти понятия несколько по-иному, хотя отличия не носят принципиального характера и вызваны, по-видимому, тонкостями перевода:

«Верификация — подтверждение посредством представления объективных свидетельств того, что установленные требования были выполнены»;

«валидация — подтверждение посредством представления объективных свидетельств того, что требования, предназначенные для конкретного использования или применения, выполнены».

Эти определения совпадают в значительной части, и тем не менее, верификация и валидация — принципиально разные действия.

Уже перевод с английского этих терминов дает определенную пищу для понимания разницы: verification — проверка, validation — придание законной силы.

Таким образом, применительно к методикам измерений следует, что верификации подлежат методики измерений с уже установленными характеристиками, т.е. стандартизованные либо валидированные, цель этой процедуры — доказательство того, что методика реализуется в лаборатории согласно установленным требованиям, тогда как при валидации их только предстоит установить [7 – 9].

Наглядную схему процедур верификации и валидации (рисунок) в зависимости от используемых методик приводит в своей статье эксперт ААЦ «Аналитика» Е. В. Мурашова [10].

Стандартом [5], регламентирующим требования к компетентности испытательных лабораторий, установлено, что основной задачей лаборатории является получение достоверных результатов измерений. Для выполнения этого условия нестандартные, разрабатываемые лабораторией и стандартные методики измерений, используемые за пределами их области применения или каким-либо иным образом модифицированные, должны быть валидированы, а применяемые стандартные или валидированные другой лабораторией, а также разработанные другой лабораторией и аттестованные уполномоченной организацией подлежат верификации.

Стандартный метод измерений согласно ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 [11] — это письменный документ, устанавливающий во всех подробностях ход выполнения измерений, способ вычисления и представления результата испытаний и предпочтительно включающий в себя описание процедур получения и подготовки образцов для анализа (в отечественных документах также применяется термин «стандартизованный»).

К сожалению, к «стандартным методикам» все методики, регламентированные международными, межгосударственными или национальными стандартами, отнести нельзя, так как в ряде международных стандартов могут отсутствовать, например, диапазон измерений и метрологические характеристики и (или) некоторые необходимые разделы процедуры или характеристики для отнесения данных методик к стандартным.

Наряду с международными и национальными стандартами в лабораториях нашей страны довольно много методик, разработанных ведомственными или частными организациями, и от-

несение таких методик к стандартным требует индивидуального подхода.

Принято считать, что валидация очень тесно связана с разработкой методик. Действительно, многие параметры методик, определяемые при валидации, обычно оценивают, хотя бы приблизительно, в ходе ее разработки. Тем не менее, валидации подлежит только полностью разработанная методика.

Как правило, валидацию проводит разработчик методики измерений либо компетентная сторонняя организация по его поручению. Критерии валидации определяют исходя из требований заказчика с учетом области применения, целей и ограничений. Выбор и количество параметров валидации в каждом случае определяют индивидуально.

ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 содержит требование проводить валидацию в обязательном порядке, но указания относительно того, что, где и когда валидировать, либо носят слишком общий характер, либо совсем отсутствуют. Анализ имеющихся в отечественной периодической печати публикаций на эту тему показывает, что валидация является сложным, дорогостоящим и длительным процессом. Очевидно, что размер временных и финансовых затрат на валидацию должен быть оправданным и определяться объективными критериями.

Предусмотренные в общем случае этапы валидации методик измерений описаны в рекомендации [12].

Следует отметить, что валидированные методики, предназначенные для применения в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений (ОЕИ), подлежат аттестации в обязательном порядке [13]. Прочие методики измерений аттестуются в добровольном порядке [14, 15].

Применению в конкретной лаборатории стандартизированной или аттестованной методики, разработчиком которой лаборатория не является, должна предшествовать процедура ее верификации (внедрения).

Верификацию методик проводят специалисты лаборатории, планирующей ее применять. Общие требования к верификации методик количественного химического анализа описаны в рекомендации [16], указанной в схеме аккредитации в национальной системе аккредитации [17] для руководства испытательной лабораторией.

Лаборатории должны самостоятельно установить и прописать в своих документах менеджмента качества процедуры проведения и представления результатов валидации и верификации. Оформленные по результатам валидации документы должны содержать выводы о пригодности (или непригодности) методики измерений

для конкретного целевого назначения, по результатам верификации — выводы о соответствии (несоответствии) установленным требованиям.

Таким образом, верификация методик проводится практически всегда, однако методики, прошедшие в лаборатории процедуру валидации, верификации не требуют.

Валидацию проводят только при необходимости, т.е. тогда, когда возникают требования, связанные с конкретным применением продукции.

