

2019 Том 85

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» включен в список изданий, рекомендованных ВАК при защите кандидатских и докторских диссертаций.

Учредитель © ООО «Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», 2019

Перепечатка материалов журнала «Заводская лаборатория. Диагностика материалов» допускается только с письменного разрешения редакции. При цитировании ссылка обязательна.

> Журнал зарегистрирован в Комитете по печати РФ: № 016226 от 18.06.97 г. Лицензия на излательскую 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 20.06.2019 Формат $60 \times 88^{-1}/_8$. Бумага мелованная. Офсетная печать. Усл. печ. л. 9,5 Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина



Логотип "Заводская лаборатория. Диагностика материалов®" является зарегистрированной торговой маркой ООО «Излательство «ТЕСТ-ЗЛ». Все права охраняются законом.



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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

Fedotov P. S., Dzhenloda R. Kh., Drozdov A. A., and Karandashev V. K.	
Metal-organic complexes in environmental solid samples: on the selectivity of	
pyrophosphate extraction	5
Николаева И. В., Кравченко А. А., Палесский С. В., Нечепурен-	
ко С. Ф., Семенова Д. В. Элементный анализ растительных стандарт-	
ных образцов методами масс-спектрометрии и атомно-эмиссионной спек-	
грометрии с индуктивно-связанной плазмой	11
Каримова Т. А., Бухбиндер Г. Л. Анализ геологических материалов ме-	
годом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плаз-	
мой с градуировкой в относительных концентрациях	24

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

Лебедева Н. В., Маркова Ю. М., Зиза А. И., Анисимов Д. М. Исследо-	
вание микроструктуры сталей мартенсито-бейнитного класса и никелевых	
сплавов при моделировании режимов термообработки дилатометрическим	
методом	30
Косарина Е. И., Михайлова Н. А., Крупнина О. А., Демидов А. А.	
Радиографический контроль сварных соединений в системах ГОСТ и ISO	37
Обмен опытом	
Борисенко В. В., Захаров В. А., Захаров К. В. Контроль тонкостенных	
экранов эпитаксиальных установок вихретоковым методом	42
МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ:	
ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ	
Махутов Н. А., Макаренко И. В., Макаренко Л. В. Анализ кинетики и	
направленности упругопластического деформирования и разрушения	47
Васильев И Е Матвиенко Ю Г Панков А В Калинин А Г	

B Матвиенко Ю. Г., Панков А. Применение методики ранней диагностики повреждений при исследовании авиационной панели..... 53 Большаков А. М., Бурнашев А. В., Ефимов В. М. Мониторинг ударной вязкости материала магистрального газопровода, длительно эксплуатирующегося в условиях Севера..... 64

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

World Metrology Day — 20th May 2019. Message from the BIPM and BIML Directors. Milton M., Donnellan A. "The SI — fundamentally better". . . 69 Медведевских М. Ю., Сергеева А. С., Крашенинина М. П., Шохина О. С. Государственная первичная референтная методика измерений массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье... 70



Редакционная коллегия:

Главный редактор КАРПОВ Юрий Александрович, академик РАН, ИОНХ РАН им. Н. С. Курнакова, Москва

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

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

БУБЛИК Владимир Тимофеевич, профессор докт. физ.-мат. наук, МИСиС, Москва

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович, чл.-корр. 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 Штросмайера, Хорватия, Осиек

КУСЕЛЬМАН Илья, докт. техн. наук, Израиль, Модиин

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

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

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

МУРАВЬЕВ Дмитрий Николаевич, профессор Автономного университета Барселоны, 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

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, чл.-корр. РАН К. В. ГРИГОРОВИЧ, канд. хим. наук В. К. КА-РАНДАШЕВ, акад. РАН Ю. А. КАРПОВ, докт. хим. наук И. А. РОДИН, докт. техн. наук В. А. СИМАКОВ, докт. хим. наук П. С. ФЕДОТОВ, доц. канд. хим. наук Д. Г. ФИЛАТОВА, проф. докт. физ.-мат. наук М. Н. ФИЛИППОВ

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

Председатель чл.-корр. РАН Н. А. МАХУТОВ

Физические методы исследования и контроля — проф. докт. физ.-мат. наук В. Т. БУБЛИК (председатель подсекции), докт. физ.-мат. наук А. С. АРОНИН, докт. физ.-мат. наук С. Г. БУГА, проф. докт. техн. наук С. В. ДОБАТКИН, канд. физ.-мат. наук А. О. РОДИН, канд. физ.-мат. наук В. Н. СЕРЕБРЯНЫЙ, докт. техн. наук В. Г. ШЕВАЛДЫКИН

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность чл.-корр. РАН Н. А. МАХУТОВ, чл.-корр. РАН С. М. БАРИНОВ, проф. докт. техн. наук Ж. М. БЛЕДНОВА, проф. докт. техн. наук А. М. БОЛЬШАКОВ, проф. докт. техн. наук Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук А. Г. КАЗАНЦЕВ, проф. докт. техн. наук В. В. МОСКВИЧЕВ, проф. докт. техн. наук Ю. Г. МАТВИЕНКО, проф. докт. техн. наук В. М. МАТЮНИН, проф. докт. техн. наук Е. М. МОРОЗОВ, докт. техн. наук В. Н. ПЕРМЯКОВ, проф. докт. техн. наук И. А. РАЗУМОВСКИЙ

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

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель докт. техн. наук Л. К. ИСАЕВ

И. В. БОЛДЫРЕВ, проф. докт. хим. наук В. И. ДВОРКИН, акад. РАН А. Г. ДЕДОВ, канд. техн. наук Г. Р. НЕЖИХОВСКИЙ Редактор отдела канд. хим. наук Е. И. РЕВИНА



2019 VOL. 85

Published since 1932

Publisher Address:

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

© JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL", 2019

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 20.06.2019 Format $60 \times 88^{-1}/_8$. Paper coated. Offset printing. Conditional printed sheets 9.5

The price is negotiable Proofreading by L. I. Sazhina



Logo "Заводская лаборатория. Диагностика материалов®" is a registered trademark of JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL". All rights are protected by law.



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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

Fedotov P. S., Dzhenloda R. Kh., Drozdov A. A., and Karanda-	
shev V. K. Metal-organic complexes in environmental solid samples: on the selectivity of pyrophosphate extraction	5
Nikolaeva I. V., Kravchenko A. A., Palessky S. V., Nechepurenko S. F., Semenova D. V. ICP-MS and ICP-AES analysis of plant reference materials	11
Karimova T. A., Buchbinder G. L. Analysis of geological materials by ICP-AES with concentration ratio calibration	24

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

Lebedeva N. V., Markova Yu. M., Ziza A. I., Anisimov D. M. Microstruc- ture research of martensite-beynite steels and nickel alloys under modeling heat treatment using a dilatometric method	30
Kosarina E. I., Mikhaylova N. A., Krupnina O. A., Demidov A. A. X-ray control of welded joints according to GOST and ISO systems	37
Exchange of Experience Borisenko V. V., Zakharov V. A., Zakharov K. V. Control of thin-walled screens of epitaxial installations by the eddy current method	42
MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Kinetics analysis and orientation of elastic-plastic deformation and fracture.	47

Vasil'ev I. E., Matvienko Yu. G., Pankov A. V., Kalinin A. G. Application of the early damage diagnostics technique to examination of the aviation 53

Bol'shakov A. M., Burnashev A. V., Efimov V. M. Monitoring the toughness of the material of the main gas pipeline, which is operated for a long 64

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

World Metrology Day — 20th May 2019. Message from the BIPM and BIML Directors. Milton M., Donnellan A. "The SI — fundamentally better". . . 69

Medvedevskikh M. Yu., Sergeeva A. S., Krasheninina M. P., Shokhina O. S. State primary reference procedure for the measurement of ash mass 70



Editorial Board:

Editor-in-chief KARPOV Yury A., Academician of RAS, Kurnakov Institute of general and inorganic chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: karpov-yury@yandex.ru

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 BUBLIK Vladimir T.,

Prof., National University of Science and Technology MISiS, Moscow, Russia GRIGOROVICH Konstantin V.,

Corresponding member 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 Yury A.,** Academician of RAS, M. V. Lomonosov Moscow

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

Doctor of Technical Sciencec, All-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia; e-mail: isaev-vm@vniims.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 KOŽAKH Dražan.

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

KUSELMAN Ilya, Independent Consultant on Metrology, Modiin, Israel

MATVIENKO Yury 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

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

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., Corresponding member 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

SHPIGUN Oleg A., corresponding member of RAS, M. V. Lomonosov Moscow State University, Russia; e-mail: shpigun@igic.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; Corresponding Member of RAS K. V. Grigorovich; Candidate of Chemical Sciences V. K. Karandashev; Academician of RAS Yu. A. Karpov; Doctor of Chemical Sciences I. A. Rodin; Doctor of Technical Sciences V. A. Simakov; Doctor of Chemical Sciences P. S. Fedotov; Assistant professor, Candidate of Chemical Sciences D. G. Filatova; Professor, Doctor of Physical and Mathemtical Sciences M. N. Filippov

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

<u>Physical methods of research and monitoring</u> — Professor, Doctor of Physical and Mathemtical Sciences V. T. Bublik (Chairman of the subsection); Doctor of Physical and Mathemtical Sciences A. S. Aronin; Doctor of Physical and Mathemtical Sciences S. G. Buga; Professor, Doctor of Technical Sciences S. V. Dobatkin; Candidate of Physical and Mathemtical Sciences A. O. Rodin; Candidate of Physical and Mathemtical Sciences V. N. Serebryanyi; Doctor of Technical Sciences V. G. Shevaldykin

Subeditor G. R. SHUMKIN

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

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESMENT OF CONFORMITY. LABORATORY ACCREDITATION

Chairman, Doctor of Technical Sciences L. K. ISAEV

I. V. Boldyrev; Professor, Doctor of Chemical Sciences V. I. Dvorkin; Academician of RAS A. G. Dedov; Candidate of Technical Sciences G. R. Nezhikhovskii

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

Анализ вещества

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-5-10

METAL-ORGANIC COMPLEXES IN ENVIRONMENTAL SOLID SAMPLES: ON THE SELECTIVITY OF PYROPHOSPHATE EXTRACTION

© Petr S. Fedotov^{1,2*}, Rustam Kh. Dzhenloda^{1,2}, Andrey A. Drozdov³, and Vasily K. Karandashev^{1,4}

¹ National University of Science and Technology "MISiS", 4 Leninsky prospect, 119049, Moscow, Russia; * e-mail: fedotov ps@mail.ru

- ² Vernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Russian Academy of Sciences, 19 Kosygin st., 119991, Moscow, Russia.
- ³ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Chemistry, 1 bld. 3 Leninskye Gory, 119991, Moscow, Russia.
- ⁴ The Institute of Microelectronics Technology and High Purity Materials, Russian Academy of Sciences, 6 Akademika Ossipyana st., 142432, Chernogolovka, Moscow region, Russia.

Received March 23, 2019. Revised April 17, 2019. Accepted April 29, 2019.

Sequential extraction procedures (SEP) have been widely used for the fractionation of trace elements in soils according to their physicochemical mobility and bioaccessibility. Potassium/sodium pyrophosphate in alkaline medium may be considered as the most appropriate extracting reagent for the recovery of amorphous metal-organic complexes, which play a very important role in biological, physical, and chemical processes in soil. However, the selectivity of pyrophosphate has been poorly studied. In the present work the ability of pyrophosphate to attack mineral inorganic phases of environmental solids was assessed using dynamic extraction, which allows one to minimize artifacts and mimic natural conditions. Samples of gabbro and granite containing nearly no organic compounds were taken as example. The eluents applied addressed exchangeable, specifically sorbed, bound to Mn oxides, and bound to metal-organic complexes fractions extractable by $0.05 \text{ M Ca}(\text{NO}_3)_2$, $0.43 \text{ M CH}_3\text{COOH}$, $0.1 \text{ M NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, and $0.1 \text{ M } \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$ at pH 11, respectively. As expected, pyrophosphate extraction leads to a partial dissolution of elements bound to inorganic compounds. The recovery of aluminum, iron, manganese, and rare earth elements by pyrophosphate is up to 4% of their total concentrations in samples. The results were discussed on the basis of coordination chemistry of pyrophosphate complexes. In general, pyrophosphate extraction could be further regarded to be sufficiently selective for the dissolution of metal-organic complexes while using SEP in environmental analysis, soil science, and biogeochemistry. Nevertheless, in the interpretation of the fractionation results, a partial dissolution of mineral inorganic phases should be taken into consideration, especially for soils with low content of organic compounds.

Keywords: fractionation analysis; soils; metals; dynamic extraction; metal-organic complexes; pyrophosphate.

Introduction

Fractionation of trace metals (TM) into operationally defined forms under the sequential action of leachants (extracting reagents) with increasing aggressiveness is a common approach in biogeochemical studies for distinguishing various species of TM according to their physico-chemical mobility and bioaccessibility [1, 2]. The identification and quantification of TM associated with different components and phases of soil or sediments is defined as "fractionation analysis" according to the IUPAC recommendation [3].

Sequential extraction procedures (SEP) for TM were first proposed in the late sixties [4]. Then, a

few dozens of different SEP have been developed [5, 6]. There are a few schemes that have received wide acceptance. One of the most "popular" fourstep protocols was introduced by Tessier et al. [7]. The European Commission through the BCR (Community Bureau of Reference) Programme and its successor (Standards, Measurements, and Testing Programme, SM&T) designed a simplified threestep SEP [8, 9] used for the certification of extractable metals in reference materials of lake sediment. However, none of SEP can be considered to be absolutely preferable.

With regard to the organic compounds in sediments and soils, they are mainly of complex macro-

Substances analysis

molecular material, e.g., humic and fulvic acids, carbohydrates, and peptides. Under aerobic conditions, the organic compounds can degrade resulting in the release (mobilization) of bound TM [10]. Oxidising reagents such as sodium hypochlorite in an alkaline medium [11, 12] and hydrogen peroxide heated at 85°C [2], or strong complexing reagents such as salts of ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA) [4, 13] have been used for the extraction of TM bound to organic compounds. However, the selectivity of these reagents to metal-organic complexes of soils was found to be rather poor [10]. A "mild" reagent used for the extraction of metals bound to organic compounds is potassium/sodium pyrophosphate at pH 10 [12, 14, 15]. This reagent is considered to be relatively selective to the easily oxidisable organic fraction (i.e. metals bound to humic and fulvic acids). However, the extraction efficiency is low [16]. In order to increase the solubility of organic soil components, a 0.1 mol/L $K_4P_2O_7 + 0.1 \text{ mol/L KOH mixture has been recom-}$ mended instead of 0.1 mol/L $K_4P_2O_7$ (pH 10) [4]. Potassium/sodium pyrophosphate in alkaline medium was used not only in SEP [17] but also as a single extractant for the separation of amorphous metal oxide-organic complexes, in particular, humic and fulvic acids from soil [18, 19]. Fractions of organic compounds were as well extracted sequentially from the soils using water in the first step and 0.1 M sodium pyrophosphate (pH = 10) in the second one [20]. Nevertheless, the selectivity of pyrophosphate extraction to metal-organic complexes still remains debatable since the formation of stable phosphate complex compounds may lead to the partial leaching of metals from other mineral phases of soil.

The aim of this work is to assess the selectivity of using pyrophosphate extractants in SEP for the separation of metal oxide-organic complexes. The extraction is performed under dynamic (continuous flow) conditions, which allow one to minimize two main problems of batchwise SEP, namely (I) the phase overlapping (the possibility of releasing metals associated to different geological phases by a single leaching agent), and (II) the metal readsorption phenomenon (TM released by one extractant could associate with other undissolved solid components or freshly exposed surfaces within the time-scale of the extraction step) [10]. Certified reference materials of gabbro and granite, which contain nearly no organic compounds, are used to study the ability of pyrophosphate to attack mineral inorganic phases of environmental solids.

Experimental

Samples and reagents. Russian certified reference materials SG-3 (agpaitic granite) and SGD-2a

(essexite gabbro) with grain size less than $50 \,\mu\text{m}$ were under study. The samples were purchased from the Institute of Geochemistry (Irkutsk, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Russia).

All the reagents used were of analytical grade. Calcium nitrate, acetic acid, hydroxylamine hydrochloride, potassium pyrophosphate, potassium hydroxide, nitric, perchloric, and hydrofluoric acids were purchased from Merck (Germany). Leaching solutions were prepared every month. Ultrapure deionized water with resistivity $18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ (Millipore Simplicity) was used for the preparation of solutions.

Dynamic leaching of elements using rotating coiled column (RCC). The extraction and fractionation of elements were performed on a planetary centrifuge furnished with a vertical one-layer coiled polytetrafluoroethylene (PTFE) column. The device was fabricated in the Institute of Analytical Instrumentation (St. Petersburg, Russia). During the experimental protocol the spiral column rotates around its axis and simultaneously revolves around the central axis of the unit with the aid of a planetary gear. The two axes are parallel. The planetary centrifuge has a revolution radius R = 90 mm and a rotation radius r = 50 mm. The β value ($\beta = r/R$) is therefore 0.55. The separation column is made of PTFE tube with an inner diameter of 1.6 mm and a total inner capacity of 20 mL. The tube volume is approximately 10 mL.

Before commencing the leaching procedure, the spiral PTFE column was filled with water, after that the solid sample (500 mg) was introduced into the column (in the stationary mode) as a suspension in 5 mL of 0.05 M Ca(NO₃)₂. Then, extra 5 ml of $0.05\;M\;\;Ca(NO_3)_2$ were added into the sample test-tube and injected into the column. Then, while the column was rotated (the rotation and revolution speeds were 600 rpm), extracting reagents used as eluents were continuously fed to the column inlet (1.0 mL/min). The eluents applied addressed exchangeable, specifically sorbed, bound to Mn oxides, and bound to metal-organic complexes fractions extractable by 0.05 M Ca(NO₃)₂, 0.43 M CH₃COOH, 0.1 M NH₂OH \cdot HCl, and 0.1 M K₄P₂O₇ at pH 11, respectively. The fractionation was achieved by successive changing the eluents. Each of first two reagents (calcium nitrate and acetic acid) was pumped through the column during 120 min. Each other reagent was pumped during 60 min. Throughout the experiment, the solid sample was retained inside the rotating column by the centrifugal force. The collected sub-fractions of effluent were directly analyzed by ICP-MS and ICP-AES without filtration. After the extraction, the solid residue was removed from the stopped column by pumping water at a flow rate of 30 mL/min. All the extractions were made in triplicate.

Elemental analysis of extracts and residual fractions. The elements in extracts were determined using an ICP-MS (X-7, Thermo Scientific, USA). The measurements were made using the standard parameters: a RF generator power of 1250 W; a PolyCon nebulizer; a plasma-forming Ar flow rate of 12 L/min; an auxiliary Ar flow rate of 0.9 L/min; an Ar flow rate into the nebulizer of 0.9 L/min; an analyzed sample flow rate of 0.8 mL/min. The selected elements (Li, Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, V, Mn, Fe, Cu, Zn, Sr, and Ba) were also determined by ICP-AES (iCAP 6500, Thermo Scientific, USA). The measurements were made using the standard parameters: a RF generator power of 1250 W; a PolyCon nebulizer; a plasma-forming Ar flow rate of 13 L/min; an auxiliary Ar flow rate of 0.6 L/min; an Ar flow rate into the nebulizer of 0.8 L/min; an analyzed sample flow rate of 1.2 mL/min. For Li, V, Mn, Cu, Zn, Sr, and Ba, which were determined both by ICP-AES and ICP-MS, average values of contents were used. It should be noted that the data for these elements confirmed the accuracy of the results obtained by both methods.

The elemental analysis of residual fractions was performed using a certified procedure described in detail earlier [21 - 23]. Samples were digested in an open beaker using a combination of perchloric, hydrofluoric, and nitric acids.

Results and discussion

Dynamic fractionation of trace elements. As outlined in the introduction, the dynamic extraction is an attractive alternative to the conventional batchwise SEP. Microcolumn extraction and RCC extraction are regarded as the most promising techniques [24]. Since planetary centrifuges equipped with one-layer and multi-layer rotating columns are extensively used in countercurrent chromatography, they are fabricated and commercially available in many countries.

The dynamic fractionation of trace elements was performed according to the leaching procedure proposed and tested in our previous works [25, 26]. The sequence of extractants was developed according to studies [4, 27, 28] on the selectivity of leachants to dissolved phases of soils and sediments. 0.05 M calcium nitrate was used as a prospective reagent for the recovery of exchangeable (retained by weak electrostatic interactions) fraction [4].

Element	Pyrophosphate extractable fraction	Sum of residual and four extractable fractions	Total concentration (certified value)
Al	40 ± 5	$(41.2 \pm 2.8) \cdot 10^3$	$(39.5 \pm 1.6) \cdot 10^3$
Cr	n.d.*	65 ± 5	58 ± 5
Mn	0.5 ± 0.1	$(1.32 \pm 0.35) \cdot 10^3$	$(1.30 \pm 0.08) \cdot 10^3$
Fe	72 ± 6	$(36.2 \pm 8.2) \cdot 10^3$	$(39.6 \pm 1.2) \cdot 10^3$
Co	n.d.	40 ± 7	40 ± 4
Cu	n.d.	50 ± 8	58 ± 5
La	0.43 ± 0.02	80 ± 10	82 ± 10
Се	0.96 ± 0.08	145 ± 30	163 ± 20
Pr	0.14 ± 0.04	18 ± 5	20.7 ± 3.7
Nd	0.412 ± 0.007	77 ± 15	89 ± 11
Sm	0.06 ± 0.01	15 ± 4	17 ± 2
Eu	0.017 ± 0.001	2.8 ± 0.6	3.9 ± 0.5
Gd	0.035 ± 0.006	11 ± 3	11.5 ± 2.0
Tb	0.005 ± 0.001	1.4 ± 0.2	1.5 ± 0.2
Dy	0.020 ± 0.005	7.1 ± 0.2	6.2 ± 1
Но	0.004 ± 0.001	1.16 ± 0.16	1.1 ± 0.2
Er	0.011 ± 0.002	3.1 ± 0.3	2.8 ± 0.6
Tm	n.d.	0.36 ± 0.03	0.35
Yb	0.005 ± 0.001	2.4 ± 0.1	2.5 ± 0.3
Lu	n.d.	0.32 ± 0.06	0.30 ± 0.05
* not determine	 d.		

TABLE 1. Concentrations of elements in essexite gabbro (Russian certified reference material SGD-2a), mg/kg (n = 3; P = 0.95)

Non-buffered acetic acid solutions (usually 0.1 - 0.43 M) are commonly applied to leach the acid soluble fraction (carbonates, or other specifically adsorbed species of trace elements for non-calcareous samples) [5, 6]. The recommended concentration of 0.43 M [4] was used in the present work. A non-acidified 0.1 M hydroxylamine solution at pH 3.6 as an extracting reagent [27] was used for the selective dissolution of manganese oxides without a notable attack to iron oxides, organic compounds or Al-containing mineral phases. The mixture 0.1 M K₄P₂O₇ + 0.1 M KOH (pH 11) was used to leach metals bound to metal-organic complexes.

The most important results of the dynamic extraction of trace and some major elements from gabbro and granite samples are shown in Tables 1 and 2, correspondingly. As seen, the sum of extractable and residual fractions of trace and major elements and certified values of their total concentrations are in good agreement. This confirms the accuracy of the results obtained.

The distribution of elements between extractable and residual fractions in gabbro and granite samples is clearly illustrated in the Figure. In major cases the residual fraction of elements is the most representative one, as it can be expected for gabbro and granite. The exchangeable fraction of gabbro sample contains nearly no extractable elements. At the same time notable amounts of major elements (such as Al, Fe, Mn) and trace elements (such as Cu, Cr, rare earth elements) were found in acid soluble and easily reducible fractions. Pyrophosphate extractable fraction of gabbro sample is also not free from Al, Fe, and REE. In the sample of granite, trace and major elements are distributed between all four extractable fractions. It should be noted that the exchangeable fraction is characterized by relatively high concentrations of Al, Fe, Mn, and REE. These elements were also found in acid soluble, easily reducible, and pyrophosphate extractable fractions.

Pyrophosphate extractable fraction. For gabbro sample, relative contents of elements in pyrophosphate extractable fraction are less than 1% (Figure). For granite samples, these values are higher (up to 4% for rare earth elements and 13% for Cr). This phenomenon needs a special consideration and might be explained on the basis of coordination chemistry of pyrophosphate complexes.

Pyrophosphate ion is the result of condensation of two hydrophosphate units. The pi-bonding stabilizes di- and polyphosphate species in solution much more than analogous sulphates. The first protonation constant of the pyrophosphate ion at

TABLE 2. Concentrations of elements in againtic granite (Russian certified reference material SG-3), mg/kg (n = 3; P = 0.95)

Element	Pyrophosphate extractable fraction	ophosphate extractable fraction Sum of residual and four extractable fractions				
Al	75 ± 10	$(29.7 \pm 3.5) \cdot 10^3$	$(28.1 \pm 0.2) \cdot 10^3$			
Cr	5.1 ± 1.0	38.9 ± 8.3	31 ± 3			
Mn	4.1 ± 0.8	$(1.09 \pm 0.05) \cdot 10^3$	930 ± 40			
Fe	400 ± 90	$(17.4 \pm 2.4) \cdot 10^3$	$(15.7 \pm 0.2) \cdot 10^3$			
Co	n.d.*	0.84 ± 0.17	1.3 ± 0.3			
Cu	n.d.	15 ± 4	12 ± 1			
La	0.66 ± 0.07	40 ± 3	45 ± 5			
Ce	3.5 ± 0.7	87 ± 7	90 ± 10			
Pr	0.38 ± 0.10	12.3 ± 0.6				
Nd	1.7 ± 0.3	52 ± 3	50 ± 10			
Sm	0.42 ± 0.07	11 ± 1	10 ± 1			
Eu	0.0020 ± 0.0005	0.30 ± 0.03	0.4 ± 0.1			
Gd	0.32 ± 0.06	10 ± 1				
Tb	0.035 ± 0.005	1.7 ± 0.3	1.7 ± 0.3			
Dy	0.17 ± 0.03	10 ± 1	10			
Но	0.025 ± 0.007	1.9 ± 0.2				
Er	0.08 ± 0.01	6.4 ± 0.6	6			
Tm	0.007 ± 0.001	0.92 ± 0.10				
Yb	0.055 ± 0.012	6.7 ± 0.7	7 ± 1			
Lu	0.007 ± 0.001	1.1 ± 0.1	0.9 ± 0.2			
* not determined	- I.					

 25° C is $2.29 \cdot 10^7$ M⁻¹ in 1 M NaClO₄ [29] and $3.39 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1}$ in 1 M NaNO₃ [30]. The rate of hydrolysis reaction $P_2O_7^{2-} + H_2O = 2HPO_4^{-}$ increases at low pH and under heating. The high metal ion concentration prevents hydrolysis due to the complex formation. The stability of metal complexes with di- and polyphosphates increases in alkaline media due to the deprotonation of anion [31]. Diphosphate ions form complexes with a large number of cations including alkali and alkaline earth metals. The values of stability constants are, e.g., $K_1 = 12.6 \text{ M}^{-1}$ for $[\text{NaP}_2\text{O}_7]^{3-}$ and $1.6 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$ for [Pb(P₂O₇)₂]⁶⁻ (25°C, 1 M NaNO₃) [32]. It is well known that pyro- and triphosphates of rare earth elements dissolve in an excess of sodium pyrophosphate in both acidic and alkaline media. The lowest solubility of LnPO₄ occurs in neutral solution. The addition of $HP_2O_7^{3-}$ to a metal salt solution results in the decrease of pH due to the liberation of free H⁺ ions. Large excess of pyrophosphate is required to dissolve the pyrophosphates of di- and trivalent metals. The complexes that present in acidic solutions generally contain two or three chelating pyrophosphate units [33]. The extraction of metals by pyrophosphate increases in alkaline solution with the excess of extraction agent.

Taking into consideration the coordination chemistry of pyrophosphate complexes, it becomes clear that apart from metal-organic complexes, pyrophosphate in alkaline solution may also slightly attack inorganic compounds of trace and major elements. As it is seen from the results obtained, the partial dissolution of rare earth and other elements bound to inorganic compounds (including oxyhydroxides and aluminosilicates) is dependent on the geochemical composition of minerals. For gabbro sample, the recovery of REE, aluminum, iron, and manganese is nearly negligible (less than 1% of their total contents). For granite sample, the recovery of trace REE may be up to 4%, whereas the recovery of major elements (iron, aluminum, and manganese) is less than 2%. Chromium is an exception and its recovery in pyrophosphate extractable fraction is more than 10%. A lower extractability of elements from gabbro might be attributed to the geochemical peculiarities of this mineral. It consists primarily of plagioclase and pyroxene and may be considered as an analogue of basalt. Highly crystalline structure of gabbro makes the elements nearly unavailable for "mild" pyrophosphate extraction. Granites, which contain primarily feldspar, quartz and biotite, are less crystalline and may reflect to some extent the primary minerals composition of acid soils in the context of the present research, though in fact soils consists of a great number of different minerals.



Distribution of elements between extractable and residual fractions in essexite gabbro SGD-2a (a) and agaitic granite SG-3 (b)

Conclusion

It may be concluded that potassium pyrophosphate in alkaline medium could be further regarded as a sufficiently selective extracting reagent for the dissolution of metal-organic complexes while using SEP for the speciation analysis of environmental solids. Nevertheless, in the interpretation of the results obtained it should be always taken into consideration that due to the formation of stable pyrophosphate complexes, inorganic compounds (including oxyhydroxides and aluminosilicates) might be also partially dissolved, that leads to the mobilization of elements bound to mineral phases of samples under investigation. For soils with high content of organic compounds, the contribution of dissolution of inorganic compounds by pyrophosphate to the results of fractionation analysis may be negligible. However, if the content of organic compounds in soil is low, this contribution may be crucial. The conclusion made is of importance for the fractionation analysis of soil and sediments and its applications to soil science and biogeochemistry.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge the financial support from the Russian Science Foundation (project No. 16-13-10417). The authors are also grateful to Dr. Olga B. Rogova for useful discussions.

REFERENCES

- Ure A. M. and Davidson C. M. Chemical speciation in the environment. Glasgow: Blackie, 2001. 480 p.
- Hlavay J., Prohaska T., Weisz M., et al. Determination of trace elements bound to soils and sediment fractions (IUPAC Technical Report) / Pure Appl. Chem. 2004. Vol. 76. N 2. P. 415 – 442.
- Templeton D. M., Ariese F., Cornelis R., et al. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements. Definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000) / Pure Appl. Chem. 2000. Vol. 72. N 8. P. 1453 – 1470.
- 4. Ladonin D. V. Heavy metal compounds in soils: problems and methods of study / Eurasian Soil Sci. 2002. Vol. 35. P. 605 613.
- Filgueiras A. V., Lavilla I., Bendicho C., et al. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental solid samples / J. Environ. Monit. 2002. Vol. 4. N 6. P. 823 – 857.
- Gleyzes C., Tellier S., and Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures / TrAC: Trends Anal. Chem. 2002. Vol. 21. N 6 – 7. P. 451 – 467.
- Tessier A., Campbell P. G. C., and Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals / Anal. Chem. 1979. Vol. 51. N 7. P. 844 – 851.
- Ure A. M., Quevauviller P., Muntau H., and Griepink B. Speciation of heavy hetals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities / Int. J. Environ. Anal. Chem. 1993. Vol. 51. N 1 – 4. P. 135 – 151.
- Rauret G., López-Sánchez J. F., Sahuquillo A., et al. Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials / J. Environ. Monit. 1999. Vol. 1. N 1. P. 57 – 61.
- Fedotov P. S. and Miró M. Fractionation and mobility of trace elements in soils and sediments / Biophysico-Chemical Processes of Heavy Metals and Metalloids in Soil Environments. — Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2007. P. 467 – 520.
- Shuman L. M. Sodium hypochlorite methods for extracting microelements associated with soil organic matter / Soil Sci. Soc. Am. J. 1983. Vol. 47. N 4. P. 656 – 660.
- Krishnamurti G. S. R., Huang P. M., Van Rees K. C. J., et al. Speciation of particulate-bound cadmium of soils and its bioavailability / Analyst. 1995. Vol. 120. N 3. P. 659 – 665.
- Zeien H., Brümmer G. W. Chemische extraktionen zur bestimmung der bindungsformen von schwermetallen in Böden / Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch. 1989. Vol. 59. N 1. P. 505 – 510.
- McLaren R. G., Crawford D. V. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils / J. Soil Sci. 1973. Vol. 24. N 2. P. 172 – 181.
- Miller W., Martens D. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils / Soil Sci. Soc. Am. J. 1986. Vol. 50. N 1. P. 598 - 601.
- Papp C. S. E., Filipek L. H., and Smith K. S. Selectivity and effectiveness of extractants used to release metals associated with organic matter / Appl. Geochem. 1991. Vol. 6. N 3. P. 349 – 353.
- Dai Q., Ae N., Suzuki T., et al. Assessment of potentially reactive pools of aluminum in Andisols using a five-step sequential extraction procedure / Soil Sci. Plant Nutr. 2011. Vol. 57. N 4. P. 500 – 507.

- Erich M. S., Plante A. F., Fernóndez J. M., et al. Effects of profile depth and management on the composition of labile and total soil organic matter / Soil Sci. Soc. Am. J. 2012. Vol. 76. N 2. P. 408.
- Brittain S. R., Cox A. G., Tomos A. D., et al. Chemical speciation studies on DU contaminated soils using flow field flow fractionation linked to inductively coupled plasma mass spectrometry (FIFFF-ICP-MS) / J. Environ. Monit. 2012. Vol. 14. N 3. P. 782.
- 20. Ellerbrock R. H., Kaiser M. Stability and composition of different soluble soil organic matter fractions-evidence from δ^{13} C and FTIR signatures / Geoderma. 2005. Vol. 128. N 1 2. P. 28 37.
- Fedotov P. S., Ermolin M. S., Ivaneev A. I., et al. Continuous-flow leaching in a rotating coiled column for studies on the mobility of toxic elements in dust samples collected near a metallurgic plant / Chemosphere. 2016. Vol. 146. P. 371 378.
- 22. Fedotov P. S., Ermolin M. S., Karandashev V. K., and Ladonin D. V. Characterization of size, morphology and elemental composition of nano-, submicron, and micron particles of street dust separated using field-flow fractionation in a rotating coiled column / Talanta. 2014. Vol. 130. P. 1 – 7.
- Karandashev V. K., Turanov A. N., Orlova T. A., et al. Use of the inductively coupled plasma mass spectrometry for element analysis of environmental objects / Inorg. Mater. 2008. Vol. 44. N 14. P. 1491 – 1500.
- Fedotov P. S., Kördel W., Miró M., et al. Extraction and Fractionation Methods for Exposure Assessment of Trace Metals, Metalloids, and Hazardous Organic Compounds in Terrestrial Environments / Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 2012. Vol. 42. N 11. P. 1117 – 1171.
- Fedotov P. S., Savonina E. Y., Wennrich R., et al. A hyphenated flow-through analytical system for the study of the mobility and fractionation of trace and major elements in environmental solid samples / Analyst, 2006. Vol. 131. N 4. P. 509 – 515.
- Fedotov P. S., Savonina E. Y., Wennrich R., and Ladonin D. V. Studies on trace and major elements association in soils using continuous-flow leaching in rotating coiled columns / Geoderma. 2007. Vol. 142. N. 1 2. P. 58 68.
- Neaman A., Mouélé F., Trolard F., and Bourrié G. Improved methods for selective dissolution of Mn oxides: applications for studying trace element associations / Appl. Geochem. 2004. Vol. 19. N 6. P. 973 979.
- Vodyanitskii Y. N., Vostokova T. A. The effect of extraction conditions on iron transfer to Tamm's extract / Eurasian Soil Sci. 2004. Vol. 37. N 1. P. 60 – 68.
- Bottari E., Ciavatta L. The copper (II)-pyrophosphate complexes in 1 M Na⁺(ClO⁴⁻)medium at 25°C / Inorg. Chim. Acta. 1968. Vol. 2. P. 74 80.
- Kondratev V., Kravtsov V., Vinokurov I. Stability of simple and protonated pyrophosphate complexes of lead (II) / Sov. Electrochem. 1981. Vol. 17. N 1. P. 205 – 209.
- Lambert S. M., Watters J. I. The complexes of pyrophosphate ion with alkali metal ions / J. Am. Chem. Soc. 1957. Vol. 79. N 16. P. 4262 – 4265.
- Kravtsov V. I., Kondratiev V. V. Kinetics and mechanism of pyrophosphate metal complexes electroreduction / Electrochim. Acta. 1991. Vol. 36. N 3 – 4. P. 427 – 434.
- Giesbrecht E., Audrieth L. F. Phosphates and polyphosphates of the rare earth elements II / J. Inorg. Nucl. Chem. 1958. Vol. 6. N 4. P. 308 – 313.

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-11-24

ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ РАСТИТЕЛЬНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МЕТОДАМИ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ И АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Ирина Викторовна Николаева¹, Анна Александровна Кравченко^{1,2*}, Станислав Владиславович Палесский¹, Сергей Федорович Нечепуренко¹, Дина Валерьевна Семенова¹

¹ Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева СО РАН, Россия, 630090, г. Новосибирск, просп. акад. Коптюга, 3; *e-mail: aakravchenko@igm.nsc.ru

² Новосибирский государственный университет, Россия, 630090, г. Новосибирск, ул. Пирогова, 1.

Статья поступила 20 февраля 2019 г. Поступила после доработки 19 марта 2019 г. Принята к публикации 25 марта 2019 г.

Для аттестации кандидата в стандартные образцы состава хвои сосны сибирской (XCC-1) разработаны методики анализа, включающие разложение растительных образцов двумя разными способами (смесью кислот в микроволновой системе MARS-5 и сплавлением с метаборатом лития) и определение требуемых для аттестации элементов в полученных растворах методами масс-спектрометрии высокого разрешения и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП и АЭС-ИСП). Измерения выполнены с использованием масс-спектрометра ELEMENT в низком, среднем и высоком разрешении и атомно-эмиссионного спектрометра IRIS Advantage с применением внешних градуировок в сочетании с внутренними стандартами (In — МС-ИСП, Sc — АЭС-ИСП). Выполнение измерений в среднем и высоком разрешении масс-спектрометра позволило решить проблему спектральных наложений при анализе растительных образцов методом МС-ИСП. Продемонстрирована согласованность результатов, полученных двумя методами (МС-ИСП и АЭС-ИСП) при анализе растворов, приготовленных с применением разных методик химической подготовки. Правильность методик доказана сравнением результатов анализа трех растительных стандартных образцов — ЛБ-1 (лист березы), Тр-1 (травосмесь) и ЭК-1 (элодея канадская) — с аттестованными/рекомендованными значениями. Кандидат в стандартные образцы состава ХСС-1 проанализирован с применением разработанных методик, получены новые данные по 37 элементам методом МС-ИСП, результаты определения 17 из них подтверждены методом АЭС-ИСП, и еще один элемент (В) определен только методом АЭС-ИСП. Относительная погрешность анализа не превышает 10 % для большинства элементов. Показано, что сочетание двух методов анализа для аттестации нового образца позволяет расширить набор определяемых элементов и сократить общее время анализа.

Ключевые слова: масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП); атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП); пробоподготовка образцов; стандартные образцы растений.

ICP-MS AND ICP-AES ANALYSIS OF PLANT REFERENCE MATERIALS

© Irina V. Nikolaeva¹, Anna A. Kravchenko^{1,2*}, Stanislav V. Palessky¹, Sergey F. Nechepurenko¹, Dina V. Semenova¹

¹ Sobolev Institute of Geology and Mineralogy Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, 3 Koptyug Av., 630090, Novosibirsk, Russia; *e-mail: aakravchenko@igm.nsc.ru

² Novosibirsk State University, 1 Pirogova st., 630090, Novosibirsk, Russia

Received February 20, 2019. Revised March 19, 2019. Accepted March 25, 2019.

