

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 2 2020
Том 86

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

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», 2020

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 издательскую
деятельность № 065155
от 06.05.97 г.

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

Подписано в печать 20.01.2020
Формат 60 × 88 ¹/₈.
Бумага мелованная.
Офсетная печать.
Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

СОДЕРЖАНИЕ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

- Аронбаев Д. М., Аронбаев С. Д., Нармаева Г. З., Исакова Д. Т. Индикаторный угольно-пастовый электрод для вольтамперометрического анализа 5
- Починок Т. Б., Анисимович П. В., Темердашев З. А. Методические особенности спектрофотометрического определения белков в биологических жидкостях по реакции с бромпирогалловым красным 15
- Ляпин С. Б., Гуро В. П., Парпиев Н. А., Расулова С. Н. Фотометрическое определение рения в смешанных соляно-азотнокислых растворах переработки молибденитового концентрата 23

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И КОНТРОЛЯ

- Мордасов С. А., Негуляева А. П., Чернышов В. Н. Контроль теплофизических характеристик строительных материалов адаптивным методом с использованием СВЧ-нагрева 30
- Казьмин А. И., Федюнин П. А. Контроль дефектов в многослойных диэлектрических материалах СВЧ-методом 37

МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ: ПРОЧНОСТЬ, РЕСУРС, БЕЗОПАСНОСТЬ

- Дударьков Ю. И., Лимонин М. В. Определение напряжений поперечного сдвига в слоистом композите 44
- Пономарев К. Е., Стрельников И. В., Антонов А. А., Бондаренко А. А. Применение метода лазерной интерферометрии для выбора режимов вибрационной обработки по критерию уровня остаточных напряжений 54
- Скотников И. А. Геометрия образца с шевронным надрезом для определения вязкости разрушения и скорости роста трещины 61

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

- Гусарова С. Н., Ерохина Ю. М., Крамок Д. И., Хунузиди Е. И. Рекомендации для испытательных лабораторий по переходу на новые требования ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 69

Редакционная коллегия:

Главный редактор

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

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

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

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

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

ГРИГОРОВИЧ Константин Всеволодович,
академик РАН, ИМЕТ РАН, Москва

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

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

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

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

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

КАЦКОВ Дмитрий Алексеевич,
профессор Технического университета, ЮАР,
Претория

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

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

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

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
Барселона, Испания

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

НОСОВА Марина Евгеньевна,
заместитель главного редактора

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

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, акад. РАН К. В. ГРИГОРОВИЧ, канд. хим. наук В. К. КАРАН-
ДАШЕВ, 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), чл.-корр. РАН
М. И. АЛЫМОВ, 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, чл.-корр. РАН А. М. БОЛЬША-
КОВ, проф. докт. техн. наук Л. Р. БОТВИНА, докт. техн. наук А. Г. КА-
ЗАНЦЕВ, 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. ПЕРМЯ-
КОВ, 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

№ 2 2020
VOL. 86

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

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

Published since 1932

Publisher Address:

JSC "Izdatel'stvo "TEST-ZL"

Baykov Institute

of Materials Science

49, Leninsky prosp.

Moscow 119334, Russia,

"Zavodskaya laboratoriya.

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

© TEST-ZL Publishing, LLC, 2020

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 20.01.2020

Format 60 × 88 ¹/₈.

Paper coated.

Offset printing.

Conditional printed sheets 9.5

The price is negotiable
Proofreading by L. I. Sazhina

ЗАВОДСКАЯ
ЛАБОРАТОРИЯ
ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

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

Contents

SUBSTANCES ANALYSIS

- Aronbaev D. M., Aronbaev S. D., Narmaeva G. Z., Isakova D. T.** Indicator carbon-paste electrode for voltammetric analysis 5
- Pochinok T. B., Anisimovich P. V., Temerdashev Z. A.** Methodological features of the spectrophotometric determination of proteins in biological fluids using reactions with brompyrogallol red 15
- Lyapin S. B., Guro V. P., Parpiev N. A., Rasulova S. N.** Photometric determination of rhenium in mixed hydrochloric-nitric acidic solutions formed upon processing of molybdenite concentrate 23

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

PHYSICAL METHODS OF RESEARCH AND MONITORING

- Mordasov S. A., Negulyaeva A. P., Chernyshov V. N.** Control of the thermophysical characteristics of building materials by the adaptive method using microwave heating 30
- Kaz'min A. I., Fedyunin P. A.** Control of defects in the multilayer dielectric materials and coatings in the microwave range 37

MATERIALS MECHANICS: STRENGTH, DURABILITY, SAFETY

- Dudarkov Yu. I., Limonin M. V.** Determination of the transverse shear stress in layered composites 44
- Ponomaryev K. E., Strelnikov I. V., Antonov A. A., Bondarenko A. A.** Application of laser interferometry to the choice of processing modes by the criterion of the residual stress level 54
- Skotnikov I. A.** Optimization of chevron-notched short bar specimen configuration for determination of the fracture toughness and crack growth rate of aluminum alloys 61

COMPLIANCE VERIFICATION. LABORATORY ACCREDITATION

- Gusarova S. N., Erokhina Yu. M., Kramok D. I., Khunuzidi E. I.** Recommendations for Test Lab Regarding Transition to New Requirements GOST ISO/IEC 17025–2019 69

Editorial Board:

Editor-in-chief

KARPOV Yuri A.,

Academician of RAS, Kurnakov Institute of general and inorganic chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia; e-mail: karpov-yuri@yandex.ru

ALYMOV Mikhail I.,

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

BARINOV Sergey M.,

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

BERTO Filippo,

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

BUBLIK Vladimir T.,

Prof., National University of Science and Technology MISIS, Moscow, Russia

GRIGOROVICH Konstantin V.,

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

DEDOV Alexey G.,

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

ZHUKOVA Valentina A.,

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

ZOLOTOV Yuri A.,

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

ISAEV Lev K.,

Doctor of Technical Sciences, All-Russian Research Institute of Metrological Service, Moscow, Russia; e-mail: isaev-vm@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 Yuri 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**; Academician 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 Mathematical Sciences **M. N. Filippov**

Subeditor, Candidate of Chemical Sciences E. I. REVINA

STRUCTURE AND PROPERTIES RESEARCH

Chairman, Corresponding Member of RAS N. A. MAKHUTOV

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

Subeditor G. R. SHUMKIN

Materials mechanics: strength, durability, safety — Corresponding Member of RAS **N. A. Makhutov**; Corresponding Member of RAS **S. M. Barinov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Zh. M. Blednova**; Corresponding Member of RAS **A. M. Bolshakov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **L. R. Botvina**; Doctor of Technical Sciences **A. G. Kazantsev**; 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 Mathematical Sciences **M. V. Gubko**; Professor, Doctor of Technical Sciences; Doctor of Economic Sciences **A. I. Orlov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **Yu. V. Sidel'nikov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **N. V. Skibitskii**; Professor, Doctor of Physical and Mathematical Sciences **V. V. Strizhov**; Professor, Doctor of Technical Sciences **V. O. Tolcheev**

Deputy Editor-in-Chief M. E. NOSOVA

ASSESSMENT 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**Substances analysis**DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-2-5-14>**ИНДИКАТОРНЫЙ УГОЛЬНО-ПАСТОВЫЙ ЭЛЕКТРОД
ДЛЯ ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

© **Дмитрий Маркиэлович Аронбаев***, **Сергей Дмитриевич Аронбаев**,
Гавхар Зарифовна Нармаева, **Дильноза Тошевна Исакова**

Самаркандский государственный университет, Узбекистан, 140104, Самарканд, Университетский бульвар, 15;

*e-mail: diron51@mail.ru

*Статья поступила 6 сентября 2019 г. Поступила после доработки 23 ноября 2019 г.
Принята к публикации 27 ноября 2019 г.*

Описаны процедура изготовления индикаторного угольно-пастового электрода эргономичной конструкции и его апробация в вольтамперометрическом определении ряда веществ неорганического и органического происхождения. Электрод изготовлен из стержня графита особой чистоты диаметром 6 мм и длиной 70 мм, покрытого изоляцией, на конце которого расположена полость, заполненная электроактивным углеродсодержащим материалом. Характерные особенности предлагаемого электрода — изоляционная оболочка корпуса из термоусадочной трубки, покрытие поверхности полости электролитически нанесенной токопроводящей металлической пленкой — позволяют упростить конструкцию электрода, улучшить его механическую прочность, продлить срок эксплуатации, а также обеспечивают возможность объемной и поверхностной модификации с экономичным расходом реагентов-модификаторов. Работоспособность и метрологические характеристики нового индикаторного угольно-пастового электрода оценили при анализе продуктов питания, напитков, природных объектов и фармацевтических препаратов с использованием различных вариантов вольтамперометрии: циклической с линейной разверткой, квадратно-импульсной, дифференциально-импульсной, инверсионной. При использовании разработанного электрода, модифицированного пленкой висмута, для определения ионов кадмия и свинца линейный динамический диапазон градуировочной характеристики составил 10 – 110 и 10 – 160 мкг/дм³ соответственно. В случае электрода, объемно модифицированного микрочастицами диоксида марганца, линейный динамический диапазон градуировочной характеристики для определения рибофлавина составил 0,01 – 0,2 ммоль/л (3,76 – 75,3 мг/л). Этот же электрод, модифицированный наночастицами MnO₂, полученными в ходе восстановления ионов Mn (VII) ионами Mn (II) в нейтральной среде, был применен для хронопоамперометрического определения перекиси водорода в модельных и фармацевтических препаратах с пределом обнаружения H₂O₂ 0,03 ммоль/л. Простота изготовления предложенного индикаторного угольно-пастового электрода, его хорошие эксплуатационные характеристики, экономичность при использовании дорогостоящих и дефицитных модификаторов позволяют рекомендовать его для использования в вольтамперометрическом анализе и конструировании различных биосенсорных систем.

Ключевые слова: углеродсодержащие электроды; угольно-пастовый электрод; модифицированные углеродсодержащие электроды; вольтамперометрический анализ; циклическая и дифференциально-импульсная вольтамперометрия; тяжелые металлы; перекись водорода; витамин B₂; определение.

INDICATOR CARBON-PASTE ELECTRODE FOR VOLTAMMETRIC ANALYSIS

© **Dmitry M. Aronbaev***, **Sergey D. Aronbaev**,
Gavkhar Z. Narmaeva, **Dilnosa T. Isakova**

Samarkand State University, 15 Universitetsky Boulevard, Samarkand, 140104, Uzbekistan; *e-mail: diron51@mail.ru

Received September 6, 2019. Revised November 23, 2019. Accepted November 27, 2019.

A procedure for manufacturing an indicator carbon-paste electrode of ergonomic design and testing of the electrode for voltammetric determination of a number of substances of inorganic and organic origin are

described. This electrode is made of a high purity graphite rod ($\varnothing 6$ mm, $L = 70$ mm) coated with insulation and having a cavity filled with electroactive carbon-containing material at the end of the rod. The characteristic features of the proposed electrode — the insulating body shell made of heat-shrink tube and electrolytic coating of the cavity surface with a conductive metal film — can simplify the design of the electrode and improve the mechanical strength, extend the life of the electrode, and provide the possibility of volumetric and surface modifications with sparing application of the modifying reagents. The performance and metrological characteristics of the new indicator carbon paste electrode were evaluated in testing food, beverages, natural objects for heavy metal ions and pharmaceuticals for hydrogen peroxide and riboflavin (vitamin B₂) using various options: cyclic voltammetry with a linear sweep, square pulse, differential pulse, and inverse voltammetry. When using the developed electrode modified with a bismuth film for determination of cadmium and lead ions, the linear dynamic range of the calibration characteristic was 10 – 110 and 10 – 160 $\mu\text{g}/\text{dm}^3$, respectively. The linear dynamic range of the calibration characteristic for riboflavin determination was 0.01 – 0.2 mmol/liter (3.76 – 75.3 mg/liter) for electrode volume-modified with the microparticles of manganese dioxide. The same electrode, modified with MnO₂ nanoparticles obtained during reduction of Mn (VII) ions by Mn (II) ions in a neutral medium was used in chronoamperometric determination of hydrogen peroxide in model and pharmaceutical preparations with a detection limit 0.03 mmol/liter for H₂O₂. The simplicity of manufacturing the developed indicator carbon-paste electrode, high performance, and cost-effectiveness when using expensive and scarce modifiers, allows us to recommend it to be used in voltammetric analysis and design of various biosensor systems.

Keywords: carbon-containing electrodes; carbon-paste electrode; modified carbon-containing electrodes; voltammetric analysis; cyclic and differential-pulse voltammetry; heavy metals; hydrogen peroxide; vitamin B₂; determination.

Введение

Вольтамперометрический анализ (ВА) с использованием твердых электродов с каждым годом расширяет сферу своего применения в определении микроконцентраций веществ неорганического и органического происхождения [1]. При этом основной проблемой остается возможность получения стабильного и воспроизводимого аналитического сигнала в выбранных условиях регистрации вольтамперограммы [2].

Учитывая тот факт, что формирование отклика электрода в электрохимической системе происходит на границе раздела фаз электрод – раствор, амплитуда и воспроизводимость аналитического сигнала будут зависеть от правильности выбора электрода, т.е. от природы материала, состояния его поверхности, наличия модифицирующих веществ и т.п. В связи с этим значительное внимание следует уделять способам химической и физической модификации поверхности электродов, способам их регенерации и расширения рабочей области потенциалов.

С этой точки зрения электроды из углеродсодержащих материалов, например графита и стеклоуглерода, перспективно использовать для вольтамперометрического анализа. Именно совокупность механических, химических и электрических свойств этих материалов позволяет создавать электроды, обеспечивающие чувствительность и селективность определения [3].

Рассматривая развитие исследований по созданию твердых электродов для ВА, нельзя обойти вниманием создание так называемых угольно-пастовых электродов в конце 60-х – начале 70-х годов прошлого столетия. Основная идея разработки таких электродов заключалась в по-

лучении электроактивной пасты, состоящей из смеси графитового порошка и связующего [4], в роли которого, как правило, выступают невысыхающие масла [5]. Этой пастой заправляли стеклянную или тефлоновую трубку с металлическим стержнем внутри. Он выполнял одновременно роль поршня для выталкивания из трубки порции углеродсодержащей пасты и электрического контакта для подключения к задающе-измерительному устройству.

С тех пор было предложено немало конструкций угольно-пастовых электродов, предназначенных для различных вариантов вольтамперометрического анализа [6]. Однако большинство этих конструкций, несмотря на удовлетворительные метрологические параметры измерений аналитического сигнала, имели ограниченный срок службы, и электроактивную пасту готовили чуть ли не ежедневно. Это, особенно в случаях изготовления и применения модифицированных электродов, приводит к перерасходу дефицитных и дорогостоящих модификаторов, входящих в состав углеродсодержащих паст.

Замена материала связующего на полиэтилен высокого давления, эпоксидные смолы, парафин, предложенные в патентах [7, 8], существенно упростила конструкцию электродов и продлила срок их эксплуатации, но также ограничила возможности их модификации реагентами, относящимися к дефицитным и дорогостоящим (нано- и микрочастицы драгоценных металлов, их оксиды, вновь синтезированные опытные образцы органических соединений и пр.). При этом длительное «созревание» электроактивной смеси, заполняющей внутреннюю полость трубки (до 10 – 12 суток), образование воздушных полостей

в трубке при застывании угольно-парафиновой смеси и ухудшение со временем контакта медной проволоки с электроактивной массой также вызвали массу неудобств в эксплуатации электродов. Кроме того, при объемной модификации электроактивной массы соответствующим реагентом также имеет место существенный перерасход дефицитных модифицирующих реактивов, особенно при отработке методики модифицирования электрода.

Представляет интерес конструкция угольно-пастового электрода для вольтамперометрического анализа, описанная в авторском свидетельстве [9]: этот электрод состоит из графитового корпуса, в который ввинчен поршень из такого же материала, снабженный винтовой нарезкой для выталкивания пасты. Внешняя поверхность корпуса покрыта водостойким неэлектропроводным лаком для изолирования графита от раствора электролита. Этот вариант конструкции электрода дешевле и проще в изготовлении, но, как отмечают сами авторы, менее устойчив к механическим нагрузкам и имеет другие недостатки: наличие подвижных частей (ввинчивающийся поршень) уменьшает надежность и, как правило, сроки службы электрода; покрытие поверхности корпуса неэлектропроводным лаком не гарантирует должной изоляции корпуса электрода, так как лаковая поверхность со временем подвергается растрескиванию и набуханию в растворителях.

В научной литературе можно встретить немало описаний электродов, в том числе модифицированных, предназначенных для электрохимических измерений [10 – 24]. Но и они, наряду с определенными достоинствами, обладают рядом недостатков, связанных или со сложностью изготовления, требующего дефицитных материалов и специального оборудования, или удобством в эксплуатации и универсальностью.

Цель настоящей работы — разработка новой эргономичной конструкции угольно-пастового электрода для вольтамперометрического анализа и оценка его возможностей.

Экспериментальная часть

Изготовление электрода. В качестве заготовок для корпуса электродов использовали графитовые стержни особой чистоты по ГОСТ 17818.15–90 (Графит. Метод спектрального анализа), предназначенные для атомно-эмиссионной спектроскопии.

Заготовки диаметром 6 мм и длиной ~70 мм пропитывали расплавленным парафином под вакуумом. На одном из торцов стержня просверливали лунку диаметром чуть меньше диаметра заготовки и глубиной 3 – 5 мм. Заготовку

вставляли в термоусадочную трубку, например ISKE2-(3X)G:6.4/2.1 с клеевым слоем (коэффициент усадки 3:1), таким образом, чтобы с противоположного от лунки конца оставалось 10 – 15 мм для подключения контактов электролитической ячейки. Заготовку с термоусадочной трубкой нагревали до 125 °С струей горячего воздуха или паяльником.

После термоусадки пленку подрезали по краю торца с лункой. Лунку электрода покрывали тонким слоем меди (серебра, золота) электролитическим способом при плотности тока ~10 мА/см² в течение 10 мин. Затем электроды высушивали при комнатной температуре в течение 8 – 10 ч. Процедура нанесения слоя электролитически осажденного металла способствует снижению омического сопротивления электрода и улучшает сцепление углеродсодержащей пасты с угольной заготовкой.

Углеродсодержащую пасту готовили смешением тонкодисперсного графитового порошка, полученного измельчением того же материала, что и сами заготовки, с расплавленным парафином в соотношении 1:1 по массе.

Объемную модификацию композитной смеси в соответствии с поставленной задачей проводили введением в расплавленную углеродсодержащую пасту реагента-модификатора при тщательном перемешивании.

Расплавленную модифицированную углеродсодержащую массу с помощью стеклянной или деревянной палочки помещали в лунку заготовки электрода, закрепленного вертикально. При этом объем пасты в лунке составлял всего 0,05 – 0,1 см³. Электрод оставляли на 1 – 2 суток для полного застывания пасты и схватывания ее с поверхностью графитового корпуса. Затем слой, выступающий за пределы термоусадочной трубки, удаляли шлифовкой наждачной бумагой «нулевка», и поверхность полировали на фильтровальной бумаге и стеклянной пластине.

Регистрация вольтамперных кривых. Вольтамперометрические кривые регистрировали в стеклянной трехэлектродной ячейке в соответствующих фоновых электролитах. Ячейка содержала индикаторный рабочий электрод, вспомогательный электрод из платиновой проволоки диаметром 0,2 мм и насыщенный хлоридсеребряный электрод сравнения ЭСЛ1-М4. В качестве задающе-измерительного устройства использовали компьютеризированный ВА-комплекс на базе универсального полярографа ПУ-1 [25]. Для циклических измерений при высоких скоростях сканирования потенциалов использовали потенциостат-гальваностат Р-40Х (ПО «Элинс», Черноголовка).

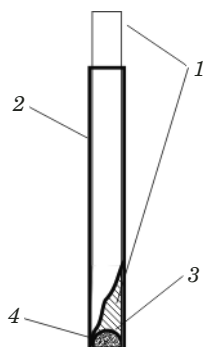


Рис. 1. Угльно-пастовый электрод для вольтамперометрического анализа: 1 — корпус электрода из графитового стержня; 2 — изоляционная оболочка из термоусадочной трубки; 3 — металлическая пленка, электролитически осажденная на поверхность лунки; 4 — электроактивная углеродсодержащая композиция

Fig. 1. Carbon-paste electrode for voltammetric analysis: 1 — electrode body made of graphite rod; 2 — insulating heat shrink tube; 3 — metal film electrodeposited on the cavity surface; 4 — electroactive carbon-containing composition

Обсуждение результатов

Основная задача, которая стояла перед авторами этой статьи, заключалась в упрощении конструкции твердых электродов, предназначенных для проведения вольтамперометрических измерений, повышении надежности их эксплуатации и расширении ассортимента углеродсодержащих композитных материалов с экономичным расходованием модификатора, входящего в их состав.

Судя по результатам, полученным в ходе эксперимента, эта задача была решена изготовлени-

ем электрода (рис. 1), корпус которого выполнен из графитового стержня, который имеет на одном из торцов полость, заполненную электроактивной углеродсодержащей пастой (композитом).

Характерные особенности изготовленного электрода (изоляционная оболочка графитового корпуса из термоусадочной трубки, покрытие поверхности токопроводящей металлической пленкой) позволяют упростить его конструкцию по сравнению с традиционно используемыми угльно-пастовыми электродами и повысить его эксплуатационную надежность.

Работоспособность и возможности предложенного электрода оценили при определении ряда неорганических и органических веществ.

Определение группы тяжелых металлов инверсионно-вольтамперометрическим методом с использованием ртутно-пленочного графитового электрода. Электрод с отполированной до зеркального блеска поверхностью подвергали модификации ртутью способом *in situ*. Для этого электрод помещали в измерительную ячейку с 20 мл фонового электролита (0,2 М HCl), добавляли 0,2 мл 10^{-4} М $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ и проводили накопление ртути при $-0,2$ В относительно Ag/AgCl электрода в течение 5 мин. Время от времени осуществляли развертку потенциала в диапазоне $-1,2$ В – $+0,3$ В со скоростью сканирования 20 – 50 мВ/с. Электрод считали подготовленным, если он давал отклик на ионы ртути в диапазоне, соответствующем растворению ртути с подложки из композита графит – парафин ($-0,05$ – $+0,2$ В). При этом учитывали форму и воспроизводимость анодного пика.

Таблица 1. Результаты определения Cd, Pb, Cu в продуктах питания, почве и природных водах методом инверсионной вольтамперометрии ($n = 3$; $P = 0,95$; фон — 0,2 М HCl + 10^{-4} М Hg^{2+} , $E_{\text{накопления}} = -1,1$ В, $\tau = 20$ с, скорость развертки — 50 мВ/с)

Table 1. The results of Cd, Pb, and Cu determination in food, soil and natural waters using inversion voltammetry ($n = 3$; $P = 0.95$; background — 0.2 М HCl + 10^{-4} М Hg^{2+} , $E_{\text{accumulation}} = -1.1$ V, $\tau = 20$ sec, sweep rate — 50 mV/sec)

Анализируемый объект	Найдено Me, мг/кг								
	ПДК	Cd	S_r	ПДК	Pb	S_r	ПДК	Cu	S_r
Вода питьевая	0,001	—	—	0,03	—	—	1	0,08	0,01
Пиво «Пульсар» 12 %	0,003	0,002	0,001	0,03	0,006	0,001	1	0,41	0,007
Сок яблочный	0,003	0,027	0,008	0,25	0,17	0,003	5	0,97	0,007
Консервы «Сардины в масле»	0,20	0,11	0,012	1,5	0,15	0,008	10	6,94	0,032
Масло растительное	0,04	—	—	0,08	0,07	0,01	0,5	0,41	0,03
Фасоль	0,02	0,11	0,008	0,5	0,73	0,04	5	2,12	0,04
Хлеб ржаной	0,02	—	—	0,03	—	—	5	0,49	0,03
Хлеб из муки в/с	0,02	—	—	0,03	<0,02	—	5	2,18	0,04
Вода р. Зеравшан	0,02	0,002	0,001	0,06	0,035	0,009	0,1	0,06	0,008
Почва (г. Ургут)	0,20	Следы	—	0,5	0,21	0,03	0,5	0,18	0,014
Почва п. «Геофизика»	0,20	—	—	0,5	0,32	0,03	0,5	0,11	0,010
Почва п. «Геология»	0,20	—	—	0,5	0,49	0,04	0,5	0,14	0,011
Почва п. «Аэропорт»	0,20	0,16	0,021	0,5	0,62	0,05	0,5	0,18	0,009

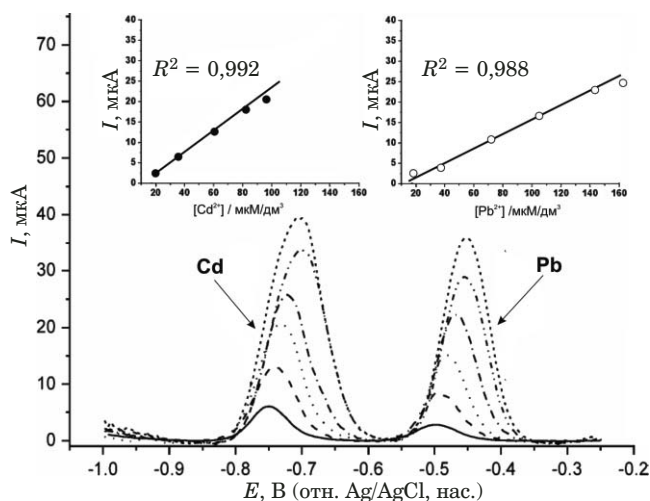


Рис. 2. Вольтамперограммы модельных растворов Cd^{2+} и Pb^{2+} с концентрациями 25, 50, 75, 100, 125 и 150 мкг/дм³ ($E_{\text{электр}} = -1,2$ В; время накопления — 60 с; скорость развертки потенциала $v = 50$ мВ/с)

Fig. 2. Voltammograms of Cd^{2+} and Pb^{2+} model solutions with concentrations of 25, 50, 75, 100, 125, and 150 µg/dm³ ($E = -1.2$ V; τ — 60 sec; sweep rate $v = 50$ mV/sec)

Разработанный ртутно-пленочный графитовый электрод (РПГЭ) применяли для определения ионов кадмия, свинца и меди в объектах окружающей среды, напитках и продуктах питания с использованием метода добавок [24]. Подготовку проб к анализу осуществляли в соответствии с принятыми методиками^{1,2}.

В табл. 1 приведены результаты анализа ряда образцов.

Изготовление угольно-пастового электрода, модифицированного пленкой висмута. Электрод изготовлен аналогично описанному выше, за исключением того, что поверхность лунки покрывали пленкой серебра, нанесенной электролитически.

Модификацию висмутом проводили методом *ex situ* из 0,001 М раствора нитрата висмута (III) в 0,2 М соляной кислоте при $-0,5$ В относительно хлоридсеребряного электрода в течение 5 мин (300 с). Полученный электрод трижды промывали бидистиллированной водой. При этом Bi-модифицированный электрод покрывался темной тусклой пленкой.

На рис. 2 приведена вольтамперограмма раствора, содержащего ионы кадмия и свинца, заре-

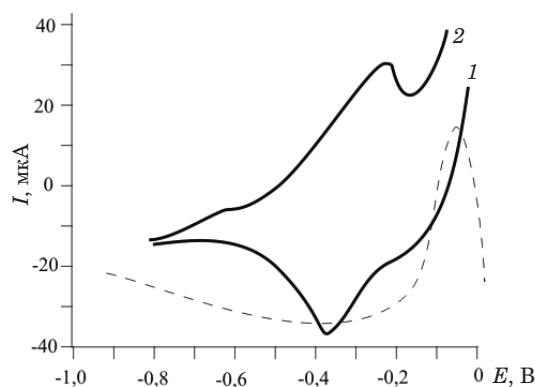


Рис. 3. Циклические вольтамперограммы для Bi-модифицированного электрода: 1 — в фоновом электролите; 2 — в 0,1 мМ растворе рибофлавина (фоновый электролит — буферный раствор Бриттона – Робинсона, pH = 2; скорость сканирования — 100 мВ/с)

Fig. 3. Cyclic voltammograms for Bi-modified electrode in: 1 — background electrolyte; 2 — 0.1 mM riboflavin solution (background electrolyte — Britton – Robinson buffer, pH = 2; scanning rate — 100 mV/sec)

гистрированная с использованием Bi-модифицированного электрода [26].

Линейный динамический диапазон градуировочной характеристики (R^2 — не менее 0,988) для определения ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} составляет 10 – 110 и 10 – 160 мкг/дм³ соответственно.

Результаты определения кадмия и свинца в модельных растворах приведены в табл. 2.

Проведенные исследования показали принципиальную возможность использования предлагаемого угольно-пастового электрода, поверхность которого модифицирована висмутовой пленкой, для анализа реальных объектов.

Определение витамина B₂ с использованием угольно-пастового электрода, модифицированного пленкой висмута. Этот же Bi-модифицированный электрод применили для определения витамина B₂ методом циклической вольтамперометрии [27].