Если методика измерений аттестована на основе данных, полученных лабораторией, в которой она применяется, валидировать текущую методику нет необходимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Нежиховский Г. Р.** Валидация, верификация и аттестация методик / Контроль качества продукции. 2016. № 9. С. 17–21.
2. ГОСТ Р ИСО/МЭК 12207–2010. Информационная технология. Системная и программная инженерия. Процессы жизненного цикла программных средств. — М.: Стандартинформ, 2011. — 99 с.
3. ISO/IEC 17025:1999. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. <https://www.iso.org/standard/30239.html> (дата обращения 6 декабря 2022).
4. ISO/IEC GUIDE 99:2007. International vocabulary of metrology Basic and general concepts and associated terms (VIM). <https://www.iso.org/standard/45324.html> (дата обращения 6 декабря 2022).
5. ГОСТ ISO/IEC 17025–2019. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2021. — 25 с.
6. ГОСТ Р ИСО 9000–2015. Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь. — М.: Стандартинформ, 2019. — 48 с.
7. Валидация аналитических методик. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / Пер. с англ. под ред. Г. Р. Нижеховского, Р. Л. Кадиса. — СПб: ЦОП «Профессия», 2016. — 312 с.
8. Руководство Eurachem «Пригодность аналитических методов для конкретного применения. Руководство для лабораторий по валидации методов и смежным вопросам» / Под ред. Б. Магнуссона и У. Эрнемарка. — Киев: ООО «Юрка Любченка», 2016. — 96 с.
9. **Турковский Г. С., Иванов Г. А., Маммедова Д. и др.** Валидация и верификация метода: цель и средства их достижения / Лабораторная служба. 2010. № 4. С. 3–17.
10. **Мурашова Е. В.** Верификация методик и ее отличие от валидации / Контроль качества продукции. 2020. № 9. С. 8–13.
11. ГОСТ Р ИСО 5725–(1–6)–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч. 1–6. — М.: Госстандарт России, 2002.
12. Рекомендации по метрологии Р 50.2.090–2013. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики количественного химического анализа. Общие требования к разработке, аттестации и применению. — М.: Стандартинформ, 2014. — 17 с.
13. Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ (ред. от 28.12.2021) «Об обеспечении единства измерений».
14. ГОСТ Р 8.563–2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений. — М.: Стандартинформ, 2010. — 15 с.
15. Приказ Минпромторга России от 15 декабря 2015 № 4091 «Об утверждении Порядка аттестации первичных референтных методик (методов) измерений, референтных методик

(методов) измерений и методик (методов) измерений и их применения».

16. Рекомендации по метрологии Р 50.2.060–2008. Государственная система обеспечения единства измерений. Внедрение стандартизованных методик количественного химического анализа в лаборатории. Подтверждение соответствия установленным требованиям. — М.: Стандартинформ, 2009. — 11 с.
17. СМ № 03.1-9.0013. Схема аккредитации испытательных лабораторий (центров) в национальной системе аккредитации. <https://fsa.gov.ru/documents/15069> (дата обращения 6 декабря 2022).