Two methods — ICP-MS and ICP-AES are used for certification of the new reference material — needles of Siberian pine (NSP-1). Techniques of the analysis include decomposition of plant samples in two different ways: acid digestion in a microwave system MARS-5 and lithium metaborate fusion followed by ICP-MS and ICP-AES analysis of the solutions. Simultaneous determinations of all the elements were carried out in low, medium and high resolution using SF-mass-spectrometer ELEMENT and atomic-emission spectrometer IRIS Advantage with external calibrations and internal standards (In — ICP-MS, Sc —

ICP-AES). Middle and high resolutions of ICP mass spectrometer were used for interference corrections. Data obtained by ICP-MS and ICP-AES with different decomposition techniques are in good agreement. The ICP-MS and ICP-AES techniques have been validated by the analysis of three plant reference materials: LB-1 (leaf of a birch), Tr-1 (grass mixture) and EK-1 (Canadian pondweed). These techniques were used for the determination of 38 elements in the new reference material NSP-1. Relative standard deviations for most of the determined elements were below 10%. Combination of ICP-MS and ICP-AES techniques to be determined and to reduce the total analysis time.

Keywords: inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS); inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES); sample preparation; plant reference materials.

Введение

Стандартные образцы занимают ключевое место в химическом анализе любых объектов, играя все большую роль в обеспечении достоверности измерений в различных жизненно важных областях. Необходимость проведения экологических исследований, направленных на оценку состояния окружающей среды и здоровья человека, исследований растительных компонентов питания человека, а также возрастающий спрос на лекарственные средства растительного происхождения при использовании надежной системы их стандартизации обуславливают актуальность создания стандартных образцов растительного состава [1 – 3].

Новые стандартные образцы необходимо аттестовать по максимально широкому набору элементов, для этой цели наиболее эффективно применение высокочувствительных методов массспектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (МС-ИСП) и атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП), которые позволяют в рамках одного измерения определять большое количество элементов, как основных, так и примесных. При этом МС-ИСП отличается более низкими пределами обнаружения (до 10⁻¹⁵ г/мл), а АЭС-ИСП позволяет анализировать растворы с общим содержанием солей до 10 % и характеризуется существенно более низким уровнем «памяти» прибора [4 – 6].

Основным требованием МС-ИСП и АЭС-ИСП анализа твердых образцов является полное переведение определяемых элементов в раствор, обеспечение стабильности раствора и максимальное снижение в нем содержания матричных элементов [4, 5]. Для разложения растительных образцов наиболее эффективно применение смеси минеральных кислот (HNO₃, HCl, HF, HClO₄) и H₂O₂ в различных сочетаниях, чаще всего в автоклавах [7 – 20].

Использование при пробоподготовке растительных образцов только HNO_3 или в сочетании с H_2O_2 предпочтительнее, так как эти реактивы не вносят в плазму элементы, кроме уже содержащихся в ней, и, таким образом, позволяют избежать появления дополнительных спектральных наложений при МС-ИСП измерениях. Однако кислотное разложение с HNO₃ не позволяет определять в образцах кремний, поскольку не происходит его полного переведения в раствор [17], а также некоторые связанные с ним элементы [9, 11, 19].

При использовании фтороводородной кислоты для разложения силикатной основы большинства природных образцов приходится добавлять стадии упаривания растворов для удаления избытка фторид-ионов, с неизбежной частичной отгонкой кремния в виде SiF₄ и растворением образовавшихся нерастворимых фторидов в сильных кислотах. Для связывания избытка фтороводородной кислоты можно также использовать борную кислоту или минимизировать количество фтороводородной кислоты при разложении в целях предотвращения существенного образования нерастворимых фторидов и разрушения стеклянных частей распылительной системы приборов [9, 11, 19]. Таким образом, выбор методики химической подготовки растительных образцов зависит как от уровня содержания и форм нахождения в них кремния, так и от набора определяемых элементов.

Цель настоящей работы — выбор методики разложения и анализа растительных образцов методами МС-ИСП и АЭС-ИСП и получение новых данных по составу кандидата в стандартные образцы — хвои сосны сибирской (ХСС-1) в рамках межлабораторного эксперимента по аттестации нового стандартного образца.

Экспериментальная часть

Исследуемые образцы. Объектами анализа были стандартные образцы состава растительного происхождения: ЛБ-1 (лист березы ГСО 8923–2007), Тр-1 (травосмесь ГСО 8922–2007), ЭК-1 (элодея канадская ГСО 8921–2007) и кандидат в стандартные образцы ХСС-1 (хвоя сосны сибирской). Указанные стандартные образцы созданы в Институте геохимии им. А. П. Виноградова СО РАН группой оптического спектрального анализа и стандартных образцов (руководитель группы — д.т.н. И. Е. Васильева) и аттестованы по разному количеству элементов: ЛБ-1 аттестован по 41 элементу и по 22 элементам даны ориентировочные значения, Тр-1 — по 38 и 24, ЭК-1 — по 34 и 29 элементам соответственно [21]. Все образцы представляют собой порошки, полученные из высушенных растений, с размерами частиц не более 0,14 мм.

Набор определяемых в работе элементов обусловлен требованиями аттестации, возможностями используемых методов анализа и составляет 42 элемента (Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, La, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Nb, Nd, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Sc, Se, Si, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr). Уровень содержания кремния в стандартных образцах отличается для разных образцов и составляет от 4 (ЛБ-1) до 1100 мкг/г (ЭК-1).

Химические реактивы и аппаратура. В работе использовали специально очищенные реактивы: деионизованную воду с удельным сопротивлением больше $18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{см}$, очищенную в системе MilliQ (Millipore, CША); азотную и соляную кислоты квалификации осч, перегнанные дважды с помощью установок для перегонки без кипения DuoPure (MileStone, Дания) [22]; дважды перегнанную в аппарате Маттисона фтороводородную кислоту (осч). Метаборат лития (LiBO₂) был синтезирован спеканием 20 %-ного избытка карбоната лития (Li₂CO₃, осч) и борной кислоты (H₃BO₃, осч) при 500 °C в течение 3 ч в платиновой посуде с последующим растиранием спека [23].

Для разложения образцов использовали микроволновую систему MARS-5 (CEM Corporation, Matthews, North Carolina, США) и муфельную печь Nabertherm (Германия). Навески взвешивали на аналитических весах Sartorius BP211D (Германия) с точностью до четвертого знака. Для разбавления использовали дозаторы постоянного объема.

Методика химической подготовки. Для переведения определяемых элементов в раствор использовали две методики. При кислотном разложении (методика 1) навеску образца ~0,1 г взвешивали прямо в автоклавах, добавляли 10 мл «обратной» царской водки и оставляли при комнатной температуре на ночь. Затем добавляли 0,4 мл концентрированной HF, помещали в микроволновую систему и проводили разложение при 180 °С и предельном давлении 16 атм (выход на режим — 20 мин, выдерживание — 40 мин). Раствор упаривали на плитке, полученный сухой остаток растворяли в 10 мл обратной царской водки при указанных выше условиях в MARS-5. По окончании процедуры автоклав охлаждали до комнатной температуры, полученные растворы количественно переносили в одноразовые полипропиленовые пробирки объемом 15 мл.

Перед сплавлением (методика 2) навеску пробы ~1 г озоляли в муфельной печи при температуре 600 °C в платиновых тиглях для исключения бурного вскипания при сплавлении, после охлаждения добавляли метаборат лития и сплавляли при 1050 °С в соответствии с разработанной методикой, подробно описанной в работе [23]. Указанная методика, успешно применяющаяся для разложения геологических образцов, была использована в данном случае для переведения в раствор кремния, который теряется при кислотном разложении (методика 1), а также таких элементов, как ниобий и цирконий, результаты определения которых при кислотном разложении могут быть занижены из-за потерь при гидролизе.

Параметр	МС-ИСП	АЭС-ИСП			
Тип распылителя	Пневматический концентрический распылитель Майнхарда				
Мощность ВЧ генератора	1250 Вт	1150 Вт			
Пробоподающий газовый поток	0,9 – 1,2 л/мин	0,5 л/мин			
Охлаждающий газовый поток	14 л/мин	12 л/мин			
Дополнительный газовый поток	0,9 л/мин	0,5 л/мин			
Параметр	МС-ИСП				
Диапазон сканирования масс	Интервал масс 9 – 238 а.е.м. в режиме «Прыжки по пика				
Количество сканирований массового диапазона	8 (низкое разрешение) + 8 (среднее разрешение) + + 10 (высокое разрешение)				
Разрешение	300 (низкое), 4000 (среднее), 8000 (высокое)				
Параметр	АЭС-ИСП				
Режим наблюдения плазмы	Радиальный				
Разрешение	0,007 нм				
Время интегрирования сигнала	20 с (180 – 265 нм) + 10 с (266 – 800 нм)				

Непосредственно перед измерениями растворы проб дополнительно разбавляли (итоговый фактор разбавления составляет 1000 для методики 1 и 2500 для методики 2 при МС-ИСП измерениях; 250 для методик 1 и 2 при АЭС-ИСП измерениях). В качестве внутреннего стандарта были выбраны In (1 мкг/л) для МС-ИСП измерений и Sc (2 мг/л) для АЭС-ИСП измерений.

МС-ИСП и АЭС-ИСП измерения. Измерения выполняли с использованием масс-спектрометра высокого разрешения ELEMENT (Finnigan Mat,

Таблица 2. Изотопы определяемых элементов с основными спектральными наложениями

Изотоп	Массовая доля изотопа ω, %	Основные наложения	Необходимое разрешение
²³ Na	100	$^{7}\mathrm{Li}^{16}\mathrm{O}^{+}$	1100 (MR)
^{24}Mg	79	⁷ Li ¹⁷ O ⁺ , ⁴⁸ Ca ⁺⁺ , ⁴⁸ Ti ⁺⁺	2250 (MR)
²⁷ Al	100	$^{11}B^{16}O^+$	1200 (MR)
$^{28}\mathrm{Si}$	92,23	¹² C ¹⁶ O ⁺ , ¹⁴ N ¹⁴ N ⁺	1580 (MR)
$^{29}\mathrm{Si}$	4,67	$^{13}C^{16}O^{+}, ^{12}C^{17}O^{+}, ^{15}N^{14}N^{+}$	1250 (MR)
$^{30}\mathrm{Si}$	3,10	¹⁴ N ¹⁶ O ⁺ , ¹² C ¹⁸ O ⁺	1250 (MR)
$^{31}\mathrm{P}$	100	$^{15}N^{16}O^+$	1500 (MR)
$^{32}\mathrm{S}$	95	$^{16}O^{16}O^{+}$	1850 (MR)
$^{33}\mathrm{S}$	0,75	$^{16}O^{17}O^{+}$	1500 (MR)
$^{34}\mathrm{S}$	4,2	16O18O+	1350 (MR)
^{35}As	100	³⁵ Cl ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁵⁹ Co ¹⁶ O ⁺	8500(HR)
$^{39}\mathrm{K}$	93,26	²³ Na ¹⁶ O ⁺ , ³⁸ ArH ⁺	6500 (HR)
⁴² Ca	0,65	²⁶ Mg ¹⁶ O ⁺ , ²⁴ Mg ¹⁸ O ⁺	2200 (MR)
⁴³ Ca	0,14	²⁷ Al ¹⁶ O ⁺	2550 (MR)
⁴⁴ Ca	2,09	$^{28}{ m Si^{16}O^{+}}$	2800 (MR)
$^{45}\mathrm{Sc}$	100	²⁹ Si ¹⁶ O ⁺ , ²⁷ Al ¹⁸ O ⁺	3000 (MR)
⁴⁷ Ti	7,30	⁷ Li ⁴⁰ Ar ⁺ , ³¹ P ¹⁶ O ⁺	2900 (MR)
⁴⁹ Ti	5,50	$^{33}S^{16}O^{+}$	2850 (MR)
$^{51}\mathrm{V}$	99,75	³⁵ Cl ¹⁶ O ⁺ , ¹¹ B ⁴⁰ Ar ⁺	2600 (MR)
$^{52}\mathrm{Cr}$	83,79	¹² C ⁴⁰ Ar ⁺ , ³⁶ Ar ¹⁶ O ⁺	2300 (MR)
$^{53}\mathrm{Cr}$	9,50	¹⁶ O ³⁷ Cl ⁺ , ¹³ C ⁴⁰ Ar ⁺	2700 (MR)
$^{55}\mathrm{Mn}$	100	$^{39}K^{16}O^+$	3000 (MR)
⁵⁶ Fe	91,72	⁴⁰ Ar ¹⁶ O ⁺ , ⁴⁰ Ca ¹⁶ O ⁺	2500 (MR)
$^{57}\mathrm{Fe}$	2,20	⁴¹ K ¹⁶ O ⁺ , ³⁹ K ¹⁸ O ⁺	2700 (MR)
⁵⁹ Co	100	23 Na 36 Ar+	2500 (MR)
⁶⁰ Ni	26,10	$^{44}Ca^{16}O^{+}$	3100 (MR)
⁶² Ni	3,59	$^{46}{ m Ti}^{16}{ m O}^+$	3250 (MR)
⁶³ Cu	69,17	²³ Na ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁴⁷ Ti ¹⁶ O ⁺	3800 (MR)
⁶⁵ Cu	30,83	⁴⁹ Ti ¹⁶ O ⁺ , ²⁵ Mg ⁴⁰ Ar ⁺	3950 (MR)
⁶⁶ Zn	27,90	⁵⁰ Ti ¹⁶ O ⁺ , ⁵⁰ Cr ¹⁶ O ⁺ , ⁵⁰ V ¹⁶ O ⁺	3960 (MR)
⁶⁷ Zn	4,10	²⁷ Al ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁵¹ V ¹⁶ O ⁺	3980 (MR)
⁶⁸ Zn	18,80	²⁸ Si ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁵² Cr ¹⁶ O ⁺	3990 (MR)
$^{77}\mathrm{Se}$	7,6	³⁷ Cl ⁴⁰ Ar ⁺ , ⁶¹ Ni ¹⁶ O ⁺	9000 (HR)

Германия) и атомно-эмиссионного спектрометра IRIS Advantage (Intertech Corporation, США) в ЦКП Института геологии и минералогии СО РАН. Для получения интенсивного и хорошо воспроизводимого сигнала при сохранении низкого уровня шума и минимального уровня образования оксидных ионов (МС-ИСП измерения) перед измерениями проводили настройку приборов и оптимизацию инструментальных параметров, которые приведены в табл. 1.

Для МС-ИСП анализа выбраны наиболее распространенные изотопы, свободные от изобарных наложений. При наличии нескольких изотопов определение вели по 2 – 3 изотопам для учета возможных наложений. При расчете концентраций использовали усредненные значения, полученные по разным изотопам. В табл. 2 приведены изотопы элементов с наиболее существенными наложениями, обусловленными молекулярными и двухзарядными ионами, состоящими из компонентов плазмы и основных элементов анализируемого раствора. Для отделения указанных наложений аналиты необходимо определять в среднем и высоком разрешении. Как показано в работе [24], остальные изотопы (⁹Be, ⁸⁵Rb, ⁸⁸Sr, ⁸⁹Y, ^{95,97}Mo, ^{90,91}Zr, ⁹³Nb, ^{107,109}Ag, ¹¹¹Cd, ^{118,119}Sn, ^{121,123}Sb, ¹³³Cs, ¹³⁷Ba, ¹³⁹La, ¹⁴⁰Ce, ¹⁴⁶Nd, ¹⁷²Yb, ^{182,183,184}W, ^{206,207,208}Pb, ²⁰⁹Bi) можно определять в низком разрешении.

В и Li определяли только методом АЭС-ИСП после кислотного разложения в связи с проявлением существенного «эффекта памяти» массспектрометра при определении этих элементов после МС-ИСП анализа растворов с высоким содержанием метабората лития из плава.

Для АЭС-ИСП анализа использованы наиболее интенсивные линии 39 элементов, свободные от спектральных наложений (табл. 3). Для Сs и Уb выбрать такие линии, находящиеся в рабочем диапазоне спектрометра, не удалось, а Sc этим методом не определяли, так как он был добавлен в качестве внутреннего стандарта.

Для расчета концентраций при АЭС-ИСП анализе использовали внешнюю градуировку по многоэлементным растворам МЭС-1,2,3,4 и МЭС-РЗМ («СКАТ», Россия).

При МС-ИСП анализе использовали внешнюю градуировку по многоэлементным растворам IV-ICPMS-71B, IV-STOCK-10, CMS-1-125ML и IV-ICPMS-71A-125ML (Inorganic Ventures, США).

Обсуждение результатов

Пределы обнаружения. Пределы обнаружения определяемых элементов, рассчитанные как 3σ вариации контрольного опыта (n = 16), при-

ведены в табл. 4 для использованных методик химической подготовки и двух методов анализа при пересчете на твердый образец с учетом разбавления и массы навески. Пределы обнаружения методом МС-ИСП существенно ниже, чем АЭС-ИСП, и позволяют определять большинство требуемых элементов, за исключением As, Be, Se и в некоторых образцах — Sb, после кислотного разложения (методика 1), а после сплавления (методика 2) пределы обнаружения недостаточно низкие для определения указанных элементов, а также Ag и Bi.

Результаты МС-ИСП и АЭС-ИСП определения элементов в ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1. Для проверки правильности разработанных методик выполнен МС-ИСП и АЭС-ИСП анализ стандартных образцов ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1 с определением 39 элементов, из рассмотрения были исключены Аs, Ве и Se, для которых пределы обнаружения недостаточно низкие. После сплавления не определяли В и Li, входящие в состав плава, а после кислотного разложения — Si, который удаляли в виде SiF₄ в процессе пробоподготовки.

В основном концентрации большинства определяемых элементов, полученные после проведенной разными способами химической подготовки, согласуются в пределах погрешности между собой и с аттестованными значениями для всех стандартных образцов (табл. 5 – 7). Стоит также отметить согласованность результатов с данными, полученными методом МС-ИСП после микроволнового кислотного разложения в смеси кислот (для образцов Тр-1 и ЭК-1) [25], и методом рентгенофлуоресцентного анализа с использованием синхротронного излучения (РФА-СИ), не требующим предварительного разложения образцов (для образцов ЛБ-1, Тр-1 и ЭК-1) [26].

Таблица 3. Аналитические линии элементов

Для некоторых элементов наблюдается различие результатов определения, полученных при разных способах пробоподготовки. Так, результаты определения Rb и Cs занижены для всех трех образцов после озоления и сплавления по сравнению с полученными после кислотного разложения и аттестованными значениями.

С другой стороны, результаты определения олова после кислотного разложения характеризуются большой погрешностью и занижены относительно аттестованных значений для ЛБ-1 и Тр-1. Полученные после сплавления концентрации олова хорошо согласуются с принятыми значениями для образцов ЛБ-1 и Тр-1, а для ЭК-1 определенные концентрации в пределах погрешности сходятся между собой и с данными работ [25] и [21].

Для стандартного образца ЭК-1 отмечено единичное несоответствие между полученными концентрациями иттербия и аттестованным значением [21], но правильность полученных нами результатов подтверждается данными работы [25].

В связи с низким уровнем содержания в растительных образцах Ag и Bi данные по этим элементам для изучаемых стандартных образцов практически отсутствуют, приведены только ориентировочные значения концентраций в ЭК-1. С использованием кислотного разложения удалось оценить концентрации этих элементов, которые находятся в хорошем согласии с данными работы [25]. Концентрации Nb и W в образце ЭК-1, отсутствующие среди аттестованных значений, получены для Nb после обоих способов пробоподготовки и для W после кислотного разложения и также подтверждаются результатами работы [25].

Элемент	Линия (тип линии)	Элемент	Линия (тип линии)	Элемент	Линия (тип линии)	Элемент	Линия (тип линии)
Ag	328,068 (I)	Ce	413,380 (II)	Mo	202,030 (II)	Se	196,090 (I)
Al	308,215 (I)	Ce	413,765 (II)	Na	330,237 (I)	Si	251,612 (I)
Al	396,152 (I)	Co	228,616 (II)	Na	589,592 (I)	Sn	189,989 (II)
As	189,042 (I)	\mathbf{Cr}	205,552 (II)	Nb	309,418 (II)	\mathbf{Sr}	421,552 (II)
As	193,759 (I)	Cu	324,754 (I)	Nd	401,225 (II)	Ti	334,941 (II)
В	249,678 (I)	Fe	217,809 (I)	Nd	406,109 (II)	V	292,464 (II)
В	249,773 (I)	Fe	259,940 (II)	Ni	231,604 (II)	V	310,230 (II)
Ba	455,403 (II)	Fe	371,994 (I)	Ni	341,476 (I)	W	239,709 (II)
Be	313,042 (II)	К	766,490 (I)	Р	213,618 (I)	Y	360,073 (II)
Bi	223,061 (II)	La	408,672 (II)	Pb	220,353 (II)	Zn	206,200 (II)
Ca	317,933 (II)	Li	670,784 (I)	Rb	780,023 (I)	Zn	213,856 (I)
Ca	318,128 (II)	Mg	279,806 (II)	\mathbf{S}	180,731 (I)	\mathbf{Zr}	339,198 (II)
Cd	214,438 (II)	Mg	285,213 (I)	\mathbf{S}	182,034 (I)		
Cd	226,502 (II)	Mn	257,610 (II)	\mathbf{Sb}	206,833 (I)		

Концентрация сурьмы определена в двух образцах — ЛБ-1 и ЭК-1, а в ТР-1 находится ниже предела обнаружения.

Таким образом, путем МС-ИСП анализа стандартных образцов после кислотного разложения была подтверждена правильность определения 35 элементов. Еще два элемента были определены только методом АЭС-ИСП — В и Li. При анализе образцов после сплавления в дополнение к кислотному разложению определены Si и Sn, но не определены В и Li, входящие в состав плава, а также Rb и Cs, для которых отмечено занижение концентраций в результате пробоподготовки, и еще ряд элементов, содержание которых находится ниже пределов обнаружения (см. табл. 5 – 7).

Относительные погрешности МС-ИСП и АЭС-ИСП определения составляют от 1 до 13 % и находятся примерно на одном уровне как для разных методов анализа, так и для разных способов подготовки проб. Относительные погрешности более 10 % наблюдаются для элементов, содержания которых в пробе близки к пределу обнаружения, что полностью соответствует литературным данным [27, 28].

Результаты МС-ИСП и АЭС-ИСП определения элементов в кандидате в стандартные образцы ХСС-1. Для элементного анализа кандидата в стандартные образцы XCC-1 использовали оба варианта разложения с определением тех элементов, правильность измерений для которых была подтверждена на основе анализа стандартных образцов (табл. 8). Уровень содержания большинства определяемых элементов в ХСС-1 оказался существенно ниже, чем в изученных стандартных образцах растений ТР-1, ЛБ-1 и ЭК-1. После кислотного разложения методом МС-ИСП определены 35 элементов, результаты определения 16 из них подтверждены методом АЭС-ИСП, и еще один элемент (В) определен только методом АЭС-ИСП. Не удалось оценить концентрацию лития, поскольку в этом образце она оказалась ниже предела обнаружения методом АЭС-ИСП.

После сплавления методом МС-ИСП определены только 27 элементов, результаты определе-

Таблица 4. Пределы обнаружения элементов	(ПО, мкг/г) методами МС-ИСП и АЭС-ИСП и диапазоны содержания эле-
ментов в стандартных образцах (мкг/г)	

	МС-ИСП		АЭС-ИСП		Лиапазон		MC-	ИСП	АЭС-	ИСП	Лиапазон
Эле-	I	10	Γ	IO	содержания	Эле-	П	0	П	0	содержания
мент	Мето- дика 1	Мето- дика 2	Мето- дика 1	Мето- дика 2	в стандартных мент [–] образцах		Мето- дика 1	Мето- дика 2	Мето- дика 1	Мето- дика 2	в стандартных образцах
Ag	0,004	0,03	0,2	0,3	0,017 (ЭК-1)	Na	8	36	10	39	$1,8 \cdot 10^2 - 6,8 \cdot 10^3$
Al	3	$1,2\cdot 10^2$	2	$1,1\cdot 10^2$	$(0,4-1,0)$ · 10^3	Nb	0,005	0,09	1	2	0,082 - 0,20
As	0,8	2	6	8	0,16-0,76	Nd	0,001	0,03	6	8	0,22 - 1,59
В	н/о	н/о	0,6	н/о	11 - 50	Ni	0,5	2	0,5	0,6	3,2-5,8
Ba	0,03	1	0,03	1	16 - 230	Р	0,1	4	0,6	5	$(1, 5 - 2, 4) \cdot 10^3$
Be	0,03	0,1	0,2	0,3	0,01 - 0,07	Pb	0,03	0,4	6	8	0,42 - 3,7
Bi	0,001	0,1	2	2	0,023 (ЭК-1)	Rb	0,01	0,5	34	45	3,5 - 15,7
Ca	11	30	17	44	$6,7 \cdot 10^3 - 2,8 \cdot 10^4$	\mathbf{S}	7	18	2	24	$(1,0-3,4) \cdot 10^3$
Cd	0,003	0,02	0,2	0,3	0,05 - 0,16	\mathbf{Sb}	0,04	0,06	10	13	0,019 - 0,08
Ce	0,001	0,06	4	5	0,5 - 3,4	Sc	0,002	0,04	н/о	н/о	0,082 - 0,38
Co	0,005	0,06	0,4	0,5	0,2 - 1,5	Se	1,4	3,5	10	13	0,3 (ЭК-1)
Cr	0,05	0,2	0,3	0,3	4,3-5,5	Si	20	$3\cdot 10^2$	20	$3\cdot 10^2$	$4,0 \cdot 10^3 - 1,1 \cdot 10^4$
\mathbf{Cs}	0,001	0,11	н/о	н/о	0,058 - 0,108	Sn	0,05	0,1	6	8	0,09 - 0,19
Cu	0,1	2	0,3	2	6,3 - 11,2	\mathbf{Sr}	0,04	0,3	0,03	0,3	28 - 174
Fe	5	10	4	7	$7,3 \cdot 10^2 - 2,6 \cdot 10^3$	Ti	0,2	2	0,2	2	33 - 77
Κ	16	69	16	76	$7,1 \cdot 10^3 - 3,2 \cdot 10^4$	V	0,05	0,11	0,6	0,8	0,61 - 3,8
La	0,002	0,06	4	6	0,26-2,05	W	0,02	0,08	14	18	0,08 - 0,30
Li	н/о	н/о	0,2	н/о	0,55 - 1,44	Y	0,005	0,04	2	2	0,16 - 1,3
Mg	2	3	0,6	2	$(2, 4 - 4, 4) \cdot 10^3$	Yb	0,0009	0,01	н/о	н/о	0,018 - 0,074
Mn	0,08	0,4	0,2	0,3	$5,1\cdot 10^1 - 9,3\cdot 10^2$	Zn	0,5	2	0,2	1	21 - 94
Mo	0,01	0,1	4	5	0,16 - 1,2	\mathbf{Zr}	0,03	0,5	0,4	1,7	0,9-5,5

Примечание. Полужирным обозначены инструментальные пределы обнаружения; н/о — не определяли.

ния 17 из них подтверждены методом АЭС-ИСП. Концентрации остальных элементов — Ag, Bi, Cs, Nb, Pb, Sb, W, Yb и Zr — находятся ниже предела обнаружения. В дополнение к результатам, полученным после кислотного разложения, определены два элемента: Si (методами МС-ИСП и АЭС-ИСП) и Sn (только методом МС-ИСП).

Значимость расхождения концентраций, полученных для ХСС-1 разными методами, после разложения образцов по методике 1 (для

Табли	ца 5. Результаты I	МС-ИСП и АЭС-И	СП определения эле	ементов в стандарт	ном образце ЛБ-1 ($MKT/r) \ (P = 0.95)$
Эле- менты	$C_{\mathrm{MC-ИСП}} \pm \Delta,$ методика 1 (n = 5 - 7)	$C_{\text{АЭС-ИСП}} \pm \Delta,$ методика 1 (n = 5 - 7)	$C_{ m MC-ИСП} \pm \Delta,$ методика 2 (n = 5 - 7)	$C_{\rm AЭС-ИСП} \pm \Delta,$ методика 2 (n = 5 - 7)	$C_{ m arr} \pm \Delta$ [21]	$C_{\rm лит}\left(S ight)$ [26]
Ag	$0,013 \pm 0,006$	<П0	<П0	<П0	_	_
Al	$(8,5 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(8,5 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(8,5 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(8,4 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(8,3 \pm 0,1) \cdot 10^2$	_
В	н/о	46 ± 2	н/о	н/о	—	
Ba	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^2$	$(2,3 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(2,3 \pm 0,2) \cdot 10^2$	_
Bi	$0,020 \pm 0,001$	<П0	<П0	<П0	—	
Ca	$(1,65 \pm 0,04) \cdot 10^4$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(1,60 \pm 0,06) \cdot 10^4$	$(1,60 \pm 0,07) \cdot 10^4$	$(1,60 \pm 0,09) \cdot 10^4$	$1,7\ \%\ (0,3\ \%)$
Cd	$0,174 \pm 0,009$	<П0	$0,18 \pm 0,02$	<П0	$0,16 \pm 0,03$	
Ce	$1,58 \pm 0,08$	<П0	$1,6 \pm 0,1$	<П0	$1{,}5\pm0{,}12$	—
Co	$0,85 \pm 0,02$	<П0	$0,81 \pm 0,01$	<П0	$0,79 \pm 0,06$	0,90 (0,06)
Cr	$4,4 \pm 0,4$	$5,0 \pm 0,4$	$4,6 \pm 0,2$	$5,0 \pm 0,3$	$4,3 \pm 0,7$	8 (3)
\mathbf{Cs}	$0,090 \pm 0,002$	<П0	<П0	<П0	$0,085 \pm 0,008$	
Cu	$7,8 \pm 0,2$	$7,6 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,3$	$7,3 \pm 0,6$	7(2)
Fe	$(7,6 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(7,6 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(7,3 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(7,2 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(7,3 \pm 0,7) \cdot 10^2$	0,081 % (0,006 %)
Κ	$(7,2 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(7,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(7,6 \pm 0,4) \cdot 10^3$	$(7,5 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(7,1 \pm 0,4) \cdot 10^3$	0,75~%~(0,01~%)
La	$0,85 \pm 0,04$	<П0	$0,82 \pm 0,03$	<П0	$0,82 \pm 0,09$	
Li	н/о	$0,77\pm0,04$	н/о	н/о	—	
Mg	$(4,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(4,4 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(4,3 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(4,4 \pm 0,3) \cdot 10^3$	
Mn	$(9,7 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(9,5 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(8,9 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(8,9 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(9,3 \pm 0,7) \cdot 10^2$	980 (100)
Mo	$0,15 \pm 0,02$	<П0	$0,13 \pm 0,05$	<П0	—	
Na	$(1,80 \pm 0,04) \cdot 10^2$	$(1,6 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(1,67 \pm 0,09) \cdot 10^2$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(1,8 \pm 0,3) \cdot 10^2$	
Nb	$0,20 \pm 0,06$	<П0	$0,\!19\pm0,\!07$	<П0	—	—
Nd	$0,75 \pm 0,04$	<П0	$0,75 \pm 0,05$	<П0	$0,69 \pm 0,06$	—
Ni	$6,0 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,2$	$5,6 \pm 0,3$	$6,0 \pm 0,5$	$5,8 \pm 0,8$	
Р	$(1,55 \pm 0,03) \cdot 10^3$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,52 \pm 0,05) \cdot 10^3$	$(1,5 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,54 \pm 0,06) \cdot 10^3$	—
Pb	$3,5 \pm 0,1$	<П0	$3,2 \pm 0,3$	<П0	$3,7 \pm 0,5$	—
Rb	$14,0 \pm 0,6$	<П0	$11,1 \pm 0,4$	<П0	$13,7 \pm 0,8$	13,8 (0,5)
\mathbf{S}	$(1,10 \pm 0,04) \cdot 10^3$	$(1,00 \pm 0,05) \cdot 10^3$	$(1,08 \pm 0,06) \cdot 10^3$	$(1,10 \pm 0,07) \cdot 10^3$	$(1,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	—
\mathbf{Sb}	$0,061 \pm 0,002$	<П0	$0,057 \pm 0,008$	<П0	$0,057 \pm 0,011$	—
Sc	$0{,}29\pm0{,}01$	<П0	$0,30 \pm 0,02$	<П0	$0,30 \pm 0,04$	—
Si	н. о.	н. о.	$(3,9 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(4,1 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(4,0 \pm 0,7) \cdot 10^3$	—
Sn	$0,05 \pm 0,04$	<П0	$0,20 \pm 0,03$	<П0	—	—
\mathbf{Sr}	74 ± 2	78 ± 1	76 ± 2	77 ± 2	72 ± 7	73(3)
Ti	52 ± 1	57 ± 1	57 ± 3	55 ± 4	59 ± 12	62 (11)
V	$1,90 \pm 0,06$	$2,00 \pm 0,07$	$1,88 \pm 0,09$	$2,0 \pm 0,1$	$2,1\pm0,4$	2,4 (0,5)
W	$0,33 \pm 0,03$	<П0	$0,35 \pm 0,02$	<П0	$0,30 \pm 0,03$	—
Y	$0,73 \pm 0,02$	<П0	$0,70\pm0,02$	<П0	$0,69 \pm 0,06$	0,75 (0,08)
Yb	$0,080 \pm 0,009$	<П0	$0,068 \pm 0,003$	<П0	$0,074 \pm 0,007$	—
Zn	99 ± 1	96 ± 1	97 ± 3	97 ± 3	94 ± 15	99 (7)
\mathbf{Zr}	$2,4 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,1$	_	_

Примечание. н/о — не определяли; *S* — стандартное отклонение.

Таблиц	а 6. Результаты МС-Г	ІСП и АЭС-ИСП опред	еления элементов в ста	ндартном образце Тр-	1 (mkr/r) (P = 0.95)		
Эле- менты	$C_{\mathrm{MC-MCII}} \pm \Delta,$ методика 1 $(n = 5 - 7)$	$C_{\rm AЭС-ИСП} \pm \Delta,$ методика 1 $(n = 5 - 7)$	$C_{ m MC-HCII} \pm \Delta,$ методика 2 $(n = 5 - 7)$	$C_{A \ni C. HCII} \pm \Delta$, методика 2 $(n = 5 - 7)$	$C_{ m arr} \pm \Delta ~[21]$	$C_{ m nur}\pm\Delta$ [25]	$C_{ m IHT}\left(S ight)\left[26 ight]$
Ag	$0,005 \pm 0,002$	<П0	<110	<П0	1	$0,007 \pm 0,001$	
Al	$(3,40\pm0,03)\cdot10^2$	$(3,20 \pm 0,03) \cdot 10^2$	$(3,49\pm 0,02)\cdot 10^2$	$(3,60\pm0,03)\cdot10^2$	$(3,70 \pm 0,05) \cdot 10^2$	$(3,49 \pm 0,05) \cdot 10^2$	Ι
В	H/O	11 ± 1	H/O	Н/О	$11,2 \pm 1,2$	11 ± 1	I
Ba	15 ± 1	16 ± 2	16 ± 1	18 ± 2	$16,1 \pm 1,2$	$15,0\pm1,1$	I
Bi	$0,002 \pm 0,001$	<∏0	<110	<110		I	
Ca	$(6,4 \pm 0,4) \cdot 10^3$	$(6,7 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(6,5\pm0,3)\cdot10^3$	$(6,8\pm0,6)\cdot10^3$	$(6,7 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(6,7 \pm 0,6) \cdot 10^3$	$0,85\ \%\ (0,15\ \%)$
Cd	$0,048 \pm 0,006$	<∏0	$0,051 \pm 0,009$	<110	I	$0,05 \pm 0,01$	I
Ce	$0,46\pm0,02$	<∏0	$0,49\pm0,04$	<110	$0,50\pm0,05$	$0,47 \pm 0,09$	
Co	$0,21\pm0,01$	<П0	$0,22\pm0,01$	011	$0,22\pm0,02$	$0,22 \pm 0,01$	0,23 $(0,03)$
Cr	$6,1\pm0,5$	$5,5\pm0,6$	$5,1\pm0,2$	$5,5\pm0,3$	$5,5\pm0,4$	$5,4\pm0,5$	4,3 (0,9)
$\mathbf{C}_{\mathbf{S}}$	$0,056 \pm 0,004$	<∏0	<110	<110	$0,058 \pm 0,008$	$0,05 \pm 0,01$	
Cu	$5,8\pm0,5$	$5,7 \pm 0,4$	$6,4 \pm 0,3$	$6,4 \pm 0,3$	$6,3 \pm 0,6$	$5,9\pm0,2$	5,4~(0,5)
\mathbf{Fe}	$(9,3 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(9,1\pm 0,5)\cdot 10^2$	$(9,5\pm0,2)\cdot10^{2}$	$(9,7 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(9,7 \pm 0,5) \cdot 10^2$	$(9,3 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(1,11 \pm 0,01) \cdot 10^3$
К	$(1,32 \pm 0,03) \cdot 10^4$	$(1,4 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(1,35 \pm 0,08) \cdot 10^4$	$(1,4\pm0,06)\cdot10^4$	$(1,38 \pm 0,03) \cdot 10^4$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^4$	$(1,55 \pm 0,03) \cdot 10^4$
La	$0,25 \pm 0,01$	<110	$0,264 \pm 0,005$	<110	0.26 ± 0.09	0.25 ± 0.02	
Li	H/O	0.57 ± 0.07	H/O	H/O	I	$0,61\pm0,05$	I
Mg	$(2,3\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(2,4\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(2,41\pm0,08)\cdot10^3$	$(2,4\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(2,4 \pm 0,2) \cdot 10^3$	
Mn	51 ± 2	49 ± 2	52 ± 2	52 ± 2	51 ± 2	49 ± 3	54 ± 7
Mo	$0,27\pm0,01$	<П0	$0,27\pm0,02$	<110	$0,25\pm0,02$	$0,27\pm0,04$	
Na	$(7,1\pm 0,6)\cdot 10^{2}$	$(7,7 \pm 0,8) \cdot 10^2$	$(7,3 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(7,6\pm 0,5)\cdot 10^2$	$(7,5 \pm 0,6) \cdot 10^2$	$(7,4 \pm 0,9) \cdot 10^2$	
Nb	$0,10\pm0,02$	<П0	$0,09 \pm 0,02$	<110		$0,05 \pm 0,01$	
Nd	$0,20 \pm 0,01$	<П0	$0,25 \pm 0,03$	<110	$0,22\pm0,02$	$0,21\pm0,03$	
Ni	$3,2 \pm 0,3$	$2,9 \pm 0,4$	$3,1 \pm 0,1$	$2,8\pm0,1$	$3,2 \pm 0,3$	$3,1 \pm 0,2$	
Р	$(2,1\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(2,0 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(2,20\pm0,06)\cdot10^3$	$(2,1\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(2,2 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(2,1 \pm 0,2) \cdot 10^3$	
\mathbf{Pb}	$0,40 \pm 0,04$	<П0	$0,46 \pm 0,05$	<110	$0,42\pm0,06$	$0,39 \pm 0,04$	I
Rb	$15,0\pm0,5$	<П0	$10,7 \pm 0,6$	<110	$15,7 \pm 0,4$	15 ± 1	$16,5 \pm 0,3$
\mathbf{v}	$(1,8\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,7\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,8 \pm 0,2) \cdot 10^3$	$(1,93 \pm 0,05) \cdot 10^3$	
Sb	<П0	<110	<110	<110		$0,015 \pm 0,002$	
Sc	$0,084 \pm 0,002$	<110	$0,085 \pm 0,005$	<П0	$0,082 \pm 0,008$	$0,08\pm0,01$	
Si	Н. О.	н. о.	$(5,4\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(5,5\pm 0,1)\cdot 10^3$	$5,6\cdot 10^3$	I	
Sn	<П0	<110	$0,08 \pm 0,01$	<110	Ι	$0,07 \pm 0,01$	Ι