На рис. 3 приведена циклическая вольтамперограмма 0,1 мМ раствора рибофлавина (вита-

Таблица 2. Результаты определения ионов Cd^{2+} и Pb^{2+} в модельных растворах

Table 2. The results of Cd^{2+} and Pb^{2+} ion determination in model solutions

Определяемый элемент	Введено, мкг/дм ³	Найдено, мкг/дм ³
Cd	25,0	21,3 ± 1,6
	50,0	44,1 ± 1,4
	100,0	105,4 ± 5,2
Pb	20,0	18,2 ± 1,8
	40,0	36,1 ± 1,6
	80,0	86,8 ± 5,4

¹ ГОСТ 33824–2016. Продукты пищевые и продовольственное сырье. Инверсионно-вольтамперометрический метод определения содержания токсичных элементов (кадмия, свинца, меди и цинка). — М.: Стандартинформ, 2016. — 22 с.

² ГОСТ 31866–2012. Вода питьевая. Определение содержания элементов методом инверсионной вольтамперометрии. — М.: Стандартинформ, 2013. — 22 с.

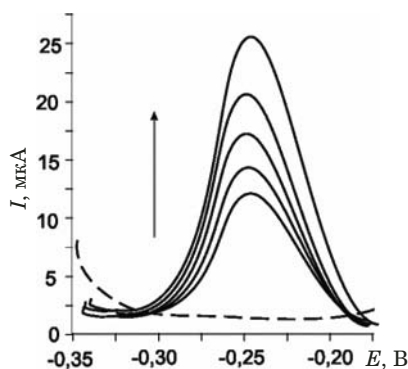


Рис. 4. Вольтамперограммы 0,5 мкМ раствора витамина В₂, зарегистрированные с использованием Bi-модифицированного электрода при последовательном введении стандартных добавок (фоновый электролит — буферный раствор Бриттона – Робинсона, pH = 2, $E_{\text{накопл}} = -1,0$ В, $\tau_{\text{накопл}} = 90$ с; $v = 100$ мВ/с)

Fig. 4. Voltammograms of 0.5 μ M riboflavin solution recorded using Bi-modified electrode at sequential introduction of standard additives (background electrolyte — Britton – Robinson buffer, pH = 2, $E = -1.0$ V, $\tau = 90$ sec; sweep rate $v = 100$ mV/sec)

мин В₂), зарегистрированная с использованием Bi-модифицированного электрода при следующих условиях: фоновый электролит — буферный раствор Бриттона – Робинсона (pH = 2); скорость сканирования — 100 мВ/с.

На рис. 4 показаны вольтамперограммы для Bi-модифицированного электрода в 0,5 мкМ растворе витамина В₂ при последовательном введении стандартных добавок. Уравнение градуировочной характеристики для определения витамина В₂: $y = 0,8897 + 28,36x$ ($R^2 = 0,9982$).

Апробацию разработанного метода проводили при анализе трех лекарственных препаратов, содержащих витамин В₂:

поливитаминного сиропа для детей Пиковит® (ООО «КРКА ФАРМА»), 1 мг В₂ в 5 мл (образец А); раствора рибофлавина-мононуклеотида для инъекций 1 %-ного (Фармстандарт-Уфа Вита, Россия) (образец В); Бенгавита в таблетках

(ОАО «Валента фармацевтика», Россия), 100 мг В₂ (образец С).

Арбитражным служил флуориметрический метод определения В₂ (табл. 3).

Как видно из данных табл. 3, результаты анализа, полученные двумя независимыми методами — вольтамперометрическим с Bi-модифицированным электродом и флуориметрическим, согласуются друг с другом и с заявленными содержаниями витамина В₂.

Применение угольно-пастового электрода, объемно модифицированного диоксидом марганца, для определения рибофлавина (витамина В₂). Электрод готовили, как описано выше. Объемную модификацию электрода диоксидом марганца проводили введением 10 % (по массе) тонкоперетертого MnO₂ в расплавленную смесь графитового порошка и парафина. Циклические вольтамперограммы регистрировали без перемешивания раствора со скоростью развертки потенциала (сканирования) 0,01 – 0,5 В/с. Сначала регистрировали вольтамперограммы фонового электролита с определенным значением pH, затем в электрохимическую ячейку вносили стандартную пробу с известным содержанием рибофлавина или анализируемую пробу (диапазон сканирования потенциалов — -0,5 – +0,5 В). Для количественной оценки использовали дифференциальную импульсную вольтамперометрию с оптимизированными параметрами в диапазоне потенциалов от -0,5 В до +0,3 В.

Рисунок 5 демонстрирует возможность применения электрода в циклической вольтамперометрии с большими скоростями развертки потенциала.

Результаты проведенных исследований послужили основанием для оптимизации условий регистрации вольтамперных кривых с использованием компьютеризированного полярографа ПУ-1:

Параметр	Значение
Режим	Дифференциально-импульсный
Ячейка	Трехэлектродная

Таблица 3. Результаты вольтамперометрического с Bi-модифицированным электродом и флуориметрического определения витамина В₂ в образцах фармацевтической продукции ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 3. The results of voltammetric determination with Bi-modified electrode and fluorometric determination of vitamin В₂ in the pharmaceutical products ($n = 3$; $P = 0,95$)

Образец	Заявленное содержание витамина В ₂ , мг	Определено ВА методом с Bi-модифицированным электродом						Определено флуориметрическим методом					
		$\bar{x}$, мг	s	s_r , %	$t_{[4,3]}^*$	R , %		$\bar{x}$, мг	s	s_r , %	$t_{[4,3]}^*$	R , %	$*F_{[19]}$
A	1	1,01 ± 0,08	0,247	6,0	0,85	101		0,98 ± 0,02	0,145	2,1	1,12	98	2,93
B	10	9,97 ± 0,18	0,384	1,48	0,89	99,7		9,94 ± 0,15	0,348	1,22	0,85	99,4	1,21
C	100	99,40 ± 0,86	0,833	0,7	1,45	99,4		99,96 ± 1,42	1,07	1,14	0,06	100	1,64

* В квадратных скобках указаны критические значения параметров.

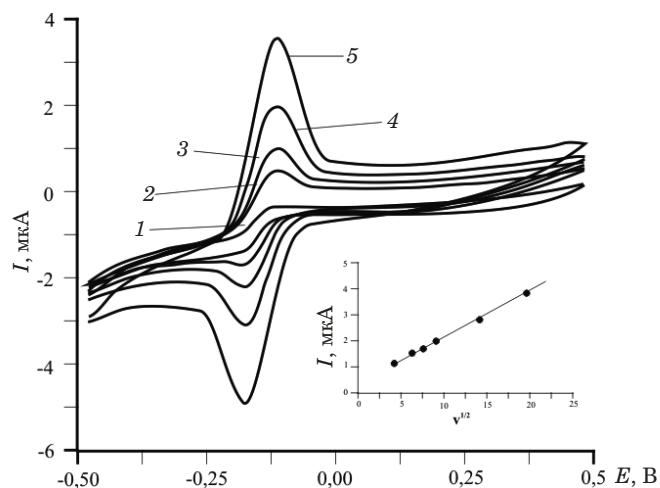


Рис. 5. Циклические вольтамперограммы 0,1 мМ раствора рибофлавина, зарегистрированные с использованием модифицированного диоксидом марганца углеродсодержащего электрода при различных скоростях развертки потенциала (мВ/с): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 50; 4 — 100; 5 — 500 (на вставке: зависимость тока пика окисления витамина В₂ от $v^{1/2}$)

Fig. 5. Cyclic voltammograms of 0.1 mM riboflavin solution for carbon-containing electrode modified with manganese dioxide at different scanning rate (mV/sec): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 50; 4 — 100; 5 — 500 (inset: dependence of the riboflavin oxidation peak current $v^{1/2}$)

Рабочий электрод Угльно-пастовый,
объемно модифицированный MnO₂
Вспомогательный электрод Платиновый
проволочный диаметром 0,2 мм
Электрод сравнения. Ag/AgCl,
насыщенный KCl
Диапазон развертки потенциала, В. . . . -0,5 – +0,5
Скорость развертки, мВ/с. 100
Амплитуда переменного, мВ. -30
Диапазон тока, А. 0,5 – 10
Задержка с перемешиванием, с. 30

При указанных параметрах настройки были зарегистрированы вольтамперные кривые для построения градуировочной характеристики.

На рис. 6 показаны дифференциально-импульсные вольтамперограммы растворов витамина В₂ различной концентрации, полученные с использованием угльно-пастового электрода, модифицированного диоксидом марганца.

Зависимость аналитического сигнала от концентрации витамина В₂ линейна в диапазоне концентраций 0,01 – 0,2 ммоль/л (3,76 – 75,3 мг/л) и описывается уравнением $I(\mu\text{A}) = 3,6556 + 1,3178 \lg C_{\text{В}_2}$ ($R^2 = 0,9924$). Предел обнаружения витамина В₂, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,0006 ммоль/л (0,22 мг/л).

Таким образом, изготовленный угльно-пастовый электрод, объемно модифицированный диоксидом марганца, обеспечивает низкий предел обнаружения и широкий диапазон определяемых концентраций витамина В₂, что позволя-

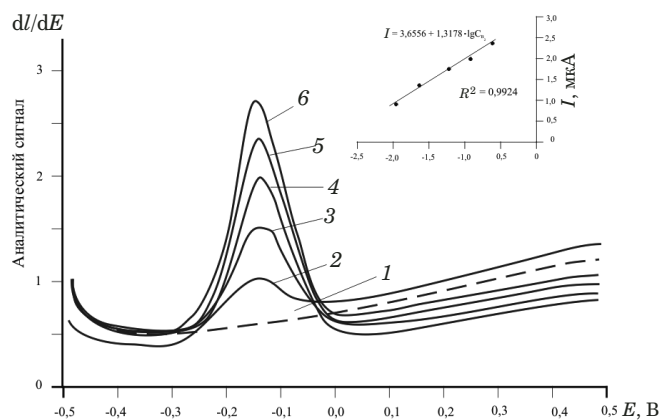
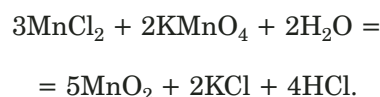


Рис. 6. Дифференциально-импульсные вольтамперограммы растворов витамина В₂ различной концентрации на модифицированном диоксидом марганца углеродсодержащем электроде: 1 — фон; 2 — 0,01; 3 — 0,02; 4 — 0,05; 5 — 0,10; 6 — 0,20 ммоль/л (фоновый электролит — буферный раствор Бриттона – Робинсона с pH 2; скорость развертки потенциала — 100 мВ/с) (на вставке: зависимость аналитического сигнала I , мкА, от логарифма концентрации витамина В₂, ммоль/л)

Fig. 6. Differential-pulse voltammograms of riboflavin solutions of various concentrations obtained on the carbon-containing electrode modified with manganese dioxide: 1 — background; 2 — 0.01; 3 — 0.02; 4 — 0.05; 5 — 0.10; 6 — 0.20 mmole/liter (background electrolyte – Britton – Robinson buffer with pH 2) (inset: dependence of the analytical signal I , μA , on the logarithm of the riboflavin concentration, mmole/liter)

ет использовать разработанный электрод в рутинных определениях рибофлавина в реальных объектах [28].

Определение перекиси водорода с использованием угльно-пастового электрода, объемно модифицированного наночастицами диоксида марганца [29]. Модифицированный электрод был приготовлен аналогично предыдущему, однако наночастицы диоксида марганца получали «мокрым способом» с использованием окислительно-восстановительной реакции



Для этого были приготовлены растворы, содержащие по 0,1 моль/л перманганата калия и хлорида марганца. Графитовую пудру массой $4,570 \pm 0,010$ г помещали в стакан емкостью 150 мл и одновременно приливали 20 мл приготовленного раствора KMnO_4 и 30 мл MnCl_2 (такое соотношение компонентов теоретически позволяет получить 0,435 г диоксида марганца, что составляет ~10 % от общей массы композита MnO_2/C). Полученную смесь перемешивали со скоростью $>600 \text{ мин}^{-1}$ в течение 1,5 ч, затем отделяли осадок фильтрованием под вакуумом, промывая осадок фильтратом, а затем — биди-

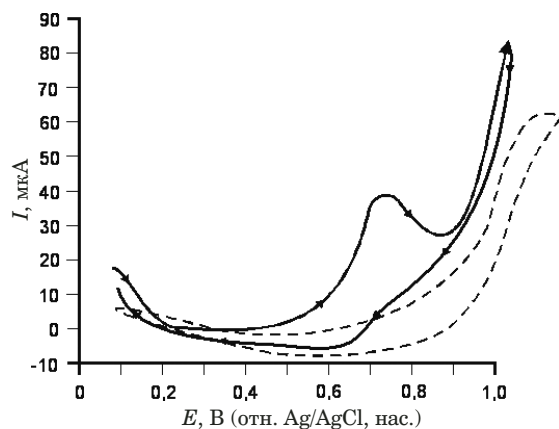


Рис. 7. Циклические вольтамперограммы, зарегистрированные с использованием MnO_2/C -композитного электрода: фоновый раствор (0,25 М фосфатный буферный раствор с pH 7,0) — пунктирная кривая; 0,5 мМ раствора перекиси водорода — сплошная кривая (скорость развертки потенциала — 50 мВ/с)

Fig. 7. Cyclic voltammograms obtained using MnO_2/C composite electrode in a background solution (0.25 M phosphate buffer with pH 7.0) (dashed curve) and in a 0.5 mmole/liter hydrogen peroxide solution (sweep rate — 50 mV/sec)

стилизованной водой. На всех этапах получения диоксида марганца проводили контроль каталитической активности по скорости разложения перекиси водорода: в коллоидном растворе MnO_2 , в осадке MnO_2/C на фильтре отмечалась высокая каталитическая активность. Отмытый осадок вместе с фильтром помещали в сушильный шкаф и сушили при температуре 110 °С в течение 2 ч. Высушенный осадок MnO_2/C переносили в фарфоровую чашку и измельчали с помощью стеклянной палочки.

Образцы полученного композита MnO_2/C подвергали микрофотографическим и рентгенофазовым исследованиям, которые подтвердили успешное проведение модификации наночастицами диоксида марганца размерами 20 – 55 нм.

Изучили электрохимическое поведение перекиси водорода на изготовленном MnO_2/C -композитном электроде: циклические вольтамперограммы были зарегистрированы в диапазоне –0,1 – +1,0 В в буферных растворах с различным pH при различных скоростях развертки потенциала (рис. 7).

Пик на анодной ветви вольтамперограммы проявлялся при 0,72 В (относительно Ag/AgCl-электрода), катодный пик — при 0,68 В, при этом амплитуда катодного пика была существенно меньше, чем анодного.

Электрод был использован для определения перекиси водорода хроноамперометрическим методом (потенциал электрода поддерживали равным +0,72 В относительно насыщенного Ag/AgCl электрода).

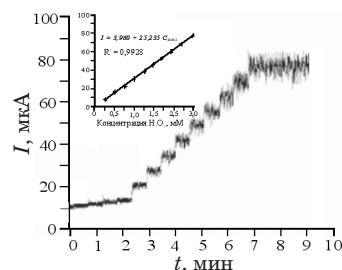


Рис. 8. Амперометрический отклик MnO_2/C -композитного электрода, наблюдаемый при последовательном введении добавок 0,25 мМ раствора перекиси водорода в фоновый электролит при удерживаемом рабочем потенциале +0,72 В относительно насыщенного Ag/AgCl электрода

Fig. 8. Amperometric response of MnO_2/C composite electrode observed upon sequential introduction of hydrogen peroxide solution (0.25 mmole/liter) into the background electrolyte at a working potential of +0.72 V relative to the saturated Ag/AgCl electrode

На рис. 8 приведена зависимость амперометрического сигнала электрода при последовательном добавлении 0,25 мМ раствора перекиси водорода с интервалом 40 с.

Линейный отклик сигнала электрода наблюдается в диапазоне концентраций перекиси водорода 0,1 – 3,0 ммоль/л, предел обнаружения, рассчитанный по 3s-критерию, составляет 0,03 ммоль/л.

Заключение

Таким образом, разработан угольно-пастовый электрод эргономичной конструкции для проведения вольтамперометрических измерений: его корпус выполнен из стержня графита спектральной чистоты и покрыт изоляционной оболочкой из термоусадочной трубки. Поверхность полости полусферической или конусной формы на конце стержня покрыта медной или серебряной пленкой, нанесенной электролитически. Пленка улучшает токопроводящие свойства электрода и адгезию электроактивной углеродсодержащей пасты, заполняющей ее, с корпусом электрода.

По сравнению с традиционно используемыми угольно-пастовыми электродами разработанный электрод характеризуется упрощением конструкции, увеличением механической прочности и сроков эксплуатации, а также возможностью объемной и поверхностной модификации с экономичным расходом реагентов-модификаторов.

Работоспособность предлагаемого электрода подтверждена при определении ряда неорганических и органических веществ в широком интервале определяемых содержаний с использованием различных вариантов вольтамперометрии. Установлено, что метрологические характеристики определения (чувствительность и воспроиз-

водимость результатов) не уступают описанным в литературе для угольно-пастовых электродов.

ЛИТЕРАТУРА

- Будников Г. К., Евтюгин Г. А., Майстренко В. Н. Модифицированные электроды для вольтамперометрии в химии, биологии и медицине. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2012. — 416 с.
- Электроаналитические методы. Теория и практика / Под ред. Ф. Шольца. — М.: Бином. Лаборатория знаний, 2006. — 326 с.
- Švancara I., Vytrás K., Barek J., Jiří Zima J. Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis / Anal. Chem. 2001. Vol. 31. N 4. P. 311 – 345. DOI: 10.1080/20014091076785.
- Будников Г. К., Майстренко В. Н., Муринов Ю. И. Вольтамперометрия с модифицированными ультрамикро-электродами. — М.: Наука, 1994. — 239 с.
- Нечепасова Д. И. Классификация жирных масел / Междунар. журн. эксп. образования. 2014. № 1 – 2. С. 182 – 183.
- Будников Г. К. Основы современного электрохимического анализа. — М.: Мир, Бином. Лаборатория знаний. 2003. — 592 с.
- Патент РУз № 04712. Угольно-пастовый электрод / Табачников М. М., Олихова С. В., Геворгян А. М., Жожкун Э. 7G01 № 27/30 INDP 9900590.1.
- Патент РФ № 12862 G 01 N 27/48. Электрод для вольтамперометрического анализа / Назаров Б. Ф., Чернов В. И., Иванов Ю. А. Опубл. 10.02.2000.
- А. с. СССР № 1315884 G 01 N 27/48. Угольно-пастовый электрод для вольтамперометрического анализа / А. М. Трошенков, А. И. Каменев. Опубл. 07.06.1987. Бюл. 21.
- Патент РФ 2541798 C1. Способ приготовления индикаторных углеродсодержащих электродов, модифицированных наночастицами металлов, для вольтамперометрического анализа органических соединений / Белова К. А., Лапин И. Н., Светличный В. А., Шабалина А. В. Опубл. 20.02.2015. Бюл. № 5.
- Zen J.-M., Senthil Kumar A., Tsai D.-M. Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry / Electroanalysis. 2003. Vol. 15. N 13. P. 1073 – 1087. DOI: 10.1002/elan.200390130.
- Стожко Н. Ю., Моросанова Е. И., Колядина Л. И., Фомина С. В. Керамический композиционный электрод для определения селена (IV) методом инверсионной вольтамперометрии / Журн. аналит. химии. 2006. Т. 61. № 2. С. 170 – 180.
- Edwards G. A., Bergen A. J., Porter M. D. Chemically modified electrodes in Handbook of Electrochemistry. — Elsevier B.V., 2007. P. 296 – 327. DOI: 10.1016/B978-044451958-0.50021-5.
- Шайдарова Л. Г., Будников Г. К. Химически модифицированные электроды на основе благородных металлов, полимерных пленок или их композитов в органической вольтамперометрии. Обзор / Журн. аналит. химии. 2008. Т. 63. № 10. С. 1014 – 1037.
- Muresan L. M. Zeolite-modified electrodes with analytical applications / Pure Appl. Chem. 2011. Vol. 83. N 2. P. 325 – 343. DOI: 10.1351/PAC-CON-10-07-08.
- Guo S., Wen D., Dong S., Wang E. Gold nanowire assembling architecture for H₂O₂ electrochemical sensor / Talanta. 2009. Vol. 77. N 4. P. 1510 – 1517. DOI: 10.1006/j.talanta.2008.09.042.
- Riquelme M. A., Lucero M. A., Villagran M., et al. Glassy carbon modified electrode: Polymer and supramolecular assembly of Co(II)-[Tetra(O-Aminophenyl) Porphyrin] new material for electrocatalytic assays / Int. J. Electrochem. Sci. 2012. Vol. 7. N 10. P. 9738 – 9747.
- Pournara A. D., Tarlas G. D., Papaefsathiou G. S. Chemically modified electrodes with MOFs for the determination of inorganic and organic analytes via voltammetric techniques: a critical review / Inorg. Chem. Front. 2010. Vol. 6. P. 3440 – 3455. DOI: 10.1039/c9gi00965e
- Yi Q., Yu W. Nanoporous gold particles modified titanium electrode for hydrazine oxidation / J. Electroanal. Chem. 2009. Vol. 633. N 1. P. 159 – 164. DOI: 10.1016/j.electrochem.2009.05.008.
- Zhao J., Zhu M., Zheng M., et al. Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at carbon nanotube-supported palladium nanoparticles in strong acidic solution conditions / Electrochim. Acta. 2011. Vol. 56. N 13. P. 4930 – 4936. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.014.
- Lin H., Yang J., Liu J., et al. Properties of Pd nanoparticles-embedded polyaniline multilayer film and its electrocatalytic activity for hydrazine oxidation / Electrochim. Acta. 2013. Vol. 90. P. 382 – 392. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.122.
- Sudakova L. A., Malakhova N. A., Stozhko N. Yu. Bismuth Nanoparticles in Stripping Voltammetry of Sulfide Ions / Electroanalysis. 2014. Vol. 26. N 7. P. 1445 – 1448. DOI: 10.1002/elan.201400130.
- Stozhko N., Bukharinova M., Galperin L., Brainina Kh. A Nanostructured Sensor Based on Gold Nanoparticles and Nafion for Determination of Uric Acid / Biosensors. 2018. Vol. 8. N 1. Article 21. DOI: 10.3390/bios8010021.
- Шайдарова Л. Г., Гедмина А. В., Жалдак Э. Р. и др. Селективное вольтамперометрическое определение серусодержащих аминокислот в лекарственных средствах и витаминных комплексах на электроде, модифицированном пленкой из гексахлороплатината рутения / Хим.-фарм. журн. 2018. Т. 52. № 2. С. 34 – 39.
- Аронбаев С. Д., Насимов А. М., Аронбаев Д. М., Насыров Р. Х. Компьютеризированный аналитический комплекс для инверсионной вольтамперометрии на базе универсального полярографа ПУ-1 / Вестн. СамГУ. 2009. № 1(53). С. 47 – 50.
- Аронбаев С. Д., Нармаева Г. З., Аронбаев Д. М. Углеродсодержащие экологически чистые электроды, модифицированные висмутом для вольтамперометрического анализа / Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2018. № 5(47). <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5181> (дата обращения: 05.09.2019).
- Аронбаев С. Д., Нармаева Г. З., Аронбаев Д. М. Исследование поведения углеграфитового электрода, модифицированного пленкой висмута, в вольтамперометрическом определении витамина В₂ / Universum: Химия и биология: электрон. научн. журн. 2019. № 3(57). <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6974> (дата обращения: 05.09.2019).
- Aronbaev D. M., Aronbaev S. D., Narmaeva G. Z., Isakovs D. [Аронбаев С. Д., Нармаева Г. З., Аронбаев Д. М.] Application of a composite MnO₂ / C electrode for voltampometric determination ribooflavin in pharmaceutical preparations / Авиценна. 2019. № 41. С. 4 – 9.
- Narmaeva G. Z., Aronbaev S. D., Aronbaev D. M. Modified carbon graphite electrode by nano particles of manganese dioxide and its analytical application / Proc. of International Conference “Process Management and Scientific Developments”. Birmingham, United Kingdom, November 14, 2019. P. 176 – 184. DOI: 10.34660/INF.2019.1.4090.

REFERENCES

- Budnikov G. K., Evtyugin G. A., Maystrenko V. N. Modified electrodes for voltammetry in chemistry, biology and medicine. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2012. — 416 p. [in Russian].
- Electroanalytical methods. Theory and Practice / Ed. by F. Scholz. — Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, 2006. — 326 p. [in Russian].
- Švancara I., Vytrás K., Barek J., Jiří Zima J. Carbon Paste Electrodes in Modern Electroanalysis / Anal. Chem. 2001. Vol. 31. N 4. P. 311 – 345. DOI: 10.1080/20014091076785.
- Budnikov G. K., Maystrenko V. N., Murinov Yu. I. Voltammetry with modified ultramicroelectrodes. — Moscow: Nauka, 1994. — 239 p. [in Russian].

5. **Nechepasova D. I.** Classification of fat oils / *Mezhdunar. Zh. Éksp. Obrazov.* 2014. N 1 – 2. P. 182 – 183 [in Russian].
6. **Budnikov G. K.** Fundamentals of modern electrochemical analysis. — Moscow: Mir, Binom. Laboratoriya znaniy, 2003. — 592 p. [in Russian].
7. RUz Pat. No. 04712. Coal paste electrode / M. M. Tabachnikov, S. V. Olikhova, A. M. Gevorgyan, E. Zhozhkun. 7G01N 27/30 IHDP 9900590.1 // *Rasmiy ahborotnoma.* 2001. N 2 (34). P. 62 – 63 [in Russian].
8. RF Pat. No. 12862 for utility model. Electrode for voltammetric analysis / B. F. Nazarov, V. I. Chernov, Yu. A. Ivanov. G01N 27/48. Publ. 10.02.2000 [in Russian].
9. USSR Pat. No. 1315884 Coal-paste electrode for voltammetric analysis / A. M. Troshenkov, A. I. Kamenev. G01N 27/48. Publ. 07.06.1987. Byull. N 21 [in Russian].
10. RF Pat. No. 2541798. C1. A method of preparing indicator carbon-containing electrodes modified with metal nanoparticles for voltammetric analysis of organic compounds / Belova K. A., Lapin I. N., Svetlichnyi V. A., Shabalina A. V. Publ. 20.02.2015. Byull. N 5 [in Russian].
11. **Zen J.-M., Senthil Kumar A., Tsai D.-M.** Recent Updates of Chemically Modified Electrodes in Analytical Chemistry / *Electroanalysis.* 2003. Vol. 15. N 13. P. 1073 – 1087. DOI: 10.1002/elan.200390130.
12. **Stozhko N. Yu., Morosanova E. I., Kolyadina L. I., Fomina S. V.** Ceramic composite electrode for the determination of selenium (IV) by stripping voltammetry / *J. Anal. Chem.* 2006. Vol. 61. N 2. P. 158 – 165. DOI: 10.1134/S1061934806020122.
13. **Edwards G. A., Bergen A. J., Porter M. D.** Chemically modified electrodes in Handbook of Electrochemistry. — Elsevier B.V., 2007. P. 296 – 327. DOI: 10.1016/B978-044451958-0.50021-5.
14. **Shaidarova L. G., Budnikov G. K.** Chemically modified electrodes based on noble metals, polymer films or their composites in organic voltammetry / *J. Anal. Chem.* 2008. Vol. 63. N 10. Article 922. DOI: 10.1134/S106193480810002X.
15. **Muresan L. M.** Zeolite-modified electrodes with analytical applications / *Pure Appl. Chem.* 2011. Vol. 83. N 2. P. 325 – 343. DOI: 10.1351/PAC-CON-10-07-08.
16. **Guo S., Wen D., Dong S., Wang E.** Gold nanowire assembling architecture for H₂O₂ electrochemical sensor / *Talanta.* 2009. Vol. 77. N 4. P. 1510 – 1517. DOI: 10.1006/j.talanta.2008.09.042.
17. **Riquelme M. A., Lucero M. A., Villagran M., et al.** Glassy carbon modified electrode: Polymer and supramolecular assembly of Co(II)-[Tetra(0-Aminophenyl) Porphyrin] new material for electrocatalytic assays / *Int. J. Electrochem. Sci.* 2012. Vol. 7. N 10. P. 9738 – 9747.
18. **Pournara A. D., Tarlas G. D., Papaefsathiou G. S.** Chemically modified electrodes with MOFs for the determination of inorganic and organic analytes via voltammetric techniques: a critical review / *Inorg. Chem. Front.* 2010. Vol. 6. P. 3440 – 3455.
19. **Yi Q., Yu W.** Nanoporous gold particles modified titanium electrode for hydrazine oxidation / *J. Electroanal. Chem.* 2009. Vol. 633. N 1. P. 159 – 164. DOI: 10.1016/j.electrochem.2009.05.008.
20. **Zhao J., Zhu M., Zheng M., et al.** Electrocatalytic oxidation and detection of hydrazine at carbon nanotube-supported palladium nanoparticles in strong acidic solution conditions / *Electrochim. Acta.* 2011. Vol. 56. N 13. P. 4930 – 4936. DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.014.
21. **Lin H., Yang J., Liu J., et al.** Properties of Pd nanoparticles-embedded polyaniline multilayer film and its electrocatalytic activity for hydrazine oxidation / *Electrochim. Acta.* 2013. Vol. 90. P. 382 – 392. DOI: 10.1016/j.electacta.2012.11.122.
22. **Sudakova L. A., Malakhova N. A., Stozhko N. Yu.** Bismuth Nanoparticles in Stripping Voltammetry of Sulfide Ions / *Electroanalysis.* 2014. Vol. 26. N 7. P. 1445 – 1448. DOI: 10.1002/elan.201400130.
23. **Stozhko N., Bukharinova M., Galperin L., Brainina Kh.** A Nanostructured Sensor Based on Gold Nanoparticles and Nafion for Determination of Uric Acid / *Biosensors.* 2018. Vol. 8. N 1. Article 21. DOI: 10.3390/bios8010021.
24. **Shaidarova L. G., Gedmina A. V., Zhaldak E. R., et al.** Selective voltammetric determination of sulfur-containing amino acids in drugs and vitamin complexes on an electrode modified with a film of ruthenium hexachloroplatinate / *Khim.-Farm. Zh.* 2018. Vol. 52. N 2. P. 34 – 39 [in Russian].
25. **Aronbaev S. D., Nasimov A. M., Aronbaev D. M., Nasyrov R. Kh.** Computerized analytical complex for inversion voltammetry based on the universal polarograph PU-1 / *Vestn. SamGU.* 2009. N 1(53). P. 47 – 50 [in Russian].
26. **Aronbaev S. D., Narmaeva G. Z., Aronbaev D. M.** Bismuth modified carbon-containing electrodes for voltammetric analysis / *Universum: Khim. Biol. Élektron. Nauchn. Zh.* 2018. N 5(47). <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/5181> (accessed September 05, 2019) [in Russian].
27. **Aronbaev S. D., Narmaeva G. Z., Aronbaev D. M.** Study of the behavior of a carbon-graphite electrode modified with a bismuth film in the voltammetric determination of vitamin B₂ / *Universum: Khim. Biol. Élektron. Nauchn. Zh.* 2019. N 3(57). <http://7universum.com/ru/nature/archive/item/6974> (accessed September 05, 2019) [in Russian].
28. **Aronbaev S. D., Narmaeva G. Z., Aronbaev D. M.** Application of a composite MnO₂ / C electrode for voltampometric determination of riboflavin in pharmaceutical preparations / *Avitsenna.* 2019. N 41. P. 4 – 9 [in Russian].
29. **Narmaeva G. Z., Aronbaev S. D., Aronbaev D. M.** Modified carbon graphite electrode by nano particles of manganese dioxide and its analytical application / *Proc. of International Conference “Process Management and Scientific Developments”.* Birmingham, United Kingdom, November 14, 2019. P. 176 – 184. DOI: 10.34660/INF.2019.1.4090.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-2-15-22>

МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ БЕЛКОВ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ ПО РЕАКЦИИ С БРОМПИРОГАЛЛОЛОВЫМ КРАСНЫМ

© Татьяна Борисовна Починок*, Полина Владимировна Анисимович, Зауаль Ахлоович Темердашев

Кубанский государственный университет, Россия, 350040, Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149;

*e-mail: pochinokt@chem.kubsu.ru

Статья поступила 9 августа 2019 г. Поступила после доработки 1 октября 2019 г. Принята к публикации 27 ноября 2019 г.