REFERENCES

1. **Nezhikhovskiy G. R.** Validation, verification and methods certification / *Kontrol' Kach. Prod.* 2016. N 9. P 17 – 21 [in Russian].
2. GOST R ISO/IEC 12207–2010. Information technology. System and software engineering. Software life cycle processes. — Moscow: Standartinform, 2011. — 99 p. [in Russian].
3. ISO/IEC 17025:1999. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. <https://www.iso.org/standard/30239.html> (accessed December 6, 2022).
4. ISO/IEC GUIDE 99:2007. International vocabulary of metrology Basic and general concepts and associated terms (VIM). <https://www.iso.org/standard/45324.html> (accessed December 6, 2022).
5. GOST ISO/IEC 17025–2019. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. — Moscow: Standartinform, 2021. — 25 p. [in Russian].
6. GOST R ISO 9000–2015. Quality management systems. Fundamentals and vocabulary. — Moscow: Standartinform, 2019. — 48 p. [in Russian].
7. Analytical methods validation. Quantitative description of uncertainty in analytical measurements / G. R. Nizhekhovskiy, R. L. Cadiz (eds.). — St. Petersburg: TsOP “Professiya”, 2016. — 312 p. [in Russian].
8. **Magnusson B., Örnemark U.** (eds.). Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics. https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf (accessed December 5, 2022).
9. **Turkovskiy G. S., Ivanov G. A., Mammedova D., et al.** Validation and verification of method: purposes and means for its achievement / *Lab. Sluzhba.* 2010. N 4. P 3 – 17 [in Russian].
10. **Murashova E. V.** Verification methods and its difference from validation / *Kontrol' Kach.* 2020. N 9. P 8 – 13 [in Russian].
11. GOST R ISO 5725–(1 – 6)–2002. Accuracy (correctness and precision) of measurement methods and results. Parts 1 – 6. — Moscow: Gosstandart Rossii, 2002 [in Russian].
12. Recommendations on metrology R 50.2.090–2013. State system for ensuring the uniformity of measurements. Quantitative chemical analysis procedures. General requirements for development, certification and application. — Moscow: Standartinform, 2014. — 17 p. [in Russian].
13. Federal Law N 102-FZ of June 26, 2008 (as amended on December 28, 2021) “On Ensuring the Uniformity of Measurements”.
14. GOST R 8.563–2009. State system for ensuring the uniformity of measurements. Procedures of measurements. — Moscow: Standartinform, 2010. — 15 p. [in Russian].
15. Order of the Ministry of Industry and Trade of Russia dated December 15, 2015 N 4091 “On Approval of the Procedure for Certification of Primary Reference Methods (Methods) of Measurements, Reference Methods (Methods) of Measurements and Methods (Methods) of Measurements and Their Application”.
16. Recommendations on metrology R 50.2.060–2008. State system for ensuring the uniformity of measurements. Implementation of standardized methods for quantitative chemical analysis in the laboratory. Confirmation of compliance with established requirements. — Moscow: Standartinform, 2009. — 11 p. [in Russian].
17. СМ N 03.1-9.0013. Scheme of testing laboratories (centers) accreditation in the national accreditation system [in Russian]. <https://fsa.gov.ru/documents/15069> (accessed December 6, 2022).

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-81-86>

ЦИФРОВИЗАЦИЯ. БУДНИ АККРЕДИТОВАННОГО ЛИЦА

© Елена Николаевна Валиахметова*, Ольга Сергеевна Соседкова,
Рашида Константиновна Хузагалеева,
Елена Константиновна Колпакова

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

*Статья поступила 9 декабря 2022 г. Поступила после доработки 17 декабря 2022 г.
Принята к публикации 28 декабря 2022 г.*

Последние четыре года для аккредитованных лиц прошли под знаком глобальной модернизации Федеральной государственной информационной системы (ФГИС) Росаккредитации и электронных сервисов национальной системы аккредитации. В статье рассмотрены некоторые возникшие в связи с этим проблемы, с которыми столкнулись аккредитованные лица, в том числе ЗАО «ИСО»: невозможность выполнения требований вводимых в действие нормативных правовых актов, нестабильная работа функционала и, как следствие, срыв нормированных сроков предоставления сведений о деятельности аккредитованного лица, безрезультатность обращений в техническую поддержку, невозможность реализовать требования экспертов по аккредитации при работе с конфигуратором области аккредитации. Таким образом, реализованная Росаккредитацией цифровизация пока не приносит желаемых результатов и не экономит время аккредитованных лиц.

Ключевые слова: цифровизация; национальная система аккредитации; аккредитованное лицо; ФГИС Росаккредитации; конфигуратор; техподдержка.

DIGITALIZATION. WEEKDAYS OF ACCREDITED CONFORMITY ASSESSMENT BODY

© Elena N. Valiachmetova*, Olga S. Sosedkova,
Rashida K. Khuzagaleeva, Elena K. Kolpakova

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

Received December 9, 2022. Revised December 17, 2022. Accepted December 28, 2022.

The last four years in the activities of accredited conformity assessment bodies have been marked by global modernization of the FSIS (Federal State Information System) of the Federal Service for Accreditation and e-services of the national accreditation system. The accredited conformity assessment bodies (ICRM among them) encountered a number of problems which have arisen in this regard, i.e., the impossibility of complying the requirements of normative legal acts being put into effect, the unstable operation of the functionality and, as a result, the disruption of the rated deadlines for providing information about the activities of an accredited body, ineffectual appeals to technical support, impossibility to realize the requirements of accreditation experts when working with the accreditation scope configurator. Thus, the digitalization which has been realized by the Federal Service for Accreditation failed to bring the desired results and save time of the accredited bodies.

Keywords: digitalization; national accreditation system; accredited conformity assessment body; Federal State Information System; Federal Service for Accreditation; configurator; technical support.