Таблиц	ца 6 (окончание)						
Эле- менты	$C_{\mathrm{MC-MCII}} \pm \Delta,$ методика 1 $(n = 5 - 7)$	$C_{A \ni C.HCH} \pm \Delta,$ методика 1 ($n = 5 - 7$)	$C_{\text{MC-ИСII}} \pm \Delta,$ методика 2 $(n = 5 - 7)$	$C_{A \ni C-HCII} \pm \Delta,$ методика 2 $(n = 5 - 7)$	$C_{ m arr} \pm \Delta ~[21]$	$C_{ m JRT} \pm \Delta [25]$	$C_{ m nur}\left(S ight)\left[26 ight]$
Sr	26 ± 1	27 ± 2	$27,0 \pm 0,5$	27 ± 1	28 ± 0.9	27 ± 1	$29,3 \pm 0,5$
Ti	$28,9 \pm 0,9$	30 ± 1	31 ± 1	31 ± 1	33 ± 5	28 ± 3	31 ± 12
Λ	$0,64 \pm 0,03$	<∏0	$0,69 \pm 0,07$	<П0	$0,61\pm0,09$	$0,66 \pm 0,06$	I
Μ	$0,07 \pm 0,01$	<∏0	$0,08 \pm 0,01$	<П0	Ι	$0,07 \pm 0,01$	Ι
Υ	$0,15 \pm 0,01$	<П0	$0,16\pm0,03$	<П0	$0,16\pm0,02$	$0,15 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,06$
$\mathbf{Y}\mathbf{b}$	$0,017 \pm 0,004$	<∏0	$0,018 \pm 0,005$	<П0	$0,018 \pm 0,002$	$0,016 \pm 0,003$	I
Zn	24 ± 1	23 ± 2	23 ± 1	24 ± 1	24 ± 1	23 ± 2	28 ± 5
Zr	$1,0 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,5$	$1,20\pm0,1$	<П0	I	$0,75\pm0,18$	I
Таблиц	а 7. Результаты MC- <i>E</i>	ІСП и АЭС-ИСП опреде	ления элементов в ста	дартном образце ЭК-1	(MKr/r) (P = 0,95)		
Элемент	гы $C_{\text{MC-ИСП}} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 5 - 7$	$C_{A \ni C. HCII} \pm \Delta,$ методика 1 $(n = 5 - 7)$	$C_{\mathrm{MC-ИСII}} \pm \Delta,$ методика 2 ($n = 5 - 7$)	$C_{ m AЭC-ИСП} \pm \Delta,$ методика 2 $(n = 5 - 7)$	$C_{\mathrm{arr}} \pm \Delta$ [21]	$C_{ m JHT}\pm\Delta~[25]$	$C_{ m mar}$ (S) [26]
Ag	$0,017 \pm 0,004$	<П0	<П0	<П0		$0,024 \pm 0,004$	
AI	$(1,02 \pm 0,03) \cdot 10^3$	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(1,00 \pm 0,07) \cdot 10^3$	$(1,0\pm 0,1)\cdot 10^3$	990 ± 120	955 ± 89	I
В	0/H	31 ± 1	H/O	H/O		32 ± 4	I
Ba	78 ± 1	$80,0 \pm 0,9$	79 ± 4	77 ± 3	78 ± 7	77 ± 6	I
Bi	$0,024 \pm 0,001$	<110	<110	<110		$0,020 \pm 0,004$	I
Са	$(2,81\pm0,08)\cdot10^4$	$(2,8 \pm 0,07) \cdot 10^4$	$(2,70 \pm 0,08) \cdot 10^4$	$(2,80\pm0,08)\cdot10^4$	$(2,8\pm0,2)\cdot10^4$	$(2,9\pm 0,2)\cdot 10^4$	$(2,94\pm0,14)\cdot10^4$
Cd	$0,11\pm0,05$	<110	$0,11\pm0,04$	<110		$0,11 \pm 0,01$	I
Ce	3.51 ± 0.05	<110	$3,70 \pm 0,08$	<110	$3,4 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,7$	I
Co	$1,40\pm0,05$	$1,3 \pm 0,1$	$1,40\pm0,06$	$1,4\pm0,05$	$1,5 \pm 0,1$	$1,41\pm0,08$	$1,6 \pm 0,2$
Cr	$4,6\pm0,1$	$4,3\pm0,5$	$5,0\pm0.3$	$4,2\pm0,5$	$5,1\pm0,5$	$5,1\pm0,4$	$5,7 \pm 2,6$
C_{S}	$0,110 \pm 0,004$	<110	<110	<110	$0,108 \pm 0,008$	$0,10\pm0,01$	I
Cu	$11,4\pm0,3$	$12,1\pm0,6$	$11,0\pm0,2$	$11,2 \pm 0,4$	$11,2\pm0,4$	$11,0\pm0,6$	$11,0\pm0,6$
Fe	$(2,6\pm 0,7)\cdot 10^{3}$	$(2,9\pm0,6)\cdot10^3$	$(2,6\pm 0,2)\cdot 10^3$	$(2,6\pm 0,3)\cdot 10^3$	$(2,6\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(2,5\pm 0,2)\cdot 10^3$	$(2,7\pm 0,1)\cdot 10^3$
К	$(3,1\pm 0,3)\cdot 10^4$	$(3,1\pm 0,3)\cdot 10^4$	$(2,9\pm 0,2)\cdot 10^4$	$(2,9\pm 0,3)\cdot 10^4$	$(3,2\pm 0,1)\cdot 10^4$	$(3,3 \pm 0,3) \cdot 10^4$	$(3,42\pm0,16)\cdot10^4$
La	$2,04\pm0,03$	<110	$2,00\pm0.05$	<110	$2,1 \pm 0,1$	$2,1 \pm 0,3$	
Li	U/H	$1,3 \pm 0,1$	H/O	H/O	$1,4 \pm 0,2$	$1,6 \pm 0,2$	
Mg	$(3,2\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(3,3\pm0,1)\cdot10^3$	$(3,20\pm0,05)\cdot10^3$	$(3,2\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(3,2\pm 0,2)\cdot 10^3$	$(3,2\pm 0,2)\cdot 10^3$	I
Mn	$(5,2\pm 0,1)\cdot 10^2$	$(5,3\pm0,1)\cdot10^2$	$(5,36\pm0,06)\cdot10^2$	$(5,3\pm 0,1)\cdot 10^2$	$(5,2\pm0,3)\cdot10^2$	$(5,0\pm 0,3)\cdot 10^2$	$(5,5\pm 0,2)\cdot 10^2$
Mo	$1,3 \pm 0,1$	<П0	$1,26 \pm 0,08$	<П0	I	$1,2 \pm 0,1$	1

«Заводская лаборатория. Диагностика материалов». 2019. Том 85. № 6

19

Элементы _в	$C_{ m MC-MCII} \pm \Delta,$ методика 1 ($n = 5 - 7$)	$C_{{ m A} end{tmatrix} GA end{tmatrix} C_{{ m A} end{tmatrix} C_{{ m A} end{tmatrix} C_{{ m A} end{tmatrix} GA end{tmatrix} C_{{ m A} end{tmatrix} C_$	$C_{ m MC-HCII} \pm \Delta,$ методика 2 $(n = 5 - 7)$	$C_{\mathrm{A}\mathrm{9C-MCII}}\pm\Delta,$ методика 2 $(n=5-7)$	$C_{ m arr} \pm \Delta ~[21]$	$C_{ m nur} \pm \Delta ~[25]$	$C_{ m ner}~({ m S})~[26]$
Na	$(7,0\pm 0,2)\cdot 10^3$	$(6,5\pm0,3)\cdot10^3$	$(6,5\pm0,3)\cdot10^3$	$(6,9\pm0,5)\cdot10^3$	$(6,9\pm0,5)\cdot10^3$	$(6,8 \pm 0,3) \cdot 10^3$	
Nb	$0,23\pm0,01$	<П0	$0,20\pm0,02$	<110	I	$0,18\pm0,03$	I
Nd	$1,59\pm0,02$	<110	$1,80 \pm 0,07$	<110	$1,6 \pm 0,2$	$1,6\pm0,3$	I
Ni	$3,4 \pm 0,2$	$3,8\pm0,2$	$3,6 \pm 0,3$	$3,3 \pm 0,3$	$3,7 \pm 0,4$	$3,9 \pm 0,2$	I
Ь	$(2,59\pm0,08)\cdot10^3$	$(2,8\pm0,1)\cdot10^3$	$(2,65\pm0,08)\cdot10^3$	$(2,6\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(2,4\pm0,3)\cdot10^3$	$(2,7\pm 0,2)\cdot 10^3$	I
\mathbf{Pb}	$1,45\pm0,07$	<110	$1,37 \pm 0,06$	<110	I	$1,3 \pm 0,2$	I
Rb	$3,50\pm0,07$	<10	$1,6 \pm 0,1$	<110	$3,5\pm0,3$	$3,6 \pm 0,2$	$3,3 \pm 0,2$
S	$(3,33 \pm 0,07) \cdot 10^3$	$(3,4\pm0,1)\cdot10^3$	$(3,1\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(3,2\pm 0,1)\cdot 10^3$	$(3,4\pm 0,5)\cdot 10^3$	$(4,1\pm 0,5)\cdot 10^3$	
Sb	$0,10\pm0,03$	<П0	$0,10\pm0,02$	<110	Ι	$0,07 \pm 0,01$	Ι
Sc	$0,39 \pm 0,01$	<П0	$0,38 \pm 0,01$	<110	$0,38\pm0,02$	$0,37 \pm 0,06$	Ι
Si	н.о.	н.о.	$(1,10\pm0,05)\cdot10^4$	$(1,10\pm0,06)\cdot10^4$	Ι		Ι
Sn	$0,10\pm0,03$	<П0	$0,16\pm0,05$	<110	Ι	$0,12 \pm 0,02$	Ι
\mathbf{Sr}	$(1,70 \pm 0,02) \cdot 10^2$	$(1,7 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(1,65\pm 0,04)\cdot 10^2$	$(1,64\pm 0,05)\cdot 10^2$	174 ± 9	162 ± 9	$(1,73 \pm 0,04) \cdot 10^2$
Ti	78 ± 2	80 ± 4	74 ± 3	78 ± 4	77 ± 14	65 ± 9	73 ± 10
Λ	$3,9 \pm 0,1$	$3,9 \pm 0,1$	$3,9\pm0,1$	$4,0\pm0,2$	$3,4\pm0,4$	$4,1\pm0,4$	$7,2 \pm 3,9$
Μ	$0,19\pm0,01$	<110	н.о.	<110	I	0,18	I
Υ	$1,30\pm0,03$	<П0	$1,25 \pm 0,03$	<110	Ι	$1,3 \pm 0,1$	Ι
$\mathbf{Y}\mathbf{b}$	$0,11\pm0,03$	<П0	$0,10\pm0,01$	<110	$0,074 \pm 0,006$	$0,12\pm0,03$	Ι
Zn	$20,3\pm0,07$	$21 \pm 0,1$	$20,0\pm0,05$	20 ± 0.05	21 ± 1	19 ± 1	25 ± 5
Zr	$2,6 \pm 0,1$	$2,5\pm0,1$	$2,66\pm0,03$	$2,5\pm0,1$	Ι	$1,7 \pm 0,3$	Ι
Таблица 8.	Результаты МС-ИСІ	I и АЭС-ИСП опред∈	ления элементов в канд	цидате в стандартные	образцы XCC-1 (мкг/г) (P	= 0.95)	
Элементы	$C_{\rm MC-HCII} \pm \Delta$, merc	рдика 1 $(n = 9 - 10)$	$C_{\rm AЭC-ИСП} \pm \Delta$, методика 1	$(n = 9 - 10)$ $C_{\rm MC-MC}$	$_{\Pi} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 9 - 10$	$0) \qquad C_{A\partial C-MCII} \pm \Delta, 1$	reroдика 2 (n = 9 - 10)
Ag	0,022 :	± 0,002	<П0		<П0		<П0
Al	$(1,90 \pm$	$0,6)\cdot 10^2$	$(1,80 \pm 0,06)$.	10^{2}	$(1,75 \pm 0,03) \cdot 10^2$	(1,73	$\pm 0,03) \cdot 10^2$
В	H	.0.	$13,0 \pm 0,1$		н.о.		<∏0
Ba	4,7 :	± 0.5	$4,5 \pm 0,6$		$4,7\pm0,5$	4	$,6 \pm 0,7$
Bi	0,004 :	\pm 0,001	<110		<П0		<110
Ca	$(4,0 \pm 0)$	$0,1)\cdot 10^3$	$(4,2 \pm 0,3) \cdot 10$	03	$(4,1 \pm 0,6) \cdot 10^3$	(4,2	$\pm 0,5) \cdot 10^3$
Cd	0,040 :	$\pm 0,004$	<110		$0,041 \pm 0,008$		<110

Таблица 7 (окончание)

(окончание)
80
Таблица

Элементы	$C_{\rm MC-MCII} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 9 - 10$)	$C_{\rm ABC-HCII} \pm \Delta$, методика 1 ($n = 9 - 10$)	$C_{\rm MC-HCII} \pm \Delta$, методика 2 ($n = 9 - 10$)	$C_{\rm ADC-MCII}\pm\Delta,$ методика 2 $(n$ = 9 – 10)
Ce	$0,17\pm0,01$	<П0	$0,18\pm0,01$	<П0
Co	$0,150 \pm 0,008$	<П0	$0,16\pm0,01$	<П0
\mathbf{Cr}	$3,20\pm0,07$	$3,10\pm0,09$	$3,10\pm0,07$	$3,00\pm0,06$
$\mathbf{C}_{\mathbf{S}}$	$0,020\pm0,002$	<П0	<П0	<110
Cu	$3,9\pm0,1$	$3,8 \pm 0,1$	3.9 ± 0.3	$3,6\pm0,2$
Не	$(4,6\pm 0,3)\cdot 10^2$	$(5,0\pm 0,3)\cdot 10^2$	$(4,6 \pm 0,1) \cdot 10^2$	$(4,7 \pm 0,1) \cdot 10^2$
К	$(4,6\pm0,3)\cdot10^3$	$(4,7 \pm 0,5) \cdot 10^3$	$(4,8 \pm 0,3) \cdot 10^3$	$(5,0\pm 0,3)\cdot 10^3$
La	$0,094 \pm 0,003$	<П0	$0,093 \pm 0,003$	<П0
${ m Mg}$	$(1,20 \pm 0,04) \cdot 10^3$	$(1,20 \pm 0,07) \cdot 10^3$	$(1,20 \pm 0,02) \cdot 10^3$	$(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Mn	$(1,9 \pm 0,3) \cdot 10^2$	$(2,1\pm 0,1)\cdot 10^2$	$(1,94 \pm 0,08) \cdot 10^2$	$(1,9 \pm 0,1) \cdot 10^2$
Mo	$0,11\pm0,01$	<П0	$0,12\pm0,01$	<П0
Na	40 ± 2	40 ± 2	39 ± 4	41 ± 3
Nb	$0,022 \pm 0,002$	<П0	<П0	<П0
Nd	$0,072 \pm 0,004$	<П0	$0,08\pm0,01$	<П0
Ni	$1,9\pm0,2$	$2,1 \pm 0,3$	$1,9\pm0,2$	$2,1\pm0,2$
Ь	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,30 \pm 0,07) \cdot 10^3$	$(1,3 \pm 0,1) \cdot 10^3$	$(1,30 \pm 0,07) \cdot 10^3$
Pb	$0,36\pm0,04$	<П0	<110	<П0
Rb	$2,4\pm0,1$	<110	н.о.	н.о.
S	$(8,3 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(8,6\pm 0,2)\cdot 10^2$	$(7,6 \pm 0,4) \cdot 10^2$	$(8,0 \pm 0,3) \cdot 10^2$
\mathbf{Sb}	$0,042 \pm 0,004$	<П0	<П0	<110
Sc	$0,032 \pm 0,002$	<П0	$0,038 \pm 0,008$	<110
Si	н.о.	Н.О.	$(1,20 \pm 0,07) \cdot 10^3$	$(1,30 \pm 0,1) \cdot 10^3$
Sn	<110	<110	$0,19\pm0,05$	<110
Sr	$11,4\pm0,3$	$12,0\pm0,6$	$11,9\pm0,3$	$11,9\pm0,3$
Ti	$9,4\pm0,6$	$9,1\pm0,5$	$8,7 \pm 0,6$	$9,3\pm0,5$
Λ	$0,21\pm0,04$	<П0	$0,26\pm0,03$	<П0
Μ	$0,063 \pm 0,007$	<110	<110	<П0
Υ	$0,065 \pm 0,009$	<П0	$0,08\pm0,01$	<П0
$_{ m Yb}$	$0,009 \pm 0,001$	<П0	<110	<П0
Zn	45 ± 1	44 ± 2	44 ± 1	45 ± 2
Zr	$0,39\pm0,05$	<П0	<110	<110

Элементы	$C_{\rm cp}$, мкг/г, МС-ИСП ($n = 10$)	S_r , %	$C_{\rm cp}$, мкг/г, АЭС-ИСП ($n = 10$)	S_r , %	$t_{_{ m ЭКСП}} \; (t_{_{ m TAGЛ}} = 2,26)$
Al	$1,90\cdot 10^2$	3	$1,80\cdot 10^2$	3	1,87
Ba	4,7	10	4,5	5	0,94
Ca	$4,0\cdot 10^3$	3	$4,2\cdot 10^3$	7	1,54
Cr	3,20	3	3,10	3	1,83
Cu	3,9	3	3,8	3	1,50
Fe	$4,6\cdot 10^2$	7	$5,0\cdot 10^2$	6	2,22
Na	40	8	40	5	0,06
K	$4,6\cdot 10^3$	7	$4,7\cdot 10^3$	9	0,46
Mg	$1,2\cdot 10^3$	3	$1,2\cdot 10^3$	5	0,03
Mn	$1,9\cdot 10^2$	4	$2,1\cdot 10^2$	5	2,10
Ni	1,9	8	2,1	9	2,02
Р	$1,3\cdot 10^3$	7	$1,3\cdot 10^3$	5	0,02
\mathbf{S}	$8,6\cdot 10^2$	5	$8,6\cdot 10^2$	6	0,04
Si	$1,2\cdot 10^3$	6	$1,3\cdot 10^3$	8	1,94
\mathbf{Sr}	11,4	6	12	7	1,36
Ti	9,4	10	9,1	9	0,59
Zn	45	2	44	5	1,03

Таблица 9. Оценка значимости расхождения результатов, полученных методами МС-ИСП и АЭС-ИСП для ХСС-1

кремния — по методике 2), оценивали по t-критерию (табл. 9) [29]. Рассчитанные значения t-критерия не превышают критического значения ($t_{\text{табл}} = 2,26$) ни для одного из 17 элементов, что позволяет сделать вывод о незначимом различии в средних значениях, полученных разными методами. Таким образом, использование только метода АЭС-ИСП для определения этих элементов значительно упростит и ускорит анализ в целом, поскольку позволит сократить до минимума количество элементов, определяемых в среднем и высоком разрешении при МС-ИСП анализе.

Заключение

В процессе работы опробованы два способа химической подготовки растительных образцов, дополняющие друг друга и обеспечивающие переведение в раствор требуемых элементов. Продемонстрирована согласованность результатов измерений, полученных методами МС-ИСП и АЭС-ИСП с использованием разных методик химической подготовки. Правильность результатов определения элементов подтверждена сравнением с аттестованными значениями для исследованных стандартных образцов. Кандидат в стандартные образцы состава ХСС-1 проанализирован методами МС-ИСП и АЭС-ИСП после разложения в соответствии с двумя использованными способами пробоподготовки, получены новые данные по 37 элементам методом МС-ИСП, результаты определения 17 из них подтверждены методом АЭС-ИСП, и еще один элемент (В) определен только методом АЭС-ИСП. Показано,

что сочетание двух методов анализа для определения элементного состава образцов позволяет расширить набор определяемых элементов и сократить общее время анализа.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Сокольская Т. А., Шемерянкина Т. Б., Даргаева Т. Д. Использование стандартных образцов для анализа лекарственных растительных препаратов / Ведомости Научного центра экспертизы средств медицинского применения. 2011. № 2. С. 43 46.
- Bodnar M., Konieczka P. Evaluation of candidate reference material obtained from selenium-enriched sprouts for the purpose of selenium speciation analysis / LWT — Food Science and Technology. 2016. Vol. 70. N 01. P. 286 – 295.
- 3. Wise S. A., Phillips M. M. Evolution of reference materials for the determination of organic nutrients in food and dietary supplements a critical review / Anal. Bioanal. Chem. 2019. Vol. 411. N 1. P. 97 127.
- Пупышев А. А., Суриков В. Т. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой. Образование ионов. — Екатеринбург: УрО РАН, 2006. — 276 с.
- Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. — М.: Недра, 1988. — 288 с.
- Operating manual for Element ICP-MS. Thermo Quest Finigan. — Germany, 1998.
- 7. Temminghoff E. E. J. M., Houba V. J. G. Plant analysis procedures. Boston: Springer Netherlands, 2004. 187 p.
- 8. Бок Р. Методы разложения в аналитической химии / Пер. с англ. М.: Химия, 1984. 432 с.
- Sucharová J., Suchara I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures / Anal. Chem. Acta. 2006. Vol. 576. N 2. P. 163 – 176.
- Borkowska-Burnecka J. Microwave assisted extraction for trace element analysis of plant materials by ICP-AES / Fresenius J. Anal. Chem. 2000. Vol. 368. N 6. P. 633 – 637.

 $\mathbf{23}$

- Krachler M., Mohl C., Emons H., Shotyk W. Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS / J. Anal. At. Spectrom. 2002. N 17. P. 844 – 851.
- Hamilton M. A., Rode P. W., Merchant M. E., Sneddon J. Determination and comparison of heavy metals in selected seafood, water, vegetation and sediments by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry from an industrialized and pristine waterway in Southwest Louisiana / Microchem. J. 2008. Vol. 88. P. 52 – 55.
- Kingston H. M., Haswell S. J. Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications. — Washington, DC: American Chemical Society, 1997. — 800 p.
- ОФС.1.5.3.0009.15. Определение содержания тяжелых металлов и мышьяка в лекарственном растительном сырье и лекарственных растительных препаратах. Государственная фармакопея Российской Федерации XIII, 2015.
- ПНД Ф 16.1:2.3:3.11–98. Количественный химический анализ почв. Методика выполнения измерений содержания металлов в твердых объектах методом спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой. М., 2005.
- ПНД Ф 16.2.2:2.3.71–2011. Методика измерений массовых долей металлов в осадках сточных вод, донных отложениях, образцах растительного происхождения спектральными методами. — М., 2011.
- 17. Колесников М. П. Формы кремния в растениях / Успехи биол. химии. 2001. № 41. С. 301 332.
- 18. Карандашев В. К., Туранов А. Н., Орлова Т. А. Использование метода масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в элементном анализе объектов окружающей среды / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 12 22.
- Feng X., Wu S., Warmby A., Wittmeier A. Microwave digestion of plant and grain standard references materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by inductively coupled plasma mass-spectrometry / J. Anal. At. Spectrom. 1999. Vol. 14. P. 939 – 946.
- НСАМ № 512-МС. Определение элементного состава образцов растительного происхождения атомно-эмиссионным и масс-спектральным методами анализа. — М.: ФНМЦ ЛИСМС «ВИМС», 2011. — 50 с.
- Стандартные образцы состава. http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztsy-sostava? Itemid=746 (дата обращения: 09.12.2018).
- Moody J. R., Beary E. S. Purified reagents for trace metal analysis / Talanta. 1982. Vol. 29. N 11A. P. 1003 – 1010.
- Николаева И. В., Палесский С. В., Козьменко О. А., Аношин Г. Н. Определение редкоземельных и высокозарядных элементов в стандартных геологических образцах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (МС-ИСП) / Геохимия. 2008. № 10. С. 1085 – 1091.
- 24. Николаева И. В., Палесский С. В., Чирко О. С., Черноножкин С. М. Определение основных и примесных элементов в силикатных породах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой после сплавления с LiBO₂ / Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 2. С. 1 – 9.
- 25. Смирнова Е. В., Зарубина О. В. Определение макро- и микроэлементов в биологических стандартных образцах растительного и животного происхождения методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 45 – 57.
- 26. Маркова Ю. Н., Анчутина Е. А., Кербер Е. В. и др. Оценка пригодности методики измерений состава горных пород для анализа растительных материалов рентгенофлуоресцентным методом с использованием синхротронного излучения / Стандартные образцы. 2013. № 4. С. 19 – 24.
- Новицкий П. В., Зограф И. А. Оценка погрешностей результатов измерений. — Л.: Энергоатомиздат, 1985. — 248 с.
- Васильева И. Е., Шабанова Е. В., Суслопарова В. Е., Манохина С. Н. Оценивание согласованности китайских и российских стандартных образцов растений по данным масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / Стандартные образцы. 2014. № 3. С. 24 – 32.

29. Образовский Е. Г. Основы химической метрологии: учеб. пособие. — Новосибирск: НГУ, 2012. — 180 с.

REFERENCES

- Sokol'skaya T. A., Shemeryankina T. B., Dargaeva T. D. Use of reference standards for the analysis of herbal medicines / Vedom. Nauch. Tsentra Éksp. Sredstv Med. Prim. 2011. N 2. P. 43 – 46 [in Russian].
- Bodnar M., Konieczka P. Evaluation of candidate reference material obtained from selenium-enriched sprouts for the purpose of selenium speciation analysis / LWT — Food Science and Technology. 2016. Vol. 70. N 01. P. 286 – 295.
- Wise S. A., Phillips M. M. Evolution of reference materials for the determination of organic nutrients in food and dietary supplements — a critical review / Anal. Bioanal. Chem. 2019. Vol. 411. N 1. P. 97 – 127.
- Pupyshev A. A., Surikov V. T. Inductively coupled plasma mass-spectrometry. Ion formation. — Yekaterinburg: UrO RAN, 2006. — 276 p. [in Russian].
- Tompson M., Walsh J. N. Handbook of inductively coupled plasma spectrometry. — Glasgow: Blackie & Son Ltd., 1983. — 273 p.
- 6. Operating manual for Element ICP-MS. Thermo Quest Finigan. Germany, 1998.
- 7. Temminghoff E. E. J. M., Houba V. J. G. Plant analysis procedures. Boston: Springer Netherlands, 2004. 187 p.
- Bok R. A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. — Weinheim/Bergstr, Verlag Chemie GmbH, 1979. — 444 p.
- Sucharová J., Suchara I. Determination of 36 elements in plant reference materials with different Si contents by inductively coupled plasma mass spectrometry: comparison of microwave digestions assisted by three types of digestion mixtures / Anal. Chem. Acta. 2006. Vol. 576. N 2. P. 163 – 176.
- Borkowska-Burnecka J. Microwave assisted extraction for trace element analysis of plant materials by ICP-AES / Fresenius J. Anal. Chem. 2000. Vol. 368. N 6. P. 633 – 637.
- Krachler M., Mohl C., Emons H., Shotyk W. Influence of digestion procedures on the determination of rare earth elements in peat and plant samples by USN-ICP-MS / J. Anal. At. Spectrom. 2002. N 17. P. 844 – 851.
- Hamilton M. A., Rode P. W., Merchant M. E., Sneddon J. Determination and comparison of heavy metals in selected seafood, water, vegetation and sediments by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry from an industrialized and pristine waterway in Southwest Louisiana / Microchem. J. 2008. Vol. 88. P. 52 – 55.
- Kingston H. M., Haswell S. J. Microwave-Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications. — Washington, DC: American Chemical Society, 1997. — 800 p.
- OFS 1.5.3.0009.15. Official pharmacopoeian standard. Determination of heavy metals and arsenic in plants and medicines. Gos. Farmakopeia RF, 2015 [in Russian].
- Federal nature protection standard PND F 16.1:2.3:3.11–98. Quantitative chemical analysis of soils. Technique of the determination of metals in solids by inductively coupled plasma spectrometry. — Moscow, 2005 [in Russian].
- 16. Federal nature protection standard PND F 16.2.2:2.3.71–2011. Technique of the determination of the mass fractions of metals in sediments of the waste waters, marine sediments, and plant materials by spectral methods. — Moscow, 2011 [in Russian].
- Kolesnikov M. P. Forms of silica in plants / Usp. Biol. Khimii. 2001. N 41. P. 301 – 332 [in Russian].
- Karandashev V. K., Turanov A. N., Orlova T. A. Use of mass spectrometry with inductively coupled plasma method for element analysis of surrounding medium objects / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2007. Vol. 73. N 1. P. 12 – 22 [in Russian].
- Feng X., Wu S., Warmby A., Wittmeier A. Microwave digestion of plant and grain standard references materials in nitric and hydrofluoric acids for multi-elemental determination by inductively coupled plasma mass-spectrometry / J. Anal. At. Spectrom. 1999. Vol. 14. P. 939 – 946.

- NSAM N 512-MS. Determination of element composition in plant materials by atomic-emission and mass-spectral methods of analysis. — Moscow: FNMC LISMS "VIMS", 2011. — 50 p. [in Russian].
- Reference materials. http://www.igc.irk.ru/ru/component/flexicontent/item/3412-standartnye-obraztsy-sostava?Itemid=746 (accessed December 9, 2018) [in Russian].
- Moody J. R., Beary E. S. Purified reagents for trace metal analysis / Talanta. 1982. Vol. 29. N 11A. P. 1003 – 1010.
- Nikolaeva I. V., Palesskii S. V., Koz'menko O. A., Anoshin G. N. Analysis of geologic reference materials for REE and HFSE by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) / Geochem. Int. 2008. N 10. P. 1085 – 1091.
- Nikolaeva I. V., Palesskii S. V., Chirko O. S., Chernonozhkin S. M. Determination of major and trace elements by inductively coupled mass-spectrometry in silicate rocks after fusion with LiBO₂ / Analit. Kontrol'. 2012. Vol. 16. N 2. P. 1 – 9 [in Russian].

- 25. Smirnova E. V., Zarubina O. V. Determination of major and trace elements in biologica certified reference materials of plant and animal origin by inductively coupled mass-spectrometry / Standart. Obraztsy. 2014. N 3. P. 45 – 57 [in Russian].
- 26. Markova Iu. N., Anchutina E. A., Kerber E. V., et al. Applicability evaluation of procedure for measurment of rock composition for analysis of plant materials by X-ray fluorescence method with the use of synchrotron radiation / Standart. Obraztsy. 2013. N 4. P. 19 – 24 [in Russian].
- Novitskii P. V., Zograf I. A. Assessment of the error of measurement results. Leningrad: Énergoatomizdat, 1985. 248 p. [in Russian].
- 28. Vasil'eva I. E., Shabanova E. V., Susloparova V. E., Manokhina S. N. Assessing extent-of-equivalence of Chinese and Russian certified reference materials of plants using data of mass spectrometry with inductively coupled plasma / Standart. Obraztsy. 2014. N 3. P. 24 – 32 [in Russian].
- 29. **Obrazovskii E. G.** Basics of the chemical metrology: study manual. Novosibirsk: Izd. NGU, 2012. 180 p. [in Russian].

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-24-29

АНАЛИЗ ГЕОЛОГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ С ГРАДУИРОВКОЙ В ОТНОСИТЕЛЬНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЯХ

© Татьяна Анатольевна Каримова^{1*}, Георгий Львович Бухбиндер²

 AO «Сибирское ПГО», Россия, 660020, г. Красноярск, ул. Березина, Зд; e-mail: *malaeva.tatyana@bk.ru
 Представительство Intertech Trading Corporation, Россия, 660049, г. Красноярск, ул. Ленина, 52; e-mail: glb@intertech-corp.ru

> Статья поступила 28 декабря 2018 г. Поступила после доработки 3 апреля 2019 г. Принята к публикации 22 апреля 2019 г.

При выполнении силикатного анализа геологических материалов методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) впервые на практике реализован способ градуировки в относительных концентрациях, который ранее применялся только для анализа цветных и черных металлов. В случае геологических материалов при реализации градуировки в относительных концентрациях необходимо принять во внимание и решить следующие проблемы: не все компоненты проб определяются методом АЭС-ИСП; матричные элементы могут присутствовать в разных степенях окисления. Растворение ГСО состава руд и геологических материалов проведено в две стадии в автоклавах при температуре 180 °C в системе HotBlock 200. На первой стадии использовали смесь HCl, HNO₃ и HF, на второй — добавляли 4 %-ный раствор H₃BO₃. Выполнено сравнение повторяемости и промежуточной прецизионности при использовании градуировки в относительных концентрациях, в абсолютных интенсивностях и с индием в качестве внутреннего стандарта при определении SiO₂ (в диапазоне содержаний 40 - 75%), Al₂O₃, (5 - 20%) $CaO (0,25-15 \%), MgO (0,1-15 \%), Fe_2O_3 (0,5-15 \%), Na_2O (0,5-10 \%), K_2O (0,5-5 \%), CaO (0,25-10 \%), K_2O (0,5-5 \%), K_2O$ P_2O_5 (0,01 – 0,3 %), MnO (0,03 – 0,5 %), TiO₂ (0,05 – 2 %). Градуировка в относительных концентрациях обеспечивает лучшие метрологические характеристики по сравнению с другими вариантами градуировки при анализе геологических материалов. Основные причины такого улучшения: исключение погрешности калибровки мерной посуды и погрешности взвешивания навесок анализируемых материалов из суммарной погрешности анализа; измерение больших значений интенсивностей элемента основы; более высокая точность измерения отношения интенсивностей по сравнению с измерением абсолютных интенсивностей.

Ключевые слова: геологические материалы; градуировка в относительных концентрациях; силикатный анализ; АЭС-ИСП.

ANALYSIS OF GEOLOGICAL MATERIALS BY ICP-AES WITH CALIBRATION IN CONCENTRATION RATIO

© Tatyana A. Karimova^{1*}, George L. Buchbinder²

¹ Siberian PGO, 3d Berezina st., Krasnoyarsk, 660020, Russia; e-mail: *malaeva.tatyana@bk.ru

² Intertech Trading Corporation in Siberia, 52 Lenina st., Krasnoyarsk, 660049, Russia; e-mail: glb@intertech-corp.ru

Received December 28, 2018. Revised April 3, 2019. Accepted April 22, 2019.

A method of calibration in relative concentrations (concentration ratio) previously used only in analysis of non-ferrous and ferrous metals was first implemented when performing silicate analysis of geological materials using atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (AES-ICP). Prior to apply the Concentration Calibration Ratio to analysis of geological materials it is necessary to consider and address the following problems: some of the components are not determined by ICP-AES, matrix elements may be present in different oxidation states. Sample preparation of ores and geological materials was carried out in autoclaves heated at 180°C using HotBlock 200 system. A mixture HCl/HNO₃/HF was used at the first step and then added with a 4% H₃BO₃ solution. The repeatability and intermediate precision of determination when using Concentration Ratio Calibration, calibration without internal standard and Calibration with In as internal standard are compared for determination of SiO_2 (content 40 – 75%), Al_2O_3 $(5-20\%), CaO~(0.25-15\%), MgO~(0.1-15\%), Fe_2O_3~(0.5-15\%), Na_2O~(0.5-10\%), K_2O~(0.5-5\%), P_2O_5~(0.5-10\%), Na_2O~(0.5-10\%), K_2O~(0.5-5\%), P_2O_5~(0.5-10\%), Na_2O~(0.5-10\%), K_2O~(0.5-10\%), Na_2O~(0.5-10\%), Na_2O~(0.5-10\%),$ (0.01 - 0.3%), MnO (0.03 - 0.5%), and TiO₂ (0.05 - 2%). The use of Concentration Ratio Calibration provides better metrological characteristics, repeatability and precision in analysis of geological materials compared to other calibration procedures due to elimination of the calibration error of balances and volumetric flasks from total error of analysis; measuring the large intensities of the base element; and better accuracy of measuring the intensity ratio compared to absolute intensity measurements.

Keywords: geological materials; concentration ratio calibration; silicate analysis; ICP-AES.

Введение

Метод атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) широко используется для анализа геологических материалов [1 - 3]. Хотя сам метод характеризуется хорошей повторяемостью измерений (S_r — не более 0,5 – 1 % отн.), существующие методики анализа геологических материалов с использованием АЭС-ИСП имеют метрологические характеристики (σ_r на уровне 1 – 10 % отн.) [4, 5], которые уступают классическим химическим методам анализа. Это может быть связано с неэффективными способами пробоподготовки и градуировки, используемыми в методиках.

Перспективным направлением повышения точности результатов анализа геологических материалов методом АЭС-ИСП является градуировка в относительных концентрациях. Такой вариант градуировки используется при анализе цветных и черных металлов [6, 7], когда можно утверждать, что:

$$C_{\rm och} + C_1 + C_2 + \dots + C_n = 100 \%. \tag{1}$$

В случае геологических материалов при реализации градуировки в относительных концентрациях необходимо принять во внимание и решить следующие проблемы: не все компоненты проб определяются методом АЭС-ИСП; матричные элементы, которые вносят большой вклад в сумму 100 %, могут присутствовать в разных степенях окисления. Цель данной работы — реализация способа градуировки в относительных концентрациях при анализе геологических образцов методом АЭС-ИСП и сопоставление метрологических характеристик разработанного способа градуировки с градуировкой в абсолютных интенсивностях и с использованием внутреннего стандарта.

Экспериментальная часть

В работе использовали спектрометр iCAP 7400 Duo производства Thermo Fisher Scientific (США) с двойным наблюдением плазмы и программным обеспечением iTEVA, которое включает опцию градуировки в относительных концентрациях. Измерения проводили, используя и аксиальный — для определения примесных компонентов с максимально высокой чувствительностью, и радиальный обзор плазмы — для достижения максимальной точности при определении матричных компонентов по линейным градуировочным графикам с высоким отношением сигнал/шум. Выбранные линии, распределение их по группам, отнесение к линиям внутреннего стандарта приведены в табл. 1.

Для нескольких матричных элементов использовали по две линии и их переключение в целях расширения динамического диапазона методики (табл. 2).

Растворение образцов проводили в системе подготовки проб в закрытых пробирках и авто-

	Линии определяемых элементов, нм
Si I 212,412, аксиальный обзор плазмы	Co II 228,616; Cr II 205,560; Mo II 202,030; Ni II 231,604; P I 213,618; S I 182,034; Pb II 220,353; Zn II 206,200
Si I 212,412, радиальный обзор плазмы	Al I 237,312; Ba II 455,403; Be II 313,107; Ca II 317,933; Ca II 318,128; Fe II 271,441; Fe II 275,574; La II 333,749; Mg II 279,079; Mn II 257,610; Sr II 421,552; Ti II 337,280; V II 292,402; Y II 371,030; Zr II 339,198
Si I 390,552, радиальный обзор плазмы	Al I 394,401; Cu I 324,754; K I 766,490; Li I 670,784; Na I 589,592; Na I 818,326; Mg I 285,213

Таблица 1. Распределение выбранных аналитических линий элементов по группам

Таблица 2. Диапазоны определяемых содержаний макрокомпонентов в геологических образцах

Компонент	Аналитическая линия, нм	Диапазон определяемых содержаний компонента, %
$\overline{\text{Al}_2\text{O}_3}$	394,401	0,02 - 16
	237,312	15 - 30
Fe_2O_3	275,574	0,01 - 12
	271,441	10 - 40
MgO	285,213	0,01 - 3
	279,079	1 - 15
CaO	317,933	0,01 - 15
	318,128	12 - 30
Na_2O	589,592	0,05 - 5
	818,326	4 - 15
P_2O_5	$213,\!618^*$	0,001 - 0,075
	213,618**	0,07 - 2
K_2O	766,490	0,02 - 5
MnO	257,610	0,01 - 2
${\rm TiO}_2$	337,280	0,01 - 2
SiO_2	212,412	25 - 100
	390,552	
S	182,034	0,002 - 2
Примечани диальный оба	е. * — аксиальні зор плазмы.	ый обзор плазмы; ** — ра

клавах HotBlock 200 производства Environmental Express (США). Для градуировки использовали кремний чистотой 99,999 % и ГСО горных пород и руд: СГД-2А и ССв-1 производства ГЕОХИ СО РАН (г. Иркутск); СО-20 производства ОАО «ЗСИЦ» (г. Новокузнецк); СНС-1 и ДВТ производства НИИ прикладной физики ФГБОУ ВПО «Иркутский государственный университет»; ОСО 48-85 производства ЗАО «Центргеоаналит» (г. Караганда). Эти стандартные образцы в достаточно полной мере отражают содержание определяемых компонентов в разнообразных геологических материалах и позволяют построить градуировочные зависимости в диапазонах содержаний, указанных в табл. 2.