При проведении диагностических исследований результаты определения общего белка в биологических жидкостях зависят от аминокислотного состава присутствующих в них белков. В работе обсуждены некоторые аспекты спектрофотометрического определения белков в биологических жидкостях, в частности, особенности методики, основанной на реакции белков с бромпирагалловым красным (БПГК), важнейшим преимуществом которого является высокая и одинаковая чувствительность красителя к белкам альбуминовой и глобулиновой фракций. Это позволяет минимизировать погрешности, возникающие за счет несовпадения белкового состава анализируемых проб и используемых градуировочных растворов. Цель работы — исследование влияния условий и сроков хранения раствора БПГК на его аналитические свойства при спектрофотометрическом определении белков в биологических жидкостях. Стабильность оптических и аналитических свойств растворов реагента изучена с использованием критериев Фишера и Стьюдента при различных температурах хранения растворов, содержащих в качестве стабилизатора этанол или бензоат натрия. Проверку правильности определения общего белка по предложенной методике проводили методом «введено – найдено», вводя добавки стандартных растворов, приготовленных из калибраторов «Общий белок» или «Альбумин». Разработанная методика спектрофотометрического определения белков в моче по реакции с бромпирагалловым красным апробирована при анализе реальных объектов, метрологически аттестована и внесена в Федеральный реестр аттестованных методик выполнения измерений. Проведенные аналитические и метрологические исследования показали, что методика определения белков с использованием реагента на основе БПГК позволяет определять белки альбуминовой и глобулиновой фракций в биологических жидкостях человека с высокой и одинаковой чувствительностью. Для увеличения сроков хранения раствора реагента и сохранения его аналитических свойств рекомендуется использовать этанол в качестве стабилизатора.

Ключевые слова: общий белок; альбумин; глобулины; спектрофотометрический метод; бромпирагалловый красный; биологические жидкости.

METHODOLOGICAL FEATURES OF THE SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF PROTEINS IN BIOLOGICAL FLUIDS USING REACTIONS WITH BROMPYROGALLOL RED

© Taniana B. Pochinok*, Polina V. Anisimovich, Zauaal A. Temerdashev

Kuban State University, 149, Stavropol'skaya st., Krasnodar, 350040, Russia; *e-mail: pochinokt@chem.kubsu.ru

Received August 9, 2019. Revised October 1, 2019. Accepted November 27, 2019.

Determination of proteins in biological fluids is rather important for diagnostics in current clinical practice. The results of total protein determination depend on the amino-acid composition of the proteins present in the biological fluid. We discuss some aspects of the spectrophotometric determination of proteins in biological fluids, in particular, the methodological features of the technique based on the reaction of proteins with brompyrogallol red (BPGR). The most important advantage of BPGR in the determination of proteins in biological fluids is rather high and equal sensitivity of the dye to the proteins of albumin and globulin fractions, thus minimizing the errors attributed to the mismatch of the protein composition of the analyzed samples and calibration solutions used. The goal of the work is to study the impact of conditions and shelf life of the BPGR solution on the analytical properties of the solution in the spectrophotometric determination of proteins in biological fluids. Stability of the optical and analytical properties of BPGR solutions are studied using Fisher and Student criteria under conditions of different storage

temperatures and nature of the stabilizer (ethanol or sodium benzoate) in the reagent solutions. Verification of the correctness of the total protein determination by the proposed method was carried out in spike tests. The introduced additives of standard solutions are prepared from the "Total protein" or "Albumin" calibrators. The developed method of the spectrophotometric determination of the mass concentration of proteins in the urine by the reaction with bromopyrogallol red was tested on real objects, metrologically certified and listed in the Federal register of certified measurement techniques. Analytical and metrological studies have shown that the developed method of protein determination with a reagent based on BPGR provides equal and high sensitivity of determination of albumin and globulin protein fractions in human biological fluids. To increase the shelf life of the reagent solution and preserve the analytical properties of the solution, we recommend to use ethanol as a stabilizer.

Keywords: total protein; albumin; globulins; spectrophotometric method; bromopyrogallol red; biological fluids.

Введение

Определение белков в биологических жидкостях занимает важное место в ряду диагностических исследований. В клинической диагностике этот показатель обозначают как «общий белок»: он включает в себя большое количество белков — альбуминов и глобулинов, различающихся по содержанию некоторых аминокислот. Поэтому результаты определения общего белка в значительной степени зависят от аминокислотного состава белков, присутствующих в биологической жидкости.

На настоящий момент в клинической практике нет единой методики определения белков. Наиболее распространенными являются методики, основанные на связывании белков с органическими красителями [1 – 16]. Для этой цели используют Кумасси бриллиантовый синий [1 – 3], бромфеноловый синий [4], бромкрезоловый зеленый [5], пирогаллоловый красный [6 – 16] и другие органические реагенты. В результате реакции красителей с молекулами белков образуются окрашенные соединения, интенсивность окраски которых пропорциональна концентрации белков в пробе. Каждая методика имеет свои ограничения, связанные, например, с невысокой чувствительностью определения, нелинейностью зависимости оптической плотности от концентрации белков, помутнением раствора и коагуляцией образующегося продукта [1, 2, 4, 5]. Однако главным недостатком всех методик с использованием органических красителей является заметное различие в чувствительности реагентов к альбуминам и белкам глобулинового ряда, что приводит к возникновению ошибок при определении общего белка в случае несовпадения состава анализируемых проб и используемого стандартного раствора [7, 10, 17 – 20]. Поэтому основной проблемой большинства методик, наряду с недостаточной чувствительностью при определении низких концентраций белков, является сложность выбора адекватного стандартного вещества.

Наиболее часто для определения общего белка используют пирогаллоловый красный (ПГК),

впервые предложенный в работе [14]. По сравнению с другими методами ПГК-метод определения белков характеризуется более высокой чувствительностью. Для оптимизации условий взаимодействия белков с реагентом реакцию проводят в сукцинатном буферном растворе с pH 2,5. Позднее были предложены модифицирующие добавки к сукцинатному буферному раствору, в том числе, молибдат натрия [12 – 16, 22], который содержится и в современных коммерческих реактивах для определения общего белка. В присутствии белков происходит связывание комплекса ПГК – Мо (VI) с образованием тройного соединения ПГК – Мо (VI) — белок, что приводит к сдвигу его максимума поглощения с 400 до 600 нм [16]. Максимальное поглощение глобулинового комплекса наблюдается при pH 2,3 – 2,5; альбуминового — 2,5 – 3,0. Авторы работы [22] установили, что комплекс Мо (VI) – ПГК реагирует с различными боковыми цепями аминокислот, образуя более прочные связи с аргинином, лизином и гистидином; более низкую реакционную способность комплекс проявляет по отношению к аланину, триптофану, пролину, метионину, цистеину, тирозину, фенилаланину. Поэтому, несмотря на важные преимущества спектрофотометрического метода с применением ПГК, полученные результаты также характеризуются ошибками, связанными с различной чувствительностью красителя к белкам различной природы [7, 10, 20, 21].

Близким по свойствам к пирогаллоловому красному является краситель бромпирогаллоловый красный (БПГК), также взаимодействующий с белками с образованием окрашенного соединения. Ранее нами было исследовано взаимодействие БПГК с белками и показано, что данный краситель одинаково чувствителен к белкам альбуминовой и глобулиновой фракций, поэтому его применение для определения общего белка позволяет снизить ошибки, которые возникают в обычной практике при использовании в качестве калибратора стандартного раствора альбумина [23]. Оптимизированы условия проведения

реакции и показано, что сукцинатный буферный раствор с pH 2,5 обеспечивает оптимальную среду для взаимодействия БПГК с белками, а присутствие в составе раствора оксалата натрия позволяет устранить возможное влияние оксалатионов на значение оптической плотности растворов.

Отдельного обсуждения требуют вопросы, связанные с условиями хранения рабочего раствора БПГК, в состав которого входят органические соединения. Для увеличения сроков хранения коммерческих растворов органических реагентов их обычно хранят при пониженных температурах, в их состав вводят консерванты, например, бензоат натрия или этиловый спирт [10, 15, 16]. Эти компоненты могут оказывать влияние на аналитические свойства реагентов и метрологические характеристики методик.

Цель работы — исследование влияния условий и сроков хранения раствора БПГК на его аналитические свойства при спектрофотометрическом определении белков в биологических жидкостях и оценка метрологических характеристик разработанной методики определения белков в моче.

Экспериментальная часть

В работе использовали дигидрат молибдата натрия, чда; янтарную кислоту, хч; натрий щавелевокислый, хч; этанол перегнанный; бензоат натрия, хч; ацетат натрия, хч; уксусную кислоту, хч; хлорид натрия, хч; сульфат аммония, хч; бромпирогаллоловый красный, чда («Нева Реактив», Россия); калибратор «Альбумин» 50 г/л (ООО «Агат-Мед», Россия); калибратор «Общий белок» 60 г/л (ООО «Агат-Мед», Россия); набор контрольных растворов белков мочи «БМ-контроль-ПГК» и набор контрольных образцов мочи «КМ-контроль-БХ» (ООО «Медлабор», Россия).

Стандартные растворы общего белка и альбумина готовили непосредственно перед работой из исходных растворов калибраторов с использованием дозаторов переменного объема 5 – 50, 50 – 200, 100 – 1000 мкл («Biohit», Sartorius, США); калибраторы разбавляли физиологическим раствором (0,9 %-ный раствор хлорида натрия).

Исходные растворы красителей готовили растворением точной навески красителя в 500 мл дистиллированной воды, рабочие растворы получали путем разбавления исходных с добавлением необходимых реагентов. Рабочие растворы БПГК содержали $6,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л красителя и $4,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л молибдата натрия в сукцинатном буферном растворе с pH 2,5, в состав которого входили янтарная кислота ($5,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л) и оксалат натрия ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л). Для изучения

влияния стабилизаторов на метрологические характеристики методики исследовали взаимодействие с белками комплекса БПГК – Мо (VI) в сукцинатном буферном растворе в присутствии бензоата натрия ($1,0 \cdot 10^{-3}$ моль/л) или этанола (10 % об.). Сукцинатный буферный раствор имел состав, аналогичный буферному раствору, используемому при определении общего белка с красителем пирогаллоловым красным¹.

Оптическую плотность растворов измеряли с использованием спектрофотометра UV-1800 («Shimadzu», Япония). Значения pH буферных растворов контролировали с помощью иономера «Эксперт-001» с комбинированным стеклянным электродом ЭСК-10601/7.

Для получения градуировочных зависимостей в пробирки вносили раствор реагента и соответствующий объем стандартного раствора белка, растворы перемешивали, и после выдерживания в течение 10 мин измеряли оптическую плотность относительно раствора сравнения в кювете с толщиной поглощающего слоя 1 см на длине волны 608 нм. Раствор сравнения готовили добавлением к реагенту соответствующего объема физиологического раствора.

Для исследования влияния природы стабилизатора и температурного режима хранения растворов реагента на результаты анализа готовили шесть растворов реагента, содержащего БПГК и сукцинатный буферный раствор. Из них три раствора, содержащие бензоат натрия ($1 \cdot 10^{-3}$ моль/л) или этанол (10 % об.), и без стабилизатора хранили в холодильнике (6 ± 2 °C), а перед использованием термостатировали. Три других раствора, приготовленных аналогичным образом, хранили при комнатной температуре. Через определенные промежутки времени в течение нескольких месяцев измеряли оптическую плотность растворов реагента (580 нм), а также этих растворов в присутствии белков. Для этого к 2,0 мл раствора БПГК в сукцинатном буферном растворе с pH 2,5, содержащем стабилизатор или без него, добавляли с помощью дозатора 60 мкл рабочего раствора общего белка. После перемешивания и выдерживания в течение 10 мин приготовленные растворы фотометрировали при $\lambda = 608$ нм. Полученные результаты статистически обрабатывали.

Апробацию методики и оценку ее метрологических характеристик проводили на примере образцов мочи — жидкостей с низким содержанием белков. Отбор проб мочи осуществляли в соответ-

¹ Инструкция РУ № ФСР 2007/01435 по применению набора реагентов для количественного определения общего белка в моче и спинномозговой жидкости с пирогаллоловым красным (ОБЩИЙ БЕЛОК ПГК ФС «Диакон-ДС»). Утверждена Приказом Росздравнадзора от 20 июля 2010 г. № 6830 — Пр/10.

ствии с ГОСТ Р 53079.4–2008². В зависимости от природы анализируемой биологической жидкости и содержания в ней белков можно варьировать кратность разбавления физиологическим раствором.

Метрологические характеристики методики рассчитывали в соответствии с рекомендациями³.

Образцы для аттестации и оценивания характеристик погрешности методики готовили с использованием стабилизированного стандартного образца контрольной мочи человека с аттестованным значением содержания белков «КМ-контроль-ВХ». Для варьирования концентраций белков использовали набор контрольных растворов белков мочи «БМ-контроль-ПГК» с четырьмя уровнями концентраций и стандартный раствор, приготовленный из калибратора «Альбумин».

Обсуждение результатов

При изучении стабильности растворов БПГК без добавления стабилизаторов было установлено, что оптические и аналитические свойства раствора реагента зависят от температуры хранения: раствор реагента сохраняет свои свойства в течение всего 5–6 дней в случае его хранения при комнатной температуре; на 7-й день полученные результаты были идентифицированы как промахи во всей выборке. Выдерживание этого раствора при температуре $6 \pm 2^\circ\text{C}$ позволяет сохранить его свойства в течение примерно одного месяца, после этого срока наблюдается снижение средних значений оптической плотности более чем на 5–10 % с одновременным снижением воспроизводимости результатов. Невысокая устойчивость растворов БПГК создает неудобства при его использовании для массовых клинических испытаний.

Интерес представляло исследование стабильности оптических и аналитических свойств растворов БПГК в присутствии стабилизатора — этанола или бензоата натрия.

Влияние температуры хранения и природы стабилизатора в растворах реагента на срок хранения растворов БПГК изучали статистическим методом с использованием критериев Фишера и Стьюдента.

По критерию Фишера устанавливали, значительно ли различаются дисперсии средних значений оптической плотности растворов двух сопоставляемых выборок, т.е. являются ли дисперсии однородными. Критерий Стьюдента использовали для сравнения средних значений двух выборок, если дисперсии соответствующих величин значительно не различались: воспроизводимость результатов измерения характеризуется средней дисперсией $\bar{S}^2$, значимость расхождения средних результатов оценивали по формуле:

$$t_{\text{экс}} = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{S}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}, \quad (1)$$

где n_1 и n_2 — числа параллельных измерений; $\bar{x}_1$ и $\bar{x}_2$ — рассчитанные средние значения для первой и второй выборок; $\bar{S}$ — среднее стандартное отклонение, вычисляемое по формуле:

$$\bar{S} = \sqrt{\frac{f_1 s_1^2 + f_2 s_2^2}{f_1 + f_2}}, \quad (2)$$

где f_1 и f_2 — числа степеней свободы соответствующих дисперсий s_1^2 и s_2^2 . Различие средних результатов принимали как значимое, если $t_{\text{экс}} > t(P, f)$. Критическим значением выбирали коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $P = 0,95$ и числа степеней свободы $f = f_1 + f_2$.

В случае когда сравниваемые дисперсии оказывались неоднородными и различались значительно, пренебрегали меньшей по значению дисперсией, считая ее равной нулю, а соответствующее ей среднее значение — более точной величиной. Для проверки значимости различия между выбранными средними значениями рассчитывали коэффициент $t_{\text{экс}}$ по формуле:

$$t_{\text{экс}} = \frac{|\bar{x} - a|}{S(x)} \sqrt{n}, \quad (3)$$

где $\bar{x} = \bar{x}_1$, $\bar{x}_2 = a$, $s(x) = s_1^2$, если $s_2^2 < s_1^2$; $\bar{x} = \bar{x}_2$, $\bar{x}_1 = a$, $s(x) = s_2^2$, если $s_2^2 > s_1^2$. Рассчитанное значение $t_{\text{экс}}$ сравнивали с табличным t -критерием, установленным для доверительной вероятности $P = 0,95$ и числа степеней свободы f . Значимое различие средних результатов принимали, если $t_{\text{экс}} > t(P, f)$.

При исследовании зависимости оптических и аналитических свойств реагента от природы стабилизатора и температурного режима хранения полагали, что влияние указанных факторов установлено, если сравниваемые выборки неоднородны. Однородность выборок устанавливали по критерию Фишера (табл. 1), сравнение средних

² ГОСТ Р 53079.4–2008. Технологии лабораторные клинические. Обеспечение качества клинических лабораторных исследований. Часть 4. Правила ведения преаналитического этапа. — М.: Стандартинформ, 2009. — 65 с.

³ РМГ 61–2010. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. — 42 с.

Таблица 1. Результаты статистической проверки влияния температуры хранения и природы стабилизатора на оптическую плотность растворов реагента**Table 1.** The results of statistical verification of the effect of storage temperature and nature of the stabilizer on the optical density of the reagent solutions

Температура хранения, °С	Стабилизатор в составе раствора реагента	Срок хранения раствора реагента, дни	Критерии Фишера для А растворов реагента			Критерии Фишера для А растворов общего белка, 0,012 г/л		
			n	$F_{\text{эксп}}$	$F_{\text{крит}}$	n	$F_{\text{эксп}}$	$F_{\text{крит}}$
25 ± 1	Без стабилизатора	7	15	53,28	2,79	20	7,48	2,33
6 ± 2		70	25			25		
25 ± 1	Этанол	120	40	4,88	1,88	40	2,43	1,88
6 ± 2		120	40			40		
25 ± 1	Бензоат натрия	120	40	11,58	1,88	40	1,13	1,88
6 ± 2		120	40			40		
25 ± 1	Без стабилизатора	7	15	6,14	2,67	20	3,20	2,07
		Этанол	120			40		
6 ± 2	Без стабилизатора	70	25	42,28	2,01	25	5,41	2,15
		Этанол	120			40		
25 ± 1	Без стабилизатора	7	15	37,18	2,67	20	2,72	2,07
		Бензоат натрия	120			40		
6 ± 2	Без стабилизатора	70	25	16,59	2,01	25	3,09	2,15
		Бензоат натрия	120			40		
25 ± 1	Этанол	120	40	6,05	1,88	40	1,23	1,88
		Бензоат натрия	120			40		
6 ± 2	Этанол	120	40	2,55	1,88	40	1,75	1,88
		Бензоат натрия	120			40		

значений выборок проводили по критерию Стьюдента (табл. 2).

Сравнение значений критериев Фишера и Стьюдента подтверждает неоднородность дисперсий массивов данных и средних значений для растворов одинакового состава, но хранившихся при разных температурах, и свидетельствует о том, что независимо от природы стабилизатора для всех исследованных составов температура хранения влияет на аналитические свойства раствора реагента: при 6 ± 2 °С растворы дольше сохраняют свои свойства. Неоднородность дисперсий массивов данных и средних значений выборок по данным для растворов, хранившихся в одинаковых температурных условиях и содержащих в одном случае этанол, во втором — бензоат натрия, указывает также на влияние природы стабилизатора на оптические и аналитические свойства растворов БПГК.

С учетом того, что тангенс угла наклона градуировочной зависимости выше в случае добавления этанола [23], при проведении массовых клинических испытаний можно рекомендовать использовать этанол в качестве стабилизатора и хранить раствор реагента при температуре 6 ± 2 °С.

Для проверки правильности определений по выбранной методике использовали метод «введе-

но – найдено», вводя добавки стандартных растворов, приготовленных из калибраторов «Общий белок» или «Альбумин». Полученные результаты, представленные в табл. 3, показывают, что в обоих случаях статистически значимого различия между введенным и найденным содержанием белка в исследуемых растворах не наблюдается.

Методику определения общего белка с бромпирогаллоловым красным в выбранных условиях подготовили к проведению метрологической аттестации. Экспериментальную оценку метрологических характеристик методики проводили в условиях внутрилабораторной прецизионности: в разное время, разными исполнителями с разными наборами посуды и основных реактивов. Для построения градуировочного графика готовили аттестованные образцы растворов белков с использованием калибратора «Общий белок» (с концентрацией 60 г/л) или калибратора «Альбумин» (50 г/л). Полученные данные были объединены в один массив, установлена единая градуировочная характеристика, по которой оценивали содержание общего белка.

Для варьирования концентраций белков в образцах применяли метод стандартных добавок с использованием стабилизированного стандартного образца контрольной мочи человека и набо-

Таблица 2. Результаты сравнения средних значений выборок по критерию Стьюдента**Table 2.** Comparison of the mean values of samples using the Student's *t*-test

Температура хранения, °C	Стабилизатор в составе раствора реагента	Срок хранения раствора реагента, дни	Критерии Стьюдента для А растворов реагента			Критерии Стьюдента для А растворов общего белка, 0,012 г/л		
			<i>n</i>	<i>t</i> _{эксп}	<i>t</i> _{крит}	<i>n</i>	<i>t</i> _{эксп}	<i>t</i> _{крит}
25 ± 1	—	7	15	3,31	2,06	20	0,94	2,13
6 ± 2		70	25			25		
25 ± 1	Этанол	120	40	5,09	2,02	40	3,46	2,02
6 ± 2		120	40			40		
25 ± 1	Бензоат натрия	120	40	2,50	2,02	40	1,74	2,02
6 ± 2		120	40			40		
25 ± 1	—	7	15	7,39	2,02	20	0,91	2,13
		Этанол	40			40		
6 ± 2	—	70	25	6,66	2,06	25	3,41	2,02
		Этанол	40			40		
25 ± 1	—	7	15	3,86	2,02	20	2,32	2,09
		Бензоат натрия	40			40		
6 ± 2	—	70	25	2,41	2,06	25	3,81	2,02
		Бензоат натрия	40			40		
25 ± 1	Этанол	120	40	6,87	2,02	40	4,74	1,99
		Бензоат натрия	40			40		
6 ± 2	Этанол	120	40	21,89	2,02	40	0,46	1,99
		Бензоат натрия	40			40		

Таблица 3. Результаты проверки правильности методики с использованием добавок стандартных растворов различного состава (*n* = 5; *P* = 0,95)**Table 3.** The results of the procedure validation using additives of standard solutions of various compositions (*n* = 5; *P* = 0.95)

Номер пробы мочи	Калибратор	<i>C</i> _{белков} г/л	
		Введено	Найдено
1	Общий белок	—	0,071 ± 0,003
		0,098	0,161 ± 0,008
		0,192	0,259 ± 0,012
2	Общий белок	—	0,108 ± 0,005
		0,098	0,208 ± 0,010
		0,192	0,309 ± 0,013
3	Альбумин	—	0,094 ± 0,006
		0,054	0,145 ± 0,005
		0,358	0,455 ± 0,006
4	Альбумин	—	0,150 ± 0,010
		0,192	0,337 ± 0,015
		0,320	0,489 ± 0,024

ра контрольных растворов белков мочи, а также калибратора «Альбумин». Было приготовлено 6 образцов с содержанием белков в диапазоне от 0,05 до 2,00 г/л. Из каждого раствора отбирали дозатором аликвоту 60 мкл и вносили в 2,0 мл раствора реагента. Выдерживали растворы

10 мин и измеряли их оптическую плотность с использованием спектрофотометра на длине волны 608 нм. Для каждой концентрации проводили 12 параллельных определений. Содержание белков определяли по градуировочному графику и с учетом разбавления пересчитывали на содержание в контрольном образце.

На основе полученных экспериментальных данных установлены характеристики погрешностей методики в пределах диапазона определяемых содержаний белков от 0,10 до 1,40 г/л (табл. 4).

Разработанная методика успешно прошла метрологическую аттестацию⁴ и внесена в Федеральный реестр аттестованных методик выполнения измерений (ФР.1.31.2019.33862).

Заключение

Таким образом, проведенные аналитические и метрологические исследования показали, что методика определения белков с использованием реагента на основе БПГК позволяет определять белки альбуминовой и глобулиновой фракций в биологических жидкостях человека с высокой и

⁴ Массовая концентрация белков в моче. Методика измерений спектрофотометрическим методом с бромпирогалловым красным. Аттестована ФГБУ «ГХИ». Свидетельство об аттестации методики измерений от 27.04.2018 № С.МИ 02067847.04.RA.RU.311345–2018.

Таблица 4. Метрологические характеристики аттестованной методики ($P = 0,95$)**Table 4.** Metrological characteristics of the certified technique ($P = 0.95$)

Метрологическая характеристика	Значение
Диапазон определяемых концентраций белка, г/л	От 0,10 до 1,40 включ.
Показатель повторяемости (среднеквадратическое отклонение повторяемости), σ , %	2
Показатель воспроизводимости (среднеквадратическое отклонение воспроизводимости) σ_R , %	3
Показатель правильности (границы систематической погрешности), $\pm \Delta$, %	7
Показатель точности (границы абсолютной погрешности), $\pm \delta$, %	10
Предел повторяемости (для двух результатов параллельных определений), r , %	5
Предел воспроизводимости (значение допускаемого расхождения между двумя результатами измерений, полученными в лаборатории), R , %	8

одинаковой чувствительностью. Для увеличения сроков хранения раствора реагента и сохранения его аналитических свойств рекомендуется использовать этанол в качестве стабилизатора.

На примере анализа проб с низким содержанием белков установлены метрологические характеристики методики спектрофотометрического определения белков с использованием реагента на основе бромпирогаллолового красного. Для разработанной методики вследствие одинаковой чувствительности БПГК к белкам альбуминовой и глобулиновой фракций характерно отсутствие влияния состава стандартного раствора на результаты определения белков. Предлагаемая методика прошла процедуру метрологической аттестации и внесена в Федеральный реестр аттестованных методик выполнения измерений.

Работа выполнена с использованием научно-оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр Кубанского госуниверситета».