В ФСА создали ФГИС,
Состоялся «бенефис»,
Но у нас теперь проблема...
Поработила нас система.
Народное творчество

Введение

Закрытое акционерное общество «Институт стандартных образцов» (далее — ЗАО «ИСО»

или Институт) более девяти лет аккредитовано органом по аккредитации ААЦ «Аналитика» (полноправный член и участник Соглашений о

взаимном признании ILAC и APLAC) как производитель стандартных образцов (СО) в соответствии с требованиями международного стандарта ISO 17034 : 2016 (аттестат аккредитации № AAC.RM. 00173). Аккредитация подтверждает техническую компетентность в заявленной области аккредитации (ОА) и функционирование системы менеджмента производителя СО.

Для обеспечения своей деятельности в РФ ЗАО «ИСО» более шести лет аккредитовано в национальной системе аккредитации (НСА):

в области обеспечения единства измерений для выполнения работ и (или) оказания услуг по испытанию стандартных образцов в целях утверждения типа (№ RA.RU.311182), по аттестации методик (методов) измерений и метрологической экспертизе документов (№ RA.RU.313338);

в качестве провайдера межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) (№ RA.RU.430194);

в качестве испытательной лаборатории (№ РОСС RU.0001.510008).

Ранее согласно Приказу Минэкономразвития России от 30.05.2014 № 326 [1] аккредитованные лица для подтверждения своей деятельности должны были оформлять документы по оснащению оборудованием, СО, персоналу, помещениям и т.п. в бумажном виде (с дублированием на диск или флеш-память) и предоставлять их в национальный орган по аккредитации — Федеральную службу по аккредитации (далее — ФСА или Росаккредитация). Требования начали меняться около пяти лет назад. Это время прошло под знаком глобальной модернизации электронных сервисов НСА, включая Федеральную государственную информационную систему (ФГИС) Росаккредитации. Однако прежде всего нужно обратить внимание на наиболее значимые изменения, которые были внесены в 2018 – 2022 гг.:

отказ от бумажных аттестатов аккредитации и переход на реестровую модель предоставления соответствующей государственной услуги;

предоставление описания области аккредитации в электронном виде;

переход на новую версию личного кабинета аккредитованного лица для расширения набора данных, передаваемых во ФГИС Росаккредитации;

создание электронного архива деятельности аккредитованных лиц, цифрового двойника аккредитованного лица, развитие и запуск новых электронных сервисов, осуществление дистанционного и межведомственного взаимодействия, а также использование цифровой платформы НСА искусственного интеллекта [2].

Внедрение цифровых технологий в разные сферы жизни (другими словами, цифровизация) направлено на повышение ее качества и развитие экономики. Цифровизация призвана по-

мочь оптимизировать рабочие процессы и выполнять рутинные задачи, а также заменить человека в выполнении некоторых функций, например, в принятии решений.

Однако с приходом цифровизации у лица, аккредитованного в НСА, появилось немало проблем!

Работа во ФГИС

Так получилось, что оцифровывание информации об аккредитованном лице, ранее хранившейся на бумажных носителях (сведения о персонале, оснащенности оборудованием и СО, отчетность о деятельности и др.), целиком и полностью легло на плечи аккредитованного лица. При этом неоднократно возникали проблемы, когда приходилось в личном кабинете по несколько раз вносить один и тот же немалый объем информации о деятельности аккредитованного лица (например, результаты деятельности провайдера МСИ, сведения о работниках, данные об оснащенности оборудованием и стандартными образцами). Кроме того, периодические изменения функционала ФГИС, о которых зачастую не оповещают аккредитованных лиц, обязывают возвращаться в ранее заполненные разделы и вносить информацию, которая изначально не требовалась.

На настоящий момент для подтверждения соответствия аккредитованного лица Приказу Минэкономразвития России от 24.10.2020 № 704 [3] подробная информация более чем по 50 средствам измерений, 40 единицам вспомогательного и испытательного оборудования и 890 стандартным образцам была внесена Институтом в личные кабинеты четырежды (по числу видов деятельности Института в НСА).

Как правило, разработчики информационных систем для введения больших объемов сведений предусматривают пакетную загрузку данных. В личном кабинете ФГИС этот функционал не реализован, хотя в первой версии он частично существовал, что сильно облегчало жизнь аккредитованного лица.

Внесение информации в режиме онлайн многократно увеличивает трудозатраты, представляется невыполнимым с учетом технических сбоев ФГИС и приводит к тому, что не всегда удается вовремя предоставить требуемую по законодательству информацию о деятельности аккредитованного лица.