Обсуждение результатов

Мы разработали схему применения градуировки в относительных концентрациях для геологических материалов. В первом приближении формулу (1) с учетом потерь при прокаливании (п.п.п.) можно переписать следующим образом:

$$C_{\text{SiO}_{2}} + C_{\text{Al}_{2}\text{O}_{3}} + C_{\text{Fe}_{2}\text{O}_{3}} + C_{\text{CaO}} + \dots$$
$$\dots + C_{\text{S}} + \dots + C_{\text{ZrO}_{2}} + \pi, \pi, \pi, \pi = 100\%.$$
(2)

Хотя в действительности элементы в исходных пробах находятся в составе разнообразных минералов, эта формула справедлива, так как в итоге большинство минералов можно записать в виде оксидов. Запись матричных элементов в виде оксидов является традиционной при выполнении силикатного анализа геологических материалов [2]. В большинстве свидетельств на стандартные образцы матричные элементы горных пород указаны в виде оксидов: SiO₂, Al₂O₃, CaO, MgO, Fe₂O₃, Na₂O, K₂O, P₂O₅, MnO, TiO₂. B ypabнение 2 мы включили все элементы в виде оксидов, кроме серы. Достаточно часто такие элементы, как Ba, Sr, Zn, Zr, присутствуют в больших количествах, чем P, Mn, Ti. Для серы было сделано исключение, так как она может быть связана с другими элементами не только через кислород.

Если в формуле (2) п.п.п. перенести в правую часть уравнения и все члены уравнения разделить на содержание SiO₂, получится:

$$\frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{SiO}_2}} + \frac{C_{\text{Al}_2\text{O}_3}}{C_{\text{SiO}_2}} + \dots + \frac{C_{\text{ZrO}_2}}{C_{\text{SiO}_2}} = \frac{100\% - \pi.\pi.\pi.}{C_{\text{SiO}_2}} - 1.$$
 (3)

В левой части уравнения (3) находятся относительные концентрации — отношения содержаний компонентов к содержанию матричного компонента (в случае силикатных материалов — SiO₂). С использованием градуировочных растворов можно построить зависимость, которая для каждого компонента связывает относительные интенсивности (соотношения интенсивностей линий элементов и кремния) с относительными концентрациями (соотношениями массовых долей компонентов и оксида кремния). Пример такой зависимости (для Al_2O_3) приведен на рисунке.

В процессе анализа неизвестных проб спектрометр измеряет интенсивности линий элементов, компьютер пересчитывает эти значения в относительные интенсивности, которые, исходя из градуировочных графиков, пересчитывают в относительные концентрации. Далее эти относительные концентрации подставляют в уравнение (1) и с учетом измеренных независимо потерь при прокаливании рассчитывают C_{SiO_2} . После этого, исходя из относительных концентраций, можно рассчитать массовые доли каждого компонента в анализируемом образце.

При выполнении анализа образцов с градуировкой в относительных концентрациях необходимо соблюдать следующие правила:

обеспечить полный перевод компонентов в раствор и исключить их потерю в виде летучих соединений;

определять все компоненты, содержание которых в образце превышает 0,001 % масс; сумма примесей, содержание которых находится ниже 0,001 %, не оказывает влияния на погрешность определения матричных компонентов;

использовать реактивы достаточной степени чистоты, так как холостая проба в этом варианте выполнения анализа отсутствует.

При приготовлении нулевого раствора для градуировки в относительных концентрациях навеску кремния массой 0,0935 г помещали в автоклав, добавляли 3 см³ воды, 1 см³ HNO₃, 1,5 см³ HF. Автоклавы нагревали в течение 30 мин в системе HotBlock 200 при температуре 180 °C. Раствор переносили в пластиковую мерную колбу объемом 100 см³, добавляли 16 см³ HCl, 10 см³ 4 %-ного раствора H₃BO₃, доводили объем раствора до метки водой и перемешивали.

Для приготовления остальных градуировочных растворов навески ГСО горных пород и руд, указанных выше, массой 0,1 г переводили в раствор в две стадии в автоклавах. На первой стадии использовали смесь 8 см³ HCl, 0,3 см³ HNO₃ и от 0,3 до 0,8 см³ НF. Количество HF зависит от содержания SiO₂. Эксперименты показали, что для растворения материалов, содержащих менее 30 % SiO₂, достаточно 0,3 см³ HF; для растворения образцов, содержащих от 30 до 50 % SiO₂ — 0,6 см³ НF, при содержаниях SiO₂ больше 50 % — 0,8 см³ НЕ. На второй стадии вводили 5 см³ 4 %-ного раствора Н₃ВО₃. Автоклавы нагревали в системе HotBlock 200 при температуре 180 °С в течение 60 мин на первой стадии и 15 мин — на второй стадии. Полученные растворы переносили в полипропиленовые пробирки, доводили объем до метки 50 см³ водой и перемешивали. Растворы были прозрачными без осадка, что свидетельствует о полном растворении ГСО.



График в относительных концентрациях для Al_2O_3

С использованием одних и тех же растворов были построены градуировочные графики: 1) в относительных концентрациях; 2) в абсолютных интенсивностях; 3) с внутренним стандартом — In, который добавляли во все растворы в концентрации 10 мкг/см³. При использовании In в качестве внутреннего стандарта линии Si I 212,402 нм и Si I 390,552 нм (см. табл. 1) были заменены на линии In II 230,606 нм и In I 325,609 нм. Коэффициенты корреляции во всех случаях не отличаются друг от друга и имеют значения более 0,999, что подтверждает высокое качество аттестации ГСО различных производителей и полное растворение матричных компонентов стандартных образцов.

Чтобы оценить значения повторяемости и промежуточной прецизионности, проанализировали несколько партий геологических проб. Результаты этого эксперимента (табл. 3, 4) показывают, что при градуировке с использованием ГСО горных пород:

метод АЭС-ИСП обеспечивает повторяемость результатов определения матричных элементов на уровне 1 % отн., что примерно совпадает с повторяемостью измерений выходных «чистых» сигналов спектрометра iCAP 7400 Duo, указанной в методике поверки;

использование градуировки в относительных концентрациях обеспечивает лучшую повторяемость и промежуточную прецизионность по сравнению с другими вариантами градуировки;

применение внутреннего стандарта In в концентрации 10 мкг/см³ приводит в основном к ухудшению значений повторяемости и промежуточной прецизионности.

Улучшение метрологических характеристик метода АЭС-ИСП при анализе геологических материалов с использованием градуировки в относительных концентрациях мы связываем со следующими факторами:

из общей погрешности анализа исключаются погрешности взвешивания образца массой 0,1 г

на аналитических весах и доведения раствора до конечного объема 50 см³, отсутствуют дозирование аликвотной части раствора внутреннего стандарта и связанная с этим погрешность;

интенсивности линий внутреннего стандарта — элемента основы — имеют высокие значения и не подвержены спектральным наложениям от других элементов; концентрация кремния (500 – 2000 мкг/см³) в десятки — сотни раз превосходит концентрации внутреннего стандарта (1 – 25 мкг/см³), которые обычно вводят в анализируемые растворы;

отношения интенсивностей линий измеряются точнее, чем абсолютные значения интенсивностей, аналогично тому, что двухлучевые спектрометры демонстрируют более высокую точность измерений по отношению к однолучевым.

Исключением из общей тенденции улучшения метрологических характеристик метода ана-

Таблица 3. Относительное стандартное отклонение повторяемости, % отн. (n = 20)

лиза оказался фосфор. Ухудшение метрологических характеристик при определении фосфора, хотя и приемлемое, требует дополнительных исследований.

В табл. 5 приведены результаты анализа ГСО горных пород, не участвовавших в построении градуировочных графиков, они демонстрируют хорошее совпадение с аттестованными характеристиками.

Заключение

Таким образом, при анализе геологических материалов методом АЭС-ИСП градуировка в относительных концентрациях обеспечивает лучшие метрологические характеристики по сравнению с другими вариантами градуировки за счет исключения погрешности взятия навесок образцов и погрешности мерной посуды из общей погрешности анализа, более точного измерения от-

Таблица 4.	Относительное	стандартное	отклонение
промежуточн	ой прецизионнос	ти, % отн. (n =	10)

-	,			
Компо- нент	Диапазон определяемых содержаний, % массовая доля	С градуиро- вочными графиками в абсолют- ных интен- сивностях	С градуиро- вочными графиками с внутрен- ним стан- дартом In	С градуиро- вочными графиками в относи- тельных концен- трациях
$\overline{\text{Al}_2\text{O}_3}$	5,0-20,0	1,4	1,7	1,3
CaO	0,25 - 15,00	1,2	1,6	1,1
$\mathrm{Fe}_{2}\mathrm{O}_{3}$	0,50 - 15,00	1,4	1,6	0,5
K_2O	0,50-5,00	2,8	2,2	0,7
MgO	0,10 - 15,00	1,3	2,2	0,5
MnO	0,030 - 0,500	1,5	2,1	1,0
Na_2O	0,50 - 10,00	2,2	2,0	1,2
P_2O_5	0,010 - 0,300	1,5	1,2	2,5
SiO_2	40,0 - 75,0	1,1	2,1	0,4
${\rm TiO}_2$	0,050 - 2,00	1,7	1,9	$0,\!5$

Таблица 5. Результаты анализа ГСО горных пород, %

-				
Компо- нент	Диапазон определяемых содержаний, % массовая доля	С градуи- ровочными графиками в абсолют- ных интен- сивностях	С градуи- ровочными графиками с внутрен- ним стан- дартом In	С градуиро- вочными графиками в относи- тельных концен- трациях
$\overline{\text{Al}_2\text{O}_3}$	5,0 - 20,0	2,0	2,4	1,8
CaO	0,25 - 15,00	1,7	2,2	1,5
Fe_2O_3	0,50 - 15,00	2,0	2,2	0,7
K_2O	0,50 - 5,00	3,9	3,1	1,0
MgO	0,10 - 15,00	1,8	3,1	0,7
MnO	0,030 - 0,500	2,1	2,9	1,4
Na_2O	0,50 - 10,00	3,1	2,8	1,7
P_2O_5	0,010 - 0,300	2,1	1,7	3,5
SiO_2	40,0 - 75,0	1,5	2,9	0,6
TiO ₂	0.050 - 2.00	2.4	2.7	0.7

Компонент	СТ-2А (ГСО 8671–2005)		СГ-3 (ГСО 3333–85)	
	Аттестовано $C_{\text{атт}} \pm \delta$	Найдено, $C \pm \Delta$	Аттестовано $C_{\text{атт}} \pm \delta$	Найдено, $C \pm \Delta$
Al_2O_3	$14,63 \pm 0,17$	$14,73 \pm 0,50$	$10,64 \pm 0,07$	$10,79 \pm 0,36$
CaO	$10,42 \pm 0,14$	$10,38 \pm 0,31$	$0,32 \pm 0,03$	$0,28 \pm 0,01$
Fe_2O_3	$14,62 \pm 0,14$	$14,46 \pm 0,20$	$4,60 \pm 0,07$	$4,70 \pm 0,06$
K_2O	$0,46 \pm 0,02$	$0,45 \pm 0,01$	$4,64 \pm 0,06$	$4,70 \pm 0,09$
MgO	$7,51 \pm 0,17$	$7,50 \pm 0,10$	$0,10 \pm 0,02$	$0,082 \pm 0,001$
MnO	$0,21 \pm 0,01$	$0,218 \pm 0,006$	$0,120 \pm 0,005$	$0,132 \pm 0,004$
Na_2O	$2,32 \pm 0,09$	$2,41 \pm 0,07$	$4,24 \pm 0,05$	$4,32 \pm 0,13$
P_2O_5	$0,17 \pm 0,01$	$0,17 \pm 0,01$	$0,024 \pm 0,003$	$0,022 \pm 0,001$
SiO_2	$47,99 \pm 0,19$	$47,52 \pm 0,57$	$74,76 \pm 0,15$	$74,23 \pm 0,89$
${\rm TiO}_2$	$1,59 \pm 0,05$	$1,57 \pm 0,02$	$0,26 \pm 0,01$	$0,284 \pm 0,004$

ношений интенсивностей линий определяемого компонента и основы.

Метод в сочетании с растворением в нагреваемых автоклавах в системе HotBlock может быть также применен для выполнения силикатного анализа золы угля и нефтепродуктов.

ЛИТЕРАТУРА

- Томпсон М., Уолш Д. Н. Руководство по спектрометрическому анализу с индуктивно-связанной плазмой. — М.: Недра, 1988. — 288 с.
- Bings N. H., Bogaerts A., Broekart J. A. C. Atomic Spectroscopy: A Review / Anal. Chem. 2010. Vol. 82. N 15. P. 4653 – 4681.
- Химический анализ в геологии и геохимии / Под ред. Г. Н. Аношина. — Новосибирск: Гео, 2016. — 622 с.
- НСАМ № 487-ХС. Определение натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в горных породах, объектах окружающей среды атомно-эмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. — М.: ВИМС, 2002. — 25 с.
- НСАМ № 522-АЭС. Определение массовой доли оксидов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца и железа в марганцевых рудах атомноэмиссионным методом с индуктивно связанной плазмой. — М.: ВИМС, 2012. — 28 с.
- СТ РК 2688–2015. Золото лигатурное. Технические условия. — Астана: РГП «Казахстанский институт стандартизации и метрологии», 2015. — 78 с.

 Бухбиндер Г. Л., Коротков В. А., Арак М. Н., Шихарева Н. П. Анализ катодной меди на спектрометрах серии iCAP 6000 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 71. № 3. С. 11 – 13.

REFERENCES

- Thompson M., Walsh J. N. A Handbook of Inductively Coupled Plasma Spectrometry. — Glasgow – London: Blackie, 1983. — 268 p.
- Bings N. H., Bogaerts A., Broekart J. A. C. Atomic Spectroscopy: A Review / Anal. Chem. 2010. Vol. 82. N 15. P. 4653 – 4681.
- Chemical analysis in Geology and Geochemistry / Anoshin G. N. (ed.). — Novosibirsk: Geo, 2016. — 622 p. [in Russian].
- NSAM No. 487-KhS. AES analysis of Sodium, Magnesium, Aluminum, Silicon, Phosphorus, Potassium, Calcium, Titanium, Manganese and Iron in Rocks and Environmental Samples. — Moscow: VIMS, 2002. — 25 p. [in Russian].
- NSAM No. 522-AES. AES analysis Sodium, Magnesium, Aluminum, Silicon, Phosphorus, Potassium, Calcium, Titanium, Manganese and Iron Oxides in Manganese Rocks. — Moscow: VIMS, 2012. — 28 p. [in Russian].
- ST RK 2688–2015. Gold ligature. Technical requirements. Astana: RGP "Kazakhstan Institute of Standardization and Metrology", 2015. — 78 p. [in Russian].
- Buchbinder G. L., Korotkov V. A., Arak M. N., Shikhareva N. P. Cathode Copper Analysis using iCAP 6000 series spectrometers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 71. N 3. P. 11 – 13 [in Russian].

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

Физические методы исследования и контроля

Physical methods of research and monitoring

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-30-36

ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ СТАЛЕЙ МАРТЕНСИТО-БЕЙНИТНОГО КЛАССА И НИКЕЛЕВЫХ СПЛАВОВ ПРИ МОДЕЛИРОВАНИИ РЕЖИМОВ ТЕРМООБРАБОТКИ ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

© Надежда Валерьевна Лебедева*, Юлия Михайловна Маркова, Алексей Игоревич Зиза, Дмитрий Михайлович Анисимов

Центральный НИИ конструкционных материалов «Прометей» имени И. В. Горынина НИЦ «Курчатовский институт», Россия, 191015, С.-Петербург, ул. Шпалерная 49; *e-mail: mail@crism.ru

Статья поступила 6 ноября 2018 г. Поступила после доработки 18 апреля 2019 г. Принята к публикации 23 апреля 2019 г.

Представлены результаты исследований с использованием дилатометров DIL 805A/D (TA Instruments) и DIL 402C (Netzsch). Дилатометрический анализ позволяет не только определять температурный коэффициент линейного расширения и температуры фазовых переходов, оценивать кинетику превращений, но также моделировать режимы термической обработки, выявлять с помощью вакуумного травления размеры бывшего аустенитного зерна, совершенствовать технологии термической и термомеханической обработок сталей и сплавов. Для сталей мартенситного и мартенсито-бейнитного классов (38ХМА, З8ХНЗМФА, 20ХЗНМФА) приведены режимы вакуумного травления в камере дилатометра, оценено влияние термодеформационных параметров на размер аустенитного зерна, показана эффективность метода при определении размеров зерна в сравнении с традиционными способами травления. При моделировании режимов термической обработки дилатометрическим методом исследовали также микроструктуру никелевого сплава ХН55МВЦ (ЧС57). Показаны изменения размера и морфологии зеренной структуры материала на разных этапах его обработки. Результаты исследований использовали для корректировки действующих режимов термообработки, что позволило получить равномерную мелкозернистую структуру. Комплексное применение дилатометрического и металлографического анализов после вакуумного травления материала повышает экономическую эффективность получения требуемой микроструктуры с помощью термической и термомеханической обработок заготовок.

Ключевые слова: вакуумное травление; дилатометрия; окисление; моделирование термообработки; деформационно-закалочный дилатометр; микроструктура; фазовые превращения.

STUDY OF THE MICROSTRUCTURE OF MARTENSITE-BAINITE STEELS AND NICKEL ALLOYS WHEN MODELING HEAT TREATMENT MODES USING A DILATOMETRIC METHOD

© Nadezhda V. Lebedeva*, Yuliya M. Markova, Alexey I. Ziza, Dmitry M. Anisimov

NRC "Kurchatov Institute" — CRISM "Prometey", ul. Shpalernaya 49, St. Petersburg, 191015, Russia; *e-mail: mail@crism.ru

Received November 6, 2018. Revised April 18, 2019. Accepted April 23, 2019.

We present the results obtained using the equipment available at the Center for collective use "Composition, structure, properties of structural and functional alloys" NRC "Kurchatov Institute" — CRISM "Prometey": DIL 805A/D (TA Instruments) and DIL 402C (Netzsch) dilatometers. Dilatometric analysis

which provides determination of the temperature coefficient of linear expansion and the temperature of phase transitions, as well as evaluation of the transformation kinetics, can also allow simulation of heat treatment modes to identify the size of the former austenitic grain using vacuum etching and conduct the research aimed at improving the technology of thermal and thermomechanical processing (TMO) of steels and alloys. The experiments were carried out both in vacuum and in dynamic helium atmosphere. The main methodological difficulties that we have faced with are described. For steels of martensite and martensite-bainite class (38KhMA, 38KhN3MFA, 20Kh3NMFA) conditions of vacuum etching in the chamber of the dilatometer are specified. The efficiency of the method for martensite-bainite steels in determination of the grain size compared to traditional methods of etching is deminstrated. The effect of thermodeformation parameters on the size of austenitic grain is estimated. When modeling the heat treatment modes by the dilatometric method, the microstructure of KhN55MVTs nickel alloy was also analyzed. Changes in the size and morphology of the grain structure at different stages of heat treatment are revealed. The obtained results were used to adjust the current modes of heat treatment and obtain a uniform fine-grained structure. The combined application of dilatometric and metallographic analyzes after vacuum etching of the material decreases the production costs attributed to obtaining the desired microstructure upon thermal and thermomechanical processing of the products and blanks.

Keywords: vacuum etching; dilatometry; oxidation; modeling of heat treatment; deformation-quenching dilatometer; microstructure; phase transformations.

Введение

При термической обработке металлов и сплавов важнейшие параметры, определяющие результат, — скорость нагрева и охлаждения, температура, время изотермической выдержки. Происходящие в материале фазовые превращения влияют на вид термообработки, конечную структуру и физико-механические свойства металла.

Получение микроструктуры, обеспечивающей требуемые свойства, в условиях производства без предварительных исследований, как правило, связано с риском получения брака, который только в отдельных случаях можно исправить дополнительной термообработкой (часто такой брак неисправим). В связи с этим в настоящее время задача моделирования процессов фазовых превращений с применением современного научно-исследовательского оборудования все более актуальна.

При изучении кинетики превращений в исследовательской и производственной практике большое распространение получил дилатометрический метод, основанный на измерении удлинения образца в зависимости от температуры и времени и позволяющий избежать больших временных и экономических затрат. Метод дает возможность исследовать фазовые превращения в зависимости от изменений микроструктуры в процессе моделирования термообработки. Оценку микроструктуры при этом можно проводить, используя вакуумное травление непосредственно в процессе эксперимента. Однако в этом случае важно учитывать особенности вакуумной дилатометрии.

Цель работы — исследование микроструктуры сталей мартенситного и мартенсито-бейнитного классов и никелевых сплавов при моделировании режимов термообработки образцов дилатометрическим методом.

Методика и оборудование

Дилатометрический анализ позволяет не только определять температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) и температуры фазовых переходов, оценивать кинетику превращений, но также моделировать режимы термической обработки, выявлять размеры бывшего аустенитного зерна, совершенствовать технологии термической и термомеханической обработок (ТМО) сталей и сплавов.

Исследовали образцы сталей мартенситного и мартенситно-бейнитного классов (38ХМА, 38ХН3МФА, 20Х3НФА) и никелевого сплава ХН55МВЦ (ЧС57) цилиндрической формы диаметром 5 и длиной 10 мм. Кинетику фазовых превращений анализировали с помощью высокоскоростного закалочно-деформационного дилатометра DIL 805A/D (TA Instruments) и дилатометра DIL 805A/D (TA Instruments) и дилатометра DIL 402C (Netzsch), микроструктуру — с помощью оптического инвертированного микроскопа АхіоObserverA1.m, оснащенного системой цифрового анализа изображений. Размер зерна определяли в соответствии с ГОСТ 5639 по методу секущих.

Результаты и обсуждение

Вакуумное травление. В мартенситных и мартенсито-бейнитных сталях для выявления границ и, как следствие, определения размеров бывшего аустенитного зерна необходим подбор состава травителя, его концентрации, режимов травления.

Химическое травление не всегда позволяет качественно выявить границы бывших аустенитных зерен, поскольку помимо самих границ вытравливается также внутренняя структура образцов.



Рис. 1. Микроструктура стали 38XMA после травлений в 4 %-м спиртовом растворе азотной кислоты (*a*), в реактиве Маршалла (*б*) и вакуумного травления (*в*)



Рис. 2. Дилатометрические кривые при при нагреве (*a*) и охлаждении (*б*) (сталь 38ХМА)

Вакуумное травление предполагает подготовку в продольном сечении образца микрошлифа, который затем помещается в камеру дилатометра.

На рис. 1 приведена структура стали 38ХМА (ГОСТ 4543) после травления. Видно, что границы бывшего аустенитного зерна значительно лучше (по сравнению с раствором азотной кислоты) выявляются в реактиве Маршалла [6], но сама процедура травления более трудоемкая, проходит с многочисленными перешлифовками. Образец при этом травится неравномерно. Отметим, что в данном случае невозможен подсчет размера зерна с помощью систем автоматического анализа.

Вакуумное травление осуществляли в камере дилатометра DIL805A/D со специальным турбомолекулярным насосом (температура — 910 °C, выдержка — 250 с, скорость нагрева и охлаждения — 5 °C/с, вакуум — 10⁻⁶ мбар). В отличие от химического оно дает возможность быстро и качественно выявить границы зерен, при этом практически не вытравливая внутризеренную структуру. В дальнейшем, используя полученные данные, можно оперативно оценивать размер зерна в соответствии с ГОСТ 5639 как методом сравнения со шкалами, так и другими способами, включая металлографические методы автоматизированного анализа изображений с построением гистограмм распределения размеров зерен.

Помимо выявления границ бывших аустенитных зерен, с помощью вакуумного травления определяли температуры фазовых превращений при нагреве и охлаждении. Полученные дилатометрические кривые приведены на рис. 2.

Моделирование режимов термообработки. Используя метод дилатометрического анализа, оценивали влияние температуры нагрева на величину размера зерна сплава ХН55МВЦ (ЧС57), применяемого, например, в высокотемпературных энергетических установках с газовым теплоносителем [7–9]. Моделировали также режимы термообработки образца.

На рис. 3 представлены режимы термообработки и соответствующие микроструктуры сплава на каждом этапе. Видно, что при повышении температуры выдержки (с 1000 до 1100 °C) размер аустенитного зерна увеличивается. Таким образом, данный подход позволяет проследить изменение размера и морфологии зеренной структуры сплава при моделировании термической обработки.



Рис. 3. Режимы термообработки (*a*) и микроструктуры (*б* – *г*) никелевого сплава ХН55МВЦ



Рис. 4. Микроструктуры образцов стали 38ХНЗМФА после завершения деформации при 920 (а) и 980 °С (б)

Влияние термодеформационных параметров на размер аустенитного зерна. Вакуумное травление использовали для оценки влияния термодеформационных параметров (от них зависят ударная вязкость и хладостойкость сталей [10 – 12]) на размер аустенитного зерна. Процесс получения трубной заготовки из среднеуглеродистой высокопрочной стали марки 38ХНЗМФА

моделировали на комплексе GLEEBLE 3800 с различной температурой окончания деформации [13].

На рис. 4 приведены микроструктуры образцов после термообработки и деформации. Видно, что при окончании деформации в интервале нижнего порога температур рекристаллизации (920 °C, средний размер аустенитного зерна —



Рис. 5. Микроструктуры перегретого (нагрев под деформацию 1250 – 1260 °С, средний размер зерна — 23 мкм) (*a*) и штатного (нагрев под деформацию 1230 – 1240 °С, средний размер зерна — 11,9 мкм) (*б*) образцов стали 38ХНЗМФА после окончательной термообработки



Рис. 6. Оксидная пленка на поверхности микрошлифа из стали 38ХНЗМФА после вакуумного травления и охлаждения в атмосфере гелия пониженной чистоты

11,9 мкм) структура более равномерная по сравнению со случаем окончания деформации выше интервала температур рекристаллизации (980 °C, средний размер аустенитного зерна — 16 мкм).

При режиме обработки, исключающем влияние нагрева и выдержки в процессе травления на размер зерна (измельчение при нагреве выше критической точки Ac_3 или рост во время изотермической выдержки), выявлять границы аустенитных зерен вакуумным травлением можно не только на промежуточных стадиях, но и после окончательной термообработки.

На рис. 5 представлены результаты исследования аустенитного зерна образцов стали З8ХНЗМФА, произведенных с перегревом и по штатной технологии. В процессе окончательной термообработки (закалка и высокий отпуск) перегретого образца измельчение зерна аустенита не зафиксировали. Это привело к существенному снижению ударной вязкости металла (ниже допустимого уровня) [13, 14].

Особенности испытаний в вакууме и динамической атмосфере гелия. Основная трудность, возникающая при использовании метода, - необходимость корректировки режима вакуумного травления в зависимости от марки стали (химического состава). Это связано с тем, что для выявления границ аустенитных зерен выдержку проводят при температуре выше критической точки Ас₃. Это может привести к изменению размера зерна и искажению результатов, поскольку для некоторых марок стали выдержка будет осуществляться в температурном диапазоне рекристаллизации аустенита. После длительных выдержек на поверхности микрошлифа могут появляться ямки травления, которые на изображении микроструктуры отображаются в виде черных точек. Может происходить и сильное растравливание границ зерен (см. рис. 3).

В случае испытаний в динамической атмосфере гелия возможно окисление поверхности образца, поскольку при высокой скорости охлаждения используют гелий пониженной чистоты (рис. 6).

Тем не менее применяемый подход дает возможность количественной оценки размера зерна, даже несмотря на появление оксидной пленки.

Испытания в динамической атмосфере гелия проводили с использованием дилатометра DIL 402C. На рис. 7 представлен образец стали 20ХЗНМФА после испытаний с длительными выдержками при температуре 1000 °C. Видно, что в случае гелия (в отличие от вакуума) на поверхности образца образовалась оксидная пленка.

Оксидная пленка в процессе охлаждения может трескаться, что проявляется в резких скач-



Рис. 7. Образец стали 20ХЗНМФА после испытаний в динамической атмосфере гелия (*a*) и вакууме (*б*)

ках на дилатометрической кривой, не связанных с характером превращения (так называемые шумы) (рис. 8).

Такие отклонения от могут быть ошибочно приняты за фазовые превращения при охлаждении, что в итоге приведет к построению неверных диаграмм превращения аустенита и назначению режимов термообработки, не обеспечивающих получения заданного комплекса свойств.

При длительных высокотемпературных дилатометрических исследованиях в атмосфере гелия может наблюдаться частичное обезуглероживание образцов, что негативно влияет на результаты испытаний.

Микроструктура образца из стали 20ХЗНМФА с обезуглероженным слоем приведена на рис. 9. Образец сначала нагревали до 1200 °С (выдержка — 30 мин), затем охлаждали до температуры изотермической выдержки 650 °С (выдержка — 33 ч). Видно, что при изотермической выдержке большой длительности образуется обезуглероженный слой. Это необходимо учитывать при микроструктурных исследованиях.



Рис. 8. Дилатометрическая кривая образца стали 20X3HMФA (кружками отмечены области шумов)

Заключение

Полученные результаты показали, что дилатометрические исследования позволяют: определять температуры фазовых переходов, оценивать кинетику превращений, моделировать режимы термической обработки с длительными выдержками, выявлять размеры бывшего аустенитного зерна методами вакуумного травления. Однако при этом следует правильно выбирать условия проведения экспериментов для исключения ошибок.

С помощью дилатометров исследовали кинетику фазовых превращений и изменения микроструктуры сталей мартенсито-бейнитного класса (20Х3НМФА, 38ХНЗМФА, 38ХМА) и никелевого сплава ХН55МВЦ. Установили, что для стали 38ХМА вакуумное травление лучше выявляет границы бывшего аустенитного зерна, чем химическое травление в 4%-ном спиртовом растворе азотной кислоты и реактиве Маршалла. Температуры фазовых превращений составили, °С: при нагреве — $Ac_1 = 731, 6, Ac_3 = 798, 1,$ при охлаждении — $Ar_3 = 292, Ar_1 = 152$. Для никелево-



Рис. 9. Микроструктура образца из стали марки 20ХЗНМФА после нагрева до 1200 (выдержка — 0,5 ч) и охлаждения до 650 °C (изотермическая выдержка — 33 ч) при различном увеличении

го сплава увеличение температуры выдержки (с 1000 до 1100 °C) ведет к существенному возрастанию размера аустенитного зерна. При моделировании промышленных схем горячей пластической деформации для стали З8ХНЗМФА получили, что окончание деформации в интервале нижнего порога температур рекристаллизации способствует формированию более дисперсной и равномерной структуры, чем в случае окончания деформации выше интервала температур рекристаллизации.

Экспериментальные исследования выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием «Состав, структура и свойства конструкционных и функциональных материалов» НИЦ «Курчатовский институт» — ЦНИИ КМ «Прометей» при финансовой поддержке Минобрнауки (соглашение № 14.595.21.0004, уникальный идентификатор RFMEFI59517Х0004).

ЛИТЕРАТУРА

- 1. **Лякишев Н. П.** Энциклопедический словарь по металлургии — М.: Интермет Инжиниринг, 2000. — 412 с.
- Барахтин Б. К., Немец А. М. Металлы и сплавы. Анализ и исследование. Физико-аналитические методы исследования металлов и сплавов. Неметаллические включения: Справочник. — СПб.: Профессионал, 2006. — 490 с.
- Соппина Т. В., Зисман А. А., Хлусова Е. И. Выявление бывших зерен аустенита методом термического травления в вакууме при имитации ТМО низкоуглеродистых сталей / Металлург. 2013. № 2. С. 63 70.
- Сергиенко О. С., Лунев В. В., Бялик Г. А. Применение вакуумного и цветного травления для изучения микроструктуры титановых альфа-сплавов / Письма о материалах. 2014. Т. 4. № 3. С. 202 – 204.
- Зисман А. А., Сопина Т. В., Хлусова Е. И. Выявление бывших аустенитных зерен и анализ кинетики метадинамической рекристаллизации аустенита низкоуглеродистой стали в условиях горячей прокатки / Письма о материалах. 2012. Т. 2. № 1. С. 3 8.
- Брандон Д., Каплан У. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля. М.: Техносфера, 2004. 384 с.
- Пат. 2543587 С2 РФ, МПК51 С22С 19/05. Жаропрочный сплав на никелевой основе / Орыщенко А. С., Карзов Г. П., Кудрявцев А. С., Трапезников Ю. М., Артемьева Д. А., Охапкин К. А; заявитель и патентообладатель ФГУП «ЦНИИ КМ «Прометей». — № 2013131939/02; заявл. 09.07.2013; опубл. 10.03.2015. Бюл. № 7.
- Охапкин К. А., Кудрявцев А. С., Груздев Д. А. и др. Анализ физико-математической модели и разработка рекомендаций по схеме деформирования крупногабаритных поковок из сплава марки ХН55МВЦ-ИД / Научно-технические ведомости СПбПУ. Естественные и инженерные науки. 2016. № 1(238). С. 122 – 128.
- 9. Кудрявцев А. С., Оханкин К. А. Влияние металлургических дефектов на механические свойства сплава ХН55МВЦ (ЧС57) / Металлург. 2016. № 9. С. 95 – 100.
- Morito S., Saito H., Ogawa T., et al. Effect of austenite grain size on the morphology and crystallography of lath martensite in low carbon steels / ISIJ international. 2005. Vol. 45. N 1. P. 91 – 94.
- Morris J. The influence of grain size on the mechanical properties of steel. Lawrence Berkeley National Lab. — Berkeley, CA (USA). 2001. — 8 p.

- Солнцев Ю. П., Ермаков Б. С., Слепцов О. И. Материалы для низких и криогенных температур. СПб.: Химиздат, 2008. 768 с.
- Ziza A. I., Tsukanov V. V. Optimization of Thermal and Deformation Effect during Plastic Deformation and Thermal Treatment of Hot Rolled Heavy Wall Pipes Made of Medium Carbon Martensitic Steel / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing. 2017. Vol. 287. N 1. P. 12 – 15.
- Цуканов В. В., Зиза А. И. Совершенствование режимов термообработки стали марок 35ХНЗМФА и 38ХНЗМФА с целью повышения сопротивляемости хрупкому разрушению.
 Применение двукратного отпуска / Вопросы материаловедения. 2015. № 3. С. 7 – 13.

REFERENCES

- Lyakishev N. P. Encyclopedic dictionary on metallurgy. Vol. 1. — Moscow: Intermet Inzhiniring, 2000. — 412 p. [in Russian].
- Barakhtin B. K., Nemets A. M. Metals and alloys. Analysis and research. Physico-analytical methods for the study of metals and alloys. Nonmetallic inclusions: a Handbook. St. Petersburg: Professional, 2006. — 490 p. [in Russian].
- Soshina T. V., Zisman A. A., Khlusova E. I. Identification of former austenite grains by thermal etching in a vacuum when simulating durability of low carbon steels / Metallurg. 2013. N 2. P. 63 – 70 [in Russian].
- 4. Sergienko O. S., Lunev V. V., Byalik G. A. The use of vacuum and color etching to study the microstructure of titanium alpha alloys / Pisma Mater. 2014. Vol. 4. N 3. P. 202 204 [in Russian].
- Zisman A. A., Soshina T. V., Khlusova E. I. Detection of former austenitic grains and analysis of the kinetics of the metadynamic recrystallization of austenite low carbon steel in hot rolling conditions / Pisma Mater. 2012. Vol. 2. N 1. P. 3 – 8 [in Russian].
- Brandon D., Kaplan W. The microstructure of materials. Research and control methods. — Moscow: Tekhnosfera, 2004. — 384 p. [Russian translation].
- RF Pat. 2543587 S2, MPK51 C22C 19/05. Heat resistant nickel base alloy / Oryshchenko A. S., Karzov G. P., Kudryavtsev A. S., Trapeznikov Yu. M., Artem'eva D. A., Okhapkin K. A; applicant and owner FGUP "CNII KM "Prometei". — ¹ 2013131939/02; appl. 09.07.2013; publ. 10.03.2015. Byull. N 7 [in Russian].
- Okhapkin K. A., Kudryavtsev A. S., Gruzdev D. A., et al. Analysis of the physical and mathematical model and the development of recommendations for the deformation scheme of large-sized forgings made of alloy KhN55MVZ / Nauch.-Tekhn. Vedom. SPbPU. Estestv. Inzh. Nauki. 2016. N 1(238). P. 122 – 128 [in Russian].
- Kudryavtsev A. S., Okhapkin K. A. Effect of metallurgical defects on the mechanical properties of the alloy KhN55MVZ / Metallurg. 2016. N 9. P. 95 – 100 [in Russian].
- Morito S., Saito H., Ogawa T., et al. Effect of austenite grain size on the morphology and crystallography of lath martensite in low carbon steels / ISIJ international. 2005. Vol. 45. N 1. P. 91 – 94.
- Morris J. The influence of grain size on the mechanical properties of steel. Lawrence Berkeley National Lab. — Berkeley, CA (USA). 2001. — 8 p.
- Solntsev Yu. P., Ermakov B. S., Sleptsov O. I. Materials for low and cryogenic temperatures. — St. Petersburg: Khimizdat, 2008. — 768 p. [in Russian].
- Ziza A. I., Tsukanov V. V. Optimization of Thermal and Deformation Effect during Plastic Deformation and Thermal Treatment of Hot Rolled Heavy Wall Pipes Made of Medium Carbon Martensitic Steel / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing. 2017. Vol. 287. N 1. P. 12 15.
- Tsukanov V. V., Ziza A. I. Improving the heat treatment of steel grades 35Kh3MFA and 38KhN3MFA in order to increase the resistance to brittle fracture. 2. The use of double temper / Vopr. Materialoved. 2015. N 3. P. 7 – 13 [in Russian].
РАДИОГРАФИЧЕСКИЙ КОНТРОЛЬ СВАРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В СИСТЕМАХ ГОСТ И ISO

© Екатерина Ивановна Косарина*, Наталья Александровна Михайлова, Ольга Александровна Крупнина, Александр Александрович Демидов

Всероссийский НИИ авиационных материалов, Россия, 105005, Москва, ул. Радио, д. 17; *e-mail: ekaterina-kosar@mail.ru

Статья поступила 29 августа 2018 г. Поступила после доработки 18 марта 2019 г. Принята к публикации 20 марта 2019 г.

Представлены результаты сравнения режимов, параметров и средств при радиографическом контроле сварных соединений ответственного назначения с использованием российского (ГОСТ) и международного (ISO) стандартов. Сравнение проводили по таким параметрам, как чувствительность и производительность контроля, допустимая энергия излучения (влияет на формирование контраста радиационного изображения) и минимальное фокусное расстояние (определяет четкость получаемого оптического изображения). Установили, что в системе ISO требования по чувствительности выше. При этом она оценивается с использованием проволочного индикатора, размеры элементов которого меньше, чем размеры канавок канавочного эталона чувствительности, регламентированного ГОСТ. По выбору энергии излучения в системе ГОСТ требования строже, чем по ISO. Это обеспечивает повышенную контрастность формируемого радиационного изображения. Преобразование радиационного изображения в оптическое по системе ISO осуществляется с использованием пленочных систем высокого класса оптической плотности. Как следствие, изображение преобразовывается в области больших градиентов. По ГОСТ требование по пленочным системам отсутствует, поскольку на рынке представлена отечественная пленка лишь одного класса. По минимально допустимому фокусному расстоянию требования по российскому стандарту выше, что дает возможность получать лучшую, чем по ISO, четкость радиографических снимков. Производительность контроля по ГОСТ также превышает аналогичный показатель по ISO. В итоге можно заключить, что несмотря на ряд отличий, обе системы стандартов гарантированно позволяют обнаруживать недопустимые дефекты, однако контролировать сварные соединения следует с использованием всего комплекса принятых нормативов.

Ключевые слова: радиографический контроль; чувствительность; индикаторы качества изображения; эталоны чувствительности; радиационный и оптический контраст; геометрическая нерезкость.

X-RAY CONTROL OF WELDED JOINTS ACCORDING TO GOST AND ISO SYSTEMS

© Ekaterina I. Kosarina*, Natalya A. Mikhaylova, Olga A. Krupnina, Aleksandr A. Demidov

VIAM, ul. Radio 17, Moscow, 105005, Russia; *e-mail: ekaterina-kosar@mail.ru

Received August 29, 2018. Revised March 18, 2019. Accepted March 20, 2019.