ЛИТЕРАТУРА

1. Schleicher E., Wieland O. H. Evaluation of the Bradford method for protein determination in body fluids / J. Clin. Chem. Clin. Biochem. 1978. Vol. 16. N 9. P. 533 – 534.
2. Marshall T., Williams K. M. Total protein determination in urine: elimination of a differential response between the coomassie blue and pyrogallol red protein dye-binding assays / Clin. Chem. 2000. Vol. 46. N 3. P. 392 – 398.
3. Samudra P. B., Swagata P., Shakuntala G., et al. Interference of sugars in the Coomassie Blue G dye binding assay of proteins / Anal. Biochem. 2009. Vol. 386. N 1. P. 113 – 115. DOI: 10.1016/j.ab.2008.12.006.
4. Trivedi V. D. On the role of lysine residues in the bromophenol blue — Albumin interaction / Ital. J. Biochem. 1997. Vol. 46. N 2. P. 67 – 73.
5. Vatassery G. T., Krezowski A. M., Sheridan M. A. Comparison of manual methods of determination of albumin in human cerebrospinal fluid by the bromocresol green and immuno-precipitation methods / Clin. Biochem. 1980. Vol. 13. N 2. P. 78 – 80. DOI: 10.1016/S0009-9120(80)91233-3.
6. Yalamati P., Bhongir A. V., Karra M., Beedu S. R. Comparative Analysis of Urinary Total Proteins by Bicinchoninic Acid and Pyrogallol Red Molybdate Methods / J. Clin. Diagn. Res. 2015. Vol. 9. N 8. P. 1 – 4. DOI: 10.7860/JCDR/2015/13543.6313.
7. Ларичева Е. С., Андреев Ю. Н., Козлов А. В. Способен ли метод определения белка в моче пирогаллоловым красным претендовать на роль основного / Лабораторная диагностика. 2009. № 1. С. 24 – 32.
8. Williams K. M., Marshall T. Protein concentration of cerebrospinal fluid by precipitation with Pyrogallol Red prior to sodium dodecyl sulphate-polyacrylamide gel electrophoresis / J. Biochem. Biophys. Methods. 2001. Vol. 47. N 3. P. 197 – 207. DOI: 10.1016/S0165-022X(00)00135-4.
9. Lynch K. M., Sellers T. S., Gossett K. A. Evaluation of an automated pyrogallol red-molybdate method for the measurement of urinary protein in rats / Eur. J. Clin. Chem. Clin. Biochem. 1996. Vol. 34. N 7. P. 569 – 571.
10. Пупкова В. И., Прасолова Л. М. Метод с пирогаллоловым красным — альтернатива традиционным методам определения белка в моче / Клини. лаб. диагностика. 2007. № 6. С. 17 – 21.
11. Marshall T., Williams K. M. Interference in the Coomassie Brilliant Blue and Pyrogallol Red protein dye-binding assays is increased by the addition of sodium dodecyl sulfate to the dye reagents / Anal. Biochem. 2004. Vol. 331. N 2. P. 255 – 259. DOI: 10.1016/j.ab.2004.04.029.
12. Da Silva A. S., Falkenberg M. Analytical interference of quinolone antibiotics and quinine derived drugs on urinary protein determined by reagent strips and the pyrogallol red-molybdate protein assay / Clin. Biochem. 2011. Vol. 44. N 12. P. 1000 – 1004. DOI: 10.1016/j.clinbiochem.2011.05.018.
13. Yanga Jui-Yi., Chiena Tzu-I., Lua Jin-Ying, Kaoa Jau-Tsuen. Heparin interference in the cerebrospinal fluid protein assay measured with a pyrogallol red-molybdate complex / Clin. Chim. Acta. 2009. Vol. 408. N 1 – 2. P. 75 – 78. DOI: 10.1016/j.cca.2009.07.011.
14. Fujita Y., Mori I., Kitano S. Color reaction between Pyrogallol Red — molybdenum(VI) complex and protein / J. Bunseki Kagaku. 1983. Vol. 32. P. 379 – 386. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.32.12_E379.
15. Orsonneau J. L., Douet P., Massoubre C., et al. An improved pyrogallol red-molybdate method for the determining total urinary protein / Clin. Chem. 1989. Vol. 35. P. 2233 – 2235.
16. Watanabe N., Kamel S., Ohkubo A., et al. Urinary protein as measured with a pyrogallol-red-molybdate complex manually and in a Hitachi 726 automated analyzer / Clin. Chem. 1986. Vol. 32. P. 1551 – 1154. DOI: 10.1371/journal.pone.0100768.
17. Lefevre G., Bloch S., Le Bricon T., Billier S., et al. Influence of protein composition on total urinary protein determined by pyrocatechol-violet (UPRO Vitros) and pyrogallol red dye binding methods / J. Clin. Lab. Anal. 2001. Vol. 15. N 1. P. 40 – 42. DOI: 10.1002/1098-2825(2001)15:1<40::AID-JCLA8>3.0.CO;2-0.
18. Marshall T., Williams K. M. Protein determination in cerebrospinal fluid by protein dye-binding assay / Brit. J. Biomed. Sci. 2000. Vol. 57. N 4. P. 281 – 286.
19. Artiss J. D., Thibert R. J., Zak B. Spectrophotometric study of total protein-albumin methods applied to cerebrospi-

- nal fluid / 1981. Clin. Biochem. Vol. 14. N 1. P 32 – 38. DOI: 10.1016/0009-9120(81)90165-X.
20. **Миллер В. Г., Брунс Д. Е., Хортин Г. Л. и др.** Современное состояние вопросов измерения и представления результатов выделения альбумина с мочой / Клини. лаб. диагностика. 2012. № 3. С. 43 – 53. DOI: 10.1373/clinchem.2008.106567.
 21. **Dube J., Girouard J., Leclerc P., Douville P.** Problems with the estimation of urine protein by automated assays / Clin. Biochem. 2005. Vol. 38. P 479 – 485. DOI: 10.1016/j.clinbiochem.2004.12.010.
 22. **Negin S., Wayne F. P., Mark J. L., Shepro D.** Pyrogallol Red — molybdate: A reversible, metal chelate stain for detection of proteins immobilized on membrane supports / Electrophoresis. 1996. Vol. 17. P 678 – 693. DOI: 10.1002/elps.1150170411.
 23. **Анисимович П. В., Починок Т. Б., Токарева Е. В.** Спектрофотометрическое определение белков в биологических жидкостях / Журн. аналит. химии. 2017. Т. 72. № 12. С. 1069 – 1077. DOI: 10.7868/S0044450217120039.
- ## REFERENCES
1. **Schleicher E., Wieland O. H.** Evaluation of the Bradford method for protein determination in body fluids / J. Clin. Chem. Clin. Biochem. 1978. Vol. 16. N 9. P 533 – 534.
 2. **Marshall T., Williams K. M.** Total protein determination in urine: elimination of a differential response between the coomassie blue and pyrogallol red protein dye-binding assays / Clin. Chem. 2000. Vol. 46. N 3. P 392 – 398.
 3. **Samudra P. B., Swagata P., Shakuntala G., et al.** Interference of sugars in the Coomassie Blue G dye binding assay of proteins / Anal. Biochem. 2009. Vol. 386. N 1. P 113 – 115. DOI: 10.1016/j.ab.2008.12.006.
 4. **Trivedi V. D.** On the role of lysine residues in the bromophenol blue — Albumin interaction / Ital. J. Biochem. 1997. Vol. 46. N 2. P 67 – 73.
 5. **Vatassery G. T., Krezowski A. M., Sheridan M. A.** Comparison of manual methods of determination of albumin in human cerebrospinal fluid by the bromocresol green and immuno-precipitation methods / Clin. Biochem. 1980. Vol. 13. N 2. P 78 – 80. DOI: 10.1016/S0009-9120(80)91233-3.
 6. **Yalamati P., Bhongir A. V., Karra M., Beedu S. R.** Comparative Analysis of Urinary Total Proteins by Bicinchoninic Acid and Pyrogallol Red Molybdate Methods / J. Clin. Diagn. Res. 2015. Vol. 9. N 8. P 1 – 4. DOI: 10.7860/JCDR/2015/13543.6313.
 7. **Laricheva E., Andreev J., Kozlov A.** If a method of determining protein in the urine pyrogallol red to claim the role of principal / Klin. Lab. Diagn. 2009. N 1. P 24 – 32 [in Russian].
 8. **Williams K. M., Marshall T.** Protein concentration of cerebrospinal fluid by precipitation with Pyrogallol Red prior to sodium dodecyl sulphate-polyacrylamide gel electrophoresis / J. Biochem. Biophys. Methods. 2001. Vol. 47. N 3. P 197 – 207. DOI: 10.1016/S0165-022X(00)00135-4.
 9. **Lynch K. M., Sellers T. S., Gossett K. A.** Evaluation of an automated pyrogallol red-molybdate method for the measurement of urinary protein in rats / Eur. J. Clin. Chem. Clin. Biochem. 1996. Vol. 34. N 7. P 569 – 571.
 10. **Pupkova V. I., Prasolova L. M.** The method with pyrogallol red — an alternative to the traditional methods of determining protein in the urine / Klin. Lab. Diagn. 2007. N 6. P 17 – 21 [in Russian].
 11. **Marshall T., Williams K. M.** Interference in the Coomassie Brilliant Blue and Pyrogallol Red protein dye-binding assays is increased by the addition of sodium dodecyl sulfate to the dye reagents / Anal. Biochem. 2004. Vol. 331. N 2. P 255 – 259. DOI: 10.1016/j.ab.2004.04.029.
 12. **Da Silva A. S., Falkenberg M.** Analytical interference of quinolone antibiotics and quinine derived drugs on urinary protein determined by reagent strips and the pyrogallol red-molybdate protein assay / Clin. Biochem. 2011. Vol. 44. N 12. P 1000 – 1004. DOI: 10.1016/j.clinbiochem.2011.05.018.
 13. **Yanga Jui-Yi., Chiena Tzu-I., Lua Jin-Ying, Kaoa Jau-Tsuen.** Heparin interference in the cerebrospinal fluid protein assay measured with a pyrogallol red-molybdate complex / Clin. Chim. Acta. 2009. Vol. 408. N 1 – 2. P 75 – 78. DOI: 10.1016/j.cca.2009.07.011.
 14. **Fujita Y., Mori I., Kitano S.** Color reaction between Pyrogallol Red — molybdenum(VI) complex and protein / J. Bunseki Kagaku. 1983. Vol. 32. P 379 – 386. DOI: 10.2116/bunsekikagaku.32.12_E379.
 15. **Orsonneau J. L., Douet P., Massoubre C., et al.** An improved pyrogallol red-molybdate method for the determining total urinary protein / Clin. Chem. 1989. Vol. 35. P 2233 – 2235.
 16. **Watanabe N., Kamel S., Ohkubo A., et al.** Urinary protein as measured with a pyrogallol-red-molybdate complex manually and in a Hitachi 726 automated analyzer / Clin. Chem. 1986. Vol. 32. P 1551 – 1154. DOI: 10.1371/journal.pone.0100768.
 17. **Lefevre G., Bloch S., Le Bricon T., Billier S., et al.** Influence of protein composition on total urinary protein determined by pyrocatechol-violet (UPRO Vitros) and pyrogallol red dye binding methods / J. Clin. Lab. Anal. 2001. Vol. 15. N 1. P 40 – 42. DOI: 10.1002/1098-2825(2001)15:1<40::AID-JCLA8>3.0.CO;2-0.
 18. **Marshall T., Williams K. M.** Protein determination in cerebrospinal fluid by protein dye-binding assay / Brit. J. Biomed. Sci. 2000. Vol. 57. N 4. P 281 – 286.
 19. **Artiss J. D., Thibert R. J., Zak B.** Spectrophotometric study of total protein-albumin methods applied to cerebrospinal fluid / 1981. Clin. Biochem. Vol. 14. N 1. P 32 – 38. DOI: 10.1016/0009-9120(81)90165-X.
 20. **Miller V. G., Bruns D. E., Hortin G. L., et al.** Current issues in measurement and reporting of urinary albumin excretion / Klin. Lab. Diagn. 2012. N 3. P 43 – 53. DOI: 10.1373/clinchem.2008.106567 [in Russian].
 21. **Dube J., Girouard J., Leclerc P., Douville P.** Problems with the estimation of urine protein by automated assays / Clin. Biochem. 2005. Vol. 38. P 479 – 485. DOI: 10.1016/j.clinbiochem.2004.12.010.
 22. **Negin S., Wayne F. P., Mark J. L., Shepro D.** Pyrogallol Red — molybdate: A reversible, metal chelate stain for detection of proteins immobilized on membrane supports / Electrophoresis. 1996. Vol. 17. P 678 – 693. DOI: 10.1002/elps.1150170411.
 23. **Anisimovich P. V., Pochinok T. B., Tokareva E. V.** Spectrophotometric determination of proteins in biological fluids / J. Anal. Chem. 2017. Vol. 72. N 12. P 1212 – 1218. DOI: 10.1134/S1061934817120024.

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-2-23-29>

ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РЕНИЯ В СМЕШАННЫХ СОЛЯНО-АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ ПЕРЕРАБОТКИ МОЛИБДЕНИТОВОГО КОНЦЕНТРАТА

© Сергей Борисович Ляпин, Виталий Павлович Гуро*,
Нусрат Агзамович Парпиев, Ситорабону Нормуродовна Расулова

Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан, Узбекистан, 100170, г. Ташкент, ул. М. Улугбека, 77а; *e-mail: vpguro@gmail.com

*Статья поступила 24 июня 2019 г. Поступила после доработки 5 декабря 2019 г.
Принята к публикации 24 декабря 2019 г.*

В целях разработки чувствительной и селективной методики фотометрического определения рения в кислых нитратно-сульфатных растворах, образуемых при разложении молибденитовых концентратов азотной кислотой, и выявления закономерностей протекающих при этом реакций комплексообразования рения переменной валентности с сероорганическими лигандами спектрофотометрическим методом изучена система $\text{Re (VII)} - \text{HNO}_3 - \text{HCl}$ – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) . Установлены оптимальные условия образования окрашенного комплексного соединения с меркаптоуксусной кислотой в смешанном соляно-азотнокислом растворе, определены состав и устойчивость образующегося комплекса. Предложен механизм окислительно-восстановительных реакций, протекающих в процессе комплексообразования. Разработана методика контроля содержания рения в продуктах гидрометаллургической переработки молибденитовых концентратов, позволяющая определять рений в присутствии сопутствующих элементов (Mo , Cu , Fe , Ni и др.) и окислителей ($> 120 \text{ г/л NO}_3^-$), включающая в себя предварительное отделение молибдена и других мешающих примесей путем селективной сорбции ионов ReO_4^- на сильноосновном анионите марки ЧФО с последующей десорбцией их 5 М HNO_3 и фотометрическое определение рения в элюате в виде окрашенного в оранжево-желтый цвет ($\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ нм}$) смешанно-лигандного комплекса Re (III) предполагаемого состава $[\text{Re}(\text{L})_3\text{NOCl}]^-$, где L — анион меркаптоуксусной кислоты. Разработанная методика определения рения применена к анализу сливов промывной серной кислоты сернокислотного цеха медеплавильного завода АО «Алматынский ГМК».

Ключевые слова: рений; молибден; меркаптоуксусная кислота; комплексообразование; фотоколориметрия; молибденитовый концентрат.

PHOTOMETRIC DETERMINATION OF RHENIUM IN MIXED HYDROCHLORIC-NITRIC ACIDIC SOLUTIONS FORMED UPON PROCESSING OF MOLIBDENITE CONCENTRATE

© Sergey B. Lyapin, Vitaly P. Guro*, Nusrat A. Parpiev, Sitorabonu N. Rasulova

Institute of General and Inorganic Chemistry of the Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 77a, M. Ulugbek st., Tashkent, 100170, Uzbekistan; *e-mail: vpguro@gmail.com

Received June 24, 2019. Revised December 5, 2019. Accepted December 24, 2019.

The results of spectrophotometric study of the system $\text{Re (VII)} - \text{HNO}_3 - \text{HCl}$ – mercaptoacetic acid – Sn (II) are used to develop a sensitive and selective method of photocolorimetric determination of rhenium in acid nitrate-sulfate solutions formed upon decomposition of molybdenite concentrates with nitric acid and also to reveal trends in complexation of aliovalent rhenium with organic sulfur ligands. Ammonium perrhenate (AR-0) was purified on a Purolite C-100 cation exchanger. Solutions of mercaptoacetic (thioglycolic) acid were prepared from chemically pure Apolda chemical (Germany). Light absorption spectra were recorded on EPS-3T (Hitachi, Japan) and Specord M-40 (Carl Zeiss Jena, Germany) spectrophotometers; the optical density of the solutions was recorded on a KFK-2 (Russia) photocolorimeter. Optimal conditions for the formation of a colored complex compound with mercaptoacetic acid in a mixed hydrochloric-nitric acid solution were determined along with the composition and stability of the complex. The mechanism of redox reactions that occur during complexation is proposed. A technique for monitoring the rhenium content in the products of hydrometallurgical processing of molybdenite concentrates is developed. The procedure provides rhenium determination in the presence of accompanying elements (Mo , Cu , Fe , Ni , etc.) and oxidizing agents ($> 120 \text{ g/liter NO}_3^-$). The developed procedure includes prelimi-

nary separation of molybdenum and other interfering impurities by selective sorption of ReO_4^- ions on a strongly basic anionite (ChFO) followed by their desorption with a 5 M HNO_3 solution and subsequent photocolometric determination of rhenium in the eluate in the form of an orange-yellow ($\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$) mixed-ligand complex of Re (III) of assumed composition $[\text{Re}(\text{L})_3\text{NOCl}]^-$, where L — is mercaptoacetic acid anion. The developed method of rhenium determination was used in analysis of effluents of washing sulfuric acid taken from the sulfuric acid workshop of the copper smelting plant of Almalyk MMC JSC (Uzbekistan).

Keywords: rhenium; molybdenum; mercaptoacetic acid; complexation; photocolometry; molybdenite concentrate.

Введение

Спектрофотометрическое определение рения в присутствии молибдена требует их предварительного разделения, которое проводят после отделения окислителей, таких как нитрат-ионы. Однако сочетание Re (VII) – NO_3^- типично для высококонцентрированных по нитрат-ионам шламовых полей горно-металлургических предприятий [1]. Богатые Mo и Re шламы образовывались при переработке молибденитового концентрата по азотнокислой схеме, традиционно используемой в течение десятилетий [2] и позже замененной окислительным обжигом [3]. К азотнокислым ренийсодержащим растворам относят и элюаты, образуемые при десорбции рения с высокоосновных смол азотной кислотой [2].

Традиционное сырье промышленной добычи рения [4] с конечной стадией сорбции [5] включает сернокислотные растворы подземного выщелачивания урана [6] и технологические растворы переработки медно-молибденовых руд [7], а также пыли [8]. Сырье первого вида содержит рений на уровне мкг/л (ppb), что делает метод ИСП-МС практически незаменимым для его текущего анализа [9]. Для анализа сырья второго вида обычно используют фотометрические методы, требующие предварительного разделения Mo и Re.

В связи с тем, что почти все фотометрические методы определения рения основаны на цветных реакциях рения переменной валентности [10] в солянокислых, сернокислых, фосфорнокислых растворах, высокий нитратный фон мешает его определению. Однако по данным работы [11] эти затруднения можно обойти при использовании системы Re (VII) – HNO_3 – HCl – меркаптоуксусная кислота – Sn (II), где образуется окрашенное комплексное соединение с максимумом поглощения на длине волны $\lambda = 460 \text{ nm}$. Но для этой системы не изучены условия образования окрашенного комплекса, его состав и устойчивость, механизм реакций с участием рения в соляно-азотнокислых растворах, а также не установлена степень окисления рения в этих реакциях.

Исходя из этого, представлялось целесообразным изучить комплексобразование рения с меркаптоуксусной кислотой в смешанных растворах HCl и HNO_3 и механизм протекающих окисли-

тельно-восстановительных реакций, чтобы оптимизировать условия фотометрического определения рения.

Цель исследования — разработка селективного метода фотоколориметрического определения рения в кислых нитратно-солянокислых растворах ($> 120 \text{ г/л NO}_3^-$), образуемых при разложении молибденитового концентрата (МОК) азотной кислотой, в также установление механизма реакций комплексообразования восстановленного рения с меркаптоуксусной кислотой в этих условиях.

Экспериментальная часть

Использовали перренат аммония NH_4ReO_4 марки AP-0, очищенный ионообменным способом с помощью катионита Purolite C-100. Растворы меркаптоуксусной (тиогликолевой) кислоты готовили из 80 % (хч) препарата Apolda (Германия). Хлорид олова (II) применяли в виде 0,5 M раствора в 2 M HCl . Спектры поглощения регистрировали с использованием спектрофотометров моделей EPS-3T (Hitachi) и Specord M-40 (Carl Zeiss Jena). Оптическую плотность измеряли с помощью фотоколориметра КФК-2.

Обсуждение результатов

Взаимодействия ионов рения (VII) с меркаптоуксусной кислотой. Поскольку окрашенный комплекс рения с меркаптоуксусной кислотой образуется в присутствии SnCl_2 , представляло интерес спектрофотометрически исследовать условия его образования при переменном мольном соотношении Re (VII):Sn (II) и постоянных значениях остальных параметров. Для этого использовали серию растворов с постоянным содержанием рения ($4 \cdot 10^{-5} \text{ моль/л}$), меркаптоуксусной кислоты ($1,2 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$) и общей кислотностью раствора $C_{\text{H}^+} = 4 \text{ моль/л}$, поддерживаемой с помощью 5 M H_2SO_4 . Постоянную концентрацию хлорид-ионов ($0,72 \text{ моль/л}$) обеспечивали добавлением 3 M раствора NH_4Cl . Концентрацию Sn (II) варьировали в пределах $1,0 \cdot 10^{-2}$ – $1,2 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$. Наибольший выход окрашенного комплекса с $\lambda_{\text{max}} = 460 \text{ nm}$ наблюдается в присутствии 250 – 500 экв. Sn (II). Дальнейшее уве-

личение содержания Sn (II) снижало оптическую плотность раствора (рис. 1, *a*). При молярном соотношении Re (VII):Sn (II) $\leq 1:250$ окраска растворов неустойчива.

Влияние концентрации нитрат-ионов на образование комплекса рения с меркаптоуксусной кислотой изучали для серии растворов, содержащих $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л рения, $2 \cdot 10^{-2}$ моль/л SnCl_2 , а также $1,2 \cdot 10^{-2}$ М меркаптоуксусную и 0,3 М соляную кислоты. Кислотность среды ($C_{\text{H}^+} \approx 3,9$ моль/л) поддерживали с помощью 10 М H_2SO_4 . Источником нитрат-ионов служил 5 М раствор NaNO_3 , содержание его изменялось от 0,1 до 3,2 моль/л. Из рис. 1, *б* видно, что с увеличением концентрации ионов NO_3^- оптическая плотность возрастает, достигая максимального значения при $C(\text{NO}_3^-) = 2$ моль/л (50 000-кратный молярный избыток нитрат-ионов). При этом характер спектров поглощения не менялся.

Полученные результаты позволили предположить, что в указанных условиях в системе Re (VII) – HCl – HNO_3 – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) образуется смешанный комплекс рения в степени окисления ниже семи, в состав которого входят анионы меркаптоуксусной кислоты, а также ионы NO_3^- или продукты восстановления N (V). Окислительно-восстановительные реакции в ней протекают с участием ионов водорода. В связи с этим изучили светопоглощение серии растворов с переменной кислотностью при постоянстве остальных параметров. В качестве источника ионов водорода использовали 10 М H_2SO_4 . Общая кислотность раствора изменялась в пределах от 0,72 до 4,32 моль/л. С увеличением концентрации ионов H^+ максимум в спектрах светопоглощения в системе Re (VII) – HCl – HNO_3 – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) смещается в длинноволновую область от 410 до 460 – 470 нм с одновременным ростом интенсивности полос поглощения (рис. 2), что сопровождается переходом окраски в серии растворов от бледно-желтой к оранжевой. При более высокой концентрации ионов водорода окраска растворов становится неустойчивой в условиях повышенных температур ($>30^\circ\text{C}$). Показано, что определение рения целесообразно проводить при кислотности среды 2,6 – 2,7 моль/л, поскольку воспроизводимость результатов выше, несмотря на меньшую интенсивность полосы поглощения при 460 нм.

Зависимость комплексообразования рения с меркаптоуксусной кислотой от ее концентрации изучали по изменению светопоглощения серии растворов с постоянным содержанием перрената и нитрат-ионов ($4 \cdot 10^{-5}$ и 2 моль/л соответственно) при соотношении Re (VII):Sn (II) = 1:500. Установлено, что даже в присутствии оптимального избытка восстановителя в вышеуказанном

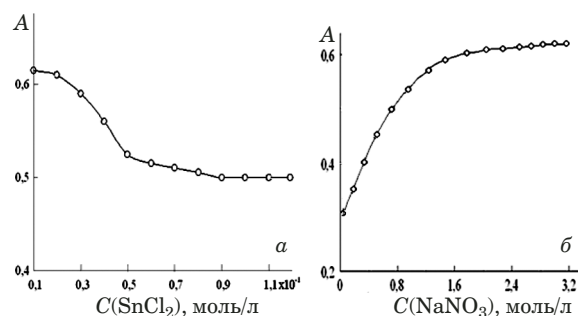


Рис. 1. Зависимость оптической плотности растворов комплекса рения от концентраций SnCl_2 (*a*) и NaNO_3 (*б*) ($C_{\text{Re}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л; $\lambda = 460$ нм)

Fig. 1. Dependence of the absorbance of rhenium complex solutions on SnCl_2 (*a*) and NaNO_3 (*b*) concentrations ($C_{\text{Re}} = 4 \times 10^{-5}$ M; $\lambda = 460$ nm)

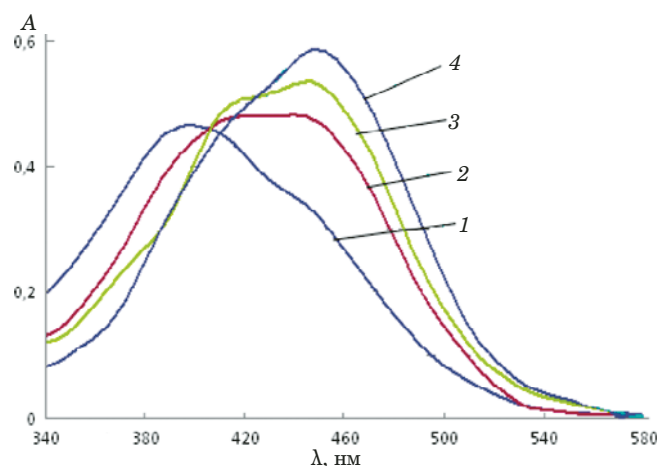


Рис. 2. Спектры светопоглощения растворов системы Re (VII) – HCl – HNO_3 – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) различной кислотности (моль/л): 1 — 0,72; 2 — 1,92; 3 — 2,72; 4 — 4,32 ($C_{\text{Re}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Fig. 2. Absorbance spectra of Re (VII) – HCl – HNO_3 – mercaptoacetic acid – Sn (II) solutions of different acidity (M): 1 — 0.72; 2 — 1.92; 3 — 2.72; 4 — 4.32 ($C_{\text{Re}} = 4 \times 10^{-5}$ M)

интервале кислотности раствора устойчивое окрашенное соединение с постоянным значением оптической плотности образуется только при концентрации меркаптоуксусной кислоты $\geq 1,0 \cdot 10^{-2}$ моль/л. В связи с этим влияние концентрации реагента на комплексообразование изучали при более низкой кислотности раствора ($C_{\text{H}^+} = 2,6$ моль/л).

Увеличение концентрации меркаптоуксусной кислоты в растворах вызывает незначительное смещение максимума светопоглощения (5 – 10 нм) в коротковолновую область (рис. 3), что свидетельствует о ступенчатом характере взаимодействия восстановленного рения с меркаптоуксусной кислотой. Кривые на рис. 3 пересекаются в одной (изобестической) точке (510 нм). Опти-

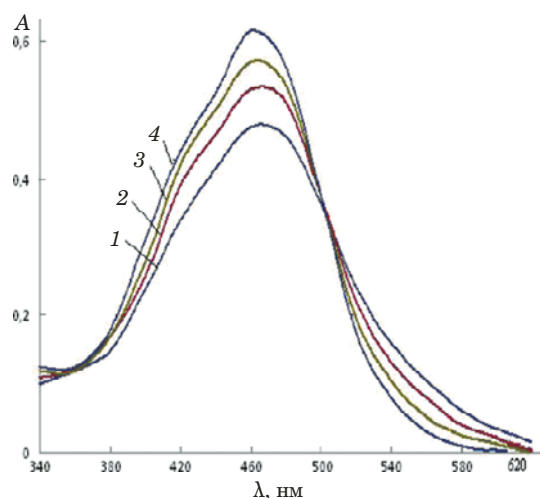


Рис. 3. Спектры светопоглощения растворов системы Re (VII) – HCl – HNO₃ – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) при различных молярных соотношениях Re:меркаптоуксусная кислота ($C_{\text{Re}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л): 1 – 1:100; 2 – 1:125; 3 – 1:150; 4 – 1:200

Fig. 3. Absorbance spectra of Re (VII) – HCl – HNO₃ – mercaptoacetic acid – Sn (II) solutions at different molar ratio Re:mercaptoacetic acid ($C_{\text{Re}} = 4 \times 10^{-5}$ M): 1 – 1:100; 2 – 1:125; 3 – 1:150; 4 – 1:200

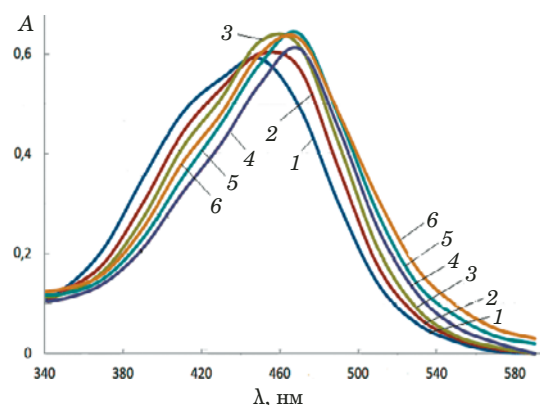


Рис. 4. Спектры светопоглощения в системе Re (VII) – HCl – HNO₃ – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) при различных концентрациях ионов Cl⁻ (моль/л): 1 – 0,32; 2 – 0,52; 3 – 0,72; 4 – 0,92; 5 – 1,12; 6 – 1,32 ($C_{\text{Re}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Fig. 4. Absorbance spectra in the system Re (VII) – HCl – HNO₃ – mercaptoacetic acid – Sn (II) at different concentrations of Cl⁻ ions (M): 1 – 0.32; 2 – 0.52; 3 – 0.72; 4 – 0.92; 5 – 1.12; 6 – 1.32 ($C_{\text{Re}} = 4 \times 10^{-5}$ M)

мальным условиям образования оранжево-желтого комплекса с $\lambda_{\text{max}} = 460$ нм отвечает 250–300-кратный молярный избыток меркаптоуксусной кислоты по отношению к рению.