Технические сбои ФГИС случаются часто. Подтверждение этому — сайт ФСА: рубрика «Важная информация» пестрит сообщениями о работе ФГИС, завершении восстановительных работ, завершении технических работ и т.п. При этом о проведении работ, как правило, сообщают

уже после их окончания. Как аккредитованному лицу доказать, что срыв сроков передачи сведений во ФГИС или подачи заявки на госуслугу на подтверждение компетентности произошел не по его вине? Для аккредитованного лица нарушение этих сроков — это риск приостановки или потери аккредитации!

Выполнение требований приказов, постановлений и т.д.

Большая головная боль аккредитованного лица — это выполнение требований многочисленных приказов, постановлений и т.д. Нормативно-правовые акты (НПА) вступают в силу, но из-за того, что функционал отсутствует или не работает, выполнить требования нет возможности!

В соответствии с Приказом Минэкономразвития России от 24.10.2020 № 704 [3] Институт, аккредитованный на проведение работ и (или) оказание услуг в области обеспечения единства измерений (по испытанию СО в целях утверждения типа — № RA.RU.311182 и по аттестации методик (методов) измерений и метрологической экспертизе — № RA.RU.313338), кроме прочих данных, с 01.12.2021 должен осуществлять передачу сведений:

- об аттестации методик измерений с указанием даты свидетельства об аттестации, номера свидетельства об аттестации и наименования методики измерений;

- о результатах метрологической экспертизы с указанием наименования документа, представленного на экспертизу, номера и даты заключения, ФИО лица, проводившего экспертизу с предоставлением скан-копии заключения;

- о проведении испытаний с указанием полного наименования типа СО, даты проведения испытаний, лица, проводившего испытания и адреса их проведения.

Указанные сведения необходимо предоставлять в электронном виде посредством федеральной информационной системы в области аккредитации [3]. Однако 01.12.2021 соответствующий функционал в личном кабинете аккредитованного лица отсутствовал. Только 10.12.2021 на сайте ФСА появилась информация о временном функционале предоставления данных сведений с помощью Интерактивного помощника, который размещен на сайте <https://support.fsa.gov.ru>, а не во ФГИС.

Такая реализация Росаккредитацией требований НПА вызывает вопросы. Почему форма передачи сведений расположена в разделе «Интерактивный помощник» на сайте <https://fsa.gov.ru>, что нарушает п. 10 Приказа Минэкономразвития России от 24.10.2020 № 704 [3]? Фактиче-

ски информацию может передать любой желающий, так как вход в раздел осуществляется не из личного кабинета аккредитованного лица, без логина и пароля. Кто тогда несет ответственность за достоверность переданных данных? Каким образом обеспечивается защита конфиденциальной информации? И наконец, как доказать, что соответствующие сведения были отправлены аккредитованным лицом и получены ФСА? Только первое время приходили ответные сообщения, подтверждающие размещение данных, но без привязки к отправленным сведениям.

При этом для испытательных лабораторий и провайдера МСИ функционал передачи сведений о проведенных испытаниях реализован в личном кабинете аккредитованного лица.

В конце декабря 2022 г. функционал по передаче сведений об аттестации методик измерений, результатах метрологической экспертизы и проведенных испытаниях наконец-то появился в личном кабинете, однако аккредитованных лиц об этом не проинформировали.

Работа в конфигураторе областей аккредитации

01.03.2022 вступило в силу Постановление Правительства Российской Федерации от 26 ноября 2021 г. № 2050 [4], согласно которому к заявлению на оказание государственных услуг по аккредитации, расширению области аккредитации, подтверждению компетентности аккредитованного лица, должна быть приложена электронная ОА — документ, сформированный с помощью конфигуратора областей аккредитации. Но оказалось, что сформировать ОА в конфигураторе — это не самая простая задача!

Например, провайдер МСИ (№ RA.RU.430194) столкнулся со следующими основными проблемами:

- при формировании ОА в конфигураторе требуется внести код ОКПД2 для объекта, который отсутствует в действующей ОА, потому что Приказ Минэкономразвития России от 16.08.2021 № 496 [5] не требует указания этой информации;

- при предоставлении информации об объектах используется справочник ОКПД2, который малоприменим к объектам из области аккредитации провайдера МСИ. При аккредитации ОА была сформирована в соответствии с требованиями действовавшего Приказа Минэкономразвития России от 23.05.2014 № 288 [6], которые не предусматривали указание кодов ОКПД2. Поэтому в настоящий момент сформировать в конфигураторе электронную область, идентичную бумажной, опираясь на коды ОКПД2, невозможно: многие позиции в них отсутствуют (например, оксид

железа, сплавы прецизионные, аморфные, на никелевой и железоникелевой основе и др.).