The results of comparative analysis of assessing modes, parameters and means of radiographic control of welded joints of critical duty using the Russian (GOST) and international (ISO) standards are presented. Comparison was carried out by the sensitivity of control, permissible radiation energy (affecting the formation of the contrast of the radiation image), and minimum focal length (determining the sharpness of the resulting optical image). Requirements of the ISO system for the sensitivity of control are higher, than that of the State standard specification system. The sensitivity assessment in the ISO system is carried out using the wire indicator, the dimensions of which are smaller than the dimensions of the grooves of the groove sensitivity standard, regulated by GOST. However, the choice of the radiation energy in the system requirements GOST is stricter than that in the ISO system. This provides enhanced contrast of the generated radiation image. The conversion of the radiation image into an optical one using the ISO system is carried out using film systems of a high optical density. According to the ISO requirements transformation of the radiation image to the optical one is to be carried out using film systems of the certain class. And, as a result, transformation of the radiation image to the optical one is the optical occurs in the field of high gradients. GOST imposes no requirement to film systems, since there is the only one class of domestic film on the market.

The requirements to the minimum allowable focal length (GOST) are higher compared to the ISO system, which makes it possible to obtain better sharpness of radiographic images. Performance monitoring according to GOST also exceeds that of ISO. As a result, we can conclude that the quality welded joints should be monitored using the complete set of the accepted standards.

Keywords: radiographic control; sensitivity; image quality indicators; sensitivity standards; radiation and optical contrast; geometrical haziness.

Введение

Безопасность эксплуатации авиационной техники определяется отсутствием дефектов в ее узлах и деталях [1, 2]. Поскольку невозможно создать абсолютно бездефектную продукцию, особо ответственные изделия подвергают полному контролю. При этом, как правило, используют неразрушающие методы, среди которых широко распространен рентгенографический контроль [3, 4].

Выявляемость дефектов рентгенографическим методом в большой степени зависит от режимов, параметров и применяемых средств контроля. Вместе с тем существующая система стандартов по радиационным методам неразрушающего контроля (НК) в настоящее время требует дальнейшего совершенствования, в том числе и потому, что существенно повысились требования к качеству выпускаемой продукции [5].

Сейчас в России действует система государственных стандартов по радиационному контролю сварных соединений [7–9]. Предусмотрено введение в действие международного стандарта ISO 17636-1–2017 [6].

Цель работы — сравнение регламентов радиографического контроля ответственных изделий (авиационной техники, включая узлы и агрегаты авиационных двигателей, и др.) по системам ГОСТ и ISO.



Рис. 1. Схема контроля: 1 — ИИ; 2 — рентгеновское излучение; 3 — ИКИ (ЭЧ); 4 — ОК; 5 — кассета с радиографической пленкой (Ф — фокусное пятно ИИ; F, f, а — расстояния ИИ – пленка, ИИ – ОК и ОК – пленка)

Сравнение режимов, параметров и средств контроля

Качество радиографического контроля зависит от его чувствительности — минимального дефекта, видимого на снимке. По величине допустимого дефекта в системе ГОСТ регламентированы три класса чувствительности. Контроль по 1-му классу требует наибольшей чувствительности и распространяется на объекты ответственного назначения. В системе ISO качество регламентировано двумя классами: А и В (по классу В контролируют особо ответственные изделия, все остальные — по классу А). Для оценки чувствительности в системе ГОСТ используют эталоны чувствительности (ЭЧ), в ISO — индикаторы качества изображения (ИКИ).

Далее сравнительный анализ режимов, параметров и средств контроля объектов ответственного назначения приведен по 1-му классу (ГОСТ) и классу *B* (ISO) чувствительности.

Схема контроля. Основной документ при экспонировании изделий — технологическая карта контроля (ТКК). Ее разработку начинают с выбора схемы контроля — относительного расположения источника излучения (ИИ), объекта контроля (ОК), радиографической пленки и ЭЧ (ИКИ) [10].

На рис. 1 приведена схема контроля ОК из железа «через одну стенку» (ИКИ (ЭЧ) расположен со стороны источника излучения).

Данные по чувствительности контроля соединений по ГОСТ и ISO приведены в табл. 1.

Анодное напряжение. На рис. 2 приведена зависимость анодного напряжения от толщины ОК вдоль оси пучка излучения. Видно, что анодное напряжение по ГОСТ значительно ниже. Это значит, что радиационное изображение, формируемое за ОК при экспонировании, будет иметь более высокий радиационный контраст $K_{\rm p}$, находящийся в пропорциональной зависимости от линейного коэффициента ослабления µ [11]. В табл. 2 приведены значения µ_{Fe} в зависимости от анодного напряжения для железного ОК толщиной 3 – 20 мм.

Видно, что требования по ISO приводят к потере радиационного контраста.

Фокусное расстояние F (расстояние от источника до преобразователя — кассеты с радиографической пленкой) (см. рис. 1) определяет гео-



Рис. 2. Зависимость анодного напряжения от толщины ОК вдоль оси пучка излучения: *1* — ISO; *2* — ГОСТ

метрическую нерезкость $u_{\rm r}$ радиационного изображения и производительность контроля.

Для получаемого изображения

$$u_{\rm r} = \frac{\Phi a}{F - a} = \frac{\Phi a}{f}$$

По ГОСТ геометрическая нерезкость не должна превышать половины чувствительности контроля k. Учитывая, что минимальное фокусное расстояние $F_{\min} = f_{\min} + a$, при $u_r = k/2$

$$f_{\min} = \frac{2\Phi}{k}a.$$

По ISO $f_{\rm min}$ определяется соотношением $f_{\rm min}/\Phi = 15 a^{2/3}$ и номограммой (рис. 3).

В табл. 3 приведены значения f_{\min} , рассчитанные для толщин ОК 5 – 20 мм при экспонировании ИИ с фокусным пятном $\Phi = 5,5$ мм.

Видно, что по ГОСТ минимальные фокусные расстояния выше, чем по ISO, следовательно, радиационное изображение, формируемое при экспонировании изделий по ГОСТ, будет иметь меньшую геометрическую нерезкость.

Производительность экспонирования. Поле контроля — площадь, которая при экспонирования получает одинаковую дозу излучения. Она соответствует площади круга диаметром D = 2F/3 (рис. 4).

ОК должен полностью располагаться в поле контроля. Если ОК превышает размеры поля, то

Таблица 1. Абсолютная чувствительность, по ГОСТ и ISO

Радиационная толщина	Абсолютная чувствительность, мм		
в месте установки ЭЧ (ИКИ), мм	ГОСТ	ISO	
До 1,5	0,1	0,05	
1,5 - 2,5	0,1	0,063	
2,5-4,0	0,1	0,08	
4,0-6,0	0,1	0,10	
6,0 - 8,0	0,2	0,125	
8,0 - 12	0,2	0,16	
12 - 20	0,3	0,20	
20 - 30	0,4	0,25	



Рис. 3. Номограмма для определения f_{\min} для изделий класса B (ISO)

его разбивают на участки и проводят их последовательное экспонирование. Чем больше фокусное расстояние, тем больше размер поля и меньучастков. При ше количество этом производительность контроля возрастает, несмотря на то, что при большом фокусном расстоянии продолжительность экспонирования увеличивается. Временные затраты на контроль складываются из собственно продолжительности экспонирования t_{эксп}, длительности подготовки ОК к экспонированию $t_{\text{подг}}$ и установки его в положение просвечивания, а также установки ограничи-

Таблица 2. Значения линейного коэффициента ослабления μ_{Fe} в зависимости от анодного напряжения

Толщи-	ГОСТ		ISO	
на ОК из же- леза, мм	Минимальное значение анодного на- пряжения, кВ	μ_{Fe},cm^{-1}	Минимальное значение анодного на- пряжения, кВ	μ_{Fe},cm^{-1}
3	80	9,42	110	6,00
6	120	4,67	150	2,92
9	140	$3,\!25$	180	2,20
12	150	2,92	200	1,95
20	200	1,95	280	$1,\!25$



Рис. 4. Поле контроля

тельных меток, знаков, ЭЧ (ИКИ), кассеты с радиографической пленкой. При расчете трудоемкости принято считать, что $t_{\text{подг}} = (3-6)t_{\text{эксп}}$. Сравнение производительности контроля по ГОСТ и ISO показывает, что в первом случае она выше.

Таблица 3. Минимальное расстояние ИИ — ОК, мм, по ГОСТ и ISO

Толщина ОК из железа, мм	ГОСТ	ISO
5	550	225
9	495	350
12	660	425
20	733	600

Таблица 4. ПС, используемые при радиографическом контроле по ISO

Напряжение на рентге- новской трубке, кВ	Толщина ОК из железа, мм	Класс ПС
До 100	До 1,0	C3
100 - 150	1,0-6,5	C3
150 - 250	6,5 - 18	C4

Таблица 5. Размеры предельно допустимых дефектов для сварных соединений

Толщина сваривае- мых эле-	Диаметр поры (включения), мм		Суммарная длина де- фектов на любые 100 мм сварного соединения, мм	
ментов, мм	ГОСТ	ISO	ГОСТ	ISO
До 3,0	0,2	≤0,6	2,0	\leq 3,0
3,0-5,0	0,3	0,6 - 1,0	3,0	\leq 3,0
5,0 - 8,0	0,4	1,0 - 1,6	4,0	\leq 3,0
8,0 – 11	0,5	1,6-2,2	5,0	\leq 3,0
11 - 14	0,6	2,2-2,8	6,0	\leq 3,0
14 - 20	0,8	2,8-4,0	8,0	\leq 3,0
20 - 26	1,0	4,0-5,2	10,0	≤3,0



Логарифм относительной дозы излучения

Рис. 5. Характеристическая кривая радиографической пленки

Пленочные системы. Пленочная система (ПС) по ISO представлена шестью классами (С1 – С6): от высокой контрастности (С1) до повышенной чувствительности к излучению (С6). Свойства ПС определяются зависимостью оптической плотности от логарифма дозы излучения — характеристической кривой. При этом показатель контрастности ПС (градиент g) — тангенс угла наклона с характеристической кривой к оси абсцисс при заданной оптической плотности (рис. 5). Чем выше оптическая плотность, тем выше g.

Контраст оптического изображения K_0 связан с градиентом ПС g соотношением [12]

$$K_{\rm o} = K_{\rm p}g,$$

где *K*_р — контраст радиационного изображения.

Отсюда следует, что изображения на рентгенограммах с повышенной оптической плотностью обладают лучшим оптическим контрастом, поскольку градиент ПС *g* растет с увеличением оптической плотности.

По требованиям ISO оптическая плотность радиографических снимков должна составлять не менее 2,3 Б. Помимо этого, стандарт регламентирует при контроле использовать высоко-контрастные ПС классов СЗ и С4 (табл. 4) [13]. Градиент ПС составляет: $g_{2,3(C3)} = 5,22$ и $g_{2,3(C4)} = 5,22$.

ГОСТ не регламентирует класс ПС. При контроле во всем диапазоне анодных напряжений применяют радиографическую пленку РТ5Д, соответствующую классу С4 [14]. Минимальная допустимая оптическая плотность рентгенограмм составляет 1,5 Б, градиент ПС $g_{1,5(C4)} = 3,63$.

Таким образом, при контроле по ISO для класса C3 контраст оптического изображения возрастает в 1,46, а для C4 — в 1,41 раза.

нографических снимков в европейских нормах и российских

Допустимость дефектов. В табл. 5 приведены размеры предельно допустимых дефектов для сварных соединений по ГОСТ и ISO [15].

Заключение

Проведенные исследования по сравнению систем стандартов ГОСТ и ISO при радиографическом НК сварных соединений ответственных изделий показали, что несмотря на ряд отличий в выборе режимов, параметров и средств контроля обе системы близки и гарантируют обнаружение недопустимых дефектов. Необходимо, однако, отметить, что осуществлять НК следует с учетом всего комплекса принятых нормативных документов.

ЛИТЕРАТУРА

- Каблов Е. Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» / Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1. С. 3 – 33.
- Каблов Е. Н. Ключевая проблема материалы. / Тенденции и ориентиры инновационного развития России. — М.: ВИАМ, 2015. С. 458 – 464.
- Каблов Е. Н. Материалы нового поколения основа инноваций, технологического лидерства и национальной безопасности России / Интеллект и технологии. 2016. № 2(14). С. 16 – 21.
- Оспенникова О. Г., Лукин В. И., Афанасьев-Ходыкин А. Н. и др. Перспективные разработки в области высокотемпературной пайки жаропрочных сплавов / Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 144 – 158.
- Оспенникова О. Г. Итоги реализации стратегических направлений по созданию нового поколения жаропрочных литейных и деформируемых сплавов и сталей за 2012 – 2016 гг. / Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 17 – 23.
- ISO 17636-1–2013. Неразрушающий контроль сварных соединений. Радиографический контроль. Ч. 1. Методики рентгено- и гаммаграфического контроля с применением пленки. — М.: Стандартинформ, 2018. — 34 с.
- ГОСТ 7512–82. Контроль неразрушающий. Соединения сварные. Радиографический метод Государственные и международные стандарты в области неразрушающего контроля. — М.: Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России, 2004.
- ГОСТ 20426–82. Контроль неразрушающий. Методы дефектоскопии радиационные. Область применения. — М.: Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России, 2004.
- ГОСТ 23055–78. Контроль неразрушающий. Сварка металлов плавлением. Классификация сварных соединений по результатам радиографического контроля. М.: Научно-технический центр по безопасности в промышленности Госгортехнадзора России, 2004.
- Степанов А. В., Косарина Е. И., Евтюхова О. С. и др. Алгоритм разработки технологических карт радиографического контроля в соответствии с европейскими нормами EN / Контроль. Диагностика. 2013. № 2. С. 27 – 32.
- Демидов А. А., Степанов А. В., Турбин Е. М. и др. О режимах рентгеновского контроля, обеспечивающих формирование радиационных изображений с заданным контрастом / Авиационные материалы и технологии. 2016. № 4. С. 80 – 85.
- Добромыслов В. А. Радиационные методы неразрушающего контроля. М.: Машиностроение, 1999. 104 с.
- Степанов А. В., Косарина Е. И., Саввина Н. А. Сравнение требований рентгеновского контроля и качества рентге-

- стандартах / Вестник МЭИ. 2011. № 4. С. 85 89. 14. Косарина Е. И., Степанов А. В., Саввина Н. А. Радиографические технические пленки РТ-К и РТ-7Т. Результаты их испытания / Авиационные материалы и технологии. 2012. № 1. С. 37 – 42.
- ISO 10675–2008. Неразрушающий контроль сварных швов уровни приемки для радиографического контроля. Ч. 1. Сталь, никель титан и их сплавы. — М.: Стандартинформ, 2016. — 16 с.

REFERENCES

- Kablov E. N. Innovative development of VIAM Federal State Unitary Enterprise of GNTs Russian Federation on implementation "The strategic directions of development of materials and technologies of their processing for the period till 2030" / Aviats. Mater. Tekhnol. 2015. N 1. P. 3 – 33 [in Russian].
- Kablov E. N. Key problem materials / Tendencies and reference points of innovative development of Russia is pollard. Moscow: VIAM, 2015. P. 458 – 464 [in Russian].
- Kablov E. N. Material of new generation basis of innovations, technological leadership and national security of Russia / Intell. Tekhnol. 2016. N 2(14). P. 16 – 21 [in Russian].
- Ospennikova O. G., Lukin V. I., Afanasyev-Hodykin A. N., et al. Perspective development in the field of the high-temperature soldering of hot strength alloys / Aviats. Mater. Tekhnol. 2017. N S. P. 144 – 158 [in Russian].
- 5. **Ospennikova O. G.** Results of implementation of the strategic directions on creation of new generation of heat resisting cast and deformable alloys and staly for 2012 2016 / Aviats. Mater. Tekhnol. 2017. N S. P. 17 23 [in Russian].
- State Standard GOST ISO 17636-1–2017. Nondestructive control of welded connections. Radiographic control. — Moscow: Standartinform, 2018. — 34 p. [in Russian].
- 7. State Standard GOST 7512–82. Control nondestructive. Connections welded. Radiographic method the State and international standards in the field of non-destructive testing. — Moscow: Nauchno-tekhnicheskii tsentr po besopasnosti v promyshlennosti Gosgortekhnadzora Rossii, 2004 [in Russian].
- State Standard GOST 20426–82. Control nondestructive. Defectoscopic methods radiation. Scope. — Moscow: Nauchnotekhnicheskii tsentr po besopasnosti v promyshlennosti Gosgortekhnadzora Rossii, 2004 [in Russian].
- State Standard GOST 23055–78. Control nondestructive. Welding of metals by melting. Classification of welded connections by results of radiographic control. — Moscow: Nauchno-tekhnicheskii tsentr po besopasnosti v promyshlennosti Gosgortekhnadzora Rossii, 2004 [in Russian].
- Stepanov A. V., Kosarina E. I., Evtyukhova O. S., et al. Algorithm of development of technological cards of radiographic control according to the European norms of EN / Kontrol. Diagnostika. N 2. 2013. P. 27 – 32 [in Russian].
- Demidov A. A., Stepanov A. V., Turbin E. M., et al. About the modes of the x-ray control providing forming of radiation images with set contrast / Aviats. Mater. Tekhnol. 2016. N 4. P. 80 – 85 [in Russian].
- Dobromyslov V. A. Radiation methods of non-destructive testing. — Moscow: Meshinostroenie, 1999. — 104 p. [in Russian].
- Stepanov A. V., Kosarina E. I., Savvina N. A. Comparison of requirements of X-ray control and quality of radiographic pictures in the European norms and the Russian standards / Vestnik MÉI. 2011. N 4. P. 85 – 89 [in Russian].
- Kosarina E. I., Stepanov A. V., Savvina N. A. Radiographic technical films of RT-K and RT-7G. Results of their testing / Aviats. Mater. Tekhnol. 2012. N 1. P. 37 – 42 [in Russian].
- ISO 10675–2008. Non-destructive testing of welded seams acceptance levels for radiographic control. P. 1. Steel, nickel titanium and their alloys. — Moscow: Standartinform, 2016. — 16 p. [in Russian].

Обмен опытом

Exchange of Experience

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-42-46

КОНТРОЛЬ ТОНКОСТЕННЫХ ЭКРАНОВ ЭПИТАКСИАЛЬНЫХ УСТАНОВОК ВИХРЕТОКОВЫМ МЕТОДОМ

© Вячеслав Владимирович Борисенко¹, Владимир Анатольевич Захаров^{2*}, Кирилл Владимирович Захаров³

¹ НПЦ «Кропус», Россия, 142412, г. Ногинск, ул. Климова, д. 50Б.

- ² Российский государственный университет нефти и газа (национальный исследовательский университет) имени И. М. Губкина, Россия, 119991, Москва; Ленинский пр., д. 65; *e-mail: v.a.zaharov@inbox.ru
- ³ Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения имени А. Г. Мержанова РАН, Россия, 142432, г. Черноголовка, ул. Академика Осепьяна, д. 8.

Статья поступила 19 октября 2018 г. Поступила после доработки 18 марта 2019 г. Принята к публикации 20 марта 2019 г.

Представлены результаты контроля тонкостенных сварных соединений (высокотемпературных узлов эпитаксиальных установок), полученных электронно-лучевой сваркой, вихретоковым методом. Герметичность подобных деталей и узлов контролируют вакуумным и компрессионным методами течеискания, основанными на повышении концентрации тестового газа с одной стороны тестируемой поверхности и отборе его для масс-спектрометрического анализа — с другой стороны. Гелиевые масс-спектрометрические течеискатели в настоящее время широко распространены в аэрокосмической, электронной и химической отраслях промышленности, в приборостроении и научных исследованиях. Вихретоковый метод позволяет использовать данный подход для своевременного обнаружения дефектов и предотвращения риска аварийного износа тонкостенных элементов и деталей аэрокосмического и нефтегазохимического оборудования, а также обеспечивает высокую скорость сканирования. Исследовали сварные соединения танталовых экранов толщиной 0,2 и 0,5 мм с помощью дефектоскопа ВЕКТОР-60Д. Прибор дает возможность использовать накладные или проходные вихретоковые дифференциальные, тангенциальные и абсолютные преобразователи, работающие на частотах от 10 Гц до 20 МГц, а также различные динамические преобразователи. Он предназначен для контроля металлопродукции, углепластиков и композитов на наличие дефектов (поверхностных и подповерхностных трещин, нарушений сплошности и однородности материала). Отображение сигнала на экране дефектоскопа получали как в амплитудно-временной, так и комплексной плоскостях. Использовали датчики ПВДТ-1000-2, ПВД-200-2,3 и VP160A45, с помощью которых за один проход вдоль сварного соединения можно обнаруживать дефекты по всей ширине шва и околошовной зоны. Выявили дефект сварного соединения танталового экрана — неполное проплавление (непровар в корне сварного шва). Заключили, что вихретоковый дефектоскоп ВЕКТОР-60Д можно с успехом применять для контроля дефектов тонкостенных сварных соединений.

Ключевые слова: вихретоковый контроль; дефектоскопия; эпитаксиальная установка; сварной шов; тантал; дефектоскоп; неразрушающий контроль.

CONTROL OF THIN-WALLED SCREENS OF EPITAXIAL INSTALLATIONS BY THE EDDY CURRENT METHOD

© Vyacheslav V. Borisenko¹, Vladimir A. Zakharov^{2*}, Kirill V. Zakharov³

¹ Research and Production Center "Kropus", ul. Klimova 50B, Noginsk, 142412, Russia.

- ² Gubkin State University of Oil and Gas (National Research University), Leninsky pr. 65, Moscow, 119991, Russia; *e-mail: v.a.zaharov@inbox.ru
- ³ Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Problems of Materials Science, RAS, ul. Akademika Osepyana 8, Chernogolovka, 142432, Russia.

Received October 19, 2018. Revised March 18, 2019. Accepted March 20, 2019.

The results of testing thin-walled welded joints (high-temperature assemblies of epitaxial installations) obtained by electron-beam welding using the eddy current method are presented. The tightness of those parts and assemblies is controlled by vacuum and compression leak detection methods, based on increasing the test gas concentration on the one side of the test surface and sampling it for mass spectrometric analysis on the other side. Helium mass spectrometric leak detectors are now widely used in aerospace, electronics and chemical industries, as well as in the instrument making industry and scientific research. The eddy current method provides a high scanning speed and allows timely detection of the defects and prevention of the risk of accidental wear of thin-walled elements and parts of aerospace and petrochemical equipment. The goal of this work is to optimize the control of welded joints of thin (0.2 and 0.5 mm) tantalum screen using a VEKTOR-60D detector and eddy current method. The device provides the use of overhead or flow eddy current differential, tangential and absolute transducers operating at a frequency from 10 Hz to 20 MHz, as well as various dynamic transducers. The device is designed to control metal products, carbon plastics and composites for the presence of defects such as surface and subsurface cracks, discontinuities and homogeneity of materials. VEKTOR-60D allows one to get a simultaneous signal display on the flaw detector screen both in the amplitude-time and complex planes. The used sensors (PVDT-1000-2, PVD-200-2,3, and VP160A45) provided detection of the defects across the entire width of the weld and heat-affected zone in one pass along the welded joint. The defect of the welded joint of the tantalum screen was revealed as incomplete penetration (nonpenetration in the weld root) in accordance with the classification of GOST R ISO 6520-1-2012. The results proved that a VEKTOR-60D eddy current detector can be successfully used in monitoring defects in thin-walled welded joints.

Keywords: eddy current testing; flaw detection; epitaxial installation; welded joint; tantalum; flaw detector; non-destructive control.

Введение

Установки молекулярно-пучковой эпитаксии применяют для изготовления эпитаксиальных гетероструктур. Условия вакуума и требования к низкому уровню загрязнения накладывают определенные ограничения на материалы, применяемые для производства элементов и узлов камеры эпитаксиальных установок. Материалы должны иметь низкое давление пара. При этом невысокая скорость испарения уменьшает концентрацию загрязняющих веществ. Нагрев подложки осуществляется излучением нагревателя, в конструкции которого используются тонкостенные танталовые экраны для уменьшения излучения на стенки камеры (максимальная температура нагрева 1100 °C) [1].

Как известно, при сварке воздействие даже небольших количеств кислорода, азота, водорода и углерода, образующих твердый раствор внедрения, значительно влияет не только на структуру и механические свойства, но главное — на формирование дефектов, определяющих износостойкость сварного соединения [2]. Поэтому при изготовлении тонкостенных элементов высокотемпературных узлов камеры эпитаксиальной установки из тантала для обеспечения герметичности, износостойкости и прочности соединений так важны технология сварки и используемые методы неразрушающего контроля.

Обычно применяют электродуговую (в среде инертных газов) и электронно-лучевую сварки. Наиболее эффективная защита шва от атмосферных газов достигается при электронно-лучевой сварке в вакууме (давление $10^{-5} - 10^{-4}$ мм рт. ст.). Этот вид сварки используют для соединения химически активных тугоплавких металлов. Он также позволяет получать узкие зоны расплавления и термического влияния и благодаря этому избегать больших деформаций (ширина шва тантала в 3 – 5 раза меньше, чем при дуговой сварке неплавящимся электродом) [2, 10, 11].

Детали под сварку готовят с особой тщательностью. Соединяемые кромки и прилегающие к ним околошовные участки очищают от загрязнений и подвергают травлению в специальных реактивах для удаления поверхностных оксидных пленок и обезжиривания.

Основная трудность при сварке тонкостенных изделий — прожоги. Причины их появления чаще всего — неточность сборки и коробление кромок, вызывающее местное увеличение зазоров и изменение теплоотвода. Величина коробления зависит от толщины свариваемого материала, расстояния между прижимами и др. Поэтому к сборочно-сварочной оснастке предъявляют особые требования [2, 11 – 13].

После сварки сварные соединения, как правило, контролируют визуальным способом [2, 14]. Однако наиболее высокопроизводительный и точный способ, позволяющий выявлять дефекты в поверхностном и приповерхностном слоях, — вихретоковый метод контроля [3 – 8].

Цель работы — выявление дефектов и оптимизация контроля тонкостенных сварных соединений танталовых экранов с использованием вихретокового метода.



Рис. 1. Приспособление клавишного типа (1) и тонкостенные защитные танталовые экраны толщиной 0,2 (2) и 0,5 мм (3) со сварными соединениями, полученными электронно-лучевой сваркой

X=-125.0 Y= 125.0 A= 176.8 F= 135.0 Усиление X:35.0 Y 55. 0 лE Усиление У 55.0 nE Частота 999.000 2 Фаза 244.00 Амплитуда 50 ПРИЕМНИК OCHOBHLIE зоны АСЛ ЭКРАН

Рис. 2. Отображение сигнала на экране дефектоскопа в комплексной (1) и амплитудно-временной (2) плоскостях

Материалы, методы исследования, результаты

Исследовали сварные соединения тонколистового тантала марки ТВЧ толщиной 0,2 и 0,5 мм. Сварку защитных экранов из тантала выполняли с использованием прижимного приспособления клавишного типа (рис. 1). Приспособление обеспечивало: 1) плотное прижатие свариваемых кромок к подкладке с равномерным по всей длине шва усилием; 2) точную их подгонку; 3) уменьшение деформации кромок; 4) корректное перемещение источника вдоль стыка; 5) хороший обзор зоны сварки на всем протяжении шва. Режимы сварки приведены в табл. 1.

Поскольку помимо прожогов в сварных соединениях могут наблюдаться непровары, трещины и пористость, осуществляли дополнительную очистку и дегазацию кромок сварного соединения предварительным проходом расфокусированным лучом.

Дефекты (типа поверхностных и подповерхностных трещин, нарушений сплошности и однородности материалов) выявляли с помощью универсального вихретокового дефектоскопа ВЕК-ТОР-60Д. Прибор позволял использовать как накладные или проходные вихретоковые дифференциальные и абсолютные преобразователи, работающие на частотах от 10 Гц до 20 МГц, так и динамические (ротационные). Сигнал на экране дефектоскопа отображался одновременно в амплитудно-временной и комплексной плоскостях (рис. 2). Существовала также возможность отдельного усиления по осям X и Y.

Использовали преобразователи ПВДТ-1000-2, ПВД-200-2,3, VP160A45 (табл. 2), которые за один проход вдоль сварного соединения давали возоможность обнаруживать дефекты по всей ширине шва и околошовной зоны.

Швы сканировали снаружи или с корневой стороны — в зонах наиболее опасного дефекта (непровара корня шва). Для настройки и калибровки дефектоскопа использовали стандартный эталонный образец. При сканировании вихретоковый преобразователь перемещали с постоянной скоростью. Скан сварного соединения и околошовной зоны шириной около 10 мм запи-

Таблипа 1.	Режимы электронно-лучевой сварки тонколистового танта	ала

Толщина металла, мм	Диаметр экрана, мм	Сила тока луча, мА	Ускоряющее напряжение, кВ	Скорость сварки, м/ч
0,2	30 - 100	10 - 12	20	До 30
0,5	30 - 100	24 - 28	20	30

Таблица 2. Преобразователи для одновременного выявления продольных и поперечных трещин

Преобразователь	Вид преобразователя	Диапазон частот, МГц
ПВДТ-1000-2	Вихретоковый дифференциальный карандашного типа	0, 1 - 2
ПВДТ-1000-2Г	Г-образный вихретоковый дифференциальный карандашного типа	0, 1 - 2
ПВД-200-2,3	Карандашного типа с дифференциальным включением катушки	0,2 - 0,5
VP160A45	Вихретоковый параметрический с 45-градусным наклоном носика рабочей части	0,5-2

сывали с помощью программного обеспечения прибора. Частоту и амплитуду сигнала от преобразователей подбирали так, чтобы получить максимально контрастную картину проявления дефекта.

На рис. 3 представлен вихретоковый сигнал от областей сканирования сварного соединения, полученного электронно-лучевой сваркой, с дефектом и без него. Установили, что наиболее оптимальная частота импульсов при максимально контрастном проявлении дефекта составляет около 400 кГц (преобразователь ПВДТ-1000-2).

Заключение

Проведенные исследования показали, что для оценки качества сварных соединений тонкостенных танталовых экранов, полученных электронно-лучевой сваркой, применим вихретоковый контроль дефектоскопом ВЕКТОР-60Д с тангенциальным вихретоковым преобразователем. Он оптимизирует и упрощает контроль, позволяет выявлять геометрические дефекты типа поры и несплошности в поверхностном слое шва, а также наиболее опасный с эксплуатационной точки зрения дефект — неполное проплавление, непровар в корне сварного шва [10]. Данный подход можно использовать для экспресссканирования сварных швов тантала толщиной 0,2 – 0,5 мм для своевременного обнаружения дефектов и предотвращения риска аварийного износа узлов эпитаксиальных установок.

ЛИТЕРАТУРА

- Макушин М. В. Современное состояние и перспективы развития рынка эпитаксиальных пластин / Зарубежная электронная техника. 2001. Вып. 4. С. 53 – 59.
- Акулов А. И. Справочник по сварке. Т. 2. М.: Машиностроение, 1978. — 462 с.
- Forster F., Sturnm W. Application of Magnetic and Electromagnetic Nondestructive Test Methods for Measuring Physical and Technological Material Values / Materials Evalution. 1975. N 1. P. 5 – 16.
- Неразрушающий контроль. Справочник. В 8 т. / Под общ. ред. В. В. Клюева. — Изд. 2-е, перераб. и испр. — М.: Машиностроение, 2006.
- ГОСТ 26697–85. Контроль неразрушающий. Дефектоскопы магнитные и вихретоковые. Общие технические требования. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 10 с.
- ГОСТ 24289–80. Контроль неразрушающий вихретоковый. Термины и определения. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 9 с.
- Клюев В. В., Федосенко К. К., Мужицкий В. Ф. Вихретоковый контроль: современное состояние и перспективы развития / В мире НК. 2007. № 2(36). С. 4 – 11.
- Шубочкин А. Е., Ефимов А. Г. Современные тенденции развития вихретоковой дефектоскопии и дефектометрии / Контроль. Диагностика. 2014. № 3. С. 68 – 73.
- ГОСТ Р ИСО 6520-1–2012. Сварка и родственные процессы. Классификация дефектов геометрии и сплошности в металлических материалах. Ч. 1. Сварка плавлением. — М.: Стандартинформ, 2014.



Рис. 3. Вихретоковый сигнал на мониторе дефектоскопа от дефекта (неполное проплавление, непровар в корне сварного шва) (*a*) и бездефектной области (*б*) сварного соединения тантала толщиной 0,5 мм

- ГОСТ Р 57550–2017. Технологические комплексы для электронно-лучевой обработки в вакууме. Технические требования. — М.: Стандартинформ, 2017.
- ГОСТ ISO 13919-1–2017. Сварка. Соединения, полученные электронно-лучевой и лазерной сваркой. Руководство по оценке уровня качества для дефектов. Ч. 1. Сталь. — М.: Стандартинформ, 2017.
- ГОСТ ИСО 17662–2017. Сварка. Калибровка, верификация и валидация оборудования, применяемого для сварки, включая вспомогательные операции. — М.: Стандартинформ, 2017.
- ГОСТ ИСО 17662–2017. Сварка. Общие допуски на сварные конструкции. Линейные и угловые размеры. Форма и расположение. — М.: Стандартинформ, 2017.
- ГОСТ Р ИСО 17637–2014. Контроль неразрушающий. Визуальный контроль соединений, выполненных сваркой плавлением. — М.: Стандартинформ, 2015.

REFERENCES

- 1. **Makushin M. V.** The current state and development prospects of the epitaxial plates market / Zarubezh. Élektron. Tekhn. 2001. Issue 4. P. 53 59 [in Russian].
- Akulov A. I. Welding Handbook. Moscow: Mashinostroenie, 1978. — 462 p. [in Russian].
- Forster F., Sturnm W. Application of Magnetic and Electromagnetic Nondestructive Test Methods for Measuring Physical and Technological Material Values / Materials Evalution. 1975. N 1. P. 5 – 16.
- Non-destructive testing. Reference. Moscow: Mashinostroenie, 2006 [in Russian].

- State Standard GOST 26697–85. Nondestructive control. Magnetic and eddy current flaw detectors. General technical requirements. — Moscow: Izd. standartov, 2004. — 10 p. [in Russian].
- State Standard GOST 24289–80. Non-destructive eddy current control. Terms and Definitions. — Moscow: Izd. standartov, 2004. — 9 p. [in Russian].
- Klyuev V. V., Fedosenko K. K., Muzhitsky V. F. Eddy current control: current state and development prospects / V Mire NK. 2007. N 2(36). P. 4 – 11 [in Russian].
- Shubochkin A. E., Efimov A. G. Current trends in the development of eddy current flaw detection and flaw detection / Kontrol' Diagn. 2014. N 3. P. 68 – 73 [in Russian].
- State Standard GOST R ISO 6520-1–2012. Welding and related processes. Classification of defects in geometry and continuity in metallic materials. Part 1. Fusion welding. — Moscow: Standartinform, 2014 [in Russian].

- State Standard GOST R 57550–2017. Technological complexes for electron-beam processing in vacuum. Technical requirements. — Moscow: Standartinform, 2017 [in Russian].
- State Standard GOST ISO 13919-1–2017. Welding. Compounds obtained by electron-beam and laser welding. A guide to assessing the quality level for defects. Part 1. Steel. — Moscow: Standartinform, 2017 [in Russian].
- State Standard GOST ISO 17662–2017. Welding. Calibration, verification and validation of equipment used for welding, including auxiliary operations. — Moscow: Standartinform, 2017 [in Russian].
- State Standard GOST ISO 17662–2017. Welding. General tolerances for welded structures. Linear and angular dimensions. Form and location. — Moscow: Standardinform, 2017 [in Russian].
- State Standard GOST R ISO 17637–2014. Nondestructive control. Visual inspection of fusion welded joints. — Moscow: Standartinform, 2015 [in Russian].

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-47-52

АНАЛИЗ КИНЕТИКИ И НАПРАВЛЕННОСТИ УПРУГОПЛАСТИЧЕСКОГО ДЕФОРМИРОВАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ

© Николай Андреевич Махутов, Иван Васильевич Макаренко*, Леонид Васильевич Макаренко

Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 119334, Москва, ул. Бардина, д. 4; *e-mail: I.V.Makarenko@yandex.ru

> Статья поступила 17 декабря 2018 г. Поступила после доработки 25 декабря 2018 г. Принята к публикации 25 декабря 2018 г.

Безопасность и живучесть оборудования регламентируются прочностными характеристиками его отдельных узлов и элементов, в которых могут быть начальные или эксплуатационные дефекты типа поверхностных разноориентированных полуэллиптических трещин. Численные методы расчета позволяют получить больший объем информации о напряженно-деформированном состоянии (НДС) этих элементов по заданным алгоритмам расчета соответствующих моделей разрушения. Изменение вида НДС вблизи контура трещин при переходе от более глубоких точек к поверхностным зависит от стеснения деформаций вдоль их фронта, т.е. от объемности НДС. На основе экспериментальных результатов и численных решений проведена диагностика формоизменения дефектов типа поверхностных разнонаправленных полуэллиптических малоцикловых трещин. Данные конечноэлементного моделирования реализованы на основе макросов программного комплекса ANSYS. Исследована закономерность направленности развития упругопластического разрушения при малоцикловом нагружении. Изложенная методология подтверждена параметрическими уравнениями кинетики формоизменения исследуемых трещин при фрактографическом анализе поверхностей их развития. По результатам испытания образцов с полуэллиптическими трещинами при малоцикловом нагружении приведен анализ параметров морфологии поверхностей развившихся дефектов. Представлены результаты измерений полей интенсивностей упругопластических деформаций в вершине трещины и геометрических характеристик развития поверхностей разрушения. Анализ динамики локального напряженно-деформированного состояния вблизи контура разноориентированных дефектов в деталях и конструкциях оборудования показал хорошее соответствие между экспериментальными параметрами геометрии форм развивающихся трещин и характеристиками, полученными численными методами решения. Представленные параметрические уравнения уточняют характеристики нелинейной механики разрушения, позволяющие оценивать и прогнозировать живучесть и безопасность работоспособности ответственного оборудования. На основе деформационных критериев нелинейной механики разрушения показана зависимость развития разрушения от объемности напряженно-деформированного состояния, указывающая на направленность геометрического развития формы поверхности разрушения.

Ключевые слова: поверхностные наклонные полуэллиптические трещины; упругопластические деформации и напряжения; малоцикловое разрушение; объемность напряженно-деформированного состояния.

ANALYSIS OF THE KINETICS AND DIRECTIONALITY OF ELASTOPLASTIC DEFORMATION AND FRACTURE

© Nikolay A. Makhutov, Ivan V. Makarenko*, Leonid V. Makarenko

Blagonravov Mechanical Engineering Research Institute, Russian Academy of Sciences, ul. Bardina, 4, Moscow, 119334, Russia; *e-mail: I.V.Makarenko@yandex.ru

Received December 17, 2018. Revised December 25, 2018. Accepted December 25, 2018.

Safety, survivability, and serviceability of the equipment are governed by the strength characteristics of the separate units and elements which can contain initial or operational defects such as superficial differ-

ently oriented semi-elliptical cracks. Numerical methods of calculation provide a large bulk of information about the stress-strain state (SSS) of those elements proceeding from the given algorithms for calculating the corresponding fracture models. Change in the type of the SSS near the crack contour when going from the bulk to the surface depends on the constraint of deformations along their front, i.e., on the 3D character of the SSS. Diagnostics of the form change of the defects (surface differently oriented semi-elliptic low-cycle cracks) is carried out on the basis of experimental results and numerical solutions. The data of the finite element modeling are implemented on the basis of macros of the ANSYS program complex. The regularity of the directionality of developing the elastoplastic fracture under low-cycle loading is studied. The proposed methodology is proved by the parametric equations of the kinetics of forming changes of the cracks under study in the fractographic analysis of the surfaces of their development. The results of testing samples with semi-elliptic cracks under low-cycle loading are used in analysis of the parameters of the morphology of the surfaces of the developed defects. The results of measuring fields of elastoplastic deformation intensity in the crack tip and geometrical characteristics of the fracture surface development are presented. Analysis of the dynamics of the local stress-strain state near the contour of multi-oriented defects in parts and structural units of the equipment showed a good agreement between the experimental parameters of the geometry of developing cracks and characteristics obtained by numerical methods. The presented parametric equations specify the characteristics of nonlinear fracture mechanics thus providing reliable estimation and forecasting of survivability, and safety of serviceability of the critical equipment. The deformation criteria of nonlinear fracture mechanics are used to demonstrate the dependence of fracture development on the 3D character of the stress-strain state indicating to the directionality of the geometric development of the fracture surface form.