Образование окрашенного соединения происходит только в присутствии хлорид-ионов, поэтому изучили их влияние на комплексообразование в системе Re (VII) – HNO₃ – HCl — меркаптоуксусная кислота – Sn (II) в серии раство-

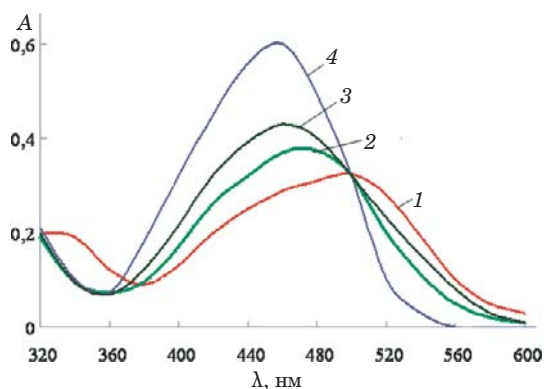


Рис. 5. Спектры светопоглощения раствора комплекса Re с меркаптоуксусной кислотой в смешанной соляно-азотнокислой среде, зарегистрированные в различные моменты времени после смешивания реагентов (мин): 1 – 5; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 120 ($C_{\text{Re}} = 4 \cdot 10^{-5}$ моль/л)

Fig. 5. Absorbance spectra of Re complex with mercaptoacetic acid solution in a mixed hydrochloric-nitric acidic medium recorded at different time after mixing the reagents (min): 1 – 5; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 120 ($C_{\text{Re}} = 4 \times 10^{-5}$ M)

ров с постоянным содержанием перренат-ионов ($4 \cdot 10^{-5}$ моль/л) при 300-кратном молярном избытке меркаптоуксусной кислоты и 500-кратном избытке Sn (II). Концентрацию Cl⁻-ионов варьировали в пределах 0,3 – 1,3 моль/л добавлением соответствующих объемов 5 М водного раствора NH₄Cl.

При повышении содержания ионов Cl⁻ в электронных спектрах растворов отмечены изменения, противоположные тем, которые наблюдали в случае увеличения концентрации меркаптоуксусной кислоты: максимум светопоглощения смещался в длинноволновую область от 460 до 480 нм (рис. 4).

В спектре раствора с концентрацией хлорид-ионов 0,72 моль/л максимум поглощения наблюдается при 470 нм. Сдвиги максимумов в спектрах светопоглощения при изменении концентрации ионов Cl⁻ указывают на существование сложного равновесия в растворах, связанного, по-видимому, со смешанным комплексообразованием.

Характер зарегистрированных в разные моменты времени спектров светопоглощения соединения рения с меркаптоуксусной кислотой в смешанных соляно-азотнокислых растворах (рис. 5) указывает на то, что реакция комплексообразования в исследуемой системе протекает ступенчато, причем вначале образуется окрашенное соединение розового цвета, спектр поглощения которого характеризуется двумя полосами в области длин волн 320–330 нм и 530–540 нм (см. рис. 5, кривая 1): это соединение относится к комплексам рения с меркаптоуксусной кислотой предполагаемого состава $[\text{ReO}_2(\text{SCH}_2\text{COOH})_2]^-$

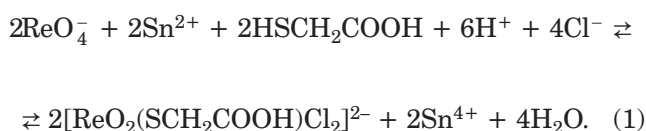
($\lambda_{\max} = 320$ нм) и $[\text{ReO}_2(\text{SCH}_2\text{COOH})\text{Cl}_2]^{2-}$ ($\lambda_{\max} = 540$ нм) [12].

Полное развитие окраски наблюдается через 1,5 ч после добавления реагентов. Окраска устойчива в течение нескольких часов. Значение молярного коэффициента светопоглощения ϵ_{460} в оптимальных условиях составляет примерно $1,6 \cdot 10^4$.

Определение состава и констант нестойкости комплексов рения. Получить кривую насыщения в оптимальных условиях ($C_{\text{H}^+} = 4,3$ моль/л) не удалось, поэтому молярное соотношение рения с меркаптоуксусной кислотой в комплексе определяли методом сдвига равновесия при более низкой кислотности раствора ($C_{\text{H}^+} = 2,6$ моль/л). Установлено, что молярное отношение Re:меркаптоуксусная кислота в комплексе равно 1:3. При дальнейшем снижении кислотности ($C_{\text{H}^+} = 0,7$ моль/л), ведущем к увеличению соотношения лигандов $[\text{Cl}^-]:[\text{HSCH}_2\text{COOH}]$, в системе $\text{Re (VII)} - \text{HCl} - \text{HNO}_3$ – меркаптоуксусная кислота – Sn (II) образуется комплекс с отношением Re:реагент = 1:2 и максимумом поглощения при 410 нм.

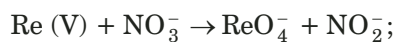
Методом сдвига равновесия также определяли стехиометрическое соотношение рения и NO_3^- -ионов, равное 1:1 (см. рис. 6, в), а затем рассчитали константы нестойкости комплексов рения с меркаптоуксусной кислотой состава 1:3 ($K_{\text{нест}} = 2,45 \cdot 10^{-8}$) и 1:2 ($K_{\text{нест}} = 1,25 \cdot 10^{-5}$). Интенсивность поглощения на длине волны 460 нм пропорциональна концентрации рения в пределах 2 – 28 мкг/мл.

Ранее при изучении экстракции окрашенного соединения рения в присутствии органических катионов, образованных производными пиразолона, установлено, что изучаемый комплексный анион рения имеет заряд -1 [11]. С учетом всех факторов, влияющих на процесс комплексообразования рения с меркаптоуксусной кислотой в смешанной соляно-сернокислотной среде, предложен механизм реакций, протекающих в системе $\text{Re (VII)} - \text{HCl} - \text{HNO}_3$ – меркаптоуксусная кислота – Sn (II). Согласно ему взаимодействие проходит в несколько стадий: сначала Re (VII) в среде HCl восстанавливается Sn (II) до Re (V) , реагирующего с меркаптоуксусной кислотой по реакции

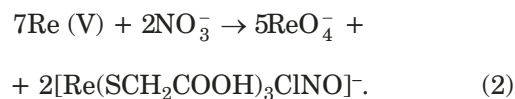


Дальнейшее взаимодействие комплексного аниона $[\text{ReO}_2(\text{SCH}_2\text{COOH})\text{Cl}_2]^{2-}$ с ионами NO_3^- с

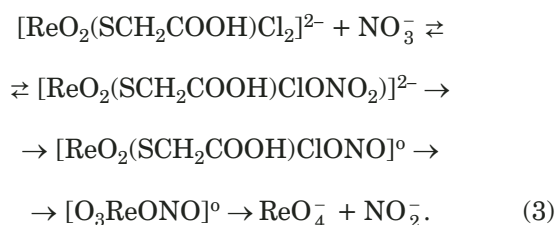
образованием окрашенного соединения с $\lambda_{\max} = 460$ нм протекает по схеме:



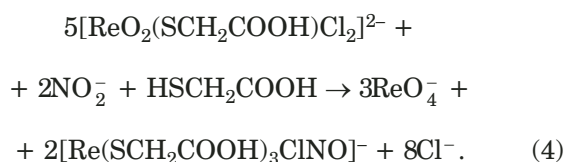
а полное уравнение реакции можно записать следующим образом:



Для окислительно-восстановительных реакций, протекающих при взаимодействии аниона $[\text{ReO}_2(\text{SCH}_2\text{COOH})\text{Cl}_2]^{2-}$ с ионами NO_3^- , предложен механизм, аналогичный описанному авторами работы [13], изучавшими продукты окисления комплексного аниона $[\text{ReCl}_4\text{O}(\text{OH}_2)]^-$ нитрат-ионами в 10 М HCl :



Ион ReO_4^- вновь вступает в цикл, образуя комплекс $[\text{O}_3\text{Re-ONO}]$, а NO_2^- реагирует с Re(V) :



Указанное взаимодействие также проходит в несколько стадий [12]. Последняя ступень этого процесса, в которой вытесненная ионами кислорода из координационной сферы Re (VII) в ходе взаимодействия комплекса Re (V) с ионом NO_3^- молекула меркаптоуксусной кислоты поглощается образующимся соединением Re (III) , сформулирована гипотетически.

Разработка методики аналитического контроля рения. Изученная реакция комплексообразования Re (VII) с меркаптоуксусной кислотой в смешанном растворе HCl и HNO_3 использована для разработки методики аналитического контроля рения в ренийсодержащем сырье и промышленных продуктах, которая включает отделение рения от сопутствующих элементов (Mo, Cu, Fe, Ni и др.) методом ионного обмена с последующим фотометрическим определением рения в виде окрашенного в оранжево-желтый цвет

Результаты определения рения в промывной серной кислоте ($n = 3$; $P = 0,95$)

The results of rhenium determination in wash sulfuric acid ($n = 3$; $P = 0.95$)

Номер образца	A_{cp}	Найдено рения с меркаптоуксусной кислотой, мкг	S_{Cx}	δ , %	Найдено рения с роданидом, мкг
1	0,085	5,53	0,04	1,19	5,60
2	0,088	5,72	0,06	1,92	5,70
3	0,102	6,63	0,07	1,75	6,70

смешанно-лигандного комплекса с $\lambda_{max} = 460$ нм. Процесс отделения осуществляли путем пропускания исследуемого раствора через колонку с сильноосновным анионитом марки ЧФО, селективно сорбирующим рений, который затем десорбировали 5 М HNO_3 . Рений в фильтрате определяли следующим образом: к аликвотной части раствора, содержащей 25 – 200 (5 – 40)¹ мкг Re, прибавляют 3 мл 0,1 М раствора меркаптоуксусной кислоты, 5 мл 10 М HNO_3 и 2 мл 10 %-ного раствора $SnCl_2$ в 8 М HCl^2 , разбавляют до 25 мл деионизированной водой и через 1,5 ч измеряют оптическую плотность раствора при 460 нм в кювете с толщиной поглощающего слоя 20 (50)¹ мм относительно раствора контрольного опыта. Содержание рения находили по градуировочному графику, построенному в диапазоне концентраций 1 – 8 (0,2 – 1,6)¹ мкг/мл Re.

Разработанную методику использовали для определения рения в промывной серной кислоте газоочистки медного производства АО «Алмалыкский ГМК», содержащей 300 г/л H_2SO_4 , значительные количества Mo, Cu, Fe, Ni и другие примеси (таблица).

Предлагаемый метод по своей чувствительности приближается к стандартному фотокolorиметрическому методу определения рения с роданидом (ГОСТ 2082.16–81. Концентраты молибденовые. Метод определения рения), однако в отличие от него позволяет определять рений непосредственно в среде азотной кислоты. На одно определение рения по предлагаемой методике затрачивается около 3 ч (с учетом 1,5 ч, необходимых для полного развития окраски), в то время как продолжительность одного определения стандартным роданидным методом — не менее 7 – 8 ч.

Заключение

Таким образом, проведенное спектрофотометрическое изучение комплексообразования в системе Re (VII) – HCl – HNO_3 – меркаптоуксус-

ная кислота – Sn (II) в зависимости от концентрационных условий и времени позволило расширить сведения о состоянии соединений восстановленного рения в минеральных кислотах и их смесях, механизме протекающих окислительно-восстановительных реакций и тем самым создать предпосылки для их оптимального использования в аналитической практике. Установлено, что процесс комплексообразования протекает ступенчато, о чем свидетельствуют сдвиги полос в спектрах светопоглощения с изменением концентраций ионов водорода, хлора и меркаптоуксусной кислоты. На основе изучения стехиометрии реакции комплексообразования Re (VII) с меркаптоуксусной кислотой в смешанном (HCl , HNO_3) растворе предложен механизм реакций, протекающих в вышеуказанной системе, ведущих к образованию комплексного аниона $[Re(SCH_2COOH)_3ClNO]^-$. Впервые разработан спектрофотометрический метод определения рения в технологических растворах переработки молибденитового концентрата с высоким содержанием азотной кислоты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аллабергенов Р. Д., Расулова С. Н., Гуро В. П. Извлечение из растворов шламовых полей и переработка сульфидного рениевого концентрата / Сб. материалов Международной науч.-практ. конф. «Современные проблемы и инновационные технологии решения вопросов переработки техногенных месторождений Алмалыкского ГМК», г. Алмалык, 18 – 19 апреля 2019 г. С. 132 – 133.
2. Блохин А. А., Копырин А. А. Химия и технология молибдена, вольфрама и рения. — СПб: СПбГИИ (ТУ), 1999. — 91 с.
3. Гуро В. П., Юсупов Ф. М., Сафаров Е. Т., Рахматкариева Ф. Г. Выбор оптимального связующего для гранулирования молибденового концентрата / Цветные металлы. 2016. № 2. С. 68 – 73. DOI: 10.17580/tsm.2016.02.11.
4. Палант А. А., Трошкина И. Д., Чекмарев А. М., Костылев А. И. Технология рения. — М.: ООО «Галлея-Принт», 2015. — 329 с.
5. Nebeker N., Hiskey J. B. Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange / Hydrometallurgy. 2012. Vol. 125 – 126. P. 64 – 68. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.05/008.
6. Troshkina I. D., Aung W. M., Marchenko M. V., et al. Rhenium adsorption from sulfuric acid solutions by active coals / Proc. and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium — Science and Utilization. — Moscow: Publish House Granica, 2018. P. 381.
7. Загородняя А. Н., Абишева З. С., Шарипова А. С. и др. Полупромышленные испытания сорбционной технологии извлечения рения из сточных вод от промывки металлургических газов Балхашского медного завода / Цветные металлы 2016. № 1. С. 49 – 54. DOI: 10.17580/tsm.2016.01.08.

¹ Для определения микроколичеств Re.

² Введение указанного количества восстановителя позволяет создать в растворе оптимальные концентрации Sn (II), ионов хлора и водорода с учетом концентрации Cl^- -ионов, входящих в состав $SnCl_2$.

8. **Sung-Ho Joo, Young-Uk Kim, Jin-Gu Kang, et al.** Recovery of Rhenium and Molybdenum from Molybdenite Roasting Dust Leaching Solution by Ion Exchange Resins / *Mater. Trans.* 2012. Vol. 53. N 11. P. 2034 – 2037. DOI: 10.2320/matertrans.M2012208.
9. **Ostapenko D. S., Zarubuna N. V., Ivanov V. V.** Determination of rhenium in carbon-terigenous, organo-mineral and organogenic geological samples by ICP-MS method / *Proc. and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium — Science and Utilization.* — Moscow: Publishing House Granica, 2018. P. 111 – 112.
10. **Борисова Л. В., Ермаков А. Н.** Аналитическая химия рения. — М.: Наука, 1974. С. 87 – 121.
11. **Талипова Л. Л., Абрамова Э. Л., Парпиев Н. А., Ляпин С. Б.** Взаимодействие рения с тиогликолевой кислотой в азотнокислой среде / *Журн. аналит. химии.* 1972. Т. 27. № 4. С. 1305 – 1311.
12. **Ляпин С. Б., Рахматкариев Г. У., Гуро В. П.** К вопросу о механизме комплексообразования рения с меркаптокислотами в смешанных соляно-сернокислых и соляно-азотнокислых растворах / *Узб. хим. журн.* 2017. № 5. С. 8 – 14.
13. **Casey J. A., Murmann R. K.** Studies on the rhenium(V)-nitrate ion reaction / *J. Am. Chem. Soc.* 1970. Vol. 92. N 1. P. 78 – 84. DOI: 10.1021/ja00707a013.
4. **Palant A. A., Troshkina I. D., Chekmarev A. M., Kostylev A. I.** Technology of rhenium. — Moscow: LLC “Galleya-Print”, 2015. — 329 p. [in Russian].
5. **Nebeker N., Hiskey J. B.** Recovery of rhenium from copper leach solution by ion exchange / *Hydrometallurgy.* 2012. Vol. 125 – 126. P. 64 – 68. DOI: 10.1016/j.hydromet.2012.05/008.
6. **Troshkina I. D., Aung W. M., Marchenko M. V., et al.** Rhenium adsorption from sulfuric acid solutions by active coals / *Proc. and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium — Science and Utilization.* — Moscow: Publish House Granica, 2018. P. 381.
7. **Zagorodnyaya A. N., Abisheva Z. S., Sharipova A. S., et al.** Half-industrial tests of sorption technology for extracting rhenium from wastewater from flushing of metallurgical gases of the Balkhash Copper Plant / *Tsvet. Met.* 2016. N 1. P. 49 – 54. DOI: 10.17580/tsm.2016.01.08 [in Russian].
8. **Sung-Ho Joo, Young-Uk Kim, Jin-Gu Kang, et al.** Recovery of Rhenium and Molybdenum from Molybdenite Roasting Dust Leaching Solution by Ion Exchange Resins / *Mater. Trans.* 2012. Vol. 53. N 11. P. 2034 – 2037. DOI: 10.2320/matertrans.M2012208.
9. **Ostapenko D. S., Zarubuna N. V., Ivanov V. V.** Determination of rhenium in carbon-terigenous, organo-mineral and organogenic geological samples by ICP-MS method / *Proc. and selected lectures of the 10th International Symposium on Technetium and Rhenium — Science and Utilization.* — Moscow: Publishing House Granica, 2018. P. 111 – 112.
10. **Borisova L. V., Ermakov A. N.** Analytical chemistry of rhenium. — Moscow: Nauka, 1974. P. 87 – 121 [in Russian].
11. **Talipova L. L., Abramova E. L., Parpiev N. A., Lyapun S. B.** The interaction of rhenium with thioglycolic acid in a nitric acid medium / *Zh. Analyt. khim.* 1972. Vol. 27. N 4. P. 1305 – 1311 [in Russian].
12. **Lyapun S. B., Rakhmatkariev G. U., Guro V. P.** On the mechanism of complexation of rhenium with mercaptoacids in the mixed hydrochloric-sulfuric and hydrochloric-nitric acid solution / *Uzb. Khim. Zh.* 2017. N 5. P. 8 – 14 [in Russian].
13. **Casey J. A., Murmann R. K.** Studies on the rhenium(V)-nitrate ion reaction / *J. Am. Chem. Soc.* 1970. Vol. 92. N 1. P. 78 – 84. DOI: 10.1021/ja00707a013.

REFERENCES

Исследование структуры и свойств Structure and properties research

**Физические методы
исследования и контроля**

**Physical methods
of research and monitoring**

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-2-30-36>

КОНТРОЛЬ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ АДАПТИВНЫМ МЕТОДОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ СВЧ-НАГРЕВА

© **Сергей Анатольевич Мордасов, Анастасия Петровна Негуляева*,
Владимир Николаевич Чернышов**

Тамбовский государственный технический университет, Россия, 392019, г. Тамбов, Мичуринская ул., д. 331А;

*e-mail: a.negulyaeva@bk.ru

*Статья поступила 20 мая 2019 г. Поступила после доработки 18 ноября 2019 г.
Принята к публикации 21 ноября 2019 г.*

Возросшая последнее время потребность в оперативных средствах контроля теплофизических характеристик строительных материалов, в том числе синтезируемых с помощью наночастиц, обусловлена ростом стоимости энергоресурсов и актуальностью проблемы ресурсосбережения. Цель работы — разработка метода определения теплофизических характеристик (температуро- и теплопроводности) строительных материалов. Предлагаемый метод основан на измерении температуры в отдельных точках поверхности образца, подвергшейся импульсному тепловому воздействию сфокусированного микроволнового излучения заданной мощности. Количество импульсов и их частота адаптивно устанавливаются микропроцессорной информационно-измерительной системой, с помощью которой реализован метод, при достижении температуры в точке контроля заданного значения. Необходимая точность метода обеспечена за счет контроля высоких значений температур, снятия информации в частотно-импульсной форме и прогрева большого объема исследуемого материала. Исследовали образцы таких строительных материалов, как керамзитный бетон, силикатный и красный кирпичи. Полученные данные сравнивали с теплофизическими характеристиками образцов, определенными на поверенных приборах ИТ-А-400 в лабораторных условиях. Установили, что предлагаемый метод имеет ряд преимуществ перед традиционными подходами и достаточную для теплофизических измерений точность. Это позволяет применять его в различных областях промышленности и строительной теплотехнике.

Ключевые слова: неразрушающий контроль; температуро- и теплопроводность; микроволновый нагрев; строительная теплотехника; микропроцессорная система.

CONTROL OF THE THERMOPHYSICAL CHARACTERISTICS OF BUILDING MATERIALS BY THE ADAPTIVE METHOD USING MICROWAVE HEATING

© **Sergej A. Mordasov, Anastasiya P. Negulyaeva*, Vladimir N. Chernyshov**

Tambov State Technical University, 331A Michurinskaya ul., Tambov, 392019, Russia; e-mail: a.negulyaeva@bk.ru

Received May 20, 2019. Revised November 18, 2019. Accepted November 21, 2019.

An increase in the cost of energy resources and urgent character of the problem of resource conservation entails the necessity of developing means of operational control of the thermophysical characteristics of building materials, including those synthesized using nanoparticles. The goal of the study is developing of the new method for determining the thermophysical characteristics (thermal diffusivity and thermal conductivity) of building materials. The method for determining the thermophysical characteristics proposed in this article consists in measuring the temperature in two points on the sample surface subjected to ther-

mal pulsed impact of focused microwave radiation of the given power. The number of pulses and their frequency are adaptively set by the microprocessor information-measuring system, with which the method is implemented when the temperature is reached at the setpoint control point. To implement the method, a microprocessor information-measuring system is presented. The accuracy of the proposed method is improved by controlling high temperature values, taking information in a pulse-frequency form and heating a large bulk of the material under study. The samples of clay, concrete, silicate and red brick are studied. The data obtained were compared with the results of traceable measurements of the thermophysical characteristics of the samples, using IT-λ-400 devices under laboratory conditions. The experiments showed that the developed method has several advantages compared to other traditional methods and accuracy sufficient for thermophysical measurements. The method can be used in various fields of industry and thermal engineering for construction.

Keywords: non-destructive testing; thermal diffusivity; thermal conductivity; microwave heating; thermal engineering for construction; microprocessor system.

Введение

В строительной теплотехнике в связи с постоянно растущей стоимостью энергоносителей остро стоит проблема энергосбережения при строительстве и эксплуатации зданий и сооружений. Для уменьшения теплопотерь при эксплуатации строительных объектов все больший удельный вес приобретают синтезированные материалы, которые по своим теплозащитным свойствам имеют значительные преимущества перед естественными материалами. Кроме того, быстро-растущая область нанотехнологий позволяет создавать наномодифицированные строительные материалы на основе традиционных бетона, керамзитобетона, кирпича, керамики и др. с использованием добавок наноконпонентов. Теплофизические и прочностные свойства таких материалов существенно меняются (иногда в разы) при значительном повышении качества [1 – 6].

Одни из наиболее быстроразвивающихся методов неразрушающего контроля теплофизических характеристик (ТФХ) строительных материалов — микроволновые (диэлькометрические) методы, использующие сверхвысокочастотное (СВЧ) электромагнитное излучение. Они основаны на зависимости изменения температуры на поверхности исследуемого объекта от ТФХ при поглощении локализованным объемом материала определенной дозы микроволнового излучения [7 – 9].

Теоретическое описание воздействия электромагнитных волн микроволнового диапазона на диэлектрические объекты, к которым относятся большинство строительных материалов, хорошо изучено. Использование энергии электромагнитного поля СВЧ-диапазона для нагрева исследуемых объектов позволяет получить интегральные и усредненные по объему значения ТФХ, а следовательно, — более точную и достоверную информацию о теплозащитных свойствах материалов [10 – 12].

Цель работы — разработка метода контроля ТФХ строительных материалов с использова-

нием СВЧ-нагрева поверхности исследуемого объекта.

Методика, материалы, оборудование

Поскольку традиционные строительные материалы (кирпич, бетон и др.) — диэлектрики, то под воздействием высокочастотного электромагнитного излучения СВЧ-диапазона они нагреваются. Удельная мощность рассеяния излучения в исследуемом объекте определяется выражением [13]

$$P = 0,556 \cdot 10^{-12} \epsilon_m E^2 f, \quad (1)$$

где E — напряженность переменного электрического поля; f — частота СВЧ-излучения; ϵ_m — диэлектрическая проницаемость исследуемого материала.

Как известно, электромагнитная волна в диэлектрике ослабляется в соответствии с зависимостью

$$\Delta P = P[1 - \exp(-2\alpha z)], \quad (2)$$

где z — глубина проникновения волны;

$$\alpha = \frac{\pi \epsilon''_{cm}}{\gamma \sqrt{\epsilon'_{cm}}} — \quad (3)$$

коэффициент затухания (γ — длина волны; ϵ'_{cm} и ϵ''_{cm} — действительная и мнимая составляющие диэлектрической проницаемости смеси воды и исследуемого материала).

Из (1) и (2) видно, что глубина проникновения электромагнитного поля СВЧ-диапазона, а следовательно, и скорость рассеяния (потерь) по глубине диэлектрика в наибольшей степени зависят от частоты СВЧ-излучения.

На рис. 1 приведена зависимость относительной мощности электромагнитной волны от глубины проникновения в диэлектрик при различных частотах СВЧ-излучения. Видно, что при электромагнитном излучении с частотой не ме-

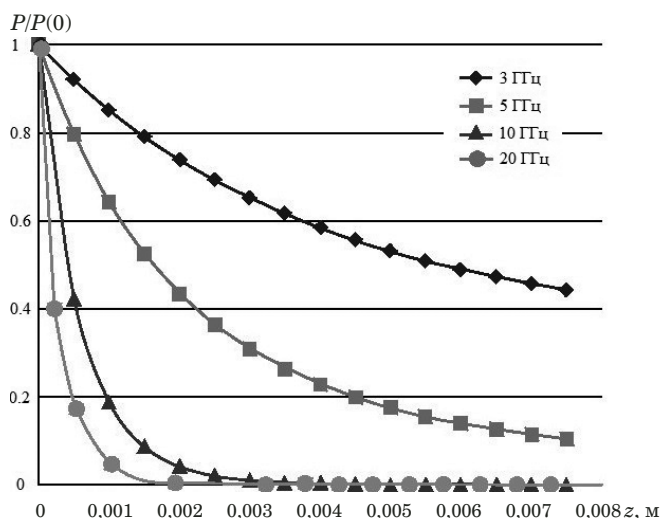


Рис. 1. Зависимость относительной мощности электромагнитной волны $P/P(0)$ от глубины проникновения в диэлектрик z

Fig. 1. Dependence of the relative power of an electromagnetic wave $P/P(0)$ on the depth z of wave penetration into the dielectric

нее 20 ГГц практически вся тепловая мощность выделяется в приповерхностном слое глубиной 1 – 2 мм.

Предлагаемый метод заключался в следующем. На поверхность исследуемого объекта воздействовали импульсом (длительность — 2 – 3 с) высокочастотного электромагнитного поля частотой не менее 20 ГГц. Длину линии (не менее 8 – 10 см) микроволнового воздействия задавали на порядок больше, чем расстояние от нее до точек контроля температур. В этом случае концевые эффекты, обусловленные ограниченностью длины этой линии, не влияли на контролируемое температурное поле. Встроенная в антенну линза из радиопрозрачного диэлектрического материала дала возможность получить антенну с заданной диаграммой направленности [14].

После подачи импульса заданной мощности определяли интервал времени $\tau_{\text{рел}}$ от начала воздействия до момента, когда температура в точке контроля на расстоянии x_1 от линии действия СВЧ-импульса становилась равной первоначальной температуре $T_0 \pm \varepsilon$ (ε — порог чувствительности измерительной аппаратуры). Иными словами, определяли время релаксации температурного поля в точке x_1 (рис. 2).

Минимальную частоту подачи импульсов находили из соотношения $F_{\text{min}} = k/\tau_{\text{рел}}$ (k — коэффициент, задаваемый в диапазоне 2 – 5).