Вышеуказанные проблемы были выявлены провайдером МСИ еще на этапе тестирования конфигуратора в июле 2021 г. По состоянию на 01.03.2022 и в данный момент не все недостатки, обнаруженные на этапе тестирования, устранены, а замечания, отправленные по итогам работ, не приняты во внимание.

У Института при формировании области аккредитации по выполнению работ и (или) оказанию услуг по испытанию стандартных образцов в целях утверждения типа (№ RA.RU.311182) после 01.03.2022 возникли аналогичные проблемы:

в течение месяца внесенную в конфигуратор информацию невозможно было сохранить;

в выпадающем списке отсутствовали методы измерений из действующей ОА, например, вместо кулонометрического и амперометрического методов можно было выбрать электрохимические методы, но с точки зрения экспертов по аккредитации это считается расширением ОА;

сформированная в конфигураторе ОА не соответствовала требованиям Приказа Минэкономразвития России от 16.08.2021 № 496 [5].

Большинство описанных проблем выявлено Институтом еще до 01.03.2022, о чем было сообщено в техподдержку. В официальном тестировании по этим видам работ Институт участия не принимал, хотя в РФ менее 10 лиц, аккредитованных на испытания СО в целях утверждения типа.

Таким образом, в течение пяти месяцев Институт занимался формированием областей аккредитации в конфигураторе: созданием скриншотов страниц с «ошибками» и съемкой видео работы конфигуратора (для наглядности изложения проблемы), перепиской с техподдержкой и ФСА. Наконец, приемлемые ОА удалось сформировать. Очень жаль потраченных нервов и времени, отобранного от основной работы!

Непонятно, почему нельзя было предусмотреть переходный период, в течение которого можно было предоставлять в ФСА ОА в бумажном виде при возникновении проблем с формированием электронной ОА в конфигураторе?

И только с 01.07.2022 вступило в действие Постановление Правительства РФ от 22.06.2022 № 1118 [7], согласно которому до 01.03.2023 ОА, кроме ОА органа по сертификации продукции, органа по сертификации услуг, процессов и испытательной лаборатории (центра), может быть сформирована на бумажном носителе. Однако, формировать сокращаемую ОА всем аккредитованным лицам необходимо только через конфигуратор! И когда возникла необходимость сократить ОА по испытаниям СО в целях утверждения типа, институт столкнулся с очередной пробле-

мой: сформированная в конфигураторе сокращаемая ОА некорректно отображается в реестре ФСА и личном кабинете. После трехмесячного общения с техподдержкой и переписки с ФСА было решено попробовать оформить сокращаемую ОА на бумажном носителе и загрузить в сканированном виде в личный кабинет. Но попытка не увенчалась успехом, потому что такой функционал во ФГИС не предусмотрен: это подтвердил персонал ФСА в официальном чате в Telegram. В итоге у института появилась еще одна забота...

Цифровизация наоборот

Несмотря на то, что Институт тратит много времени и сил на работу с электронными сервисами, в том числе со ФГИС, это не освобождает его от оформления и предоставления документов в бумажном и/или электронном виде для подтверждения соответствия критериям аккредитации [8]. С помощью электронных сервисов и ФГИС нет возможности корректно в соответствии с требованиями НПА формировать документы, подтверждающие соответствие аккредитованного лица критериям аккредитации [8] для прохождения процедуры подтверждения компетентности (ПК). Это касается документов по оснащенности оборудованием, СО и др. Приходится оформлять документы на бумажном носителе, сканировать их, размещать в облачном хранилище и во ФГИС. Хочется еще раз подчеркнуть, что вся актуальная информация уже хранится в личном кабинете аккредитованного лица! Получается, что сведения, представленные для ПК аккредитованным лицом, — это, так сказать, выписка из личного кабинета на момент проверки. Но только она формируется не автоматически, а делается в ручном режиме. На наш взгляд, это цифровизация наоборот!

Следует обратить внимание, что, кроме ФГИС Росаккредитации, существует электронный сервис ФГИС Аршин, в котором хранится открытая информация, например, о СО и СИ, но между электронными сервисами нет автоматической передачи информации.

Интересно, что плодами цифровизации ФСА не всегда пользуется: в марте 2022 г. Росаккредитация разослала руководителям испытательных лабораторий письма с просьбой принять участие в анкетировании, посвященном вопросам обеспечения независимости поставок СО и устойчивого развития испытательной базы. Для этого необходимо было предоставить актуальные сведения о СО, используемых в деятельности лаборатории, по прилагаемой для заполнения форме. Вся эта информация хранится во ФГИС Росаккредитации. Для какой цели тогда

аккредитованное лицо передает эти сведения, если никто ими не пользуется?