Keywords: surface inclined semi-elliptical cracks; elastic-plastic deformations and stresses; low-cycle fracture; 3D character of the stress-strain state.

Введение

Ресурс оборудования определяется прочностными характеристиками его отдельных узлов и деталей при наличии в них начальных или эксплуатационных дефектов типа поверхностных разноориентированных полуэллиптических трещин. Методы на основе предложенных алгоритмов расчета соответствующих моделей разрушения дают возможность получить более полную информацию о результатах распределения объемных полей упругопластических напряжений и деформаций. Кинетика вида напряженно-деформированного состояния (НДС) вблизи контура трещин зависит от стеснения деформаций вдоль их фронта, т.е. от объемности НДС.

С учетом расчетно-экспериментальных результатов и численных решений схематизировано формоизменение дефектов типа поверхностных наклонных полуэллиптических малоцикловых трещин. Результаты конечно-элементного моделирования получены на основе макросов программного комплекса ANSYS. Проведено моделирование закономерности направления развития упругопластического разрушения при малоцикловом нагружении. Данная методология подтверждается параметрическими уравнениями кинетики формоизменения исследуемых трещин при фрактографическом анализе поверхностей их развития. Дан анализ параметров морфологии поверхностей развившихся дефектов при малоцикловом нагружении. Результаты экспериментальных измерений полей интенсивностей упругопластических деформаций в вершине трещины и геометрических характеристик развития поверхностей разрушения, а также динамики локального напряженно-деформированного состояния вблизи контура разноориентированных дефектов в деталях и конструкциях оборудования показали хорошее соответствие с параметрами, найденными численными методами решения [1 – 15]. Полученные параметрические уравнения уточняют характеристики нелинейной механики разрушения, дают возможность оценивать и прогнозировать живучесть и безопасность работоспособности ответственного оборудования. На основе деформационных критериев нелинейной механики разрушения показана зависимость разнонаправленности развития формы поверхности разрушения исследуемых трещин от объемности напряженно-деформированного состояния.

Цель работы

Цель — исследование на основе деформационных критериев нелинейной механики разрушения зависимости развития и направления процесса упругопластического разрушения от объемности напряженно-деформированного состояния.

Методы исследования

В работе использованы как расчетно-экспериментальные методы исследования кинетики малоцикловых поверхностных разноориентированных полуэллиптических трещин, так и численные методы расчета на основе программного комплекса ANSYS локальных полей упругопластических деформаций и напряжений по контуру исследуемых трещин.



Рис. 1. Схема трубчатого образца с исходными надрезами (a) и изометрическое изображение поверхности трещины, подросшей из исходного полуэллиптического надреза при $\beta = n/3$ (*б*)

Результаты работы, их оценка, сопоставление с данными, полученными другими методами

Как известно, определяющее уравнение упругопластической теории, связывающее приращения тензора деформаций e_{ij}^p и тензора напряжений σ_{ij} , имеет вид

$$de_{ij}^{p} = \frac{\partial f}{\partial \sigma_{ii}} h d' f, \qquad (1)$$

где f — некоторая функция нагружения; h — функция упрочнения, зависящая от пластических деформаций и напряжений, вектора нагружения и поверхности нагружения. Полное соотношение между напряжениями и деформациями можно представить как

$$de_{ij} = \frac{1}{2G} ds_{ij} + \frac{\partial f}{\partial \sigma_{ij}} h d' f.$$
⁽²⁾

Закономерности развития и направления процесса упругопластического разрушения при наличии малоцикловых трещин в элементах конструкций являются приоритетными при оценивании их эксплуатационного ресурса.

Исследования проводили на трубчатых образцах с внутренним и внешним диаметрами D = 50 мм и d = 30 мм из аустенитной коррозионно-стойкой стали типа 08Х18Н9, схема которых приведена на рис. 1. Для этой стали предел упругости $\sigma_y = 107,6$ МПа, предел текучести $\sigma_r = 195$ МПа, предел прочности $\sigma_{\rm B} = 632$ МПа, сопротивление разрыву в шейке $S_k = 1261$ МПа, относительное сужение $\Psi_k = 71,1$ %, модуль упругости $E = 2,1 \cdot 10^{11}$ МПа.

Нанесение исходных надрезов и испытания проводили согласно методике и критериям работ [1 – 9]. На рис. 2 приведена зависимость [7] отно-



Рис. 2. Экспериментальные точки и расчетные зависимости b/a_x^* по уравнению (2) от относительной глубины трещины для образцов стали 08X18H9 с d/D = 0.6

шения полуосей подрастающих поверхностей разрушения от относительной глубины дефекта, где a и b — большая и малая полуоси полуэллиптической трещины; a_x^* — проекция полуоси расчетной поверхности на ось OX; t — толщина стенки образца. При соответствующих номинальных относительных напряжениях цикла нагружения $\overline{\sigma}_n = \sigma_n / \sigma_{\rm T}$ (σ_n — номинальное напряжение в сечении образца) и углах наклона расчетной поверхности β^* наблюдается приоритетный ростмалой полуоси с увеличением глубины трещины. Функциональное изменение на основе [7] описано эмпирической зависимостью

$$\frac{b}{a_x^*} = \left[A_1 - A_2 \left(\frac{\sigma_{bi}}{\sigma_{\tau i}}\right)^2\right] \left(\frac{b^*}{t}\right)^{\left(A_3 - A_4 \frac{\sigma_{bi}}{\sigma_{\tau i}}\right) (A_5 + A_6 \overline{e}_{fi})},$$

где σ_{bi} , $\sigma_{\tau i}$ — соответственно локальный предел прочности и текучести материала в *i*-зоне; $\bar{e}_{fi} = \bar{e}_c D_e / I$ — относительная разрушающая деформация в локальной зоне трещины; \bar{e}_{c} — относительная разрушающая местная деформация для гладкого образца; D_e — коэффициент снижения предельных пластических деформаций в зоне вершины трещины; І — коэффициент повышения первого главного напряжения в зоне вершины трещины за счет возникновения объемного напряженного состояния. Для рассматриваемого класса сталей параметры A_i (при i = 1 - 6) принимают следующие значения: $A_1 = 1,61; A_2 =$ = 0,058; A_3 = 0,647; A_4 = 0,107; A_5 = 0,852; A_6 = = 1,4 · 10-3. Для плоского напряженного состояния пластины $D_e = 0,610$ и I = 1,10, а для плоской деформации — $D_e = 0,209$ и I = 2,490. Справедливость функции (2) подтверждается фрактографическим исследованием морфологии поверхности разрушения [11].



Рис. 3. Расчетная схема конечно-элементной модели полуэллиптической поверхностной трещины



Рис. 4. Распределение локальных относительных упругопластических деформаций вдоль контура трещины нормального отрыва $\beta = \pi/2$ при нагрузке цикла $\overline{\sigma}_n = 1,3$

Для уточненного обоснования формоизменения поверхности развивающихся трещин на основе программного комплекса ANSYS [10] выполнены численные расчеты НДС для трещин нормального отрыва, разной глубины и геометрии. Схема расчетной конечно-элементной модели приведена на рис. 3.

На рис. 4 представлено распределение локальных относительных упругопластических деформаций вдоль контура трещины нормального отрыва $\beta = n/2$ при номинальной нагрузке цикла $\overline{\sigma}_n = 1,3$, где $\overline{e}_i = e_i/e_{\rm T}$ — относительная интенсивность упругопластической деформации; e_i интенсивность упругопластической деформации; $e_{\rm T}$ — пластическая деформация на пределе текучести; ϕ — эллиптический угол.

На рис. 5 показано распределение локальных полей относительных упругопластических напряжений вблизи самой глубокой точки трещины $\varphi = \pi/2$ с соотношением полуосей $b / a_x^* = 0,789$ и относительной глубиной b/t = 0,45. При этом



Рис. 5. Распределение локальных полей относительных упругопластических напряжений для самой глубокой точки трещины $\varphi = \pi/2$ с соотношением полуосей $b/a_x^* = 0,789$ и относительной глубиной b/t = 0,45

 $\bar{\sigma}_i = \sigma_i / \sigma_{\rm T}$ — относительная интенсивность упругопластических напряжений; σ_i — интенсивность упругопластических напряжений; $\bar{\sigma}_1 = \sigma_1 / \sigma_{\rm T}$, $\bar{\sigma}_2 = \sigma_2 / \sigma_{\rm T}$, $\bar{\sigma}_3 = \sigma_3 / \sigma_{\rm T}$ — главные относительные упругопластические напряжения; σ_1 , σ_2 , σ_3 — главные напряжения; r — расстояние от вершины трещины; a_x^* — расчетная полуось эллипса.

На рис. 6 приведены для сравнения экспериментальные данные и результат численных расчетов распределения локальных упругопластических деформаций вблизи поверхностной точки полуэллиптического дефекта $\varphi = 0$ при $\beta = \pi/2$.

Зависимости относительных интенсивностей упругопластических деформаций от β , $\overline{\sigma}_n$ и объемности номинального напряженно-деформированного состояния при заданных граничных условиях описываются [7] эмпирическими функциями

$$(\overline{e}_i)_{b^*} = (\overline{e}_i)_{a^*} \sqrt{b / a_x^*}, \qquad (3)$$

$$(\bar{e}_i)_{a^*} = \frac{1}{3}\sqrt{1-\mu+\mu^2} \frac{A}{e_{\pi i}} f_1 \beta^{f_2} \left(\frac{a_x^*}{t}\right)^{f_3+\beta f_4}, \qquad (4)$$

где $(\bar{e}_i)_{b^*} = (\bar{e}_i)_{\phi=\pi/2}$; $(\bar{e}_i)_{a^*} = (\bar{e}_i)_{\phi=0}$; $A = 1,18 - -1,7 \cdot 10^{-3} \bar{e}_f$. Для аустенитных нержавеющих циклически стабильных сталей класса 08X18H9: $f_1 = -0,181\overline{\sigma}_m - 0,191\overline{\sigma}_m^2 + 0,083\overline{\sigma}_m^3$; $f_2 = -1,5 + +0,33\overline{\sigma}_m$; $f_3 = 3,645(\overline{\sigma}_m)^{-0,29}$; $f_4 = -1,319(\overline{\sigma}_m)^{-0,156}$. Согласно рис. 4 и 6, экспериментальные результаты и численные решения хорошо согласуются.

Формоизменение развивающихся поверхностей существенно зависит от напряженно-деформированного состояния в соответствующем микрообъеме локального разрушения. На основе деформационных критериев разрушения [2 – 3] численными методами расчета определяли относительные разрушающие деформации в соот-



Рис. 6. Экспериментальные данные (точки) и результат численных расчетов (линия) распределения локальных упругопластических деформаций вблизи поверхностной точки полуэллиптического дефекта $\varphi = 0$ при $\beta = \pi/2$

ветствующих зонах контура трещины \overline{e}_f по уравнению

$$\bar{e}_f = D_e \, \frac{e_c}{I},\tag{5}$$

где $I = 1/\overline{\overline{\sigma}}_i$; \overline{e}_c — относительная разрушающая местная деформация для гладкого образца, определяемая через сужение в шейке;

$$D_{e} = k_{d} \frac{\overline{\overline{\sigma}}_{i}}{3} \overline{\overline{\sigma}}_{cp}, \ 3\overline{\overline{\sigma}}_{cp} = \overline{\sigma}_{1} + \overline{\sigma}_{2} + \overline{\sigma}_{3};$$
$$\overline{\overline{\sigma}}_{i} = \frac{1}{\sqrt{2}} \sqrt{(\overline{\overline{\sigma}}_{1} - \overline{\overline{\sigma}}_{2})^{2} + (\overline{\overline{\sigma}}_{2} - \overline{\overline{\sigma}}_{3})^{2} + (\overline{\overline{\sigma}}_{3} - \overline{\overline{\sigma}}_{1})^{2}}, \ (6)$$
$$\overline{\overline{\sigma}}_{1} = \overline{\sigma}_{1} / \overline{\sigma}_{1} = 1, \ \overline{\overline{\sigma}}_{2} = \overline{\sigma}_{2} / \overline{\sigma}_{1}, \ \overline{\overline{\sigma}}_{2} = \overline{\sigma}_{2} / \overline{\sigma}_{1}, \ k_{d} = 1.2.$$

С учетом вышеизложенной информации на рис. 7 показана кинетика формоизменения рассматриваемой трещины и приведено изменение отношения относительной разрушающей деформации в поверхностной точке контура $(\bar{e}_f)_{\varphi=0}$ к относительной разрушающей деформации в самой глубокой точке $(\bar{e}_f)_{\varphi=\pi/2}$, т.е.

$$\widetilde{\widetilde{e}}_{f} = \overline{e}_{f_{(\varphi=0)}} / \overline{e}_{f_{(\varphi=\pi/2)}}$$

$$(7)$$

от относительной глубины трещины b/t ($\overline{\tilde{e}}_f$ — изменение относительной разрушающей деформации в зоне вершин трещины).

Выводы

Полученные результаты объясняют экспериментальные факты большей скорости роста трещины в направлении ее малой полуоси (см. рис. 2 и рис. 7, *a*) и большей интенсивности деформаций вдоль большой полуоси эллипса в силу существенно более высокого уровня разрушающей деформации в поверхностной точке трещины.



Рис. 7. Иллюстрация кинетики формоизменения геометрии поверхности рассматриваемой трещины (*a*) и изменения относительной разрушающей деформации в зоне точек контура \tilde{e}_f от относительной глубины трещины (*б*)

Комплекс математического представления численных и расчетно-экспериментальных исследований при нелинейных условиях нагружения может рассматриваться как более точное моделирование кинетики формоизменения геометрии поверхностных исходных разноориентированных дефектов и развивающихся трещин с учетом локальных характеристик НДС, критериев нелинейной механики разрушения. На его основе можно уточнять эксплуатационный ресурс, прочность, живучесть и безопасность работоспособности оборудования.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 18-08-00572-а.

ЛИТЕРАТУРА

- Махутов Н. А. Деформационные критерии разрушения и расчет конструкций на прочность. — М.: Машиностроение, 1981. — 273 с.
- Махутов Н. А. Конструкционная прочность, ресурс и техногенная безопасность. В 2-х ч. — Новосибирск: Наука, 2005. — 1110 с.
- Махутов Н. А., Макаренко И. В. Методика исследования кинетики полуэллиптических поверхностных наклонных трещин при малоцикловом нагружении / Заводская лаборатория. 1984. Т. 50. № 2. С. 63 – 66.
- Махутов Н. А., Фролов К. В., Стекольников В. В., Макаренко И. В. и др. Прочность и ресурс водо-водяных энергетических реакторов. — М.: Наука, 1988. — 312 с.
- Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Residual Stress in Inhomogeneous Austenitic Steels Subjected to Elastoplastic Strain / Industr. Lab. Diagn. Mater. 1999. Vol. 65. N 4. P. 249 – 252.
- Махутов Н. А., Макаренко И. В., Макаренко Л. В. Влияние механической пространственной неоднородности на кинетику трещин в аустенитных сталях / Проблемы прочности. 2004. Т. 36. № 1. С. 113 – 119.
- Махутов Н. А., Макаренко И. В., Макаренко Л. В. Исследование кинетики разрушения при наличии поверхностных полуэллиптических разноориентированных трещин в сварных элементах оборудования АЭС / Проблемы прочности. 2010. № 1. С. 37 – 45.
- Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Studies on the fracture mechanism and kinetics of randomly oriented surface semielliptic cracks at the multiaxial stress-strain state with deformation criteria of nonlinear fracture mechanics / Strength of Materials. 2013. Vol. 45. N 4. July. P. 454 – 458.

- Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Calculation and experimental analysis of the stress-strain state for inclined semi-elliptical surface cracks / Inorganic Materials. 2017. Vol. 53. N 15. P. 1502 1505.
- 10. ANSYS, 2010. Structural Analysis Guide. 660578.
- Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Particularities a micro-mechanism of cycle elastic-plastic fracture and damage / Works of the International Conference "In-service damage of materials, its diagnostics and prediction". Ternopil Ivan Pul'uj State Technical University, Ukraine. September 21 – 24, 2009. P. 96 – 102.
- Predan J., Mocilnic V., Gubeljak N. Stress intensity factors for circumferential semi-elliptical surface cracks in a hollow cylinder subjected to pure torsion / Eng. Fract. Mech. 2013. Vol. 105. P. 152 – 168.
- 13. Tada H., Paris C. P., Irwin G. R. The stress analysis of cracks handbook. 3rd ed. ASME Press, 2000.
- Oh C.-Y., Kim Y.-J., Oh Y.-J., Kim J.-S., Song T.-K., Kim Y.-B. Evaluation of stress intensity factors due to welding residual stresses for circumferential cracked pipes / Int. J. Press Vessels and Piping. 2013. Vol. 105 – 106. P. 36 – 48.
- Zareei A., Nabavi S. M. Calculation of stress intensity factors for circumferential semielliptical cracks with high aspect ratio in pipes / Int. J. of Press. Vessels and Piping. 2016. Vol. 146. P. 32 – 38.

REFERENCES

- Makhutov N. A. Deformation Fracture Criteria and Strength Calculations of Structural Elements. — Moscow: Mashinostroenie, 1981. — 273 p. [in Russian].
- Makhutov N. A. Structural Integrity, Service Life, and Environmental Safety. in 2 parts. — Novosibirsk: Nauka, 2005. — 1110 p. [in Russian].
- Makhutov N. A., Makarenko I. V. Technique of research of kinetics of semi-elliptical superficial inclined cracks at low-cycle loading / Zavod. Lab. 1984. Vol. 50. N 2. P. 63 – 66 [in Russian].
- Makhutov N. A., Frolov K. V., Stekolnikov V. V., Makarenko I. V., et al. Durability and a resource of water-water power reactors. — Moscow: Nauka, 1988. — 312 p. [in Russian].
- 5. Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Residual Stress in Inhomogeneous Austenitic Steels Subjected to

Elastoplastic Strain / Industr. Lab. Diagn. Mater. 1999. Vol. 65. N 4. P. 249 – 252.

- Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Effect of the anisotropy of physicomechanical properties on the kinetics of cracks in austenitic steels / Probl. Prochn. 2004. Vol. 36. N 1. P. 113 – 119 [in Russian].
- Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Research kinetics destructions at presence superficial semi-elliptical different-guided cracks in welded elements of the equipment of the atomic power station / Probl. Prochn. 2010. N 1. P. 37 – 45.
- Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Studies on the fracture mechanism and kinetics of randomly oriented surface semielliptic cracks at the multiaxial stress-strain state with deformation criteria of nonlinear fracture mechanics / Strength of Materials. 2013. Vol. 45. N 4. July. P. 454 – 458.
- Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Calculation and experimental analysis of the stress-strain state for inclined semi-elliptical surface cracks / Inorganic Materials. 2017. Vol. 53. N 15. P. 1502 1505.
- 10. ANSYS, 2010. Structural Analysis Guide. 660578.
- Makhutov N. A., Makarenko I. V., Makarenko L. V. Particularities a micro-mechanism of cycle elastic-plastic fracture and damage / Works of the International Conference "In-service damage of materials, its diagnostics and prediction". Ternopil Ivan Pul'uj State Technical University, Ukraine. September 21 24, 2009. P. 96 102.
- Predan J., Mocilnic V., Gubeljak N. Stress intensity factors for circumferential semi-elliptical surface cracks in a hollow cylinder subjected to pure torsion / Eng. Fract. Mech. 2013. Vol. 105. P. 152 – 168.
- Tada H., Paris C. P., Irwin G. R. The stress analysis of cracks handbook. 3rd ed. — ASME Press, 2000.
- 14. Oh C.-Y., Kim Y.-J., Oh Y.-J., Kim J.-S., Song T.-K., Kim Y.-B. Evaluation of stress intensity factors due to welding residual stresses for circumferential cracked pipes / Int. J. Press Vessels and Piping. 2013. Vol. 105 – 106. P. 36 – 48.
- Zareei A., Nabavi S. M. Calculation of stress intensity factors for circumferential semielliptical cracks with high aspect ratio in pipes / Int. J. of Press. Vessels and Piping. 2016. Vol. 146. P. 32 – 38.

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-53-63

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДИКИ РАННЕЙ ДИАГНОСТИКИ ПОВРЕЖДЕНИЙ ПРИ ИССЛЕДОВАНИИ АВИАЦИОННОЙ ПАНЕЛИ

© Игорь Евгеньевич Васильев¹, Юрий Григорьевич Матвиенко¹, Андрей Вячеславович Панков², Алексей Геннадьевич Калинин²

¹ Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН, Россия, 119334, Москва, ул. Бардина. д. 4; e-mail: vie01@rambler.ru

² Центральный аэрогидродинамический институт им. Н. Е. Жуковского, Россия, 140180, Московская обл., г. Жуковский, ул. Жуковского, 1.

Статья поступила 9 февраля 2018 г. Поступила после доработки 9 февраля 2018 г. Принята к публикации 15 июня 2018 г.

Приведены результаты применения разработанной в ИМАШ РАН методики ранней диагностики скрытого повреждения в авиационной панели из композитного материала при стендовых испытаниях на растяжение. Оценены возможности разработанной методики и программного продукта для выявления повреждения на ранней стадии нагружения панели в условиях упругого деформирования материала с применением хрупкого тензопокрытия, трещины в котором регистрировали синхронно с применением высокоскоростной видеокамеры «Видеоспринт» и акустико-эмиссионной системы A-Line 32D. В ходе эксперимента по выявлению подповерхностного дефекта (надреза среднего стрингера) в авиационной панели протестирована разработанная в ИМАШ концепция выявления повреждений на ранней стадии нагружения в условиях упругого деформирования материала конструкции. При этом тестировали не только методику, но и специально разработанное для кластерного анализа и классификации регистрируемых локационных импульсов программное обеспечение (ПО), а также оборудование и ПО для синхронной записи потоков видеоизображений и массивов акустико-эмиссионных (АЭ) данных. Синхронная регистрация потоков видеоизображений и импульсов АЭ позволила точно контролировать процесс трещинообразования в тензопокрытии на этапах эксперимента, а структурно-феноменологический подход при классификации регистрируемых массивов данных АЭ — отслеживать основные тренды накопления повреждений на разных структурных уровнях и идентифицировать источники их излучения. Комплексное использование оксидного тензопокрытия, высокоскоростной видеосъемки, синхронизированной с системой АЭ контроля, дало возможность в процессе мониторинга состояния авиационной панели при уровне нагрузки $P=90~
m \kappa H,$ составляющей примерно 12~% от предельной, точно диагностировать область подповерхностного дефекта, выявлять распределение наибольших главных деформаций в области трещинообразования хрупкого покрытия, проводить их количественную оценку и идентифицировать основные источники излучения АЭ сигналов.

Ключевые слова: ранняя диагностика; повреждение; хрупкое тензопокрытие; акустическая эмиссия; высокоскоростная видеосъемка; композитная панель.

APPLICATION OF THE EARLY DAMAGE DIAGNOSTICS TECHNIQUE TO EXAMINATION OF THE AVIATION PANEL

© Igor E. Vasil'ev¹, Yury G. Matvienko¹, Andrei V. Pankov², Alexei G. Kalinin²

¹ Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences (IMASH RAS), ul. Bardina 4, Moscow, 119334, Russia; e-mail: vie01@rambler.ru

² Prof. N. E. Zhukovsky Central Aero-hydrodynamic Institute (TSAGI), ul. Zhukovskogo, 1, Zhukovsky, Moscow obl., 140180, Russia.

Received February 9, 2018. Revised February 9, 2018. Accepted June 15, 2018.

The results of using early damage diagnostics technique (developed in the Mechanical Engineering Research Institute of the Russian Academy of Sciences (IMASH RAN) for detecting the latent damage of an aviation panel made of composite material upon bench tensile tests are presented. We have assessed the capabilities of the developed technique and software regarding damage detection at the early stage of panel loading in conditions of elastic strain of the material using brittle strain-sensitive coating and simultaneous crack detection in the coating with a high-speed video camera "Video-print" and acoustic emission system "A-Line 32D." When revealing a subsurface defect (a notch of the middle stringer) of the aviation panel, the general concept of damage detection at the early stage of loading in conditions of elastic

behavior of the material was also tested in the course of the experiment, as well as the software specially developed for cluster analysis and classification of detected location pulses along with the equipment and software for simultaneous recording of video data flows and arrays of acoustic emission (AE) data. Synchronous recording of video images and AE pulses ensured precise control of the cracking process in the brittle strain-sensitive coating (tensocoating)at all stages of the experiment, whereas the use of structural-phenomenological approach kept track of the main trends in damage accumulation at different structural levels and identify the sources of their origin when classifying recorded AE data arrays. The combined use of oxide tensocoatings and high-speed video recording synchronized with the AE control system, provide the possibility of definite determination of the subsurface defect, reveal the maximum principal strains in the area of crack formation, quantify them and identify the main sources of AE signals upon monitoring the state of the aviation panel under loading P = 90 kN, which is about 12% of the critical load.

Keywords: early diagnostics; damage; brittle strain-sensitive (tensosensitive) coating; acoustic emission; high-speed video recording; composite panel.

Введение

Использование тензопокрытий в качестве средства неразрушающего контроля и диагностики на ранней стадии нагружения в условиях упругого деформирования конструкций для выявления скрытых локальных дефектов в структуре материала и оценки степени его деградации в зоне повреждения — новое направление в развитии метода хрупких тензочувствительных покрытий.

По картине распространения трещин в тензопокрытии [1 – 3] можно оперативно и достаточно точно диагностировать не только воздействие конструктивно-технологических особенностей на напряженно-деформированное состояние (НДС) в исследуемых элементах конструкций, но и выявлять скрытые локальные дефекты и повреждения в структуре материала.

Основными способами контроля и регистрации распространения трещин в хрупком тензопокрытии до недавнего времени были визуальное наблюдение и фотосъемка [1-3]. Поскольку величина раскрытия трещин в тензопокрытиях составляет примерно 2 – 3 мкм, то для их регистрации используют направленный свет под углом 30 – 60° к исследуемой поверхности. Регистрация картин трещин в хрупких тензочувствительных покрытиях заключается в фрагментном фотографировании и зарисовке на предварительно подготовленные эскизы мест образования трещин в исследуемой конструкции. Визуальное наблюдение за распространением трещин в тензопокрытии в процессе эксперимента часто оказывается технически сложной процедурой, а время, требуемое для зарисовки картин трещин на этапах эксперимента, как правило, превышает длительность самих испытаний. При этом точность воспроизведения картин трещин на эскизах в значительной степени зависит от способностей экспериментатора. Для улучшения видимости образовавшихся в тензопокрытии трещин используют проникающие красители и электростатически заряженные частицы эпоксидных смол [1-4].

Однако эти методы применимы лишь на этапе постобработки результатов испытаний.

Таким образом, ограничения применения метода хрупких покрытий обусловлены необходимостью оптико-визуальной регистрации процесса трещинообразования тензопокрытия, сложностью воспроизведения образующихся картин трещин на носителях информации (зарисовка на эскизах, фото- и видеосъемка в направленном свете), а также локальностью размещения тензопокрытий в технологически доступных зонах конструкции, в которых возможна фиксация образования трещин. Указанные факторы в значительной степени ограничивают возможности применения метода при исследовании распределения полей главных напряжений (деформаций), выявлении повреждений и скрытых локальных дефектов в конструкциях. Поэтому возникает необходимость в разработке и применении иных методов и средств для дистанционного мониторинга и автоматизации процесса регистрации трещин в хрупких тензопокрытиях [4 – 8].

Концепция ранней диагностики для выявления повреждений в конструкциях

Проведены исследования и разработана концепция комплексного использования хрупких оксидных тензоиндикаторов, систем высокоскоростной видеосъемки и акустико-эмиссионного контроля для диагностики дефектов в композитных материалах. Характерной особенностью предложенной концепции является то, что получаемая информация о деформировании материала и степени его деградации регистрируется на всех структурных уровнях. Структурно-феноменологический подход, используемый для классификации регистрируемых при акустико-эмиссионной диагностике массивов данных, специально разработанное программное обеспечение (ПО) для выделения сигналов акустической эмиссии (АЭ), возникающих при образовании трещин в хрупком тензопокрытии, синхронизированное с высокоскоростной видеосъемкой, позволяют в режиме реального времени на ранних стадиях нагружения в условиях упругого деформирования материала выявлять локальные повреждения и дефекты в исследуемых элементах конструкций.

Разработанная методика и программный продукт для классификации регистрируемых массивов данных базируются на том положении, что сигналы АЭ, порожденные одинаковыми по природе излучения источниками акустической эмиссии, схожие по форме и спектру, с высокой долей вероятности излучаются подобными источниками, и напротив, сигналы, форма и спектр которых существенно отличаются, излучаются различными по природе источниками АЭ.

В основу алгоритма разделения сигналов АЭ положен кластерный подход, позволяющий проводить классификацию экспериментально установленных значений критериальных параметров, характеризующих определенные АЭ свойства регистрируемых импульсов. Сигналы, схожие друг с другом по ряду заранее выбранных признаков, относят к одному и тому же кластеру. При этом объектом кластеризации являются сигналы АЭ, а в качестве меры их схожести используют установленные при тестировании границы критериальных параметров (дескрипторов), в поле которых регистрируемые акустико-эмиссионной системой импульсы и формируют кластеры, свойственные определенным источникам излучения АЭ.

Для классификации и разделения регистрируемых АЭ системой локационных импульсов на кластеры использован алгоритм распознавания сигналов по форме затухающей волны, базирующийся на таких параметрах, как максимальная амплитуда (u_m) , количество выбросов (N_n) , длительность импульса (t_n) . В качестве критериальных параметров, наиболее информативных для разделения сигналов по форме акустической волны, выбраны идентификаторы, характеризующие скорость затухания сигнала (u_m/N_n) и усредненную частоту его осцилляций (N_n/t_n) , в поле которых импульсы, совпадающие по форме затухающей волны, формируют свойственные им кластеры.

Как показали проведенные исследования [5 – 10], предложенный критериальный подход позволяет во входном потоке данных выявлять наличие различных источников АЭ. Причем анализ локационных импульсов возможен непосредственно в реальном времени и не требует предварительной фильтрации данных.

Акустико-эмиссионные свойства оксидных тензоиндикаторов

В публикациях [5-8] подробно изложены проведенные экспериментальные исследования и основные акустико-эмиссионные свойства хрупких оксидных тензоиндикаторов. Для исследования АЭ свойств оксидных тензоиндикаторов использовали алюминиевую фольгу толщиной 100 мкм, которую наклеивали на поверхность тестовых образцов из инертного к АЭ материала: оргстекла или эпоксидной смолы. Электрохимическое анодирование алюминиевой фольги проводили по отработанным технологическим режимам, позволяющим получать оксидные тензопокрытия с заданными характеристиками тензочувствительности, в частности, величиной пороговой деформации $\varepsilon_0 = 500 - 1000$ мкм/м.

С применением разработанной программы кластерного анализа для классификации регистрируемых локационных импульсов проведены тестовые испытания многослойной структуры тензоиндикатора в процессе его деформирования и разрушения [5-8]. В поле дескрипторов u_m/N_{μ} , N_{μ}/t_{μ} определены кластеры, формируемые сигналами АЭ, возникающими при разрушении хрупкого оксидного слоя, алюминиевой фольги и клеевой прослойки. Анализ кластеров, формируемых на диаграммах дескрипторов импульсами АЭ, возникающими в результате образования трещин в тензопокрытии, показал, что величина параметра u_m/N_{μ} зависит от уровня порога дискриминации сигналов (u_{th}), толщины оксидной пленки и скорости деформирования подложки [5 - 10].

Для выявления на диаграмме дескрипторов $u_m/N_{\mu} - N_{\mu}/t_{\mu}$ границ кластеризации импульсов АЭ, генерируемых при испытании образцов на консольный изгиб, регистрировали сигналы АЭ, возникающие при образовании трещин в хрупком слое тензопокрытия, в процессе упругопластического деформирования и разрыва алюминиевой фольги, разрушения клеевого слоя и отслаивания покрытия от подложки. На диаграмме дескрипторов $u_m/N_{\mu} - N_{\mu}/t_{\mu}$, приведенной на рис. 1, выделены кластеры сигналов АЭ, генерируемые различными слоями тензоиндикатора и зарегистрированные при тестовых испытаниях оксидного покрытия с величиной пороговой деформации $\varepsilon_0 = 600$ мкм/м при уровне $u_{th} = 30$ дБ в процессе повышения растягивающей деформации в подложке до момента ее разрушения. Видно, что область кластера 1, образуемого сигналами, регистрируемыми при разрушении хрупкого слоя тензоиндикатора, частично перекрывается кластерами 3 и 4, формируемыми сигналами, возникающими при разрыве алюминиевой фольги, разрушении клеевого слоя и отслаивании



Рис. 1. Кластеры сигналов АЭ, формирующиеся в поле параметров $u_m/N_{\mu} - N_{\mu}/t_{\mu}$ при $u_{th} = 30$ дБ в результате образования трещин в хрупком слое тензоиндикатора с величиной пороговой деформации $\varepsilon_0 = 600$ мкм/м (1), упругопластическом деформировании алюминиевой фольги (2), ее разрыве (3), разрушении клеевого слоя и отслаивании покрытия от подложки (4)

фольги от подложки. Кластер 2, формируемый сигналами, возникающими при упругопластическом деформировании алюминиевой фольги, располагается заметно ниже.

На этапе постобработки сигналы кластера 1 в зонах перекрытия с сигналами кластеров 3 и 4 выделяют на трехмерном графике дескрипторов. При этом в качестве третьего дескриптора может быть использован параметр времени, нагрузки или деформации. Трещины в хрупком слое оксидной пленки возникают при уровнях деформации $\varepsilon_1 \ge \varepsilon_0 = 500 - 1500$ мкм/м, в то время как разрушение клеевого слоя, отслаивание от подложки и разрыв алюминиевой фольги происходят при значительно более высоких уровнях деформации $\varepsilon_1 = (3 - 30) \cdot 10^3$ мкм/м, когда в хрупком слое тензоиндикатора уже имеет место высокая плотность трещин ($\Psi \ge 30$ ед./см) и процесс образования новых трещин практически прекращается. При таких уровнях деформаций регистрируемая активность АЭ событий генерирована процессами разрушения клеевого слоя, отслаивания покрытия, упругопластического деформирования и разрыва алюминиевой фольги.

Объект исследования и средства диагностики

На рис. 2, *а* приведен эскиз исследуемой конструкции, представляющей собой панель из ПКМ с тремя стрингерами, изготовленную из многослойного углепластика по технологии инфузионной пропитки преформ, выложенных автоматизированным способом укладки. Для создания подповерхностного дефекта в центре панели



Рис. 2. Конструкция исследуемой панели с тремя стрингерами (*a*) и ее вид после крепления оправки с наклеенным оксидным тензопокрытием, установленными преобразователями и предусилителями АЭ в захватах нагружающей установки MTS (*б*)

выполняли надрез среднего стрингера дисковой фрезой толщиной 1 мм на глубину 42 мм. При испытаниях панели на растяжение средства неразрушающего контроля — оксидный тензоиндикатор и преобразователи АЭ — устанавливали на лицевой поверхности панели, как показано на рис. 2, *б*.

Для установки панели в захватах разрывной машины изготавливали специальную оправку из стали 20, прижимные накладки которой стягивали 28 болтовыми соединениями. После предварительной затяжки накладок оправки панель посредством силовых штифтов (из стали 40Х) диаметром 40 мм устанавливали в проушины верней и нижней траверсы нагружающего стенда. Испытания панели проводили на электрогидравлической установке MTS, позволяющей создавать растягивающее усилие до 500 кН как в ручном, так и автоматическом режиме нагружения с заданной скоростью перемещения активной траверсы.

Для изготовления оксидного тензоиндикатора использовали алюминиевую фольгу марки А7 толщиной 100 мкм. Основой для изготовления анода послужил лист текстолита размером $4 \times 450 \times 250$ мм, на котором с применением химически стойкого лака и прозрачного скотча закрепляли оксидируемую фольгу. Для получения на поверхности алюминиевой фольги хрупкого слоя оксидной пленки толщиной порядка 30 мкм с величиной пороговой деформации порядка 500 – 600 мкм/м анодирование проводили в 15 %-ном водном растворе серной кислоты в течение 40 мин при плотности тока 4 А/дм² и температуре электролита 10 – 15 °С. После оксидирования для удаления электролита анод промывали в проточной воде и помещали в сушильный шкаф. Для предотвращения образования трещин в хрупком слое оксидной пленки оксидированную фольгу разрезали вдоль границ поверхности, на которую перед оксидированием наносили прозрачный скотч. Помимо оксидированной фольги, наклеиваемой на поверхность исследуемой панели, вырезали полоски размерами 150×20 мм для определения характеристик тензочувствительности хрупкого тензопокрытия на тестовых образцах. Оксидированную фольгу наклеивали на поверхности исследуемой панели и тестовых образцов с применением эпоксидного клея холодного отверждения марки ЭДП.

Характеристики тензочувствительности тестировали на плоских балках размером 250 × × 23 × 6 мм, вырезанных из ПКМ, аналогичного исследуемой панели. Тестовые образцы консольно закрепляли и нагружали изгибающей нагрузкой. Результаты тестовых испытаний характеристик тензочувствительности оксидного тензопо-



Рис. 3. Изменения численности трещин ($\overline{\Psi}$) в оксидном тензоиндикаторе в зависимости от оношения уровня деформации ε_1 в подложке к ее пороговому значению ε_0

крытия на плоских балках из ПКМ представлены на рис. 3.

Экспериментальные исследования акустических свойств композитных панелей и образцов проводили на основании специально разработанных методик с использованием пьезоэлектрических преобразователей акустической эмиссии (ПАЭ) R15-а, которые подключали к многопараметрической системе сбора и обработки АЭ информации A-Line 32D. Исследуемую панель крепили в захватах стенда MTS, протягивали болтовые соединения оправки и устанавливали преобразователи АЭ. Рабочую поверхность преобразователей R15-а смазывали техническим вазелином и с помощью стальных струбцин ПАЭ крепили к поверхности панели. Для проведения планарной локации источников сигналов преобразователи АЭ размещали в центральной зоне панели по углам оксидного тензоиндикатора симметрично относительно центральных осей. Расстояние между ближайшими преобразователями по ширине панели составляло 280 мм, а по высоте — 230 мм.

После установки ПАЭ и предусилителей сигналов ПАЭФ-014 с применением имитатора АЭ импульсов Су-Нильсена определяли скорость распространения ультразвуковых волн в исследуемой панели и коэффициент затухания. На основании выполненных замеров акустических шумов порог дискриминации сигналов АЭ был установлен на уровне 30 дБ.

Для видеорегистрации картин трещин в хрупком тензоиндикаторе при нагружении пане-

Рис. 4. Графики координатной локации источников АЭ событий (*a*), накопления локационных импульсов (*б*), максимальной амплитуды локационных импульсов (*в*) и диаграммы дескрипторов (*z*), полученные при АЭ контроле панели на втором этапе эксперимента при повышении уровня нагрузки до P = 70 кН

ли на стенде MTS использовали высокоскоростную камеру «Видеоспринт», работа которой была синхронизирована с акустико-эмиссионной системой A-Line 32D, в результате чего процесс съемки происходил только в моменты регистрации событий АЭ в зоне тензопокрытия. В ходе эксперимента видеосъемку проводили со скоростью 200 – 500 кадров в секунду, что позволило с периодичностью 2 – 5 мс регистрировать кадры процесса распространения трещин в оксидном тензопокрытии.

Испытания панели на стенде MTS

Испытания исследуемой панели проводили в пять этапов нагружения с повышением уровня максимальной нагрузки примерно в 1,5 – 2 раза на каждом последующем этапе. Перед нагружением панели выполняли протяжку болтовых соединений оправки. При повышении растягивающего усилия до заданного уровня панель выдерживали в нагруженном состоянии не менее 30 с до прекращения активной регистрации сигналов АЭ, после чего разгружали.

На первом этапе растягивающую нагрузку повышали до 30 кН и выдерживали на этом уровне 400 с. В течение этого времени наблюдалась активная регистрация сигналов АЭ. Образования трещин и локации источников АЭ событий в зоне расположения оксидного тензоиндикатора зарегистрировано не было. Локацию источников АЭ событий наблюдали вне антенной решетки: в местах расположения болтовых соединений, связывающих панель с накладками оправки, и силовых штифтов, передающих усилие от захватов верхней и нижней траверсы стенда на исследуемую конструкцию.