Тепловое воздействие от линейного источника тепла осуществляли, увеличивая частоту тепловых импульсов в соответствии с формулой

$$F_{\text{имп}} = F_{\text{min}} + K_1 T_i +$$

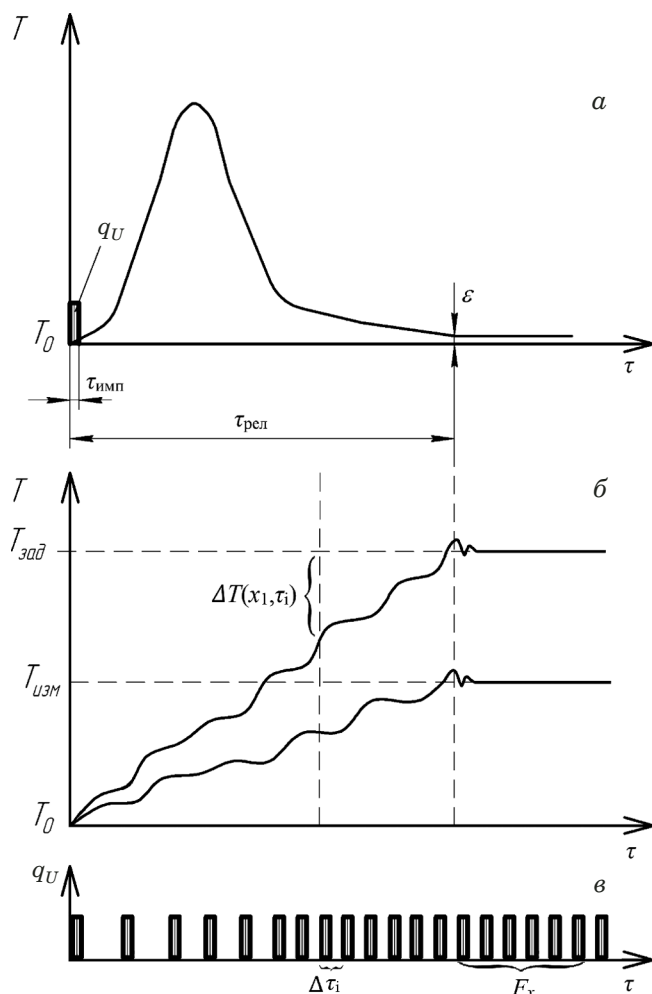


Рис. 2. Термограммы нагрева (a — одиночный импульс; b — квазистационарный тепловой поток) и серия тепловых импульсов (c)

Fig. 2. Heating thermograms (a — single pulse; b — a quasi-stationary heat flux) and series of thermal pulses (c)

$$+ \frac{1}{K_2} \int_{\tau_{i-1}}^{\tau_i} \Delta T(\tau) d\tau + K_3 \left. \frac{d[\Delta T(\tau)]}{d\tau} \right|_{\tau=\tau_i}, \quad (4)$$

где $\Delta T(\tau) = T_{\text{зад}} - T(x_1, \tau)$ — разность между заранее заданным значением $T_{\text{зад}}$, установившимся в точке x_1 , и текущим значением контролируемой температуры; $\Delta T_i = T_{\text{зад}} - T(\tau_i)$ — разность между заданной и текущей температурой в моменты времени, определяемые соотношением $\tau_i = K_4 \sum_{k=1}^{i-1} \Delta T_k$, $K_1, \dots, K_4$ — коэффициенты пропорциональности, задаваемые в диапазонах: $K_1 = 1 - 10$; $K_2 = 1 - 100$; $K_3 = 1 - 50$; $K_4 = 0,1 - 1$.

Частоту тепловых импульсов увеличивали до тех пор, пока значение температуры в точке контроля не достигало заданного значения $T_{\text{зад}}$, т.е. $\Delta T_i = T_{\text{зад}} - T(\tau_i) = 0$. Это происходило тогда, ко-

гда очередной тепловой импульс, подаваемый линейным источником, менял температуру в точке на величину, меньшую порога чувствительности ε измерений температуры ($\varepsilon \leq 0,01^\circ\text{C}$).

Как известно, процесс распространения тепла на теплоизолированной от внешней среды поверхности полубесконечного в тепловом отношении тела при действии линейного источника тепла описывается решением уравнения теплопроводности, которое имеет вид [15]

$$T(x, \tau - \tau_i) = \sum_{i=1}^n \frac{q_{\text{и}}}{2\pi\lambda(\tau - \tau_i)} \exp\left[-\frac{x^2}{4a(\tau - \tau_i)}\right], \quad (5)$$

где x — расстояние от линейного источника тепла до точки контроля; τ — время; τ_i — момент подачи i -го теплового импульса на поверхность тела; λ — коэффициент теплопроводности изделия; $q_{\text{и}}$ — количество тепла, выделяемое с единицы длины линейного источника; a — коэффициент температуропроводности.

При подаче одного импульса изменение температуры в точке контроля определяется соотношением

$$T(x, \tau) = \frac{q_{\text{и}}}{2\pi\lambda\tau} \exp\left(-\frac{x^2}{4a\tau}\right). \quad (6)$$

Используя (5), по заданной величине ε из соотношения

$$\frac{q_{\text{и}}}{\pi\lambda\tau} \exp\left(-\frac{x^2}{4a\tau}\right) = \varepsilon$$

находим интервал времени релаксации температурного поля $\tau_{\text{рел}}$ в точке на расстоянии x_1 от воздействия теплового импульса мощностью $q_{\text{и}}$. Полученный интервал $\tau_{\text{рел}}$ определяет количество импульсов, влияющих на установившуюся температуру в точке контроля в момент измерения τ .

Количество импульсов, подаваемых на интервале $\tau_{\text{рел}}$ с частотой F , составляет

$$n = E(\tau_{\text{рел}}F), \quad (7)$$

где $E(y)$ — функция целой части числа y .

В результате действия серии импульсов в точках контроля x_1 и x_2 на основании (7) $T_{\text{зад}}$ и $T_{\text{изм}}$, установившиеся в x_1 и x_2 , будут определяться соотношениями

$$T_{\text{зад}} = \frac{q_{\text{и}}F_x}{2\pi\lambda} \sum_{i=1}^n \frac{1}{i} \exp\left(-\frac{x_1^2}{4a\Delta\tau}\right), \quad (8)$$

$$T_{\text{изм}} = \frac{q_{\text{и}}F_x}{2\pi\lambda} \sum_{i=1}^n \frac{1}{i} \exp\left(-\frac{x_2^2}{4a\Delta\tau}\right), \quad (9)$$

где $\Delta\tau = 1/F_x$ — интервал времени между передними фронтами тепловых импульсов.

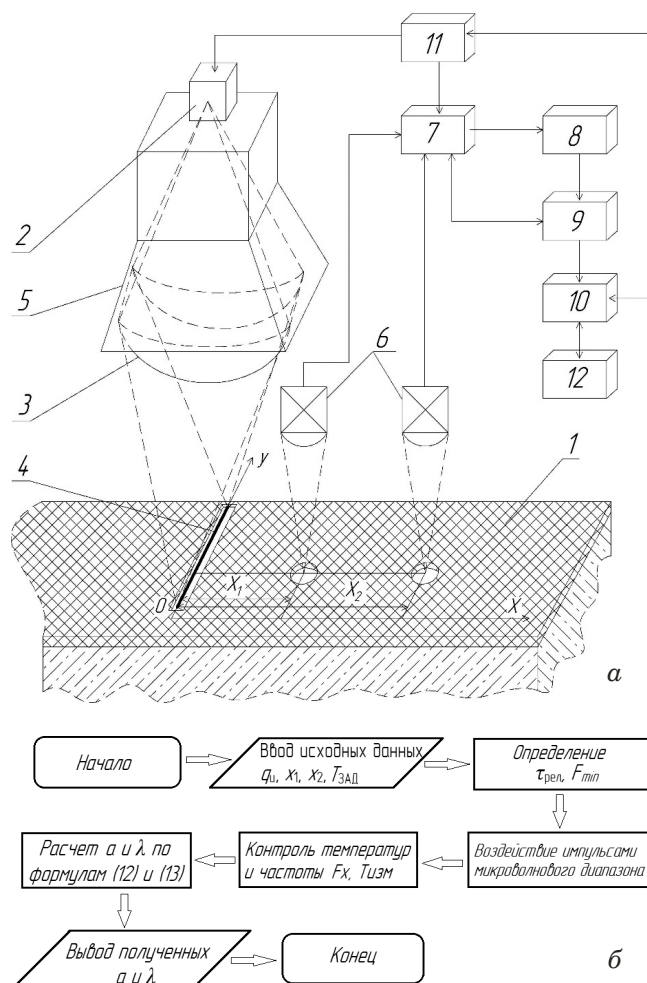


Рис. 3. Блок-схемы ИИС (а) и процесса ее работы (б)

Fig. 3. Block diagrams of the microprocessor-based control system (a) and operation process (b)

Для решения системы (8) – (9) относительно a и λ воспользуемся разложением в ряд $e^x = \sum_{i=0}^{\infty} \frac{x^i}{i!}$. Поскольку x_1 и x_2 малы (не более 0,001 – 0,005 м), ограничимся в разложении двумя слагаемыми:

$$T_{\text{зад}} = \frac{q_{\text{и}}F_x}{2\pi\lambda} \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{i} - \frac{x_1^2 F_x}{4a} \sum_{i=1}^n \frac{1}{i^2} \right), \quad (10)$$

$$T_{\text{изм}} = \frac{q_{\text{и}}F_x}{2\pi\lambda} \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{i} - \frac{x_2^2 F_x}{4a} \sum_{i=1}^n \frac{1}{i^2} \right). \quad (11)$$

Поделив (10) на (11), получаем выражение для коэффициента температуропроводности

$$a = F_x \frac{\left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{i^2} \right) \left(\frac{T_{\text{зад}}}{T_{\text{изм}}} x_2^2 - x_1^2 \right)}{4 \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{i} \right) \left(\frac{T_{\text{зад}}}{T_{\text{изм}}} - 1 \right)}. \quad (12)$$

Подставляя в (8) найденный коэффициент температуропроводности, находим коэффициент теплопроводности

$$\lambda = \frac{q_n F_x}{2\pi T_{\text{зад}}} \left(\sum_{i=1}^n \frac{1}{i} - \frac{x_1^2 F_x}{4a} \sum_{i=1}^n \frac{1}{i^2} \right). \quad (13)$$

Исследовали образцы таких строительных материалов, как красный и силикатный кирпич, керамзитный бетон. Для реализации метода использовали микропроцессорную информационно-измерительную систему (ИИС) (рис. 3).

Исследуемый образец 1 нагревали с помощью импульсного воздействия высокочастотного электромагнитного поля по линии 4 заданного размера. Излучающая антенна 5 с вмонтированной в нее линзой 3 соединялась с СВЧ-генератором 2. После микроволнового воздействия осуществляли контроль температуры на теплоизолированной от окружающей среды поверхности исследуемого объекта в двух точках, находящихся соответственно на расстоянии x_1 и x_2 (обычно 2 и 5 мм) от линии электромагнитного воздействия. Для этого использовали бесконтактные первичные измерительные преобразователи (ПИП) температуры инфракрасного диапазона 6, сфокусированные на поверхность исследуемого объекта.

ПИП через коммутатор 7, нормирующий прецизионный усилитель 8 и аналого-цифровой преобразователь (АЦП) 9, подключали к микропроцессору 10. Микропроцессор соединяли через порт ввода-вывода 11 с СВЧ-генератором и коммутатором, который осуществлял подключение ПИП в соответствии с разработанным на основе предложенного метода алгоритмом. Полученные данные выводились на индикатор 12. С их помощью исковые теплофизические характеристики рассчитывали с использованием соотношений (12) и (13), описывающих тепловые процессы в полуограниченном в тепловом отношении объекте.

Образцы строительных материалов нагревали при температуре окружающей среды $20 \pm \pm 2$ °С. Поверхность исследуемого образца теплоизолировали от окружающей среды, исключая линию теплового воздействия и точки контроля температуры x_1 и x_2 (в теплоизоляционном покрытии присутствовали щель для линейного нагрева и отверстия для фокусировки бесконтактных ПИП).

Обсуждение результатов

В таблице приведены результаты определений ТФХ исследуемых образцов с использованием поверенных приборов ИТ-Л-400 (при расчете

ТФХ строительных материалов

The thermophysical characteristics of building materials

$\tau_{\text{ред}}, \text{ с}$	$F_x, 10^{-2} \text{ Гц}$	$T_{\text{зад}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{изм}}, ^\circ\text{C}$	Метод						Погрешность предложенного метода	
				Традиционный [14]		Предлагаемый		Справочные данные [1, 16]			
				$\alpha, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\alpha, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\alpha, 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$	$\lambda, \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$	$\Delta\alpha/\alpha, \%$	$\Delta\lambda/\lambda, \%$
Красный кирпич											
484	8,3	40	28,75	0,395	0,724	0,389	0,710	0,362	0,657	7,46	8,07
482	7,1	40	27,87	0,397	0,721	0,337	0,706	0,362	0,657	6,91	7,60
485	7,6	40	27,93	0,396	0,719	0,331	0,702	0,362	0,657	8,56	6,85
481	8,0	40	29,01	0,394	0,723	0,385	0,702	0,362	0,657	6,35	6,85
483	7,6	40	29,04	0,396	0,720	0,394	0,705	0,362	0,657	8,84	7,31
Силикатный кирпич											
442	12,5	40	27,40	0,611	0,797	0,512	0,774	0,558	0,721	6,27	7,35
438	11,2	40	26,69	0,614	0,790	0,514	0,778	0,558	0,721	7,89	7,91
441	12,2	40	27,11	0,615	0,795	0,513	0,765	0,558	0,721	8,06	6,10
439	11,1	40	27,00	0,619	0,787	0,511	0,768	0,558	0,721	8,42	6,52
443	11,8	40	26,73	0,617	0,792	0,508	0,775	0,558	0,721	8,96	7,49
Керамзитный бетон											
697	7,7	45	32,05	0,312	0,623	0,264	0,602	0,283	0,562	6,71	7,12
703	6,9	45	31,26	0,315	0,625	0,258	0,612	0,283	0,562	8,83	8,90
702	6,7	45	32,11	0,313	0,621	0,263	0,600	0,283	0,562	7,07	6,76
704	7,4	45	31,75	0,316	0,620	0,262	0,603	0,283	0,562	7,72	7,83
698	7,1	45	31,98	0,317	0,624	0,259	0,599	0,283	0,562	8,48	6,58

погрешности справочные данные принимали за эталонные).

Примененный адаптивный поиск оптимального теплового воздействия позволяет сохранить целостность исследуемого объекта, так как в этом случае нагрев осуществляется до заранее заданной температуры (на 20 – 30 % ниже температуры термодеструкции исследуемого материала). Кроме того, в предложенном методе контролируются высокие по уровню значения температуры, что повышает точность температурно-временных измерений. Информация, снимаемая в частотно-импульсной форме (при традиционных способах — в аналоговой), легко преобразовывается в цифровой вид. Это существенно уменьшает долю случайной составляющей общей погрешности измерений за счет снижения воздействия на информативный параметр случайных помех. За счет частотно-импульсного нагрева тепловому воздействию подвергается большой объем исследуемого материала (температурное поле формируется вследствие прогрева большого объема образца). А поскольку строительные материалы чаще всего неоднородны, дисперсны и анизотропны, то такой прогрев дает возможность получить интегральное и усредненное по объему значение контролируемой температуры, что также повышает точность определения искомых ТФХ. В итоге точность результатов возрастает в среднем на 2 – 3 %.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что предложенный метод имеет ряд существенных преимуществ в точности определения ТФХ перед традиционными методами. Это дает возможность успешного его применения в практике теплофизических измерений, строительной теплотехнике и различных отраслях промышленности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Клюев В. В. Приборы для неразрушающего контроля материалов и изделий. Справочник. — М.: Машиностроение, 1976. — 182 с.
2. Чернышов А. В., Иванов Г. Н. Метод неразрушающего контроля теплофизических свойств многослойных теплозащитных покрытий и изделий / Контроль. Диагностика. 2007. № 6(108). С. 50 – 54.
3. Чернышова Т. И., Чернышов В. Н. Методы и средства неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов. — М.: Машиностроение, 2001. — 240 с.
4. Головин Ю. И. и др. Новый подход и экспресс-метод определения кинетических теплофизических характеристик материалов / Информационно-сенсорные системы в теплофизических исследованиях: сб. науч. статей. — Тамбов: ТГТУ, 2018. С. 193 – 195.
5. Чернышов А. В. Метод неразрушающего контроля теплофизических характеристик многослойных изделий / Контроль. Диагностика. 2003. № 6. С. 40 – 44.

6. Артюхина Е. Л., Пономарев С. В. Технические средства контроля теплопроводности твердых неметаллических материалов / Труды ТГТУ. 2008. № 21. С. 87 – 89.
7. Голиков Д. О., Чернышов А. В., Жарикова М. В. Микроволновый метод и измерительная система неразрушающего контроля теплофизических характеристик строительных материалов / Проблемы техногенной безопасности и устойчивого развития: сб. науч. ст. — Тамбов: ТГТУ, 2011. С. 230 – 234.
8. Чернышов В. Н., Жарикова М. В., Чернышов А. В. Микроволновый метод неразрушающего контроля теплофизических характеристик строительных материалов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 10. С. 29 – 34. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-29-34.
9. Чернышов В. Н., Чернышова Т. И. Методы и информационно-измерительные системы неразрушающего контроля теплофизических свойств материалов и изделий. — СПб.: Экспертные решения, 2016. — 384 с.
10. Пономарев С. В., Дивин А. Г. Применение математического моделирования и оптимизации при проектировании и модернизации методов и устройств для теплофизических измерений / Современные методы и средства исследования теплофизических свойств веществ: материалы конференции. — СПб.: ИТМО, 2017. С. 13 – 14.
11. Селиванова З. М., Куренков Д. С. Моделирование измерительных сигналов интеллектуальной информационно-измерительной системы дистанционного контроля теплофизических свойств твердых материалов / Информационно-сенсорные системы в теплофизических исследованиях: сб. науч. статей. Т. 1. — Тамбов: ТГТУ, 2018. С. 308 – 311.
12. Ponomarev S. V., Divin A. G. Mathematical methods of metrology and optimization application in the design and modernization of techniques and devices for thermophysical measurements / 27th International scientific symposium “Metrology and metrology assurance 2017”. Proceedings of the symposium. — Sozopol: Technical University of Sofia, 2017. P. 112 – 114.
13. Пюшнер Г. Нагрев энергией сверхвысоких частот. — М.: Энергия, 1968. — 312 с.
14. Пат. 2399911 РФ, МПК G 01 N 25/18. Способ определения теплофизических характеристик строительных материалов (варианты) / Чернышов В. Н., Голиков Д. О., Чернышов А. В.; заявитель и патентообладатель ТГТУ. — № 2008145926/28; заявл. 20.11.2008; опубл. 20.09.2010, Бюл. № 26.
15. Лыков А. В. Теория теплопроводности. — М.: Высшая школа, 1967. — 599 с.
16. Франчук А. У. Таблицы теплотехнических показателей строительных материалов. — М.: НИИ строительной физики, 1969 г. — 144 с.

REFERENCES

1. Klyuev V. V. Devices for non-destructive testing of materials and products. Directory. — Moscow: Mashinostroenie, 1976. — 182 p. [in Russian].
2. Chernyshov A. V., Ivanov G. N. Method of non-destructive testing of thermophysical properties of multilayer heat-shielding coatings and products / Kontrol. Diagn. 2007. N 6(108). P. 50 – 54 [in Russian].
3. Chernyshova T. I., Chernyshov V. N. Methods and means of non-destructive testing of thermophysical properties of materials. — Moscow: Mashinostroenie, 2001. — 240 p. [in Russian].
4. Golovin Yu. I. et al. A new approach and a rapid method for determining the kinetic thermal characteristics of materials / Information-sensory systems in thermophysical research: a collection of scientific articles. — Tambov: TGTU, 2018. P. 193 – 195 [in Russian].
5. Chernyshov A. V. Method of non-destructive testing of thermal characteristics of multilayer products / Kontrol. Diagn. 2003. N 6. P. 40 – 44 [in Russian].
6. Artyuhina E. L., Ponomarev S. V. Technical means of controlling the thermal diffusivity of solid non-metallic materials / Trudy TGTU. 2008. N 21. P. 87 – 89 [in Russian].

7. **Golikov D. O., Chernyshov A. V., Zharikova M. V.** Microwave method and measuring system for non-destructive testing of thermophysical characteristics of building materials / Problems of technological safety and sustainable development: a collection of scientific articles. — Tambov: TGTU, 2011. P. 230 – 234 [in Russian].
8. **Chernyshov V. N., Zharikova M. V., Chernyshov A. V.** Microwave method of nondestructive testing of the thermal characteristics of building materials / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* 2018. Vol. 84. N 10. P. 29 – 34. DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-10-29-34.
9. **Chernyshov V. N., Chernyshova T. I.** Methods and information-measuring systems for non-destructive testing of the thermophysical properties of materials and products. — St. Petersburg: Ekspertnye resheniya, 2016. — 384 p. [in Russian].
10. **Ponomarev S. V., Divin A. G.** Application of mathematical modeling and optimization in the design and modernization of methods and devices for thermophysical measurements / Modern methods and means of studying the thermophysical properties of substances: conference proceedings. — St. Petersburg: ITMO, 2017. P. 13 – 14 [in Russian].
11. **Selivanova Z. M., Kurenkov D. S.** Simulation of measuring signals of an intellectual information-measuring system for remote control of the thermophysical properties of solid materials / Information-sensory systems in thermophysical research: a collection of scientific articles. Vol. 1. — Tambov: TGTU, 2018. P. 308 – 311 [in Russian].
12. **Ponomarev S. V., Divin A. G.** Mathematical methods of metrology and optimization application in the design and modernization of techniques and devices for thermophysical measurements / 27th International scientific symposium “Metrology and metrology assurance 2017”. Proceedings of the symposium. — Sozopol: Technical University of Sofia, 2017. P. 112 – 114.
13. **Pyushner G.** Heating energy ultra-high frequency. — Moscow: Énergiya, 1968. — 312 p. [in Russian].
14. Pat. 2399911 RF, IPC G 01 N 25/18. Method for determining the thermal characteristics of building materials (options) / Chernyshov V. N., Golikov D. O., Chernyshov A. V.; applicant and patent holder TSTU. — N 2008145926/28; appl. 20.11.2008; publ. 20.09.2010. Byull. N 26.
15. **Lykov A. V.** Theory of heat conduction. — Moscow: Vysshaya shkola, 1967. — 599 p. [in Russian].
16. **Franchuk A. U.** Tables of heat engineering indicators of building materials. — Moscow: NII Stroitel'noi fiziki, 1969. — 144 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-2-37-43>

КОНТРОЛЬ ДЕФЕКТОВ В МНОГОСЛОЙНЫХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛАХ СВЧ-МЕТОДОМ

© Александр Игоревич Казьмин*, Павел Александрович Федюнин

Военно-воздушная академия имени Н. Е. Жуковского и Ю. А. Гагарина, Россия, 394064, Воронеж, ул. Старых Большеви-
ков 54А; *e-mail: alek-kazmin@yandex.ru*Статья поступила 22 июня 2019 г. Поступила после доработки 23 декабря 2019 г.
Принята к публикации 24 декабря 2019 г.*

Развитие современного машиностроения неразрывно связано с разработкой новых типов многослойных диэлектрических материалов, в которых значения относительных диэлектрических проницаемостей слоев могут значительно отличаться друг от друга. Существующие радиоволновые методы контроля межслойных дефектов в подобных материалах характеризуются низкой точностью реконструкции геометрических параметров дефектов. Представлены результаты исследования протяженных межслойных дефектов в трехслойном диэлектрическом покрытии полиметилметакрилат — фторопласт Ф-4Д — полутвердая резина методом поверхностных электромагнитных волн. Метод основан на решении обратных задач по реконструкции геометрических параметров протяженных дефектов многослойных материалов по частотной зависимости коэффициента ослабления поля поверхностной медленной электромагнитной волны. В отличие от методов, использующих в качестве информативного параметра комплексный коэффициент отражения, данный подход позволяет повысить точность реконструкции геометрических параметров дефектов за счет учета линейной зависимости коэффициента ослабления от частоты, а также уменьшения количества фиксированных частот измерений. При этом процедура определений достаточно проста, так как измеряется только напряженность поля поверхностной электромагнитной волны, а необходимость в фазовых измерениях отсутствует. С использованием полученных экспериментальных данных на многочастотном измерительном комплексе в диапазоне 10 – 11 ГГц с помощью разработанного метода проведена реконструкция межслойных дефектов в исследуемом покрытии с относительной погрешностью оценки их геометрических параметров (толщин) не более 10 %. Предложенный подход может быть применен при исследовании многослойных диэлектрических покрытий на металле, при обнаружении расслоений, отсутствия клея или плохой адгезии между слоями. Кроме того, он пригоден для контроля дефектов в полупроводниковых, ферритовых и композиционных материалах.

Ключевые слова: многослойное диэлектрическое покрытие; дефект; обратная задача; коэффициент ослабления поля поверхностной электромагнитной волны; метод поперечного резонанса.

CONTROL OF DEFECTS IN THE MULTILAYER DIELECTRIC MATERIALS AND COATINGS IN THE MICROWAVE RANGE

© Aleksandr I. Kaz'min*, Pavel A. Fedyunin

Zhukovsky and Gagarin Air Force Academy, 54A, ul. Starykh Bolshevikov, Voronezh, 394064, Russia;
*e-mail: alek-kazmin@yandex.ru*Received June 22, 2019. Revised December 23, 2019. Accepted December 24, 2019.*

The development of modern engineering is inextricably linked with the development of the new types of multilayer dielectric materials. Existing radio wave methods for monitoring interlayer defects in such materials exhibit low accuracy in reconstructing the geometric parameters of defects. The results of studying extended interlayer defects in the three-layer coating consisting of polymethyl methacrylate, F-4D PTFE, and semi-hard rubber by the method of surface electromagnetic waves are presented. The method is based on the solution of inverse problems in the reconstruction of the geometric parameters of extended interlayer defects of special multilayer materials and coatings from the frequency dependence of the attenuation coefficient of the field of a slow surface electromagnetic wave. Unlike the methods that make use from the complex reflection coefficient we proposed to increase the accuracy of the reconstruction of the geometric parameters of extended interlayer defects taking into account the linear frequency dependence of the attenuation coefficient as well as reducing the number of fixed measurement frequencies. Moreover, the determination procedure is rather simple, since only the field strength of the surface electromagnetic

wave is measured, and there is no need for phase measurements. Experimental data obtained on a multifrequency measuring complex in the range of 10 – 11 GHz were used for reconstruction of the interlayer defects in the coating under study. The developed method provided a relative error of thickness estimation below 10%. The proposed method approach can be used in studying multilayer dielectric coatings on the metal for detection of delamination in the lack of glue or poor adhesion between the layers. The developed method is also suitable for control of the defects in semiconductors, ferrite and composite materials.

Keywords: multilayer dielectric coating; defect; inverse problem; attenuation coefficient of the field of the surface electromagnetic wave; transverse resonance method.

Введение

Многослойные диэлектрические материалы и покрытия широко применяют в изделиях современного машиностроения. Неразрушающий контроль качества таких диэлектриков (оценка параметров слоев, обнаружение межслойных дефектов и др.) приобретает все возрастающее значение в связи с ростом их удельного веса среди новых материалов.

При исследовании многослойных конструкций дефекты подразделяют на локальные (воздушный пузырь), соизмеримые или меньше длины волны, и протяженные («расслоение», «отслоение»), размеры которых больше длины волны [1, 2].

На практике наибольшее распространение получили радиоволновые методы дефектоскопии многослойных материалов, основанные на решении обратных задач по результатам измерения параметров отраженных от объекта контроля электромагнитных волн (ЭМВ) СВЧ-диапазона. В качестве информативного параметра при этом выступает комплексный коэффициент отражения $\hat{R}(f, \xi_{\Pi}, \xi_d)$, где $\xi_{\Pi} = \{\varepsilon_i, \varepsilon_{i+1}, \dots, \varepsilon_N; b_i, b_{i+1}, \dots, b_N\}$ — вектор, описывающий электрофизические и геометрические параметры (ЭФГП) N -слойного материала; $\varepsilon_i, \varepsilon_{i+1}, \dots, \varepsilon_N, b_i, b_{i+1}, \dots, b_N$ — диэлектрические проницаемости и толщины слоев; f — частота зондирующего сигнала; $\xi_d = \{d_s, d_{s+1}, \dots, d_M\}$ — вектор геометрических параметров дефектов (толщин) [1 – 5].

Вместе с тем радиоволновые методы «на отражение» не всегда обеспечивают заданные достоверность и вероятность обнаружения межслойных дефектов многослойных контрастных (по относительной диэлектрической проницаемости) диэлектрических сред. Это вызвано тем, что при проведении измерений не учитывают отличие фронта ЭМВ от плоского, эффект фокусировки ЭМВ слоем диэлектрика, отличие формы поверхности диэлектрика от плоской и конечный размер образцов исследуемых структур. Кроме того, как правило, исследуемый материал размещают в ближней зоне передающей антенны, а это приводит к тому, что излучаемая антенной ЭМВ — расходящаяся в пределах исследуемой области многослойного материала. В результате отра-

жения от его глубоких границ и контрастность скачков диэлектрической проницаемости слоев уменьшаются [5, 6]. Использование апертурных антенн, размер раскрытия которых превышает рабочую длину волны, также снижает точность и локальность проводимых измерений [5].