Заключение

Таким образом, в связи с приходом цифровизации аккредитованные лица, помимо выполнения основной деятельности в ОА в соответствии со своей системой менеджмента, вынуждены:

работать в некорректно и периодически функционирующих электронных сервисах и ФГИС ФСА, что создает дополнительные риски приостановки аккредитации;

отслеживать правильность отображения сведений об аккредитованном лице во ФГИС и поддерживать в связи с этим тесную связь с техподдержкой и ФСА;

к процедуре ПК дублировать информацию, внесенную в личный кабинет, в бумажном и/или электронном виде, потому что иначе эксперты не смогут ею воспользоваться.

И это все занимает львиную долю рабочего времени, которое можно было бы провести с большей пользой!

С подобными проблемами сталкивается большинство лиц, аккредитованных в НСА.

Говорят, что нет худа без добра. Но бывает и наоборот. Все эти проблемы привели к тому, что специалисты, имеющие отношение к аккредитации в НСА, стали объединяться в группы «по интересам» на форумах и в мессенджерах, обсуждать возникающие проблемы и совместно вырабатывать решение некоторых из них или общую позицию по насущным вопросам, делиться бесценным опытом и информацией.

Подводя итог, хочется отметить, что реализованная ФСА цифровизация пока не облегчает жизнь аккредитованного лица, а только снижает эффективность его деятельности и создает дополнительные риски. И остается только верить, надеяться и ждать, что электронные сервисы, разработанные ФСА, когда-нибудь все же будут помогать аккредитованному лицу оптимизировать рабочие процессы и решать рутинные задачи...

ЛИТЕРАТУРА

1. Приказ Минэкономразвития России от 30 мая 2014 г. № 326 «Об утверждении Критериев аккредитации, перечня документов, подтверждающих соответствие заявителя, аккредитованного лица критериям аккредитации, и перечня документов в области стандартизации, соблюдение требований которых заявителями, аккредитованными лицами обеспечивает их соответствие критериям аккредитации».
2. Цифровое развитие национальной системы аккредитации / Контроль качества продукции. 2020. № 11. С. 16 – 20.
3. Приказ Минэкономразвития России от 24 октября 2020 г. № 704 «Об утверждении Положения о составе сведений о результатах деятельности аккредитованных лиц, об изменениях состава их работников и о компетентности этих работников, об изменениях технической оснащенности, представляемых

аккредитованными лицами в Федеральную службу по аккредитации, порядке и сроках представления аккредитованными лицами таких сведений в Федеральную службу по аккредитации».

4. Постановление Правительства Российской Федерации от 26 ноября 2021 г. № 2050 «Об утверждении Правил осуществления аккредитации в национальной системе аккредитации, Правил проведения процедуры подтверждения компетентности аккредитованного лица, Правил внесения изменений в сведения об аккредитованном лице, содержащиеся в реестре аккредитованных лиц и предусмотренные пунктами 7 и 8 части 1 статьи 21 Федерального закона «Об аккредитации в национальной системе аккредитации», Правил рассмотрения заявления аккредитованного лица о прекращении действия аккредитации и принятия национальным органом по аккредитации решения о прекращении действия аккредитации, об изменении и признании утратившими силу некоторых актов и отдельных положений некоторых актов Правительства Российской Федерации».
5. Приказ Минэкономразвития России от 16 августа 2021 г. № 496 «Об утверждении форм заявления об аккредитации, заявления о расширении области аккредитации, заявления о сокращении области аккредитации, заявления о проведении процедуры подтверждения компетентности аккредитованного лица, заявления о внесении изменений в сведения реестра аккредитованных лиц, заявления о прекращении действия аккредитации».
6. Приказ Минэкономразвития России от 23 мая 2014 г. № 288 «Об утверждении форм заявления об аккредитации, заявления о расширении области аккредитации, заявления о сокращении области аккредитации, заявления о проведении процедуры подтверждения компетентности аккредитованного лица, заявления о внесении изменений в сведения реестра аккредитованных лиц, заявления о прекращении действия аккредитации».
7. Постановление Правительства РФ от 22 июня 2022 г. № 1118 «О внесении изменений в постановление Правительства российской федерации от 12 марта 2022 г. № 353».
8. Приказ Минэкономразвития России от 26 октября 2020 г. № 707 «Об утверждении критериев аккредитации и перечня документов, подтверждающих соответствие заявителя, аккредитованного лица критериям аккредитации».