Всего было зарегистрировано 12 источников излучения АЭ. Локационные импульсы были генерированы процессами трения в результате проскальзывания панели в зазорах болтовых соединений оправки при повышении нагрузки и смятии композитного материала в местах контакта с поверхностью болтов. Максимальная амплитуда таких импульсов $u_m = 80$ дБ, а их длительность $t_{\rm H} = 5000$ мкс. Параметр, характеризующий скорость затухания акустической волны для импульсов трения, $u_m/N_{\rm H} = 5 - 25$ мкВ/ед. при $u_{th} = 30$ дБ, а усредненная частота осцилляций $N_{\rm H}/t_{\rm H} = 30 - 70$ кГц.

На втором этапе испытания панели максимальную нагрузку повысили до 70 кН и выдержали на этом уровне в течение 30 с. Образования трещин в оксидном тензоиндикаторе на этоом этапе также не зафиксировано. На рис. 4 приведены результаты акустико-эмиссионного контроля состояния панели на этом этапе эксперимента. Как следует из рис. 4, а и б, зарегистрировано $N_{\Sigma} = 20$ ед. источников сигналов: пять источников АЭ — в области тензопокрытия, в зоне надреза центрального стрингера панели; 15 источников АЭ — вне зоны антенной решетки ПАЭ, в местах крепления накладок оправки и силовых штифтов. АЭ наблюдали при повышении уровня нагрузки от 50 до 70 кН. При этом максимальная амплитуда регистрируемых импульсов $u_m \ge$ \geq 90 дБ, а их длительность $t_{\mu} = 6000$ мкс. На графике дескрипторов (см. рис. 4, г) образовались два явно выраженных кластера: кластер A с параметрами $u_m/N_{\mu} = 5 - 25$ мкВ/ед., $N_{\mu}/t_{\mu} = 10 - 10$ 70 кГц и кластер B с параметрами $u_m/N_{\mu} = 15 -$ 50 мкВ/ед., $N_{\rm m}/t_{\rm m} = 75 - 150$ кГц. Кластер A формировали импульсы трения, возникающие в результате проскальзывания панели в зазорах болтовых соединений оправки при повышении нагрузки и смятии композитного материала в месте контакта с поверхностью болтов. Импульсы кластера В, зарегистрированные в зоне надреза центрального стрингера, как следует из проведенных исследований [9-10], характерны для сигналов АЭ, возникающих при разрушении хрупкой структуры матрицы в слоях пакета ПКМ. Причем нижнюю часть кластера В с уровнем параметра $u_m/N_{\mu} = 15 - 30$ мкВ/ед. при $u_{th} = 30$ дБ сформировали импульсы АЭ, генерируемые при отслаивании связующего от армирующих волокон, зарождении и развитии трещин в хрупкой структуре матрицы ПКМ, а верхнюю часть с





Рис. 5. Первые трещины в оксидном тензоиндикаторе, зарегистрированные камерой «Видеоспринт» при повышении уровня нагрузки до 90 кH (a) и картина трещин в тензопокрытии, зафиксированная видеокамерой EOS 60D при максимальной нагрузке P = 130 кH на третьем этапе испытания (б)

уровнем параметра $u_m/N_{\mu} \ge 30$ мкВ/ед. — импульсы, возникающие при разрыве углеволокна.

На третьем этапе испытаний нагрузку повысили до 130 кН, выдержали на этом уровне в течение 30 с, после чего панель разгрузили. Первые трещины в хрупком покрытии (рис. 5, *a*) зафиксировали с применением высокоскоростной видеокамеры в момент регистрации АЭ событий в зоне тензоиндикатора при повышении уровня нагрузки до 90 кН.

На рис. 5, б представлена картина трещин, образовавшаяся в хрупком тензоиндикаторе при повышении нагрузки до максимального на этом этапе уровня P = 130 кH, зафиксированная с применением видеокамеры EOS 60D фирмы Canon. В центре тензоиндикатора в месте надреза среднего стрингера образовался узкий пучок трещин. В остальной части тензоиндикатора трещины были распределены более равномерно. Их плотность в среднем составляла 2-4 ед./см, что согласно зависимости $\Psi = f(\varepsilon_1/\varepsilon_0)$, приведенной на рис. 3, имеет место, когда уровень наибольших деформаций в подложке достигает порогового уровня $\varepsilon_1 = \varepsilon_0 = 600$ мкм/м. В области надреза стрингера расстояние между соседними трещинами составляло порядка 1 мм, т.е. можно принять условную плотность трещин $\Psi = 10$ ед./см, при которой уровень максимальных деформаций в подложке в соответствии с зависимостью $\Psi =$ $= f(\epsilon_1/\epsilon_0)$ достигает $\epsilon_1 = 1,5\epsilon_0 = 900$ мкм/м.

На рис. 6 приведены результаты акустикоэмиссионного контроля состояния панели на третьем этапе испытания панели.

Как следует из рис. 6, a, основной массив источников АЭ сосредоточен в области тензоиндикатора, где локационные импульсы генерированы процессами образования трещин в тензоиндикаторе и разрушением материала панели в месте надреза среднего стрингера. В зоне надреза регистрировали наибольшую плотность сигналов АЭ, в границах которых количество источни-



Рис. 6. Графики координатной локации источников АЭ событий (*a*), накопления локационных импульсов (*б*), максимальной амплитуды локационных импульсов (*в*) и диаграмма дескрипторов (*г*), полученные при АЭ контроле панели на третьем этапе испытаний при повышении уровня максимальной нагрузки до P = 130 кН

ков могло достигать N = 6 - 10 единиц. На остальной поверхности тензопокрытия источники АЭ распределялись более равномерно. Всего было зарегистрировано $N_{\Sigma} = 163$ источника АЭ, из которых только 22 — вне области тензоиндикатора. Локационные импульсы АЭ, как видно из рис. 6, *б*, *в*, регистрировали в процессе роста нагрузки от 90 до 130 кН. Максимальная амплитуда локационных импульсов $u_m = 100 - 110$ дБ, а их длительность — 5000 – 6000 мкс. При этом параметр u_m/N_{μ} (см. рис. 6, *г*) значительного массива импульсов находился в интервале значений 30 – 70 мкВ/ед., что характерно для сигналов АЭ, возникающих при образовании трещин в хруп-



Рис. 7. Графики координатной локации источников АЭ событий (*a*), накопления локационных импульсов (*б*), максимальной амплитуды локационных импульсов (*в*) и диаграмма дескрипторов (*г*), полученные на четвертом этапе эксперимента при повышении нагрузки до P = 240 кH

ком слое тензоиндикатора с величиной пороговой деформации $\varepsilon_0 = 600$ мкм/м при уровне порога дискриминации $u_{th} = 30$ дБ [5 - 8].

На графике дескрипторов (см. рис. 6, г) образовались два явно выраженных кластера: левый кластер A с параметрами $u_m/N_{\mu} = 5 - 25$ мкВ/ед., $N_{\mu}/t_{\mu} = 10 - 70 \ \kappa \Gamma$ ц, формируемый импульсами АЭ, возникающими в результате трения и смятия ПКМ в болтовых соединениях оправки, и правый кластер с параметрами $u_m/N_{\mu} = 15 - 65$ мкВ/ед., $N_{\rm \scriptscriptstyle H}/t_{\rm \scriptscriptstyle H}=75-170$ кГц. Для выделения в последнем импульсов АЭ, вызванных разрушением структуры ПКМ в месте надреза центрального стрингера и генерируемых образованием трещин в тензопокрытии, использовали результаты, полученные на предыдущем этапе испытаний панели (см. рис. 4, г), а также данные диаграммы дескрипторов на рис. 1 для границ кластера 1, формируемого сигналами, возникающими при образовании трещин в хрупком слое тензоиндикатора с величиной пороговой деформации $\varepsilon_0 = 600$ мкм/м при уровне порога дискриминации $u_{th} =$ = 30 дБ.

Как следует из рис. 6, z, кластер B с границами параметров $u_m/N_{\mu} = 15 - 50$ мкВ/ед., $N_{\mu}/t_{\mu} = 75 - 150$ кГц, формируемый сигналами, генерируемыми при разрушении структуры ПКМ, практически наполовину перекрывает кластер C, образуемый импульсами, возникающими в результате разрушения хрупкого слоя тензопокрытия, с границами параметров $u_m/N_{\rm H} = 30 - 70$ мкВ/ед., $N_{\rm H}/t_{\rm H} = 80 - 170$ кГц. В зоне перекрытия кластеров *В* и *С* разделить сигналы, возникающие при разрыве углеволокна в структуре пакета ПКМ и образовании трещин в хрупком слое тензопокрытия, в режиме реального времени практически невозможно. Решение этой задачи требует дополнительных исследований и новых подходов, основанных на изучении спектральных характеристик сигналов, что возможно только на этапе постобработки результатов АЭ диагностики.

На четвертом этапе испытаний нагрузку повысили до 240 кН. Наиболее интенсивное образование трещин в тензопокрытии происходило в период ее повышения от 150 до 240 кН. При выходе на режим постоянной нагрузки P = = 240 МПа новые трещины фиксировали лишь в первые секунды выдержки, хотя активность сигналов оставалась высокой в течение всей выдержки и начала снижаться лишь при разгрузке панели. Важно отметить, что при повышении нагрузки от 150 до 240 кН рост численности трещин в области надреза стрингера был незначительным, а в сопряженных с концентратором зонах, отстоящих на расстоянии 3 – 5 мм от места надреза, трещины в тензопокрытии вообще не наблюдались. Эти области панели оказались разгруженными, а в зонах, отстоящих от концентратора на 5 – 10 мм, трещины в тензоиндикаторе изменяли свою направленность и огибали место локального дефекта.

Результаты акустико-эмиссионного контроля состояния панели, зарегистрированные на четвертом этапе испытаний, приведены на рис. 7. Координаты источников АЭ, локация которых происходила как в области расположения тензоиндикатора, так и вне его, показаны на рис. 7, *а*. Особенно высокая концентрация источников АЭ имела место в зоне надреза среднего стрингера. Поскольку существенного повышения плотности трещин в тензопокрытии на четвертом этапе испытаний панели в этой зоне не наблюдалось, то, вероятно, основной массив регистрируемых АЭ сигналов в зоне концентратора был вызван процессом разрушения структуры матрицы в слоях пакета ПКМ.

Вне тензоиндикатора локация источников АЭ происходила в области силовых штифтов стальных накладок, соединяющих оправку с захватами испытательного стенда. Как следует из графика накопления локационных импульсов (см. рис. 7, δ), на четвертом этапе испытаний панели зарегистрировано $N_{\Sigma} = 299$ источников АЭ, локация которых происходила при повышении нагрузки свыше 150 кН. При этом максимальная амплитуда высокоэнергетических импульсов

 $u_m = 100 - 110 \text{ дБ}$, их длительность превышала $t_{\rm H} = 6000$ мкс. Величина параметра $u_m/N_{\rm H}$ (см. рис. 7, г) составляла 60 – 85 мкВ/ед., что свойственно импульсам АЭ, возникающим при образовании трещин в хрупком слое тензоиндикатора при уровне $u_{th} = 30 \text{ дБ} [5 - 8]$. Основной массив локационных импульсов, регистрируемых в режиме выдержки при P = 240 кH, имел уровень параметра $u_m/N_{\rm H}$, меньший 30 мкВ/ед., что характерно для сигналов, возникающих при упругопластическом деформировании металлов [9].

На диаграмме дескрипторов (см. рис. 7, г) можно выделить четыре основных кластера. В дополнение к кластерам, рассмотренным на предыдущем этапе испытания, сформировался кластер D с параметрами $u_m/N_{\rm H} = 5 - 30$ мкВ/ед., $N_{\rm H}/t_{\rm H} = 10 - 190$ кГц, который образовали импульсы, возникающие в процессе упругопластического деформирования стальных накладок в области проушин оправки для силовых штифтов, передающих усилие на панель.

На пятом этапе испытаний панели при повышении нагрузки свыше 310 кН в стальных накладках оправки в области силовых штифтов возникли зоны пластического деформирования, в которых при 350 кН течение материала проходило уже без роста прилагаемой нагрузки. После 10-секундной выдержки панель разгружали. При повторном повышении нагрузки до P = 350 кН произошел обрыв оправки в захвате верхней траверсы.

В тензоиндикаторе на этом этапе регистрировали достаточно равномерную плотность трещин, составляющую в среднем $\Psi = 24 - 4$ 28 ед./см. В соответствии с графической зависимостью $\Psi = f(\varepsilon_1/\varepsilon_0)$, приведенной на рис. 3, средний уровень наибольших главных деформаций в месте установки тензоиндикатора мог достигать $\epsilon_1 = 3,0\epsilon_0 = 1800$ мкм/м. В центральной части тензоиндикатора — в месте надреза стрингера плотность трещин на пятом этапе испытания панели практически не менялась в процессе нагружения. Это обусловлено тем, что в результате больших локальных деформаций в зоне дефекта при повышении нагрузки свыше 240 кН произошло разрушение клеевого слоя и отслаивание тензоиндикатора от подложки. Причем зона отслаивания по мере роста нагрузки заметно расширялась и при *P* = 350 кН составляла уже около 25 – 30 мм.

Результаты акустико-эмиссионного контроля состояния панели, зарегистрированные на пятом этапе испытаний, приведены на рис. 8. Координаты источников АЭ событий, локация основного массива которых наблюдалась в центральной зоне тензоиндикатора (в месте надреза стрингера), а также в области силовых штифтов, показаны на рис. 8, *а*. На пятом этапе испытаний пане-



Рис. 8. Графики координатной локации источников АЭ событий (*a*), накопления локационных импульсов (*б*), максимальной амплитуды локационных импульсов (*в*) и диаграмма дескрипторов (*г*), полученные при АЭ контроле панели на пятом этапе эксперимента при повышении нагрузки до P = 350 кН

ли всего было зарегистрировано 253 источника АЭ событий (см. рис. 8, б).

При первом нагружении панели заметную активность АЭ регистрировали в течение всего периода повышения нагрузки — от 240 до 350 кН, при повторном нагружении — наблюдали только в момент разрушения стальных накладок верхней оправки и при сбросе нагрузки. Локационные импульсы АЭ, фиксируемые на пятом этапе испытания панели и вызванные пластическим деформированием и разрушением стальных накладок оправки, имели уровень максимальной амплитуды $u_m = 50 - 90$ дБ, длительность $t_{\mu} = 10 - 25$ мс и величину параметра u_m/N_{μ} , не превышающую 30 мкВ/ед.

На диаграмме дескрипторов г можно выделить пять основных кластеров сигналов АЭ, сформировавшихся на заключительном этапе испытания панели. Помимо кластеров, регистрируемых на предыдущих этапах испытания, появился кластер E с параметрами $u_m/N_{\rm H} = 30 - 70$ мкВ/ед., $N_{\rm H}/t_{\rm H} = 40 - 90$ кГц. Его образовали сигналы АЭ, возникающие при разрушении клеевого слоя, отслаивании оксидированной фольги и ее выпучивании при сбросе нагрузки. Сигналы с аналогичными параметрами регистрировали в тестовых испытаниях тензоиндикаторов на отрыв (см. рис. 1). Импульсы АЭ в период снятия нагрузки (см. рис. 8, 6) характерны для зон отслоившегося тензопокрытия, когда усадоч-

1 , 1	, , 1 1 12				
Параметры	Α	В	C	D	E
$\overline{u_m/N_{\scriptscriptstyle \rm H}}$, мкВ/ед.	5 - 25	15 - 50	30 - 90	5 - 30	30 - 70
N_{μ}/t_{μ} , кГц	10 - 70	75 - 150	80 - 170	10 - 210	40 - 90

Границы кластеров, формируемые локационными импульсами на этапах испытания композитной панели

ные деформации при сбросе нагрузки вызывают выпучивание деформированной фольги в месте локального отслаивания тензоиндикатора от подложки.

Параметры основных кластеров сигналов, регистрируемых на этапе испытания панели, приведены в таблице.

В ходе проведенных исследований по выявлению подповерхностного дефекта — надреза среднего стрингера в авиационной панели при ее стендовых испытаниях на растяжение — протестирована разработанная в ИМАШ методика выявления повреждений на ранней стадии нагружения в условиях упругого деформирования материала конструкции, основанная на использовании оксидного тензопокрытия. Для регистрации трещин в хрупком слое этого покрытия применяли высокоскоростную видеосъемку, синхронизированную с АЭ системой диагностики. Тестировали не только методику, но и специально разработанное для кластерного анализа и классификации регистрируемых локационных импульсов программное обеспечение, а также оборудование и ПО для синхронной записи потоков видеоизображений и массивов АЭ данных.

Приведем основные результаты, свидетельствующие о научной новизне выполненной работы.

1. Комплексное использование хрупких тензоиндикаторов и системы АЭ контроля, синхронизированной с высокоскоростной видеосъемкой, дает возможность в ходе мониторинга в режиме реального времени решать следующие задачи: выявлять в процессе раннего нагружения конструкции в условиях упругого деформирования материала скрытые дефекты и повреждения, проводить оценку максимальных деформаций в зонах их локации и определять степень опасности развивающихся повреждений.

2. Синхронная регистрация потоков видеоизображений и акустико-эмиссионных импульсов АЭ позволяет точно контролировать процесс трещинообразования в тензопокрытии на этапах эксперимента, а структурно-феноменологический подход при классификации регистрируемых массивов данных АЭ — отслеживать в режиме реального времени на ранней стадии деформирования материала основные повреждения на разных структурных уровнях и идентифицировать источники их излучения. Разработанная программа разделения сигналов АЭ в поле дескрипторов $u_m/N_{\rm u}$, $N_{\rm u}/t_{\rm u}$ показала свою эффективность как в эксперименте с авиационной панелью, так и при тестовых испытаниях композитных образцов на растяжение, сжатие, изгиб, сдвиг [5 – 10].

3. В процессе АЭ мониторинга на этапах нагружения исследуемой панели в поле параметров $u_m/N_{\rm H}$, $N_{\rm H}/t_{\rm H}$ формировались кластеры сигналов АЭ, генерируемые процессами трения, деградацией многослойного пакета ПКМ в зоне надреза стрингера, трещинообразованием оксидного тензопокрытия, разрушением клеевого слоя и локальным отслаиванием оксидированной фольги от подложки, а также упругопластическим деформированием и разрушением стальных накладок оправки в области проушин силовых штифтов. При этом оценивали НДС панели, выявляли потенциально опасные дефекты, следили за их развитием, прогнозировали уровень разрушающей нагрузки.

ЛИТЕРАТУРА

- Handbook on experimental mechanics / Edited by A. S. Kobayashi. — Prentice-Hall: Society for Experimental Mechanics, Inc., 1987. — 1002 p.
- Напряженно-деформированные состояния ЖРД / Под ред. Н. А. Махутова, В. С. Рачука. — М.: Наука, 2013. — 646 с.
- Махутов Н. А., Ушаков Б. Н., Васильев И. Е. Применение хрупких тензочувствительных покрытий для оценки прочности и выявления дефектов в сварных швах трубопроводов / Вестник машиностроения. 2011. № 2. С. 44 – 48.
- 4. Махутов Н. А., Васильев И. Е., Богуславский А. А., Васильев А. И. Автоматизация процесса регистрации трещин в хрупких тензочувствительных покрытиях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76. № 11. С. 45 50.
- 5. Махутов Н. А., Шемякин В. В., Ушаков Б. Н., Петерсен Т. Б., Васильев И. Е. Применение акустической эмиссии для контроля за процессом образования трещин в хрупких оксидных тензоиндикаторах / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2011. Т. 77. № 6. С. 41 – 44.
- Махутов Н. А., Фомин А. В., Иванов В. И., Перьмяков В. Н., Васильев И. Е. Комплексная диагностика предельных состояний и раннего предупреждения аварийных состояний конструкций / Проблемы машиностроения и надежности машин. 2013. № 2. С. 46 – 51.
- Матвиенко Ю. Г., Васильев И. Е., Иванов В. И., Елизаров С. В. Акустико-эмиссионные свойства оксидных тензоиндикаторов и распознавание сигналов при образовании трещин в хрупком слое покрытия / Дефектоскопия. 2015. № 1. С. 48 – 60.
- Матвиенко Ю. Г., Васильев И. Е., Панков А. В., Трусевич М. А. Ранняя диагностика зон повреждения и вероятного разрушения композиционных материалов с использованием хрупких тензоиндикаторов и акустической эмиссии / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 1. С. 45 57.

- Пат. 2569078 РФ. Способ распознавания источников сигналов акустической эмиссии, возникающих при деградации материала, образовании трещин и разрушении конструкции / Васильев И. Е., Матвиенко Ю. Г., Иванов В. И., Елизаров С. В.; заявитель и патентообладатель Институт машиноведения им. А. А. Благонравова РАН. № 2014125453/28; заявл. 24.06.14; опубл. 20.11.2015. Бюл. № 32.
- Матвиенко Ю. Г., Васильев И. Е., Иванов В. И., Елизаров С. В. Акустико-эмиссионная диагностика процесса разрушения структуры композита при растягивающих, сжимающих и циклических нагрузках / Дефектоскопия. 2016. № 8. С. 30 45.

REFERENCES

- Handbook on experimental mechanics / Edited by. A. S. Kobayashi. — Prentice-Hall: Society for Experimental Mechanics, Inc., 1987. — 1002 p.
- Stressed-Strained States of Liquid Rocket Engines / N. A. Makhutov, V. S. Rachuk (Eds.). — Moscow: Nauka, 2013. — 646 p. [in Russian].
- Makhutov N. A., Ushakov B. N., Vasil'ev I. E. Strength Assessment and Defect Detection in Welded Pipeline Seams by Means of Brittle Tensosensitive Coatings / J. Russian Engineering Research. 2011. Vol. 31. N 2. P. 123 – 127.
- Makhutov N. A., Vasil'ev I. E., Boguslavskii A. A., Vasil'evA. I. Automation of Crack Recording in Brittle Tensosensitive Coatings / J. Inorg. Mater. 2011. Vol. 47. N 15. P. 1707 1712.

- Makhutov N. A., Shemyakin V. V., Ushakov B. N., Petersen T. B., Vasil'ev I. E. Use of acoustic emission for monitoring the cracking process in brittle oxide pressure-sensitive indicators / Zav. Lab. Diagn. Mater. 2011. Vol. 77. N 6. P. 41 – 44 [in Russian].
- Makhutov N. A., Fomin A. V., Ivanov V. I., Permyakov V. N., Vasil'ev I. E. Complex diagnostics of limiting states and early prevention of emergency states of structures / Probl. Mashinostr. Nadezhn. Mashin. 2013. N 2. P. 46 – 51 [in Russian].
- Matvienko Yu. G., Vasil'ev I. E., Ivanov V. I., Elizarov S. V. The acoustic-emission properties of oxide tensosensitive indicators and signal recognition during the formation of cracks in a brittle coating layer / Nondestructive Testing. 2015. Vol. 51. N 1. P. 39 – 49.
- Matvienko Yu. G., Vasil'ev I. E., Pankov A. V., and Trusevich M. A. Early Diagnostics of Damage and Fracture Zones in Composite Materials Using Brittle Strain Gauges and Acoustic Emission / J. Inorg. Mater. 2017. Vol. 53. N 15. P. 1484 – 1495.
- RF Pat. 2569078. Method of recognition of the sources of acoustic emission signals arising during the degradation of the material, formation cracks and destroying the structure / Vasil'ev I. E., Matvienko Yu. G., Ivanov V. I., Elizarov S. V. Publ. 20.11.2015. Byull. N 32 [in Russian].
- Matvienko Yu. G., Vasil'ev I. E., Ivanov V. I., and Elizarov S. V. Acoustic-emission evaluation of the process of destruction of a composite material under tensile, compression, and cyclic loads / J. Nondestructive Testing. 2016. Vol. 52. N 8. P. 443 456.

DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-64-68

МОНИТОРИНГ УДАРНОЙ ВЯЗКОСТИ МАТЕРИАЛА МАГИСТРАЛЬНОГО ГАЗОПРОВОДА, ДЛИТЕЛЬНО ЭКСПЛУАТИРУЮЩЕГОСЯ В УСЛОВИЯХ СЕВЕРА

© Александр Михайлович Большаков, Афанасий Васильевич Бурнашев*, Василий Моисеевич Ефимов

Институт физико-технических проблем Севера им. В. П. Ларионова СО РАН, Россия, 677890, г. Якутск, ул. Октябрьская, 1; *e-mail: a.v.burnachev@mail.ru

> Статья поступила 7 декабря 2018 г. Поступила после доработки 26 декабря 2018 г. Принята к публикации 11 марта 2019 г.

Статья посвящена проблемам обеспечения надежности и безопасной эксплуатации длительно эксплуатирующихся опасных промышленных объектов, в частности, магистральных газопроводов, после 50 лет эксплуатации. Цель — разработка способа оценки охрупчивания металла длительно эксплуатируемых магистральных газопроводов с использованием неразрушающего метода. Для решения данной задачи проведены экспериментальные исследования образцов из труб магистрального газопровода, на основании которых выбраны параметры, чувствительные к процессам структурной деградации. Обоснована применимость данных параметров для оценки степени деградации. Обобщая результаты механических и акустических исследований, установлена достаточно устойчивая корреляционная связь между определяемыми характеристиками. На основании этой корреляционной зависимости разработан способ оценки ударной вязкости. Экспериментальным путем получены предельные значения исследованных параметров, при которых эксплуатация конструкции становится опасной. Разработана блок-схема мониторинга изменения ударной вязкости стали магистрального газопровода при длительной эксплуатации. Экспериментальные результаты и разработанный метод оценки предельного состояния материала магистрального газопровода применены для технического диагностирования непроектных участков магистрального газопровода Мастах – Берге – Якутск, в результате которого оценены реальные эксплуатационные характеристики и собрана база данных исследуемых показателей для их дальнейшего мониторинга. Предлагаемый способ позволит повысить оперативность сбора информации о конструктивной надежности, оценить в процессе технического диагностирования степень деградации металла трубы без проведения механических испытаний и изготовления образцов, снизить материальные затраты на проведение планово-предупредительных ремонтов трубопроводов.

Ключевые слова: ударная вязкость; деградация металла; скорость звука; предельное состояние; длительная эксплуатация; магистральный газопровод.

MONITORING OF THE TOUGHNESS OF THE MATERIAL OF THE MAIN GAS PIPELINE AFTER LONG TERM OPERATION IN ARCTIC CONDITIONS

© Aleksandr M. Bol'shakov, Afanasy V. Burnashev*, Vasily M. Efimov

Larionov Institute of the Physical-Technical Problems of the North of the Siberian Branch of the RAS, ul. Oktyabr'skaya, Yakutsk, 677890, Russia; *e-mail: a.v.burnachev@mail.ru

Received December 7, 2018. Revised December 26, 2018. Accepted March 11, 2019.

The problems of ensuring the reliability and safe operation of long-running hazardous industrial facilities, in particular gas pipelines, after 50 years of operation are considered. The goal of the work is developing a method for assessing metal embrittlement of long-running main gas pipelines (MG) using a non-destructive method for monitoring and improving operational reliability. Experimental studies of the samples of the pipes of the main gas pipelines revealed the parameters most sensitive to the processes of structural degradation. The applicability of those parameters to assessing the degree of degradation is substantiated. Analysis of the results of mechanical and acoustic studies revealed correlation with an essentially large value of the correlation coefficient. Based on this correlation, a method for assessing the toughness has been developed. The experimentally obtained limit values of the studied characteristics at which the operation of the structure becomes dangerous are presented. A flowchart has been developed for monitoring changes in the toughness of the gas pipeline steel after long-term operation. The experimental results and developed method for estimating the limiting state of the gas pipeline material were used during technical

diagnostics of non-project sections of the Mastach — Berge — Yakutsk gas pipeline to determine real operational characteristics and form a database of the studied indicators for their further monitoring. The proposed method will improve the efficiency of accumulated information on the structural reliability and provide the possibility of assessing the degree of pipe metal degradation without conducting mechanical tests and making samples in the process of technical diagnostics thus reducing the material costs for conducting scheduled maintenance of the pipelines.

Keywords: impact toughness; metal degradation; sound velocity; limiting state; long-term operation; gas pipeline.

Введение

На территории Якутии с 70-х годов эксплуатируется магистральный газопровод Таас-Тумус – Берге – Якутск, обеспечивающий г. Якутск и близлежащие районы природным газом. Данный газопровод является уникальной металлоконструкцией, поскольку проложен и эксплуатируется в сложных геологических условиях в районах распространения многолетнемерзлых грунтов и при больших температурных перепадах. Газопровод в таких условиях подвергается воздействию дополнительных непроектных нагрузок [1], которые носят периодический характер и проявляются в основном в зимний отрезок времени. Под влиянием перечисленных факторов и длительного срока эксплуатации газопровод в данное время считается практически исчерпавшим свой ресурс.

С каждым годом потребление газа увеличивается, что требует работы трубопровода на максимально возможном давлении, и эксплуатация газопровода с исчерпанным ресурсом при таком давлении представляет большую опасность возникает угроза возникновения хрупких разрушений из-за структурной деградации металла трубы, снижающей сопротивление распространению трещин. В таких ситуациях, кроме расчетов по оценке остаточного ресурса, необходимы периодический мониторинг и сбор информации о реальном состоянии объекта с использованием методов, чувствительных к структурным изменениям. Несмотря на достаточную изученность проблемы оценки надежности, ресурса и деградации материала [2-8] длительно эксплуатируемых конструкций, актуальность данной темы занимает одно из первых мест среди задач по обеспечению техногенной безопасности.

Цель данной работы — разработка способа оценки охрупчивания металла длительно эксплуатируемых магистральных газопроводов с использованием неразрушающего метода для мониторинга и повышения эксплуатационной надежности.

Материалы и методика эксперимента

Для выполнения поставленной цели были проведены испытания на ударный изгиб образцов из сталей магистрального газопровода и ультразвуковые исследования. Во всех экспериментах использовали образцы из труб 530 × 9 мм одного производителя и одного типа прокатки. Эти трубы изготавливали из нормализованной трубной стали 09Г2С (по данным сертификата) в 1964 г. по техническим условиям ВТУ ЧМТУ-УКРНИТИ 537-64 на Ждановском металлургическом заводе им. Ильича. Сталь исследовали в следующих состояниях: 1) аварийный запас (хранившийся в условиях консервации более 50 лет); 2) после эксплуатации 50 лет; 3) после эксплуатации 50 лет с дополнительным термодеформационным старением (деформация 6 %, последующий отжиг при 650 °C, охлаждение с печью). Термодеформационное старение проводили в целях имитации достижения материалом его предельного состояния. За предельное состояние [9] принимается значение ударной вязкости, которое меньше или равно нормативной величине, указанной в технических условиях по изготовлению труб для магистральных газопроводов, а также в строительных нормах и правилах. Это состояние также подтверждается результатами визуального осмотра поверхности разрушения, когда в образце обнаруживается 100 %-ный кристаллический излом.

Скорость звука измеряли с помощью прибора ИСАВ-1 производства Ижевского государственного технического университета. Данный прибор позволяет измерять скорости поверхностных волн с погрешностью до 0,01 %. Датчики раздельного типа, излучатель и приемник закреплены в одну базу с постоянным расстоянием 70,3 мм, частота ультразвука ~2,5 МГц. Подробные характеристики и принцип работы прибора изложены в [10]. Измерения проводили на сегментах труб размерами $200 \times 250 \times 9$ мм (вдоль образующей трубы), шероховатость поверхности $Rz \leq 20$.

После ультразвуковых исследований из этих же сегментов были изготовлены образцы для испытаний на ударный изгиб, которые проводили при 20 °C.



Рис. 1. Зависимость ударной вязкости от температуры (*a*) и различных состояний металла (*б*): 1 — металл трубы из аварийного запаса; 2 — после эксплуатации 50 лет; 3 — после 50 лет эксплуатации и дополнительного термодеформационного старения



Рис. 2. Трещиностойкость материала трубы МГ: 1 — исходное состояние; 2 — после эксплуатации 50 лет

Основные результаты и выводы

На рис. 1 приведены зависимость ударной вязкости KCV образцов в различных состояниях от температуры испытаний (*a*) и график, построенный для случая испытаний при комнатной температуре (*б*). Видно, что по сравнению с KCVаварийного запаса ударная вязкость падает после эксплуатации до 25 % и после дополнительного старения более чем до 65 %. Наблюдается большая чувствительность KCV к изменению температуры и процессам старения по сравнению с результатами испытаний на образцах KCU[11, 12].

Как и ударная вязкость, трещиностойкость является одной из важных характеристик для оценки влияния времени эксплуатации и связанного с ним изменения механических характеристик металла. Для определения характеристик трещиностойкости использовали прямоугольные компактные образцы с краевой трещиной для испытаний на внецентренное растяжение по ГОСТ 25.506–85. Испытания проводились при температуре +20 °C.



Рис. 3. Скорость распространения звука в стали МГ после различных состояний: *1* — металл трубы из аварийного запаса; *2* — после эксплуатации 50 лет; *3* — после 50 лет эксплуатации и дополнительного термодеформационного старения

Для оценки степени охрупчивания при длительной эксплуатации и деформационного старения были проведены сравнения значений трещиностойкости материала трубы до и после эксплуатации (рис. 2). За значение K_c в исходном состоянии материала магистральных газопроводов принимали результаты, полученные А. В. Лыглаевым и А. И. Левиным в Институте физикотехнических проблем Севера СО РАН на той же марке стали, которую использовали после 5 и 10 лет эксплуатации [13].

Как и в случае с ударной вязкостью, наблюдалось существенное снижение сопротивления материала хрупкому разрушению.

Ультразвуковое исследование также показало снижение скорости звука с изменением состояний трубной стали (рис. 3). Можно отметить качественное сходство результатов испытаний на ударный изгиб и ультразвуковых измерений, что, естественно, связано с чувствительностью этих характеристик к изменениям структуры материала в процессе длительной эксплуатации.

Совмещая экспериментальные результаты ударных и ультразвуковых исследований, построили корреляционную зависимость *KCV*(*v*)



Рис. 4. Корреляционная зависимость ударной вязкости и скорости звука (заштрихована область предельных значений)

(рис. 4). Областям высоких ударной вязкости и скорости звука соответствуют значения, полученные на трубе аварийного запаса, которая имеет равновесную структуру. Областям с низкими значениями исследуемых величин (заштрихованная область) — результаты исследования образцов труб после эксплуатации и дополнительного искусственного старения. Разброс значений данных величин, вероятно, вызван анизотропией структуры материала.

Как видно из (рис. 4), имеет место не только совпадение максимумов, но и достаточно хорошая корреляция кривых. Подобие кривых сводится к линейным зависимостям KCV(v). Корреляционные уравнения, полученные методом наименьших квадратов, для случая поверхностной волны имеют вид

$$KCV = 1,12v - 3385,$$

коэффициент корреляции 0,97.

На основе полученной корреляционной зависимости разработана схема мониторинга изменения ударной вязкости сталей магистрального газопровода при длительной эксплуатации (рис. 5). Периодический мониторинг позволяет оценивать реальное физическое состояние объекта, а также прогнозировать остаточный ресурс и скорость течения процессов старения материала.

В местах наибольших напряжений измеряли скорость звука по четырем секторам и заносили в протокол измерений. Используя корреляционную зависимость, оценивали ударную вязкость материала в данный момент времени. При следующей диагностике повторно фиксировали значения скоростей в этих же точках и, сравнивая с первоначальными значениями, судили о состоянии материала трубы.

Данная методика апробирована при проведении технического состояния магистрального газопровода в рамках НИР, получены значения исследуемых параметров и создана база данных для их дальнейшего мониторинга. К недостаткам



Рис. 5. Схема мониторинга ударной вязкости

данных исследований можно отнести тот факт, что исследования проводили только на одной марке стали, что сужает область применения предлагаемого способа. Выбор материала для проведения исследований скорости звука имеет одно из важнейших значений, от которого зависит достоверность результатов измерений. Большую роль играет вид прокатки сталей. До 1970-х годов при строительстве магистральных газопроводов использовали горячекатаные и нормализованные стали. Из-за анизотропии свойств стали разного вида проката, влияния внутренних микронапряжений распространение звуковых волн и их поглощение зернами, межзеренными границами будут иметь существенные отличия, которые создают трудности в обнаружении различных эффектов.

В случае конкретного магистрального газопровода такой проблемы не возникает из-за известных данных о трубе газопровода, полученных в результате заранее проведенных камеральных работ. Для широкого применения предложенного способа в арсенале исследователя должны быть корреляционные зависимости исследуемых параметров для марки стали трубы диагностируемого объекта.

Предлагаемый способ позволит повысить оперативность сбора информации о конструктивной надежности, оценить в процессе технического диагностирования степень деградации металла трубы без проведения механических испытаний и изготовления образцов, снизить материальные затраты на проведение планово-предупредительных ремонтов трубопроводов.

ЛИТЕРАТУРА

- Большаков А. М., Сыромятникова А. С., Алексеев А. А., Иванов А. Р. Непроектные положения газопроводов, проложенных подземным способом в районах многолетнемерзлых грунтов / Газовая промышленность. 2014. № 4(705). С. 66 69.
- Сыромятникова А. С. Эксплуатационная деградация металла труб магистральных газопроводов Севера / Отв. ред. М. П. Лебедев. — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2017. — 97 с.
- Сыромятникова А. С., Алексеев А. А., Левин А. И., Лыглаев А. В., Большаков А. М. Механизмы разрушения полимерного материала при распространении и ветвлении трещин / Деформация и разрушение материалов. 2008. № 2. С. 33 – 39.
- Лисин Ю. В., Махутов Н. А., Неганов Д. А., Студенов Е. П., Скородумов С. В. Комплексные механические испытания для расчетов прочности магистрального трубопроводного транспорта нефти и нефтепродуктов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 4. С. 47 59.
- Нечаев Ю. С. Новые подходы, результаты и методы для решения актуальных проблем старения, водородного охрупчивания и стресс-коррозионного поражения сталей (аналитический обзор) / Материаловедение. 2009. № 3. С. 50 – 63.
- Чувильдеев В. Н. Влияние старения на эксплуатационные свойства сталей магистральных газопроводов. — Н. Новгород: Университетская книга, 2006. С. 18 – 67.
- Филиппов Г. А., Ливанова О. В., Дмитриев В. Ф. Деградация свойств металла при длительной эксплуатации магистральных трубопроводов / Сталь. 2003. № 2. С. 84 – 87.
- Большаков А. М., Бурнашев А. В. Исследование напряженно-деформированного состояния участка магистрального газопровода с изгибом / Безопасность труда в промышленности. 2015. № 10. С. 40 – 42.
- Лыглаев А. В., Большаков А. М., Иванов А. Р. Оценка предельного состояния металлоконструкций, эксплуатирующихся в условиях Крайнего Севера / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 7. С. 44 – 47.
- Муравьев В. В., Зуев Л. Б., Комаров К. Л. Скорость звука и структура сталей и сплавов. — Новосибирск: Наука, 1996. — 183 с.
- Большаков А. М., Бурнашев А. В. Исследование ударной вязкости стали магистрального газопровода после длительной эксплуатации в условиях Крайнего Севера / Деформация и разрушение материалов. 2018. № 8. С. 43 – 45.
- Гладштейн Л. И., Ларионова Н. П., Милиевский Р. А. О переходе к оценке хладостойкости стали по результатам испытания образцов с острым треугольным надрезом / Промышленное и гражданское строительство. 2008. № 2. С. 26 – 28.
- Махутов Н. А., Лыглаев А. В., Большаков А. М. Хладостойкость (Метод инженерной оценки). — Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2011. — 195 с.