Выражения для коэффициента отражения $\hat{R}(f, \xi_{\Pi}, \xi_d)$ — осциллирующие функции с амплитудой, убывающей при возрастании общей толщины материала. Поэтому для приемлемой точности определения положения межслойных дефектов требуются измерения в довольно широкой полосе частот ($\Delta f = 5 - 6$ ГГц и более) [6].

СВЧ-метод определения ЭФГП многослойных диэлектрических покрытий основан на электродинамической модели взаимодействия поверхностных медленных электромагнитных волн (ПМЭМВ) E - или H -типов СВЧ-диапазона с исследуемым материалом [7]. Информативный параметр — коэффициент ослабления поля ПМЭМВ по нормали к поверхности покрытия [7]. Основу метода составляет решение системы дисперсионных уравнений, число которых равно количеству неизвестных электрофизических параметров. Однако в этом случае решение задачи является некорректным, поскольку малые изменения в исходных данных (значениях коэффициента ослабления поля ПМЭМВ) приводят к существенным погрешностям оценки ЭФГП многослойного материала (в том числе и при контроле в нем протяженных дефектов). Поэтому требуемое высокоточное измерение коэффициента ослабления на практике не всегда возможно.

Цель работы — разработка метода контроля протяженных дефектов в многослойных диэлектрических материалах на основе определения их геометрических параметров (толщин) и положения относительно слоев исследуемого материала.

Обратная задача

Обратную нелинейную задачу реконструкции геометрических параметров межслойных дефектов по измеренным значениям коэффициента ослабления поля ПМЭМВ решали методом вычислительной диагностики, который сводит задачу к нахождению минимума целевой функции [3]. Отметим, что от решения обратной задачи зави-

сят точность и достоверность реконструкции внутренней структуры материала.

В простейшем случае в многослойном покрытии с N слоями могут возникнуть N дефектов — один дефект (типа «отслоение») между покрытием и металлической подложкой и $N - 1$ дефектов (типа «расслоение») между слоями. При этом дефекты рассматриваются как дополнительные слои в многослойном материале с отличными от основной среды свойствами [2].

Для оценки вероятностей обнаружения протяженных дефектов в многослойных материалах использовали статистический критерий оптимальности Неймана – Пирсона [9, 10].

После обнаружения дефекта оценивали его местоположение относительно слоев материала и геометрические размеры, т.е. проводили реконструкцию профиля многослойного покрытия в поперечном направлении (по нормали от металлической подложки) с учетом появления дополнительных «слоев» в виде дефектов.

Задача определения толщин дефектных «слоев» сводится к нахождению вектора геометрических параметров дефектов (толщин) $\xi_d = \{d_s, d_{s+1}, \dots, d_M\}$ многослойного материала по коэффициенту ослабления поля ПМЭМВ $\alpha(f, \xi_\Pi, \xi_d)$. Иначе говоря, определение вектора ξ_d заключается в нахождении оператора, обратного $\alpha(f, \xi_\Pi, \xi_d)$:

$$\xi = \arg(f, \xi_\Pi, \xi_d). \quad (1)$$

Отметим, что коэффициент ослабления поля ПМЭМВ для оценки вектора ξ_d анализируется на конечном дискретном наборе частот — $\alpha(f_k, \xi_\Pi, \xi_d)$, $k = 1, \dots, L$, где L — количество фиксированных частот. Кроме того, в отличие от задач, в которых ЭФГП слоев не известны, при дефектоскопии вектор $\xi_\Pi = \{\varepsilon_i, \varepsilon_{i+1}, \dots, \varepsilon_N; b_i, b_{i+1}, \dots, b_N\}$ известен априорно.

Для решения обратной задачи из области допустимых значений $\xi_d \in \xi_{доп}$ находили вектор оценки параметров ξ_{d0} , обеспечивающий минимум целевой функции $\rho(\xi_d)$, построенной по невязке между экспериментально полученными $\alpha_s(f, \xi_\Pi, \xi_d)$ и расчетными на частотах f_k ($k = 1, 2, \dots, L$) значениями коэффициента ослабления $\alpha_m(f, \xi_\Pi, \xi_d)$ [3, 4]:

$$\min \rho(\xi_d) = \rho(\xi_{d0}), \quad (2)$$

где

$$\rho(\xi_d) = \sum_{k=1}^L \left| \frac{\alpha_s(f, \xi_\Pi, \xi_d) - \alpha_m(f_k, \xi_\Pi, \xi_d)}{\alpha_m(f_k, \xi_\Pi, \xi_d)} \right|^2.$$

Начальное приближение параметров дефектов по совокупности параметров ξ_n , гарантирующее определение минимума функционала (2), находили путем задания грубой «сетки» в области допустимых значений вектора геометрических параметров дефектов (толщин) [4]:

$$\min \rho(\xi_p) = \rho(\xi_n), \quad (3)$$

где

$$\rho(\xi_p) = \sum_{k=1}^L \sum_{p=1}^Q \left| \frac{\alpha_s(f, \xi_\Pi, \xi_d) - \alpha_m(f_k, \xi_\Pi, \xi_{dp})}{\alpha_m(f_k, \xi_\Pi, \xi_{dp})} \right|^2.$$

Таким образом, для определения местоположения дефектов необходимо решить прямую задачу, т.е. в общем случае знать теоретические значения коэффициента ослабления поля ПМЭМВ $\alpha_m(f, \xi_\Pi, \xi_d)$.

Прямая задача

Градиентные и релаксационные методы минимизации по сравнению с прямыми резко сокращают число итераций, выполняемых в ходе расчета, но при этом возрастают требования к точности начального приближения. Исходя из этого, для минимизации функционалов (2) и (3) использовали прямой метод Неллера – Мида, реализованный в компьютерной программе Wolfram Mathematica.

Прямая задача сводится к решению дисперсионного уравнения для многослойного материала с дополнительными «слоями» в виде протяженных дефектов типа «отслоение» и «расслоение», корни которого — коэффициенты ослабления поля ПМЭМВ $\alpha(f, \xi_\Pi, \xi_d)$ для заданной частоты f [11]:

$$D(\alpha(f, \xi_\Pi, \xi_d); f) = 0. \quad (4)$$

С учетом того, что ЭФГП слоев известны априорно, прямая задача заключается в нахождении неизвестных коэффициентов $\alpha(f, \xi_\Pi, \xi_d)$ по известным «пробным» геометрическим параметрам дефектов $d_s, d_{s+1}, \dots, d_M$ на частотах f_k ($k = 1, 2, \dots, L$).

Многослойное слоисто-однородное диэлектрическое покрытие с дефектами характеризуется векторами ЭФГП $\xi_\Pi = \{\varepsilon_i, \varepsilon_{i+1}, \dots, \varepsilon_N; b_i, b_{i+1}, \dots, b_N\}$, $i = 1, \dots, N$ (ε_i, b_i — относительные диэлектрическая проницаемость и толщина i -го слоя; N — количество слоев покрытия) и геометрических параметров (толщин) дефектов $\xi_d = \{d_s, d_{s+1}, \dots, d_M\}$ (d_s — толщина s -го дефекта, M — количество «слоев» дефектов). Область над многослойным покрытием рассматривали как от-

дельный слой $N + 1$ с ЭФГП $\varepsilon_{N+1} = \varepsilon_0$ и $b_{N+1} = \infty$.

Минимизируя функционал (2), рассчитывали коэффициенты ослабления $\alpha(f, \xi_{\Pi}, \xi_{\Delta})$. При этом использовали по возможности максимально простые алгоритмы построения и решения дисперсионного уравнения (4). Для многослойного материала с дефектами уравнение (4) составляли методом эквивалентных схем, основанным на формализации метода поперечного резонанса для случая покрытия с произвольным числом слоев [12].

В качестве дисперсионного уравнения для собственных волн в многослойном диэлектрическом покрытии использовали уравнение поперечного резонанса, записанное относительно произвольно выбранного опорного сечения y_0 [12 – 15]:

$$Z_{up}(y) + Z_{down}(y) = 0, \quad (5)$$

где $Z_{up}(y)$, $Z_{down}(y)$ — эквивалентные характеристические сопротивления «вверх» и «вниз» относительно y_0 (в качестве опорного сечения y_0 выбрали границу между металлическим основанием и первым слоем покрытия).

Пусть ПМЭМВ будут E -типа. Коэффициент ослабления поля ПМЭМВ $\alpha(f, \xi_{\Pi}, \xi_{\Delta})$ связан с постоянной распространения γ и поперечными волновыми числами q_i и v_s в слоях покрытия и дефектных «слоях» следующими зависимостями [14]:

$$\begin{aligned} &\text{в области над многослойным покрытием с дефектами} \left(y > \sum_{i=1}^N b_i + \sum_{j=1}^M d_j \right) — \\ &\alpha(f, \xi_{\Pi}, \xi_{\Delta}) = \sqrt{\gamma^2 - k_0^2}, \end{aligned} \quad (6)$$

где $k_0 = 2\pi/\lambda$ — волновое число свободного пространства;

в слое диэлектрического покрытия —

$$q_i = \sqrt{k_i^2 - k_0^2 - \alpha^2(f, \xi_{\Pi}, \xi_{\Delta})}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (7)$$

где $k_i = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{\varepsilon_i}$ — волновое число i -го слоя покрытия; ε_i — относительная диэлектрическая проницаемость;

в «слое» дефектов —

$$v_s = -j\alpha(f, \xi_{\Pi}, \xi_{\Delta}), \quad s = 1, \dots, M, \quad (8)$$

где j — мнимая единица.

С учетом (7) – (9) выразим характеристические сопротивления слоев покрытия и «слоев» дефектов через коэффициент $\alpha(f, \xi_{\Pi}, \xi_{\Delta})$ [13]:

в области над многослойным покрытием с дефектами —

$$Z_{N+1} = Z_0 = -\frac{j\alpha(f, \xi_{\Pi}, \xi_{\Delta})}{\omega \varepsilon_0}, \quad (9)$$

где $\omega = 2\pi f$ — круговая частота; ε_0 — диэлектрическая постоянная;

в слое диэлектрического покрытия —

$$Z_i = \frac{q_i}{\omega \varepsilon_0 \varepsilon_i}, \quad i = 1, \dots, N, \quad (10)$$

где q_i — поперечное волновое число ПМЭМВ в i -м слое покрытия, определяемое по выражению (7);

в «слое» дефектов —

$$Z_s = Z_0 = \frac{v_s}{\omega \varepsilon_0}, \quad s = 1, \dots, M. \quad (11)$$

Эквивалентное характеристическое сопротивление «вверх» $Z_{up}(y)$ слоев покрытия ($i = 1, \dots, N + 1$) с учетом «слоев» дефектов ($s = 1, \dots, M$) относительно опорного сечения y_0 находили путем последовательного применения формулы трансформации волновых сопротивлений методом теории цепей [13] (рекуррентная формула справедлива при числе слоев покрытия два и более):

$$\begin{aligned} \bar{Z}(s, i) &= Z_s \frac{Z_i + jZ_s \operatorname{tg}(v_s d_s)}{\bar{Z}_s + jZ_i \operatorname{tg}(v_s d_s)}, \quad \bar{Z}(s, \dots, s+1) = \bar{Z}(s, i) \frac{Z_{s+1} + j\bar{Z}(s, i) \operatorname{tg}(q_i b_i)}{\bar{Z}(s, i) + jZ_{s+1} \operatorname{tg}(q_i b_i)}, \\ \bar{Z}(s, \dots, i+1) &= \bar{Z}(s, \dots, s+1) \frac{Z_{i+1} + j\bar{Z}(s, \dots, s+1) \operatorname{tg}(v_{s+1} d_{s+1})}{\bar{Z}(s, \dots, s+1) + jZ_{i+1} \operatorname{tg}(v_{s+1} d_{s+1})}, \dots, \\ \bar{Z}(s, \dots, M) &= \bar{Z}(i, \dots, N-1) \frac{Z_M + j\bar{Z}(i, \dots, N-1) \operatorname{tg}(q_{N-1} b_{N-1})}{\bar{Z}(i, \dots, N-1) + jZ_M \operatorname{tg}(q_{N-1} b_{N-1})}, \quad \bar{Z}(i, \dots, N) = \bar{Z}(s, \dots, M) \frac{Z_N + j\bar{Z}(s, \dots, M) \operatorname{tg}(v_M d_M)}{\bar{Z}(s, \dots, M) + jZ_N \operatorname{tg}(v_M d_M)}, \\ \bar{Z}(i, \dots, N+1) &= \bar{Z}(i, \dots, N) \frac{Z_{N+1} + j\bar{Z}(i, \dots, N) \operatorname{tg}(q_{N+1} b_{N+1})}{\bar{Z}(i, \dots, N) + jZ_{N+1} \operatorname{tg}(q_{N+1} b_{N+1})}, \quad i = 1, \dots, N, \quad s = 1, \dots, M. \end{aligned} \quad (12)$$

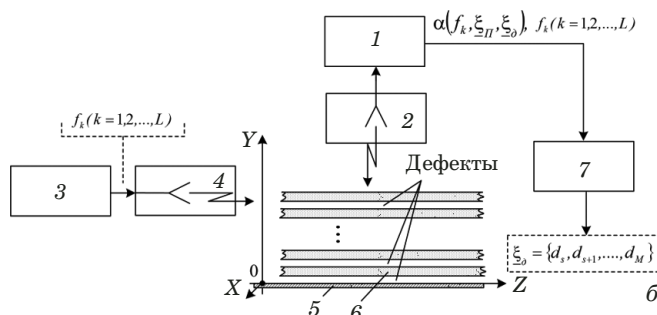


Рис. 1. Измерительный комплекс (а) и его структурная схема (б)

Fig. 1. The measuring complex (a) and block diagram (b)

Получили, что

$$\mathbf{Z}_{\text{up}}(y) = \mathbf{Z}(s, \dots, N + 1), \quad (13)$$

где $\mathbf{Z}(s, \dots, N + 1)$ — характеристическое сопротивление, найденное в результате последовательной трансформации сопротивлений слоев покрытия и «слоев» дефектов.

Характеристическое сопротивление «вниз» относительно опорного сечения y_0 принимали равным нулю ($\mathbf{Z}_{\text{down}}(y) = 0$), поскольку ниже y_0 слой покрытия отсутствуют.

Итоговое дисперсионное уравнение для многослойного диэлектрического покрытия можно представить в следующем виде:

$$D(\alpha(f, \xi_{\text{П}}, \xi_{\text{Д}}); f) \equiv \mathbf{Z}(s, \dots, N + 1) = 0. \quad (14)$$

Материалы и оборудование

На рис. 1 представлены измерительный комплекс для обнаружения и оценки протяженных дефектов многослойных диэлектрических материалов в диапазоне СВЧ и его структурная схема (1 — блок измерения коэффициентов ослабления $\alpha(f, \xi_{\text{П}}, \xi_{\text{Д}})$ поля ПМЭМВ; 2 — приемная антенна; 3 — генератор СВЧ; 4 — антенна возбуждения ПМЭМВ; 5 — металлическая поверхность; 6 — многослойное диэлектрическое покрытие с числом слоев N и протяженными дефектами M ; 7 — блок решения обратной задачи по реконструкции

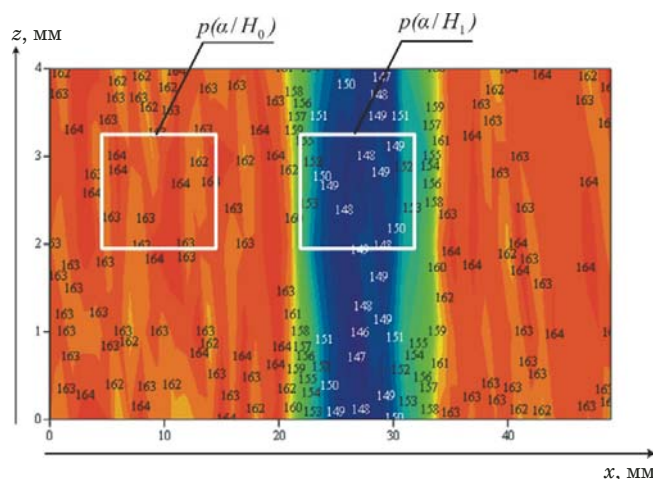


Рис. 2. Распределение коэффициентов ослабления поля ПМЭМВ по поверхности трехслойного диэлектрического покрытия с протяженными дефектами

Fig. 2. Distribution of the attenuation coefficient of the field of a surface electromagnetic wave over the surface of a three-layer dielectric coating with extended defects

геометрических параметров протяженных дефектов [8, 9].

Исследовали трехслойное диэлектрическое покрытие полиметилметакрилат ($b_1 = 1,8$ мм, $\varepsilon_1 = 3,8$) — фторопласт Ф-4Д ($b_2 = 3$ мм, $\varepsilon_2 = 2,2$) — полутвердая резина ($b_3 = 1$ мм, $\varepsilon_3 = 1,8$) с протяженными дефектами, полученными при помощи плоскопараллельных концевых мер длины: 1) «отслоение» ($d_1 = 0,3$ мм); 2) «расслоение» между 1-м и 2-м слоями ($d_2 = 0,3$ мм); 3) «расслоение» между 2-м и 3-м слоями ($d_3 = 0,25$ мм). Коэффициент ослабления поля ПМЭМВ $\alpha(f, \xi_{\text{П}}, \xi_{\text{Д}})$ определяли в диапазоне частот 10 – 11 ГГц (шаг — 0,1 ГГц).

Обсуждение результатов

Экспериментальное распределение коэффициентов ослабления поля ПМЭМВ $\alpha(f, \xi_{\text{П}}, \xi_{\text{Д}})$ для частоты $f = 10$ ГГц приведено на рис. 2. Видно, что в области покрытия без глубинных дефектов среднее значение коэффициента — около 160, а в области с дефектами — около 150 м^{-1} . Уменьшение коэффициента ослабления подтверждает теоретические расчеты. Аппроксимация экспериментальных данных с помощью метода модернизированных распределений Пирсона [16] показала, что распределения коэффициентов при отсутствии дефектов $p(\alpha/H_0)$ и при их наличии $p(\alpha/H_1)$ подчиняются нормальному закону.

При заданной вероятности $P_{\text{лт}} = 0,01$ вероятность обнаружения протяженных дефектов, рассчитанная на основе критерия Неймана – Пирсона, составила $P_{\text{по}} = 0,96$. Отметим, что в данном случае это обобщенная вероятность с учетом влияния всех трех дефектов.

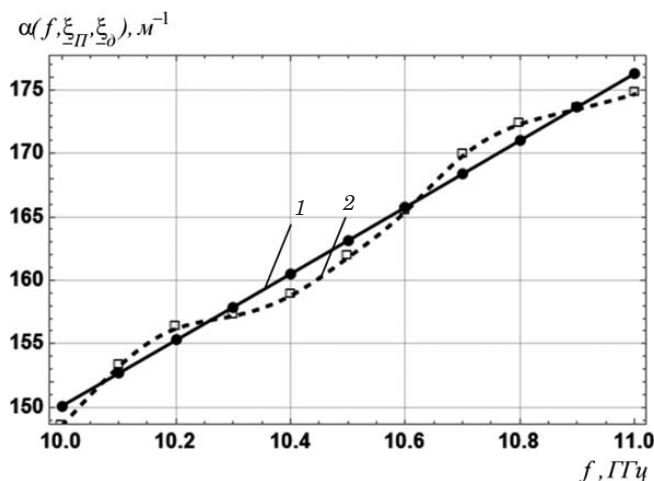


Рис. 3. Теоретическая (1) и экспериментальная (2) частотные зависимости коэффициента ослабления поля ПМЭМВ

Fig. 3. Theoretical (1) and experimental (2) frequency dependences of the attenuation coefficient of the field of a slow surface electromagnetic wave

После локализации области, под которой присутствуют дефекты, решали обратную задачу по реконструкции их параметров (толщин) в поперечном направлении (по нормали к поверхности). На область допустимых значений составляющих вектора геометрических параметров дефектов $\xi_d = \{d_s, d_{s+1}, \dots, d_M\}$ накладывали следующее ограничение:

$$d_s \in [0, 1; 0, 6 \text{ мм}]. \quad (15)$$

В качестве начального приближения ξ_n использовали решения обратной задачи, полученные на дискретной сетке, из области допустимых значений параметров (15) (для каждого из дефектов сетку задавали из равномерно расположенных в области допустимых значений шести значений $d_s \in [0, 1; 0, 2, \dots, 0, 6 \text{ мм}]$, $s = 1, \dots, 6$).

На рис. 3 для исследуемого покрытия приведены полученная численным решением дисперсионного уравнения (14) теоретическая и экспериментальная частотные зависимости коэффициента ослабления.

Видно, что зависимость имеет линейный характер. При контроле дефектов в многослойном материале это повышает точность и достоверность оценки геометрических параметров дефектов за счет уменьшения количества используемых фиксированных частот измерений. Отличие теоретических значений от экспериментальных не превышало 5 %. Основной вклад в погрешность обусловлен несинфазностью фронта ПЭМВ, возбуждаемой антенной.

Результат реконструкции геометрических параметров дефектов, полученный путем решения обратной задачи на основе частотной зави-

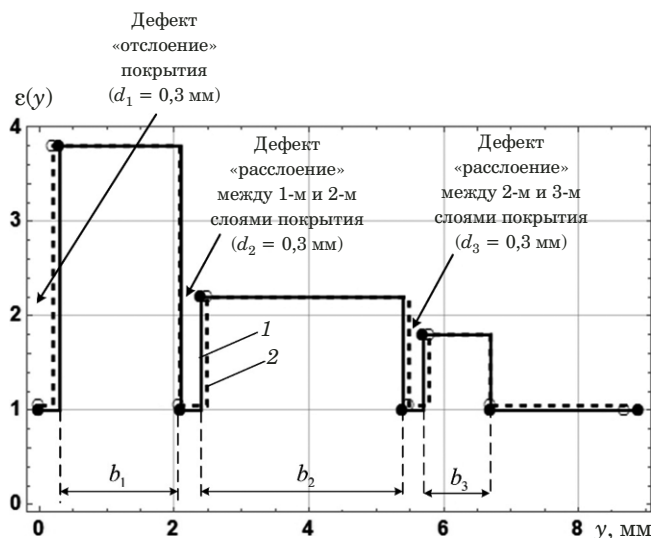


Рис. 4. Реконструированные профили трехслойного покрытия с дефектами по теоретическим (1) и экспериментальным (2) данным

Fig. 4. The profiles of a three-layer coating with defects reconstructed from theoretical (1) and experimental (2) data

симости коэффициента ослабления, приведен на рис. 4 (нормаль направлена вверх от металлической подложки). Относительная погрешность реконструкции составила 10 %.

Заключение

Таким образом, проведенные исследования показали, что разработанный радиоволновый метод реконструкции геометрических параметров протяженных дефектов в многослойных диэлектрических материалах по частотной зависимости коэффициента ослабления поля ПМЭМВ (в отличие от методов, использующих комплексный коэффициент отражения) позволяет повысить точность и достоверность реконструкции структуры дефектов. Повышение точности достигается в результате учета линейной зависимости коэффициента ослабления от частоты и, соответственно, уменьшения количества фиксированных частот измерений. Вероятность обнаружения протяженных межслойных дефектов составила $P_{по} = 0,96 - 0,98$, относительная погрешность реконструкции их геометрических параметров (толщин) — не более 10 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Михнев В. А.** Реконструктивная микроволновая структурокопия многослойных диэлектрических сред. — Мн.: Светоч, 2002. — 192 с.
2. **Клюев В. В., Соснин Ф. Р., Ковалев А. В. и др.** Неразрушающий контроль и диагностика: справочник. — М.: Машиностроение, 1995. — 408 с.
3. **Гринев А. Ю., Темченко В. С., Багно Д. В.** Радары подповерхностного зондирования. Мониторинг и диагностика сред и объектов. — М.: Радиотехника, 2013. — 391 с.

4. Финкельштейн М. И., Карпукhin В. И., Кутев В. А., Метелкин В. Н. Подповерхностная радиолокация. — М.: Радио и связь, 1994. — 216 с.
5. Lagarkov A. N., Matytsin S. M., Rozanov K. N., Sarychev A. K. Dielectric properties of fiber-filled composites / Journal of Applied Physics. 1998. Vol. 84. N 7. P. 3806 – 3814. DOI: 10.1063/1.368559.
6. Алексин С. Г., Дробахин О. О. Метод Ньютона – Канторовича: модификация итерационной процедуры для случая кусочно-постоянного профиля действительной диэлектрической проницаемости / Вестник днепропетровского университета. Серия Физика. Радиоэлектроника. 2009. № 2. Вып. 16. С. 117 – 124.
7. Казьмин А. И., Федюнин П. А. Метод измерения электрофизических параметров многослойных диэлектрических покрытий в диапазоне СВЧ / Контроль. Диагностика. 2018. № 11. С. 52 – 59. DOI: 10.14489/td.2018.11.
8. Федюнин П. А., Казьмин А. И. Способы радиоволнового контроля параметров защитных покрытий авиационной техники. — М.: Физматлит, 2013. — 190 с.
9. Федюнин П. А., Казьмин А. И., Манин В. А. СВЧ-способ дефектоскопии радиопоглощающих покрытий и устройство для его реализации / Контроль. Диагностика. 2017. № 11. С. 32 – 39. DOI: 10.14489/td.2017.11.
10. Шарп Р. Методы неразрушающих испытаний. / Пер. с англ. — М.: Мир, 1972. — 494 с.
11. Барыбин А. А. Электродинамика волноведущих структур. Теория возбуждения и связи волн. — М.: Физматлит, 2007. — 512 с.
12. Фелсен Л., Маркувиц Н. Излучение и рассеяние волн. Т. 1 / Пер. с англ. — М.: Мир, 1978. — 547 с.
13. Patrovsky A., Ke Wu. Dielectric Slab Mode Antenna for Integrated Millimeter-wave Transceiver Front-ends / Universal Journal of Electrical and Electronic Engineering, 2013. N 1(3). P. 87 – 93. DOI: 10.13189/ujeee.2013.010305.
14. Zhuozhu Chen, Zhongxiang Shen. Surface Waves Propagating on Grounded Anisotropic Dielectric Slab / Applied Sciences. 2018. N 8(1). DOI: 10.3390/app8010102.
15. Valerio G., Jackson D., Galli A. Fundamental properties of surface waves in lossless stratified structures / Proceedings of the Royal Society. 2010. Vol. 466. P. 2447 – 2469. DOI: 10.1098/rspa.2009.0664.
16. Карпов И. Г. Аппроксимация экспериментальных распределений радиолокационных сигналов с использованием модернизированных распределений Пирсона / Радиотехника. № 5. 2003. С. 56 – 61.
2. Klyuev V. V., Sosnin F. R., Kovalev A. B., et al. Non-destructive testing and diagnosis: a textbook. — Moscow: Mashinostroenie, 1995. — 408 p. [in Russian].
3. Grinev A. Yu., Temchenko V. S., Bagno D. V. Ground penetrating radar. Monitoring and diagnostics of media and objects. — Moscow: Radiotekhnika, 2013. — 391 p. [in Russian].
4. Finkelshtein M. I., Karpukhin V. I., Kutev V. A., Metelkin V. N. Subsurface radiolocation. — Moscow: Radio i svyaz, 1994. — 216 p. [in Russian].
5. Lagarkov A. N., Matytsin S. M., Rozanov K. N., Sarychev A. K. Dielectric properties of fiber-filled composites / Journal of Applied Physics. 1998. Vol. 84. N 7. P. 3806 – 3814. DOI: 10.1063/1.368559.
6. Aleksin S. G., Drobakhin O. O. Newton – Kantorovich method: modification of the iterative procedure for the case of a piecewise constant real dielectric constant profile / Vestn. Dnepropetr. Univ. Ser. Fiz. Radioelektronika. 2009. N 2. P. 117 – 124 [in Russian].
7. Kaz'min A. I., Fedyunin P. A. Method measurement of electrophysical parameters of multilayer dielectric coatings in the microwave range / Kontrol. Diagnostika. 2018. N 11. P. 52 – 59 [in Russian]. DOI: 10.14489/td.2018.11.
8. Fedyunin P. A., Kaz'min A. I. Methods of radio wave monitoring of the parameters of protective coatings of aviation equipment. — Moscow: Fizmatlit, 2013 — 190 p. [in Russian].
9. Fedyunin P. A., Kaz'min A. I., Manin V. A. Microwave-method flaw detection of radio-absorbing coatings and device for its implementation. Kontrol'. Diagnostika. 2017. N 11. P. 32 – 39 [in Russian]. DOI: 10.14489/td.2017.11.
10. Sharn R. Non-destructive testing methods. — Moscow: Mir, 1972. — 494 p. [Russian translation].
11. Barybin A. A. Electrodynamics of waveguiding structures. Theory of excitation and wave coupling. — Moscow: Fizmatlit, 2007. — 512 p. [in Russian].
12. Felsen L., Marcuvitz N. Radiation and Scattering of Waves. Vol. 1. — Englewood Cliffs, New Jersey. 1973. — 547 p.
13. Patrovsky A., Ke Wu. Dielectric Slab Mode Antenna for Integrated Millimeter-wave Transceiver Front-ends / Universal Journal of Electrical and Electronic Engineering, 2013. N 1(3). P. 87 – 93. DOI: 10.13189/ujeee.2013.010305.
14. Zhuozhu Chen, Zhongxiang Shen. Surface Waves Propagating on Grounded Anisotropic Dielectric Slab / Applied Sciences. 2018. N 8(1). DOI: 10.3390/app8010102.
15. Valerio G., Jackson D., Galli A. Fundamental properties of surface waves in lossless stratified structures / Proceedings of the Royal Society. 2010. Vol. 466. P. 2447 – 2469. DOI: 10.1098/rspa.2009.0664.
16. Karpov I. G. Approximation of experimental distributions of radar signals using modernized Pearson distributions / Radiotekhnika. 2003. N 5. P. 56 – 61 [in Russian].