REFERENCES

1. Order of the Ministry of Economic Development of Russia dated May 30, 2014 No. 326 "On approval of the Accreditation Criteria, the list of documents confirming the compliance of the applicant, accredited person with the accreditation criteria, and the list of documents in the field of standardization, compliance with the requirements of which by applicants, accredited persons ensures their compliance with the accreditation criteria".
2. Digital development of the national accreditation system / Kontrol' Kach. Prod. 2022. N 11. P. 16 – 20 [in Russian].
3. Order of the Ministry of Economic Development of Russia dated October 24, 2020 No. 704 "On approval of the Regulations on the composition of information on the results of the activities of accredited persons, on changes in the composition of their employees and on the competence of these employees, on changes in the technical equipment submitted by accredited persons to the Federal Accreditation Service, procedure and terms for the submission by accredited persons of such information to the Federal Accreditation Service" [in Russian].
4. Decree of the Government of the Russian Federation of November 26, 2021 No. 2050 "On approval of the Rules for the implementation of accreditation in the national accreditation system, the Rules for the procedure for confirming the competence of an accredited person, the Rules for amending information about an accredited person contained in the register of accredited persons and provided for in paragraphs 7 and 8 of Part 1 of Article 21 of the Federal Law "On Accreditation in the National Accreditation System", the Rules for Considering an Application of an Accredited Person for Termination of Accreditation and for the

National Accreditation Body to Decide to Terminate an Accreditation, to Amend and Recognize Some Acts and Separate Provisions as Invalid some acts of the Government of the Russian Federation" [in Russian].

5. Order of the Ministry of Economic Development of Russia dated August 16, 2021 No. 496 "On approval of application forms for accreditation, applications for expanding the scope of accreditation, applications for reducing the scope of accreditation, applications for conducting a procedure for confirming the competence of an accredited person, applications for amending the information in the register of accredited persons, applications for termination of accreditation" [in Russian].
6. Order of the Ministry of Economic Development of Russia dated May 23, 2014 No. 288 "On approval of the application forms for accreditation, applications for expanding the scope of accredita-

tion, applications for reducing the scope of accreditation, applications for the procedure for confirming the competence of an accredited person, applications for changes to the registry information accredited persons, applications for termination of accreditation" [in Russian].

7. Decree of the Government of the Russian Federation of June 22, 2022 No. 1118 "On Amendments to the Decree of the Government of the Russian Federation of March 12, 2022 No. 353" [in Russian].
8. Order of the Ministry of Economic Development of Russia dated October 26, 2020 No. 707 "On approval of the accreditation criteria and the list of documents confirming the compliance of the applicant, accredited person with the accreditation criteria" [in Russian].

В 2015 г. Институт был включен в Национальный Реестр «Ведущие научные организации России».



Для обеспечения своей деятельности ЗАО «ИСО»:

- аккредитовано как производитель стандартных образцов Органом по аккредитации ААЦ «Аналитика» в соответствии с требованиями международного стандарта ISO 17034:2016 (№ AAC.RM.00173);
- аккредитовано для проведения работ и (или) оказания услуг в области обеспечения единства измерений по испытаниям СО в целях утверждения (№ RA.RU.311182) и аттестации методик (методов) измерений и метрологической экспертизы (№ RA.RU.313338);
- имеет аккредитованный в соответствии с требованиями ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 испытательный аналитический центр

(№ РОСС RU.0001.510008);

- аккредитовано в качестве Провайдера межлабораторных сличительных испытаний (МСИ) в соответствии с требованиями ГОСТ ISO/IEC 17043 (№ RA.RU.430194).

ЗАО «ИСО» ежегодно проводит МСИ по определению химического состава чугуна, стали, сплавов и других материалов металлургического производства в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17043. С календарным планом проведения МСИ можно ознакомиться на сайте ЗАО «ИСО».

Консультации по участию в МСИ:

Тел. +7 (343) 228-18-94,

E-mail: e.kolpakova@icrm-ekb.ru



Метрологическая служба ЗАО «ИСО» выполняет работы по аттестации методик (методов) измерений, метрологическую экспертизу документов на методики (методы) измерений, отраслевые стандартные образцы, стандартные образцы предприятий.

На сайте ЗАО «ИСО» приведены перечни и стоимость:

- услуг по метрологическому обеспечению измерений;
- нормативных документов по метрологическому обеспечению, разработанных метрологической службой ЗАО «ИСО»;
- аттестованных методик измерений (более 400 наименований).

Консультации и заявки:

Тел. +7 (343) 228-18-97,



ИСО

Закрытое акционерное общество

Институт стандартных образцов

1963-2023



РОССИЯ, 620057, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13а
Тел. +7(343) 228-18-99, факс +7(343) 228-18-98
e-mail: iso@icrm-ekb.ru www.icrm-ekb.ru