REFERENCES

- Bol'shakov A. M., Syromyatnikova A. S., Alekseev A. A., Ivanov A. R. Non-design provisions of gas pipelines laid underground by the permafrost areas / Gaz. Promyshl. 2014. N 4(705). P. 66 – 69 [in Russian].
- Syromyatnikova A. S. Operational degradation of metal pipes of the North gas main pipelines. — Novosibirsk: Izd. SO RAN, 2017. — 97 p. [in Russian].
- Syromyatnikova A. S., Alekseev A. A., Levin A. I., Lyglaev A. V., Bol'shakov A. M. Mechanisms of destruction of polymeric material during crack propagation and branching / Deform. Razrush. Mater. 2008. N 2. P. 33 – 39 [in Russian].
- Lisin Yu. V., Mahutov N. A., Neganov D. A., Studenov E. P., Skorodumov S. V. Integral mechanical tests in the strength calculations of the main pipeline for transportation of oil and oil products / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 4. P. 47 – 59 [in Russian].
- Nechaev Yu. S. New approaches, results and methods for solving actual problems of aging, hydrogen embrittlement and stress-corrosion damage of steel (analytical review) / Materialovedenie. 2009. N 3. P. 50 – 63 [in Russian].
- Chuvil'deev V. N. The effect of aging on the performance properties of steel of gas mains. — N. Novgorod: Universitetskaya kniga, 2006. P. 18 – 67 [in Russian].
- Filippov G. A., Livanova O. V., Dmitriev V. F. Degradation of metal properties during long-term operation of trunk pipelines / Stal'. 2003. N 2. P. 84 – 87 [in Russian].
- Bol'shakov A. M., Burnashev A. V. Investigation of the stress-strain state of the main gas pipeline section with a bend / Bezopasn. Truda Promyshl. 2015. N 10. P. 40 – 42 [in Russian].
- Lyglaev A. V., Bol'shakov A. M., Ivanov A. R. Assessment of the limiting state of metal structures operated in the Far North / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2009. Vol. 95. N 7. P. 44 – 47 [in Russian].
- Murav'ev V. V., Zuev L. B., Komarov K. L. The speed of sound and the structure of steel and alloys. — Novosibirsk: Nauka, 1996. — 183 p. [in Russian].
- Bol'shakov A. M., Burnashev A. V. Investigation of the toughness of steel of the gas pipeline after long-term operation in the conditions of the Far North / Deform. Razrush. Mater. 2018. N 8. P. 43 – 45 [in Russian].
- 12. Gladshtein L. I., Larionova N. P., Milievskii R. A. On the transition to the assessment of cold resistance of steel according to the results of testing samples with a sharp triangular notch / Promyshl. Grazhd. Stroit. 2008. N 2. P. 26 28 [in Russian].
- Makhutov N. A., Lyglaev A. V., Bol'shakov A. M. Cold resistance (Engineering evaluation method). — Novosibirsk : Izd. SO RAN, 2011. — 195 p. [in Russian].

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий Compliance verification. Laboratory accreditation



WORLD METROLOGY DAY — 20^{th} MAY 2019 MESSAGE FROM THE BIPM AND BIML DIRECTORS





Martin Milton Director of the BIPM



Anthony Donnellan Director of the BIML

"THE SI — FUNDAMENTALLY BETTER"

The International System of Units (SI) is the accepted set of units for all applications of measurement worldwide. Although one of its aims is to provide the basis for measurements that are stable over long periods of time, it has always been a practical and dynamic system that has changed to exploit the latest scientific advances.

In November 2018, the General Conference on Weights and Measures met in Versailles and agreed one of the most significant sets of changes to the SI since its inception in 1960. These were to base it on our best understanding of the laws of nature and to eliminate the link between the SI and definitions based on physical artefacts. The changes build on the results of research into new measurement methods that use quantum phenomena as the basis for standards that are fundamental.

These changes were agreed in November 2018 and come into force on May 20th 2019, a date chosen because it is the anniversary of the signature of the Metre Convention, celebrated by World Metrology Day. Whilst the future impact of the changes will be far reaching, great attention has been paid to ensure that the new definitions will be compatible with the current ones at the time the change is implemented. The changes will not be noticeable to any but the most demanding users, but, they do mean that there may be changes in the way that traceability is ultimately established. The global work to harmonize the operation of instruments used to make measurements will continue to ensure that trade, industry and consumers will not notice any difference to the weights, lengths and other measures they use.

The new definitions use "the rules of nature to create the rules of measurement", linking measurements at the atomic and quantum scales to those at the macroscopic level. They achieve a collective ambition for the "metric system" which has been to provide universality of access to the agreed basis for worldwide measurements. They will provide the basis for future innovations in measurements that will allow the definitions of the second, the metre, the ampere and the kelvin to take advantage of atomic and quantum phenomena to achieve levels of accuracy limited only by our capacity to observe them. DOI: https://doi.org/10.26896/1028-6861-2019-85-6-70-80

ГОСУДАРСТВЕННАЯ ПЕРВИЧНАЯ РЕФЕРЕНТНАЯ МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ЗОЛЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ И ПРОДОВОЛЬСТВЕННОМ СЫРЬЕ

© Мария Юрьевна Медведевских, Анна Сергеевна Сергеева*, Мария Павловна Крашенинина, Ольга Сергеевна Шохина

Уральский научно-исследовательский институт метрологии, Россия, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4; *e-mail: lab241@uniim.ru

> Статья поступила 1 марта 2019 г. Поступила после доработки 28 апреля 2019 г. Принята к публикации 29 апреля 2019 г.

Рассмотрена проблема отсутствия прослеживаемости результатов измерений содержания золы к государственным эталонам единиц величин. Выявлены особенности в области измерений массовой доли золы в пищевой промышленности: зависимость результатов измерений от условий анализа, неполнота информации о режимах измерений и метрологических характеристиках в стандартизированных методиках, отсутствие стандартных образцов. Описаны метод измерений и оборудование для реализации государственной первичной референтной методики измерений (ГПРМИ) массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье (зерне, зернопродуктах, крахмале, сахаре, молочных, низколактозных и безлактозных продуктах, комбикормах и кормовых компонентах). Изложена процедура установления методических параметров (температура, продолжительность сжигания, масса навески) в ходе разработки ГПРМИ с использованием стереоскопического панкратического микроскопа и термогравиметрического анализатора с масс-спектрометрическим детектором из состава Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017. Описан алгоритм оценки неопределенностей измерений массовой доли золы с указанием выявленных источников неопределенности и их вклада в суммарную неопределенность результатов измерений с привлечением многофакторного эксперимента, регрессионного анализа и однофакторного дисперсионного анализа ANOVA. Приведены метрологические характеристики, область применения и назначение ГПРМИ. Представлены результаты межлабораторных сличительных испытаний, подтверждающие эквивалентность разработанной ГПРМИ аналогичным методикам (методам), используемым в международной аналитической практике. Продемонстрирована применимость разработанной ГПРМИ для определения аттестованных значений массовой доли сырой золы при испытаниях стандартных образцов состава комбикормов.

Ключевые слова: первичная референтная методика измерений; пищевые продукты; продовольственное сырье; зола; сырая зола; зольность; термогравиметрический анализ; масс-спектрометрия; стандартный образец.

STATE PRIMARY REFERENCE PROCEDURE FOR THE MEASUREMENT OF ASH MASS FRACTION IN FOOD, FOODSTUFF AND ALIMENTARY RAW MATERIALS

© Mariya Yu. Medvedevskikh, Anna S. Sergeeva*, Mariya P. Krasheninina, Olga S. Shokhina

Ural Scientific Research Institute for Metrology, 4 Krasnoarmeiskaya st., Yekaterinburg, 620075, Russia; *e-mail: lab241@uniim.ru

Received March 1, 2019. Revised April 28, 2019. Accepted April 29, 2019.

The lack of traceability of the results of ash content measurements to the state standards of measurement units is considered. The problems of ash mass fraction measurement in food industry are revealed: dependence of the measurement results on conditions of the analysis, incomplete information on the modes of measurements and metrological characteristics in standardized methods, the absence of reference materials. We present information about the measurement method and equipment for implementation of the State primary reference procedure (SPRP) for measuring the ash mass fraction in food and foodstuff (grain, grain products, starch, sugar, dairy products, low-lactose products, lactose-free products, compound feeds and feed components) and describe the procedure of determining the methodological parameters (temperature, duration of combustion, weight of sample) in the course of the SPRP development using a stereoscopic pancratic microscope and thermogravimetric analyzer with mass spectrometric detector (implementing TGA-MS methods) included in the State primary measurement standard of mass fraction and mass (molar) concentration of water in liquid and firm substances and materials GET 173 – 2017. The described algorithm for estimating the uncertainty of the ash mass fraction measurements using multifactor experiment, regression analysis and single-factor ANOVA provide information about the sources of the uncertainty and their contributions to the total uncertainty of measurement results. The metrological characteristics, scope and purpose of SPRP are presented. The results of interlaboratory comparisons confirming the equivalence of the developed SPRP to similar measurement procedures (methods) of foreign countries are presented. The applicability of the developed SPRP for determination of the certified values of the mass fraction of crude ash to testing reference standards of compound feed composition is demonstrated.

Keywords: primary reference measurement procedure; food products; alimentary raw materials; ash; crude ash; ash content; thermogravimetric analysis; mass spectrometry; reference material.

Введение

Содержание золы — один из важнейших показателей качества пищевых продуктов и продовольственного сырья, характеризующий их минеральную питательность. Требования к содержанию золы установлены в стандартах на технические условия для зерновых и зернобобовых культур, зернопродуктов, комбикормов и кормовых компонентов, крахмала, сахара. Допустимые значения массовой доли золы в молочных, низколактозных, безлактозных продуктах для детского питания регламентированы в Технических регламентах Таможенного союза [1, 2].

Термином «зола» называют остаток минеральных веществ в анализируемой пробе после сжигания всех органических веществ. Содержание золы определяют гравиметрическим методом путем нагрева тигля с навеской в муфельной печи при контролируемой температуре. Массовую долю золы рассчитывают по убыли массы. Окончание процесса озоления, как правило, контролируют визуально (зола однородная, цвет бело-серый, нет обугленных, несгоревших частиц) и гравиметрически (по достижении постоянной массы).

Однако в этом случае результаты определения золы зависят от условий анализа (температура, продолжительность сжигания, масса навески), которые должны быть подобраны экспериментально для каждого продукта. Анализ литературных данных [3-8] показывает, что из всех факторов наибольшее влияние на процесс озоления оказывают температура и время озоления. С одной стороны, недостаточно высокая температура и малое время озоления могут привести к неполному сгоранию вещества [5], а с другой значительное повышение температуры может привести к разложению веществ зольного остатка, а увеличение времени — к неоправданному затягиванию и так продолжительного процесса озоления. Например, согласно работе [3] время озоления в зависимости от анализируемого продукта может изменяться от 4 до 18 ч. Кроме того, химический состав получаемой золы также меняется в зависимости от режима озоления и вида исследуемой пробы. Следовательно, измеренные значения содержания золы не могут быть прослежены к эталонам, входящим в обобщенную поверочную схему, которая характеризует состав органических и неорганических веществ и материалов [9].

Другой проблемой в области определения золы является неполнота информации о режимах измерения, приведенных в стандартизированных методиках. Например, в ГОСТ 10847 [10] на определение зольности зерна приведены очень широкие диапазоны температур обугливания (от 400 до 500 °C) и озоления (от 600 до 900 °C), а также отсутствует информация о продолжительности сжигания. Такая неточность в указании условий озоления ведет к неудовлетворительной сопоставимости результатов определения зольности зерна, получаемых в разных лабораториях. Помимо этого, в большинстве стандартов, регламентирующих определение золы, отсутствуют сведения о точности получаемых результатов измерений. Метрологические характеристики описанных методов включают только предел повторяемости (сходимости), в редких случаях дополнительно указан предел воспроизводимости. И, наконец, среди стандартных образцов (СО) утвержденных типов отсутствуют СО состава пищевых продуктов, аттестованные на содержание золы. Потребность разработки данных СО постоянно возрастает в связи с увеличением числа применяемых типов экспрессных анализаторов качества пищевых продуктов, основанных на спектроскопии в ближней инфракрасной области.

Таким образом, для обеспечения сопоставимости результатов измерений содержания золы при анализе пищевых продуктов актуальным является создание первичной референтной методики измерений, позволяющей получать результаты измерений без их прослеживаемости [11].

Настоящая статья посвящена результатам создания Государственной первичной референтной методики измерений (ГПРМИ) массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье в ходе выполнения Федеральным государственным унитарным предприятием «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ») мероприятий в рамках реализации Стратегии обеспечения единства измерений в Российской Федерации [12].

Экспериментальная часть

Метод измерений и оборудование. ГПРМИ включает пробоподготовку, озоление навески анализируемой пробы в условиях, определяемых методикой измерений, и последующее гравиметрическое измерение массы минерального остатка после озоления.

Массовую долю золы, W_A , %, в испытуемой пробе вычисляют по формуле

$$W_A = \frac{(m_3 - m_1) \cdot 100}{m_2 - m_1},\tag{1}$$

где m_1 — масса тигля, г; m_2 — масса тигля с навеской г; m_3 — масса тигля с золой после сжигания навески, г.

Для термогравиметрического определения золы использовали Государственный эталон единицы массы 1-го разряда в диапазоне значений от 0,01 до 220 г — № 3.1.ZZC.0001.2012 — весы лабораторные электронные LE 225 D (диапазон измерений — 0,01 – 220 г, расширенная неопределенность весов U (k = 2) до 50 г вкл. – 0,00014 г); лабораторную электропечь сопротивления SNOL 8.2/1100, снабженную системой вентиляции и воздухоотвода (диапазон задания температуры — 50 – 1100 °С, нестабильность поддержания — ±0,9 °С, неравномерность по объему — ±10 °С) и инфракрасную печь InKjel M (диапазон установки температуры — 20 – 500 °С, неравномерность распределения температуры нагревательного блока — ±0,5 °C, нестабильность температуры нагревательного блока — ±1 °C).

Вспомогательное оборудование для подготовки проб включает размалывающее устройство, ножевую мельницу с охлаждением рабочей камеры, полуавтоматический вибрационный ситовой шейкер с комплектом сит и делитель проб.

Качество получаемой золы контролировали визуально и с использованием стереоскопического панкратического микроскопа (МСП-2, вариант 3). Полноту сжигания органических веществ проверяли с использованием эталонной установки, входящей в состав Государственного первичного эталона единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173–2017, методом термогравиметрического анализа с массспектрометрическим детектированием (ТГА-МС). Состав и метрологические характеристики установки подробно описаны в работе [13].

Исследование проводили в динамическом режиме (при нагревании с постоянной скоростью 5 °С/мин). Состав выделяющихся из зольных остатков летучих продуктов контролировали с помощью масс-детектора в режиме MID (Multiple Ion Detection Mode) — мониторинга выбранных ионов — регистрировали зависимость ионного тока от температуры для выбранных массовых чисел. Поскольку в результате сгорания органических веществ в основном выделяются углекислый газ и вода, были выбраны соотношения m/z 18 и 17 а.е.м., соответствующие образующимся в результате фрагментации молекулам воды, и 44 а.е.м., соответствующие молекулам углекислого газа.

Массовую долю воды в исследуемых продуктах определяли с использованием эталонной установки воздушно-тепловой сушки из состава Государственного первичного эталона единиц массовой доли и массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах ГЭТ 173-2017.

Обсуждение результатов

Выбор температуры и времени озоления. Для установления температуры и времени озоления руководствовались следующими критериями:

однородность полученной золы, достижение бело-серого цвета, отсутствие несгоревших частиц (визуальный контроль);

достижение постоянной массы озоленного остатка (взвешивание);

минимальный разброс результатов измерений массовой доли золы (сравнение среднеквадратического отклонения);

полнота сжигания органических веществ (анализ выделяющихся при озолении веществ).

Далее рассмотрен пример определения температуры и времени озоления для проб сухого молока.

На рис. 1 приведены фотографии тиглей с золой, полученной при сжигании проб сухого молока в течение 5 ч при различных температурах.

Из рис. 1 видно, что остатки, полученные при нагревании на воздухе в течение одного и того же времени, но при разных температурах, суще-


Рис. 1. Фотографии тиглей с золой сухого молока, полученной после сжигания в течение 5 ч при различных температурах, °C: 200 (*a*); 450 (*b*); 550 (*b*); 600 (*z*); 800 (*d*)

ственно отличаются между собой по морфологическим признакам. При озолении при низкой температуре (200 °C) получаемый остаток представляет собой спекшийся комок черного цвета (см. рис. 1, a), что свидетельствует о неполном сгорании органических веществ. После сжигания при 450 °С получаемый остаток — рыхлый, имеет темно-серый цвет и визуально кажется однородным (см. рис. 1, б). Однако при изучении полученного остатка с помощью микроскопа МСП-2 при 80-кратном увеличении (свет искусственный, отраженный) было установлено наличие в массе остатка множества обугленных и полностью не сгоревших частиц (рис. 2, *a*). Зольный остаток, полученный при озолении образцов при 550 °C, имеет рыхлую структуру и светло-серый цвет (см. рис. 1, в). При изучении полученного остатка с помощью микроскопа МСП-2 при таком же увеличении в массе остатка несгоревших частиц обнаружено не было (рис. 2, б).

В процессе озоления при 600 °С (см. рис. 1, *г*) на поверхности пробы наблюдается образование твердой корочки белого цвета, под которой находится вещество черного цвета. Такая картина свидетельствует о том, что на поверхности пробы образовался оксидный слой, который препят-



Рис. 2. Фотографии в поле зрения микроскопа МСП-2 (×80, свет искусственный, отраженный) тиглей с золой сухого молока, полученной после сжигания в течение 5 ч при различных температурах, °C: 450 (*a*), 550 (*б*)



Рис. 3. Типичные термограммы, зарегистрированные в динамическом режиме (со скоростью нагрева 5 °С/мин), и температурные зависимости ионного тока для m/z = 44 а.е.м., зарегистрированные в режиме MID, образцов золы сухого молока, полученной после сжигания при различных температурах в течение 5 ч

ствует проникновению кислорода вглубь пробы, что обуславливает неполное сгорание органических веществ, а также разложение карбонатов и гидрокарбонатов, что приводит к завышенным результатам измерений массовой доли золы.

При дальнейшем повышении температуры продолжается процесс разложения неорганических веществ, сопровождающийся образованием оксидов. Поэтому остаток, полученный при сжигании образцов при 800 °С (см. рис. 1, ∂), представляет собой твердое белое вещество.

Для подтверждения или опровержения результатов визуального контроля полноту сжигания органических веществ в зольных остатках, полученных ранее при разных температурах, проверяли с помощью эталонной установки ТГА-МС.

В качестве примера на рис. З приведены типичные термограммы и зависимости ионного тока для m/z = 44 а.е.м., полученные при анализе образцов золы сухого молока (после сжигания при различных температурах в течение 5 ч).

Из рис. З видно, что наибольшее изменение массы и выделение углекислого газа наблюдаются для зольных остатков, полученных при сжигании проб при 600 и 650 °С. При этом выделение углекислого газа происходит трижды (максимумы на кривой ионного тока) — при температурах, близких к 520, 610 и 705 °С (на рис. З обозначены пунктирной линией).

Такая картина хорошо согласуется с результатами, полученными ранее (см. рис. 1, *г*), и свидетельствует о том, что при температурах выше 600 °C оксидная пленка, образующаяся на поверхности озоляемой пробы, препятствует полному сгоранию органических веществ в ней. В результате этого при сжигании в динамическом режиме зольного остатка, полученного при указанных условиях, при температуре около 520 °C происходит выделение углекислого газа, обусловленное окислением оставшихся в зольном остатке органических веществ.

Выделение углекислого газа при температуре, близкой к 520 °С, также происходит и при сжигании в динамическом режиме зольного остатка, полученного при 450 °С в течение 5 ч, что свидетельствует о неполном сгорании органических веществ в пробе при данных условиях.

Отсутствие указанных пиков при сжигании остатков, полученных при 550 и 800 °С, свидетельствует об отсутствии органических компонентов в них.

Из рис. 3 также видно, что при нагревании всех зольных остатков, полученных при сжигании проб при температурах 450, 550, 600 и 650 °С, в динамическом режиме наблюдается выделение углекислого газа при температурах, близких к 610 °C. Однако в соответствии со значениями ионного тока для m/z = 17 и 18 а.е.м. выделение углекислого газа в данном случае не сопровождается выделением воды. Это свидетельствует о том, что данный процесс не связан со сгоранием органических компонентов пробы, а выделение углекислого газа, скорее всего, обусловлено процессами, протекающими в неорганической части остатка, например, с разложением термонестабильных солей, таких как карбонаты, до оксидов [14].

Выделение углекислого газа также наблюдается при нагревании зольных остатков, полученных при сжигании проб при 600 и 650 °С, в динамическом режиме до температур, близких



Рис. 4. Типичные термограммы, зарегистрированные в динамическом режиме (со скоростью нагрева 5 °С/мин), и температурные зависимости ионного тока для m/z = 44 а.е.м., зарегистрированные в режиме MID, образцов золы сухого молока, полученной путем сжигания при температуре 550 °С в течение разного времени

к 705 °C (см. рис. 3). Это явление обусловлено процессами, протекающими в неорганической части остатков, и, вероятно, связано с одновременным наличием в них неорганических солей и оксидов. Установление конкретных процессов, протекающих в неорганической части остатков, и причин, их вызывающих, не входило в задачу настоящего исследования.

На основании полученных результатов в качестве температуры озоления для проб сухого молока была выбрана температура 550 °С.

После выбора температуры были проведены эксперименты по варьированию времени озоления. В качестве примера на рис. 4 представлены термограммы зольного остатка сухого молока, полученного путем сжигания пробы при температуре 550 °C в течение разного времени.

Как видно из рис. 4, наибольшая потеря массы и выделение углекислого газа наблюдаются при нагревании зольного остатка, полученного при сжигании пробы сухого молока при 550 °C в течение одного часа. При этом выделение углекислого газа происходит в диапазоне температур от 250 до 550 °C и связано со сгоранием органических компонентов пробы, что свидетельствует о ее неполном озолении. Второй максимум выделения углекислого газа наблюдается при температуре, близкой к 610 °C. Как уже было показано выше, это не связано со сгоранием органических компонентов пробы, а обусловлено процессами, протекающими в неорганической части остатка.

При нагревании зольного остатка, полученного при сжигании проб сухого молока при 550 °C в течение двух и трех часов, выделение углекислого газа происходит дважды. Первый раз — при температурах, близких к 520 °С, что связано со сгоранием органических компонентов пробы. Как видно из рис. 4, эти пики существенно меньше аналогичного пика на кривой ионного тока, полученной для пробы, озоляемой в течение одного часа. Это свидетельствует об уменьшении доли органических компонентов в пробах, озоляемых в течение двух и трех часов, по сравнению с пробой, озоляемой в течение одного часа. В то же время наличие данных пиков на кривых ионного тока свидетельствует о том, что полного озоления пробы ни в течение двух, ни в течение трех часов не происходит.

Второй максимум выделения углекислого газа, как и в случае с пробой, озоляемой в течение одного часа, наблюдается при температуре, близкой к 610 °C, и обусловлен процессами, протекающими в неорганической части остатка.

Такой вид кривых ионного тока хорошо согласуется с видом аналогичных кривых, полученных для проб, озоляемых в течение 5 ч, но при меньших температурах, например при температуре 450 °C (см. рис. 3).

В то же время из рис. 4 видно, что при нагревании зольного остатка, полученного при озолении сухого молока в течение 5 ч при температуре 550 °C, выделения углекислого газа, связанного со сжиганием органических компонентов, не происходит (отсутствует пик на кривой ионного тока в диапазоне температур, близких к 520 °C), что может свидетельствовать об отсутствии органических компонентов в зольном остатке, т.е. о полном завершении процесса озоления в течение 5 ч при температуре 550 °C.



Рис. 5. Зависимость относительного среднеквадратического отклонения (ОСКО) результатов измерения массовой доли золы от массы навески для проб сухого молока

Выбор массы и времени охлаждения. Критерием выбора массы навески являлось достижение минимального разброса (среднеквадратического отклонения) результатов измерений массовой доли золы. Результаты варьирования массы навески представлены на рис. 5, выбранное значение массы навески при озолении проб сухого молока составляет 2 г.

Для получения достоверных результатов взвешивания необходимо остудить тигель с золой в эксикаторе с осушающим веществом до комнатной температуры. Экспериментально выбранное время охлаждения составило 90 мин.

Оценка показателей точности ГПРМИ. Оценку показателя правильности ГПРМИ проводи путем построения полного бюджета составляющих погрешности (неопределенности) [15]. Источниками погрешности (неопределенности), непосредственно входящими в уравнение измерений (1), являются неопределенность взвешивания массы тигля — m_1 , массы тигля с навеской m_2 , массы тигля с золой — m_3 . Другими источниками неопределенности, которые не входят в уравнение измерений, но оказывают влияние на результат измерений массовой доли золы (методические факторы), являются масса навески m, температура обугливания $T_{\rm o5}$, время обугливания $t_{\rm o5}$, температура озоления $T_{\rm o3}$, время обугливания $t_{\rm o5}$, температура озоления $T_{\rm o3}$, время озоления $t_{\rm o3}$, время охлаждения т. Смещение, связанное с методическими параметрами, оценивали путем проведения многофакторного эксперимента [16], результаты которого обрабатывали с помощью регрессионного анализа (пакет анализа Microsoft Excel).

Показатели повторяемости и внутрилабораторной прецизионности оценивали в соответствии с алгоритмом, представленным в разделе 5 РМГ 61 [17].

Дополнительно выделяли также составляющие погрешности, связанные с неоднородностью пробы и влиянием оператора, которые оценивали методом однофакторного дисперсионного анализа ANOVA в соответствии с алгоритмом, представленным в стандарте [18].

Типичные значения вклада различных источников в суммарную неопределенность результатов измерений массовой доли золы представлены на рис. 6 на примере пробы зерна пшеницы.

Точность результатов повышается за счет снижения неопределенности измерения массы золы путем использования весов с диапазоном измерений от 0,01 до 220 г, прошедших предварительную калибровку, выбора параметров измерения (температуры и продолжительности обугливания и озоления, массы навески, времени охлаждения), а также тщательной гомогенизации пробы и проведения большого количества параллельных измерений.

гаолица 1.	диапазоны	измерении,	значения	показателеи	точности	разраоотанной 111	PINIFI

Образец	Диапазон измерений, %	Границы абсолютной погреш- ности при доверительной вероятности P = 0,95, %	Расширенная неопреде- ленность при коэффици- енте охвата k = 2, U, %
Зерно зерновых и зернобобовых	От 0,1 до 10,0 вкл.	$\pm 0,02$	0,02
культур, зернопродукты	Св. 1,0 до 10,0 вкл.	$\pm 0,03$	0,03
Крахмал	От 0,05 до 1,0 вкл.	$\pm 0,02$	0,02
	Св. 1,0 до 1,5 вкл.	$\pm 0,03$	0,03
Caxap	От 0,003 до 0,1 вкл.	$\pm 0,003$	0,003
Молочные продукты, в том числе для детского питания	От 0,1 до 10 вкл.	$\pm 0,03$	0,03
Низколактозные, безлактозные продук- ты, в том числе для детского питания	От 0,1 до 10 вкл.	$\pm 0,05$	0,05
Комбикорма и кормовые	От 0,1 до 1,0 вкл.	$\pm 0,02$	0,02
компоненты	Св. 1,0 до 10 вкл.	$\pm 0,03$	0,03
	Св. 10 до 20 вкл.	$\pm 0,1$	0,1
	Св. 20 до 40 вкл.	$\pm 0,3$	0,3

Метрологические характеристики ГПРМИ массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье представлены в табл. 1.

Анализ действующих нормативно-технических документов в области измерений содержания золы показал (табл. 2), что разработанная ГПРМИ обладает запасом точности по отношению к стандартизованным методикам измерений в среднем в соотношении от 1:2 до 1:3.

Разработанная ГПРМИ содержит документированную процедуру контроля точности результатов измерений (всех составляющих неопределенности или погрешности).

ГПРМИ предназначена для проведения высокоточных измерений массовой доли золы, оценки правильности измерений, выполненных с использованием других методик (методов) измерений, в том числе применяемых при подтверждении соответствия продукции обязательным требованиям, которые установлены в технических регламентах Таможенного союза и Евразийского экономического союза, калибровки средств измерений и определения характеристик стандартных образцов.

Результаты международных сличений. Экспериментальное подтверждение эквивалентности разработанной ГПРМИ аналогичным методикам (методам) измерений, используемым в международной практике, проведено в ходе участия ФГУП «УНИИМ» в 2018 г. в раунде межлабораторных сличительных испытаний по определению массовой доли золы в сухом молоке (Proficiency Testing Study type B EPQS 738 Milk Powder), организованных MUVA Kempten GmbH (Германия). В раунде приняла участие 41 лаборатория из 14 стран. Для измерения массовой доли золы в сухом молоке лаборатории-участники использовали метод сжигания в муфельной печи, спектроскопию в ближней инфракрасной области



Рис. 6. Типичные значения вклада от различных источников в суммарную неопределенность (погрешность) результатов измерений массовой доли золы (штриховыми линиями обозначен вклад, связанный с неоднородностью пробы и влиянием оператора)

и ТГА-анализаторы. На рис. 7 представлены результаты определения содержания золы в образцах сухого молока.

ФГУП «УНИИМ» продемонстрировал удовлетворительный результат по двум образцам сухого молока, что свидетельствует об эквивалентности разработанной ГПРМИ аналогичным методикам (методам) иностранных государств.

Разработка стандартного образца. В 2018 – 2019 гг. ФГУП «УНИИМ» разработал набор стандартных образцов состава комбикормов (КК-1 СО УНИИМ) ГСО 11268–2019/ГСО 11270–2019.

Материал СО представляет собой комбикорм в рассыпной, гранулированной форме или в виде крупки (табл. 3), расфасованный в двойные герметичные полиэтиленовые или металлизированные пакеты; масса СО составляет от 30 до 100 г в зависимости от требований заказчика.

В качестве аттестованной характеристики, количественно характеризующей содержание

Образец	Диапазон измерений массовой доли золы, %	Стандартизованная методика измерений (ГОСТ)	Показатели точности $\Gamma OCT, \pm \Delta, \%$
Зерно зерновых и зернобобо-	От 0,1 до 10 вкл.	ГОСТ ISO 2171–2016	0,05 - 0,06
вых культур, зернопродукты		ГОСТ Р 51411–99	0,02 - 0,2
		ГОСТ 10847–74	0,07
		ГОСТ 26312.5–84	0,04
		ГОСТ 27494–2016	0,04 - 0,05
Крахмал	От 0,05 до 1,5 вкл.	ГОСТ Р 55800–2013	0,06
Caxap	От 0,003 до 0,1 вкл.	ГОСТ 12574–2016	0,005
Комбикорма и кормовые	От 0,1 до 40,0 вкл.	ГОСТ 26226–95	0,05 - 1,6
компоненты		ГОСТ 32933–2014	0,1-0,6
		ГОСТ 32041–2012	0,2 - 1,8

Таблица 2. Показатели точности методик, применяемых в Российской Федерации



Рис. 7. Результаты раунда EPQS 738 Milk Powder (кодовый номер ФГУП «УНИИМ» — 11): а — образец 1; б — образец 2

золы, в СО состава комбикормов принята массовая доля сырой золы в пересчете на абсолютно сухое вещество. Использование в этом случае термина «сырая зола» связано с тем, что в остатке, полученном при сжигании проб комбикормов в муфельной печи, помимо неорганических веществ самих кормов, могут содержаться минеральные компоненты (почва, песок и др.), ранее входившие в состав как посторонние примеси [19]. Метрологические характеристики ГСО

	-	
Индекс СО	Материал СО	НД на материал СО
КК-1-1	Комбикорм для сельско- хозяйственной птицы	ГОСТ Р 51851–2001, ГОСТ Р 51899–2009, ГОСТ 18221–2018
КК-1-2	Комбикорм для свиней	ГОСТ Р 51899–2009, ГОСТ Р 52255–2004, ГОСТ 34109–2017, ГОСТ Р 51550–2000
КК-1-3	Комбикорм для крупного рогатого скота	ГОСТ Р 51899–2009, ГОСТ Р 52254–2004, ГОСТ 9268–2015

Таблица 3. Материал ГСО 11268-2019/ГСО 11270-2019

Таблица 4. Метрологические характеристики ГСО 11268-2019/ГСО 11270-2019

Аттестуемая характеристика	Интервал допускаемых аттестованных значений СО, %	Границы допускаемых значений абсолютной погрешности аттестованного значения (при $P = 0.95$), %
Массовая доля влаги	7,0 - 18,0	$\pm 0,2$
Массовая доля азота *	1,60 - 4,80	$\pm 0,05$
Массовая доля сырого протеина*,**	10,0 - 30,0	$\pm 0,3$
Массовая доля сырого жира*	1,0 - 10,0	$\pm 0,2$
Массовая доля сырой золы*	1,0 - 10,0	$\pm 0,05$
	10,0–20,0	$\pm 0,1$

* Значения указаны в пересчете на абсолютно сухое вещество.

** Коэффициент пересчета массовой доли азота в массовую долю сырого протеина составляет 6,25.

79

11268–2019/ГСО 11270–2019 представлены в табл. 4.

Прослеживаемость аттестованных значений массовой доли сырой золы к единице величины «массовая доля» обеспечивается строгим соблюдением процедуры измерений по ГПРМИ массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье M.241.02/RA.RU.311866/2018.

ГСО 11268-2019/ГСО 11270-2019 предназначены для калибровки, градуировки средств измерений массовых долей азота (сырого протеина), влаги, сырого жира и сырой золы в комбикормах, аттестации методик измерений и контроля точности результатов измерений массовых долей азота (сырого протеина), влаги, сырого жира и сырой золы в комбикормах. СО могут применяться для поверки средств измерений состава комбикормов и для других видов метрологического контроля при соответствии метрологических характеристик СО требованиям процедур метрологического контроля, а также контроля метрологических характеристик средств измерений при их испытаниях, в том числе в целях утверждения типа.

Заключение

1. Разработана ГПРМИ М.241.02/RA.RU. 311866/2018, реализованная с использованием одного комплекта оборудования и обеспечивающая наивысшую в Российской Федерации точность результатов измерений массовой доли золы в пищевых продуктах и продовольственном сырье.

2. ГПРМИ утверждена приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 21 декабря 2018 г. № 2710 с присвоением ей регистрационного номера ФР.ПР1. 31.2018.00002.

3. Продемонстрирована эквивалентность разработанной ГПРМИ аналогичным методикам (методам), используемым в международной практике.

4. Показана применимость разработанной ГПРМИ для определения характеристик матричных стандартных образцов.

ЛИТЕРАТУРА

- Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 033/2013 от 9 октября 2013 г. О безопасности молока и молочной продукции. № 67.
- Технический регламент Таможенного союза ТР ТС 027/2012 от 15 июня 2012 г. О безопасности отдельных видов специализированной пищевой продукции, в том числе диетического лечебного и диетического профилактического питания. № 34.
- Бок Р. Методы разложения в аналитической химии. Пер. с англ. / Под ред. А. И. Бусева и Н. В. Трофимова. — М.: Химия, 1984. — 432 с.

- Nielsen S. S. Food Analysis. 5th ed. New York: Springer, 2017. — 649 p.
- Knauer G. A. The determination of magnesium, manganese, iron, copper and zinc in marine shrimp / Analyst. 1970. N 95(130). P. 476 – 480.
- Sakač M. B., Jovanov P. T., Marić A. Z., et al. Physicochemical properties and mineral content of honey samples from Vojvodina (Republic of Serbia) / Food Chem. 2019. Vol. 276. P. 15 21.
- 7. **Poitevin E.** Official methods for the determination of minerals and trace elements in infant formula and milk products: a review / J. AOAC Int. 2016. Vol. 99. N 1. P. 42 52.
- Byun Y.-K., Hwang S.-H., Lee J.-H. Characterization of physicochemical properties of casein mixture preparation extracted from organic milk for use as an emulsifier in organic processed foods / J. Sci. Food Agric. 2018. Vol. 99. N 5. P. 2375 – 2383.
- ГОСТ Р 8.735.0–2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Государственная поверочная схема для средств измерений содержания компонентов в жидких и твердых веществах и материалах. Основные положения. — М.: Стандартинформ, 2012. — 6 с.
- ГОСТ 10847-74. Зерно. Методы определения зольности. М.: Стандартинформ, 2009. — 5 с.
- Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений».
- Стратегия в области обеспечения единства измерений в Российской Федерации, утвержденная распоряжением Правительства Российской Федерации от 09.11.2017 г. № 2478-р.
- Медведевских М. Ю., Крашенинина М. П., Сергеева А. С., Шохина О. С. Эталонная установка на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием в составе государственного первичного эталона ГЭТ 173 / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 6. С. 63 – 70.
- Лидин Р. А., Молочко В. А., Андреева Л. Л. Химические свойства неорганических соединений. — М.: Химия, 2000. — 480 с.
- Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 2-е изд. — С.-Петербург: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. — 141 с.
- Дерффель К. Статистика в аналитической химии. Пер. с нем. — М.: Мир, 1994. — 268 с.
- РМГ 61–2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2013. 58 с.
- ГОСТ ISO Guide 35–2015. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации). — М.: Стандратинформ, 2016. — 58 с.
- Лаврова Г. П., Машкина Е. И. Зоотехнический анализ кормов. — Барнаул: Изд-во АГАУ, 2006. — 30 с.

REFERENCES

- 1. Customs Union Technical Regulation N 67 of October 09, 2013 TR CU 033/2013. On safety of milk and dairy products [in Russian].
- 2. TR CU 027/2012. N 34 of June 15, 2012. On Safety of Certain Types of Specialized Food Products Including Therapeutic and Preventive Dietary Food [in Russian].
- 3. Bock R. A handbook of decomposition methods in analytical chemistry. New York: John Wiley & Sons Inc, 1979. 444 p.
- Nielsen S. S. Food Analysis. 5th ed. New York: Springer, 2017. — 649 p.
- Knauer G. A. The determination of magnesium, manganese, iron, copper and zinc in marine shrimp / Analyst. 1970. N 95(130). P. 476 – 480.
- Sakač M. B., Jovanov P. T., Marić A. Z., et al. Physicochemical properties and mineral content of honey samples from Vojvodina (Republic of Serbia) / Food Chem. 2019. Vol. 276. P. 15 – 21.

- Poitevin E. Official methods for the determination of minerals and trace elements in infant formula and milk products: a review / J. AOAC Int. 2016. Vol. 99. N 1. P. 42 – 52.
- Byun Y.-K., Hwang S.-H., Lee J.-H. Characterization of physicochemical properties of casein mixture preparation extracted from organic milk for use as an emulsifier in organic processed foods / J. Sci. Food Agric. 2018. Vol. 99. N 5. P. 2375 – 2383.
- State Standard GOST R RF 8.735.0-2011. State system for ensuring the uniformity of measurements. State verification schedule for instruments measuring the content of components in liquid and solid media. Basic principles. Moscow: Standartinform, 2012. 6 p. [in Russian].
- Interstate Standard GOST 10847-74. Grain. Methods of determination of ash content. Moscow: Standartinform, 2009. 5 p. [in Russian].
- Federal Law of June 6, 2007. N 102-FZ On Ensuring the Uniformity of Measurements [in Russian].
- 12. Strategy to Enhance Food Quality in the Russian Federation until 2030, approved by Executive Order of the Russian Federation Government N 1364-r of June 29, 2016 [in Russian].
- 13. Medvedevskikh M. Y., Krasheninina M. P., Sergeeva A. S., Shokhina O. S. A reference installation based on

thermo-gravimetric analysis with mass-spectrometric detection as a part of the state primary standard GET 173 / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2018. Vol. 84. N 6. P. 63 – 70 [in Russian].

- Lidin R. A., Molochko V. A., Andreeva L. L. Chemical Properties of Inorganic Substances. Moscow: Khimiya, 2000. 480 p. [in Russian].
- EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying uncertainty in analytical measurement. 2nd Ed. — London: Laboratory of the Government Chemist, 2000 — 121 p.
- Derffel K. Statistics in analytical chemistry. Moscow: Mir, 1994. — 268 p. [Russian translation].
- Recommendations for Interstate Standardization RMG 61– 2010 State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision measures of the procedures for quantitative chemical analysis. Methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2013. — 58 p. [in Russian].
- ISO Guide 35:2006. Reference materials. General and statistical principles for certification. https://www.iso.org/standard/ 39269. html (accessed April 28, 2009).
- Lavrova G. P., Mashkina Ye. I. Zootechnical analysis of feed — Barnaul: Izd. AGAU, 2006. — 30 p. [in Russian].