REFERENCES

Механика материалов: прочность, ресурс, безопасность

Materials mechanics: strength, durability, safety

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-2-44-53>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НАПРЯЖЕНИЙ ПОПЕРЕЧНОГО СДВИГА В СЛОИСТОМ КОМПОЗИТЕ

© Юрий Иванович Дударьков, Михаил Валерьевич Лимонин*

ФГУП «Центральный аэрогидродинамический институт им. проф. Н. Е. Жуковского», Россия, 140180, г. Жуковский, Московская обл., ул. Жуковского 1; *e-mail: mikhail.limonin@tsagi.ru

*Статья поступила 25 июня 2019 г. Поступила после доработки 27 июля 2019 г.
Принята к публикации 1 октября 2019 г.*

Предложена инженерная методика расчета напряжений поперечного сдвига в слоистом композиционном пакете. В ее основе лежит известная формула Д. И. Журавского для вычисления этих напряжений в изотропной балке при ее поперечном изгибе. В общем случае применение данной формулы к балке из композиционного материала является некорректным в силу неоднородности структуры балки. Согласно предлагаемой методике, на первом этапе ее реализации выполняется переход к эквивалентной модели однородной балки, для которой формула Журавского применима. Переход осуществляется путем изменения формы поперечного сечения балки при условии сохранения ее изгибной жесткости и обобщенного модуля упругости. Вычисленные напряжения поперечного сдвига в эквивалентной балке затем преобразуются к значениям напряжений в исходной композиционной балке из условия сохранения уравнений равновесия. Приведены основные соотношения методики и аналитическая формула для определения напряжений поперечного сдвига в композиционной балке. Верификация методики выполнена на основе сравнения результатов аналитического решения с данными, полученными при численном решении задачи по методу конечных элементов (МКЭ). Показано, что укладка монослоев по толщине пакета оказывает существенное влияние как на характер распределения напряжений поперечного сдвига, так и на их величину. Исследованы границы применимости полученной методики, связанные с условиями выполнения гипотезы прямой нормали. Отмечено, что при выполнении этой гипотезы напряжения поперечного сдвига не зависят от модуля сдвига монослоев, что объясняет отсутствие этого параметра в полученной формуле. Классическая теория слоистых композитов базируется на аналогичных предположениях, что дает основание применить данную формулу для приближенной оценки напряжений поперечного сдвига в слоистом композиционном пакете.

Ключевые слова: слоистый композит; расслоение; поперечный сдвиг; инженерная методика; метод конечных элементов (МКЭ); критерий прочности.

DETERMINATION OF THE TRANSVERSE SHEAR STRESS IN LAYERED COMPOSITES

© Yuriy I. Dudarkov, Mikhail V. Limonin*

N. E. Zhukovsky Central Aerohydrodynamic Institute, 1, ul. Zhukovskogo, Zhukovsky, Moscow oblast, 140180, Russia;
*e-mail: mikhail.limonin@tsagi.ru

Received June 25, 2019. Revised July 27, 2019. Accepted October 1, 2019.

An engineering approach to estimation of the transverse shear stresses in layered composites is developed. The technique is based on the well-known D. I. Zhuravsky equation for shear stresses in an isotropic beam upon transverse bending. In general, application of this equation to a composite beam is incorrect due to the heterogeneity of the composite structure. According to the proposed method, at the first stage of its implementation, a transition to the equivalent model of a homogeneous beam is made, for which the Zhuravsky formula is valid. The transition is carried out by changing the shape of the cross section of the beam, provided that the bending stiffness and generalized elastic modulus remain the same. The calculated shear stresses in the equivalent beam are then converted to the stress values in the original composite beam from the equilibrium condition. The main equations and definitions of the method as well as the analytical equation for estimation of the transverse shear stress in a composite beam are presented. The method is verified by comparing the analytical solution and the results of the numerical solution of the

problem by finite element method (FEM). It is shown that laminate stacking sequence has a significant impact both on the character and on the value of the transverse shear stress distribution. The limits of the applicability of the developed technique attributed to the conditions of the validity of the hypothesis of straight normal are considered. It is noted that under this hypothesis the shear stresses do not depend on the layer shear modulus, which explains the absence of this parameter in the obtained equation. The classical theory of laminate composites is based on the similar assumptions, which gives ground to use this equation for an approximate estimation of the transverse shear stresses in a layered composite package.

Keywords: layered composite; delamination; transverse shear; engineering approach; finite element method (FEM); strength criterion.

Введение

Одной из специфических особенностей композиционных структур является наличие моды разрушения, связанной с их расслоением. Такой вид разрушения характерен для элементов конструкции, работающих в условиях продольно-поперечного изгиба, при котором в композите возникают напряжения поперечного сдвига. В ряде случаев напряжения поперечного сдвига могут возникать и при нагружении композиционного пакета в его плоскости. Примером могут служить краевые эффекты, возникающие на свободных кромках конструкций из слоистого композита [1 – 3]. В основном именно напряжения поперечного сдвига определяют прочность межслоевого интерфейса. Под интерфейсом здесь понимается тонкая изотропная прослойка между смежными монослоями с характеристиками матрицы (связующего). В металлических конструкциях проблема расслоения отсутствует в силу однородности материала и его достаточно высоких характеристик прочности на сдвиг, однако для композита эта проблема весьма актуальна, поскольку характеристики прочности матрицы, как правило, весьма низкие и разрушение интерфейса может произойти при достаточно низком уровне действующих напряжений. Таким образом, возникает вопрос определения напряжений поперечного сдвига в композиционном пакете. В общем случае анализ прочности композиционного пакета сводится к определению напряженно-деформированного состояния (НДС) его слоев и вычислению их коэффициентов запаса по тем или иным критериям. Минимальный из них определяет запас прочности композиционного пакета в целом [4, 5]. Большинство критериев прочности композита, наиболее используемых на практике, основаны на предположении работы монослоя в условиях плосконапряженного состояния (критерии Цая – Хилла [6, 7], Цая – Ву [8] и др.) и не учитывают напряжений поперечного сдвига. Лишь некоторые из них учитывают этот факт (критерии Хашина – Ротема [9, 10], Пака [11]) и дают возможность приближенно оценить моды разрушения, связанные с расслоением композита. Однако в этом случае необходимо располагать данными по величине действующих в монослое напряжений поперечного сдвига. Экспериментальные ме-

тоды определения характеристик поперечного сдвига композиционного пакета [5, 12, 13] не дают возможности судить о реальном распределении напряжений сдвига в нем, поэтому в этой ситуации теоретические методы расчета приобретают особое значение. Вопросы расчета напряжений поперечного сдвига в композиционном пакете рассматриваются в ряде литературных источников. Прежде всего следует отметить работы [14, 15], где, в частности, дано точное решение задачи определения напряжений поперечного сдвига в слоистом композите при цилиндрическом изгибе. В работе [16] частично рассматриваются вопросы межслойной прочности композитов. В теоретическом руководстве к программе конечно-элементного анализа NASTRAN приводится методика расчета напряжений поперечного сдвига, основанная на последовательном интегрировании уравнений равновесия монослоев с учетом условий их совместного деформирования. В большинстве случаев эти методики весьма громоздки и труднодоступны для инженерной практики. Поэтому для определения напряжений поперечного сдвига в композитах часто используются подходы, такие же, как к изотропным материалам, что, как будет показано ниже, может приводить к не совсем корректным результатам.

Методика расчета напряжений поперечного сдвига в слоистом композите

В данной работе предлагается инженерная методика приближенного расчета напряжений поперечного сдвига в слоистом композиционном пакете. Основой для построения этой методики послужила формула Д. И. Журавского (1), которая известна из курса сопротивления материалов [17] и широко используется для расчета напряжений поперечного сдвига в балках из изотропного материала при анализе их прочности. Согласно этой методике, напряжения поперечного сдвига в сечении балки вычисляются по следующей формуле:

$$\tau = \frac{QS^*}{Jb}, \quad (1)$$

где Q — приложенное поперечное усилие; S^* — статический момент отсеченной части сечения

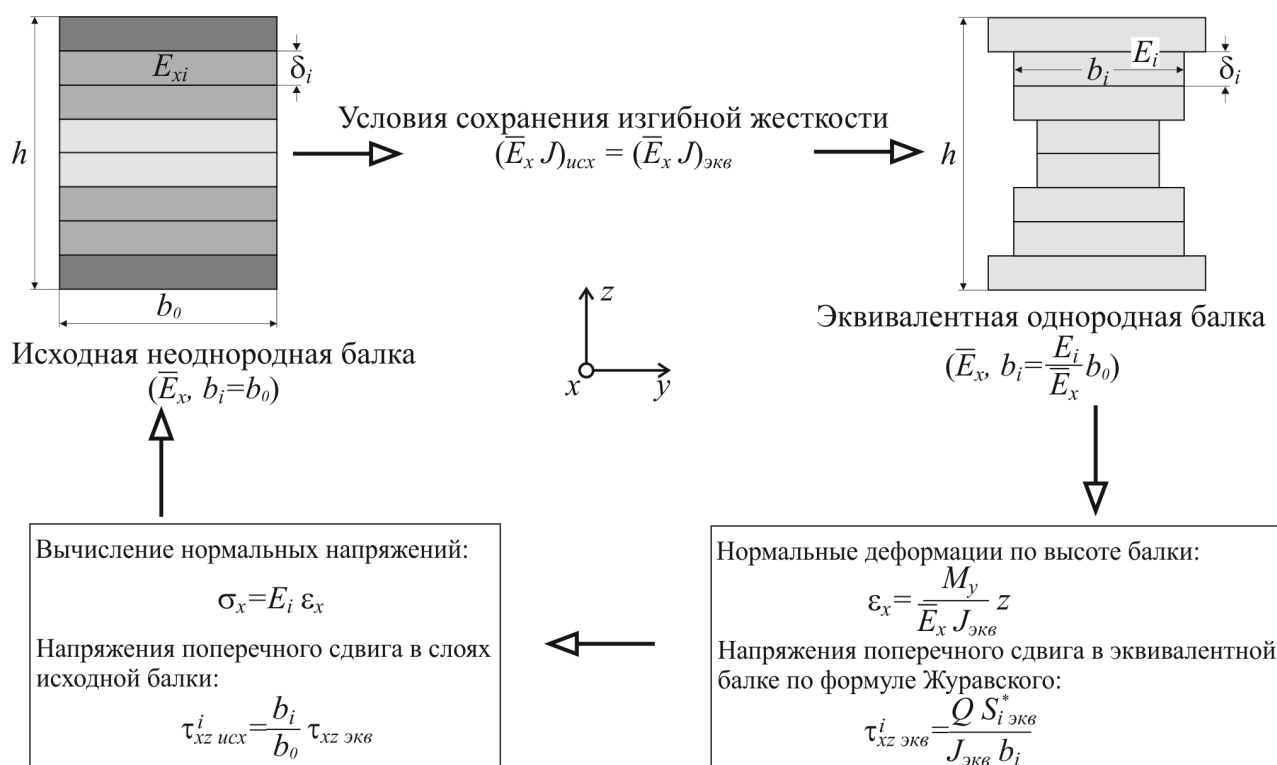


Рис. 1. Схема расчета напряжений поперечного сдвига в слоях композиционного пакета

Fig. 1. Scheme of calculating the transverse shear stresses in the layers of a composite package

относительно нейтральной оси; J — момент инерции сечения балки; b — ширина сечения балки. Однако эта формула применима только для однородной балки, т.е. выполненной из однородного изотропного материала. Для слоистого композиционного пакета эта формула не применима, поскольку жесткости монослоев различные. В связи с этим рассмотрим схему определения напряжений, показанную на рис. 1. Она предполагает следующие этапы вычисления напряжений.

1. Приведем исходную неоднородную балку (композиционный пакет) к модели однородной эквивалентной балки с сохранением ее изгибной жесткости и обобщенного модуля упругости $\bar{E}_x$. Эта операция выполняется за счет изменения конфигурации поперечного сечения балки, а именно — изменения ширины монослоя b_0 исходной балки. Изгибная жесткость исходной балки определяется с учетом модулей упругости монослоев и их распределения по ее высоте по формуле

$$(\bar{E}_x J)_{исх} = \sum_{i=1}^n E_i b_0 \delta_i \xi_i^2,$$

где E_i — модуль упругости i -го монослоя (в координатах балки); b_0 — толщина исходной балки; δ_i — толщина монослоя; ξ_i — координата центра жесткости монослоя. Собственным моментом

инерции монослоя пренебрегаем ввиду его малой толщины.

Изгибная жесткость эквивалентной балки составит

$$(\bar{E}_x J)_{экв} = \sum_{i=1}^n \bar{E}_x b_i \delta_i \xi_i^2.$$

Равенство изгибных жесткостей обеспечивается при $b_i = b_0 E_i / \bar{E}_x$.

Таким образом, мы получаем эквивалентную по изгибной жесткости, но однородную по высоте балку, к которой можно применить формулу Журавского для вычисления напряжений поперечного сдвига. Эта балка является ортотропной, так как ее модуль сдвига не связан с продольным модулем упругости известным соотношением.

2. Оставаясь в рамках этой же теории, определяем продольные деформации балки по известной формуле

$$\varepsilon_x = \frac{M_y}{\bar{E}_x J_{экв}} z.$$

Нормальные напряжения в монослоях (в координатах балки) находим умножением полученных деформаций на модули упругости монослоев:

$$\sigma_x = \frac{E_i M_y}{\bar{E}_x J_{экв}} z.$$

3. Распределение напряжений поперечного сдвига в эквивалентной однородной балке найдем, используя формулу Журавского:

$$\tau_{xz \text{ экв}}^i = \frac{QS_{i \text{ экв}}^*}{J_{\text{экв}} b_i},$$

где $S_{i \text{ экв}}^*$ — статический момент отсеченной части сечения эквивалентной балки относительно нейтральной оси; $J_{\text{экв}}$ — момент инерции сечения эквивалентной балки; b_i — текущая ширина i -го слоя эквивалентной балки.

4. Полученное распределение напряжений поперечного сдвига в сечении эквивалентной балки удовлетворяет условиям равновесия как по изгибающему моменту, так и по перерезывающему усилию. При расчете напряжений поперечного сдвига в исходной балке будем исходить из условия сохранения условий равновесия по перерезывающей силе, т.е. $\tau_{xz \text{ экв}}^i b_i \delta_i = \tau_{xz \text{ исх}}^i b_0 \delta_i$. Таким образом, для его определения необходимо полученное распределение напряжений поперечного сдвига в эквивалентной балке умножить на отношение ширин эквивалентной и исходной балок —

$$\tau_{xz \text{ исх}}^i = \frac{b_i}{b_0} \tau_{xz \text{ экв}}^i.$$

Остановимся на вопросе вычисления статического момента отсеченной части эквивалентной балки. По высоте ширина сечения этой балки b_i скачкообразно меняется, отражая жесткостные характеристики n монослоев исходной балки. В случае симметричной укладки пакета статический момент отсеченной части с координатой z относительно нейтральной линии в i -м элементе балки можно представить как сумму статических моментов предшествующих элементов сечения S_{i-1}^* (монослоев) плюс статический момент i -го элемента (рис. 2).

Статический момент отдельного элемента сечения балки рассчитывается как

$$S_i = b_i \int_z^{h_i/2} z dz = \frac{b_i}{2} \left(\frac{h_i^2}{4} - z^2 \right).$$

Таким образом, формула для вычисления статического момента отсеченной части сечения эквивалентной балки может быть записана в следующем виде:

$$S_{i \text{ экв}}^* = S_1 + S_2 + S_3 + \dots + S_n + b_i \int_z^{h_i/2} z dz =$$

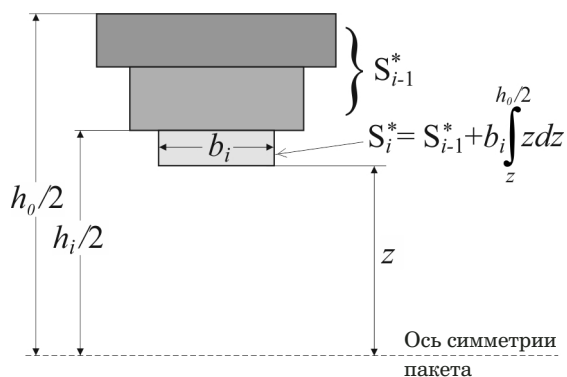


Рис. 2. Схема расчета статического момента эквивалентной балки

Fig. 2. Scheme of calculating the static moment of an equivalent beam

$$= \sum_{n=1}^{n=i-1} S_n + \frac{b_i}{2} \left(\frac{h_i^2}{4} - z^2 \right).$$

При переходе через нейтральную ось сечения пределы интегрирования меняются, поэтому члены в скобках необходимо поменять местами.

Вернемся к параметрам исходной балки:

$$\tau_{xz \text{ исх}}^i = \frac{b_i}{b_0} \tau_{xz \text{ экв}}^i = \frac{b_i}{b_0} \frac{QS_{i \text{ экв}}^*}{J_{\text{экв}} b_i} = \frac{QS_{i \text{ экв}}^*}{J_{\text{экв}} b_0}.$$

При одинаковых толщинах монослоев исходной и эквивалентной балок статические моменты каждого элемента сечения связаны соотношением

$$S_{i \text{ экв}} = \frac{E_i}{E_x} S_{i \text{ исх}}.$$

Используя это соотношение, получаем модифицированную формулу Журавского для определения напряжений поперечного сдвига в композиционном пакете:

$$\tau_{xz}^i = \frac{Q(ES^*)_i}{\bar{E}_x J_{\text{экв}} b_0}, \quad (2)$$

где E_i — модуль упругости i -го слоя пакета в координатах балочной модели; $\bar{E}_x$ — обобщенный модуль упругости исходной балки; $J_{\text{экв}}$ — момент инерции эквивалентной балки; S_i^* — статический момент инерции отсеченной части исходной балки; b_0 — ширина исходной балки.

В данном случае выбранная ширина балки b_0 не имеет значения, поскольку она входит и в статический момент S_i^* , поэтому можно принять $b_0 = 1$.

Обобщенный модуль упругости исходной балки $\bar{E}_x$ вычисляются обычным способом через модуль упругости монослоев и их преобразования при повороте системы координат к осям ортотропии пакета. Момент инерции эквивалентной балки можно определить, не используя ее параметры:

$$J_{\text{экв}} = \sum_{i=1}^n b_i \delta_i \zeta_i^2 = \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{\bar{E}_x} b_i \delta_i \zeta_i^2.$$

Значения $(ES^*)_i$ рассчитывают по формуле, аналогичной приведенной ранее для эквивалентной балки, т.е.

$$(ES^*)_i = \sum_{n=1}^{i=n-1} E_n S_n + \frac{E_i b_0}{2} \left(\frac{h_i^2}{4} - z^2 \right).$$

При $i = 1$ получаем $n = 0$, что означает отсутствие отсеченной части сечения балки.

Пример применения методики к расчету напряжений поперечного сдвига в квазиизотропном композиционном пакете

Приведем пример расчета напряжений поперечного сдвига в композиционном пакете. Пакет содержит восемь монослоев углепластика с квазиизотропной укладкой $[0; 45; -45; 90]_8$. Упругие характеристики монослоя приведены ниже:

$$E_{11} = 133\,760 \text{ МПа}; E_{22} = 8540 \text{ МПа};$$

$$G_{12} = 4370 \text{ МПа}; \nu_{12} = 0,32; \delta = 0,2 \text{ мм}.$$

Пакет нагружен поперечным усилием $Q = 10 \text{ Н}$. Полагаем, что ширина пакета $b_0 = 1,0 \text{ мм}$. Обобщенный модуль упругости такого пакета — $\bar{E}_x = 51\,000 \text{ МПа}$; эквивалентный момент инерции пакета —

$$J_{\text{экв}} = \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{\bar{E}_x} b_i \delta_i \zeta_i^2 = 0,56 \text{ мм}^4.$$

При указанных параметрах формула (2) для расчета напряжений поперечного сдвига принимает вид

$$\tau_{xz}^i = 0,00035(ES^*)_i.$$

Ниже приведены результаты расчетного анализа напряжений поперечного сдвига в монослоях по толщине композиционного пакета.

Монослой № 1 ($i = 1$), угол ориентации $\theta = 0^\circ$:

$$E_{\theta=0} = 133\,760 \text{ МПа}; h_1 = 1,6 \text{ мм}; z = 0,8 \text{ мм};$$

$$(ES^*)_{1,z=0,8} = 0 + 133\,760/2(1,6^2/4 - 0,8^2) = 0;$$

$$\tau_{xz}^{1,z=0,8} = 0;$$

$$(ES^*)_{1,z=0,6} = 0 + 133\,760/2(1,6^2/4 - 0,6^2) = 18\,726;$$

$$\tau_{xz}^{1,z=0,6} = 6,55 \text{ МПа}.$$

Монослой № 2 ($i = 2$), угол ориентации $\theta = 45^\circ$. Модуль упругости монослоя в координатах пакета находим путем преобразования его упругих характеристик при повороте системы координат монослоя на угол $\theta = 45^\circ$. В результате вычислений получаем:

$$E_{\theta=45} = 15\,645 \text{ МПа}; h_1 = 1,2 \text{ мм}; z = 0,6 \text{ мм};$$

$$(ES^*)_{2,z=0,6} = 18\,726 +$$

$$+ 15\,645/2(1,2^2/4 - 0,6^2) = 18\,726;$$

$$\tau_{xz}^{2,z=0,6} = 6,55 \text{ МПа};$$

$$(ES^*)_{2,z=0,4} = 18\,726 +$$

$$+ 15\,645/2(1,2^2/4 - 0,4^2) = 20\,291;$$

$$\tau_{xz}^{2,z=0,4} = 7,10 \text{ МПа}.$$

Монослой № 3 ($i = 3$), угол ориентации $\theta = -45^\circ$. Модуль упругости монослоя в координатах пакета находим аналогично предыдущей итерации:

$$E_{\theta=-45} = 15\,645 \text{ МПа}; h_3 = 0,8 \text{ мм}; z = 0,4 \text{ мм};$$

$$(ES^*)_{3,z=0,4} = 20\,291 +$$

$$+ 15\,645/2(0,8^2/4 - 0,4^2) = 20\,291;$$

$$\tau_{xz}^{3,z=0,4} = 7,10 \text{ МПа};$$

$$(ES^*)_{3,z=0,2} = 20\,291 +$$

$$+ 15\,645/2(0,8^2/4 - 0,2^2) = 21\,230;$$

$$\tau_{xz}^{3,z=0,2} = 7,43 \text{ МПа}.$$

Монослой № 4 ($i = 4$), угол ориентации $\theta = 90^\circ$:

$$E_{\theta=90} = 8540 \text{ МПа}; h_3 = 0,4 \text{ мм}; z = 0,2 \text{ мм};$$

$$(ES^*)_{4,z=0,2} = 21\,230 +$$

$$+ 8540/2(0,4^2/4 - 0,2^2) = 21\,230;$$

$$\tau_{xz}^{4,z=0,2} = 7,43 \text{ МПа};$$

$$(ES^*)_{4,z=0} = 21\,230 + 8540/2(0,4^2/4 - 0,0^2) = 2140;$$

$$\tau_{xz}^{4,z=0} = 7,49 \text{ МПа}.$$

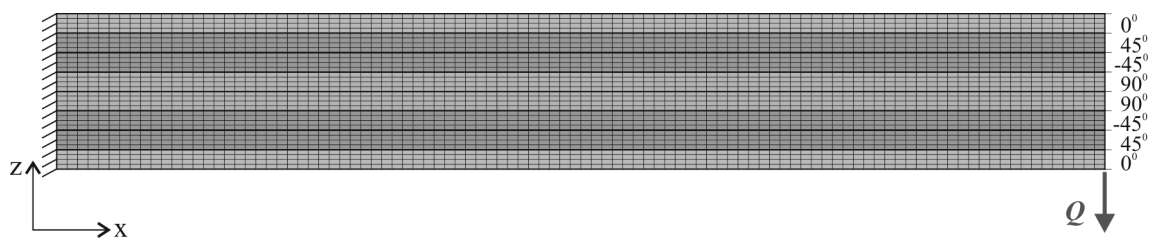


Рис. 3. КЭ модель балки

Fig. 3. FE model of the beam

В силу симметричной укладки пакета распределение напряжений при $z < 0$ симметрично.

Верификация методики. Обсуждение результатов

Обратимся к вопросу верификации полученных результатов. Верификацию выполним на основе метода конечных элементов (МКЭ). Для этого построим КЭ модель балки с характеристиками рассмотренного в примере композиционного пакета. Расчетная модель балки показана на рис. 3.

Балка консольно закреплена и нагружена перерезывающей силой $Q = 10$ Н. При формировании модели использовали ортотропные конечные элементы. Ширина балки — 1 мм, высота 1,6 мм, что соответствует толщине пакета. Продольные модули упругости конечных элементов соответствовали характеристикам жесткости

монослоев в координатах балки — $E_{11} = [133\,760; 15\,645; 15\,645; 8540]_s$, поперечные — $E_{22} = 8540$ МПа. Модули сдвига задавали также в координатах балки по результатам их теоретического расчета: $G_{12} = [4370; 2063; 2063; 1350]_s$. Результаты конечно-элементного анализа балки и аналитического расчета, приведенного выше, представлены в таблице, где $G_0 = G_{12} = [4370; 2063; 2063; 1350]_s$ — модули поперечного сдвига по слоям исходной МКЭ модели; $\tau_{исх}$ и $\tau_{экв}$ — напряжения поперечного сдвига в исходной и эквивалентной балке, полученные по результатам аналитического расчета при G_0 . Деформированное состояние балки показано на рис. 4.

Сравнение КЭ расчета и аналитического решения по формуле (2) показывает практически полное совпадение результатов. В расчетную формулу (2) не входят модули поперечного сдвига, т.е. напряжения поперечного сдвига определяются только модулями упругости монослоев и

Результаты КЭ расчета и аналитического решения

Comparison between FE calculation and analytical solution

Z	Аналитический расчет		МКЭ				
	$\tau_{экв}(G_0)$	$\tau_{исх}(G_0)$	$\tau(G_0)$	$\tau(10G_0)$	$\tau(0,5G_0)$	$\tau(0,2G_0)$	$\tau(0,1G_0)$
0,80	0,0	0,0	0,92	0,92	0,927	1,01	1,22
0,70	1,34	3,50	3,49	3,48	3,52	3,75	4,29
0,60	2,50	6,55	6,23	6,22	6,25	6,41	6,73
0,50	22,31	6,85	6,84	6,84	6,86	6,95	7,08
0,40	23,15	7,10	7,09	7,09	7,09	7,10	7,10
0,30	23,75	7,29	7,28	7,28	7,27	7,19	7,02
0,20	24,22	7,43	7,41	7,41	7,39	7,22	6,90
0,10	44,75	7,47	7,46	7,46	7,43	7,23	6,84
0,0	44,88	7,49	7,48	7,47	7,44	7,23	6,82
-0,10	44,75	7,47	7,46	7,46	7,43	7,23	6,84
-0,20	24,22	7,43	7,41	7,41	7,39	7,22	6,91
-0,30	23,75	7,29	7,28	7,28	7,27	7,19	7,02
-0,40	23,15	7,10	7,09	7,09	7,09	7,11	7,10
-0,50	22,31	6,85	6,84	6,84	6,86	6,95	7,08
-0,60	2,50	6,55	6,23	6,23	6,25	6,42	6,73
-0,70	1,34	3,50	3,49	3,49	3,52	3,75	4,29
-0,80	0,0	0,0	0,92	0,92	0,927	1,01	1,22

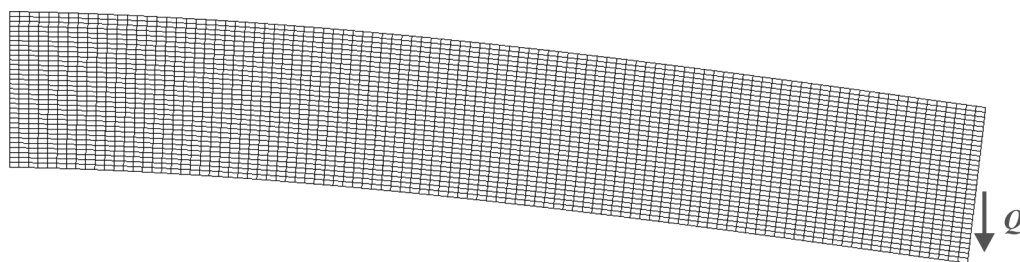
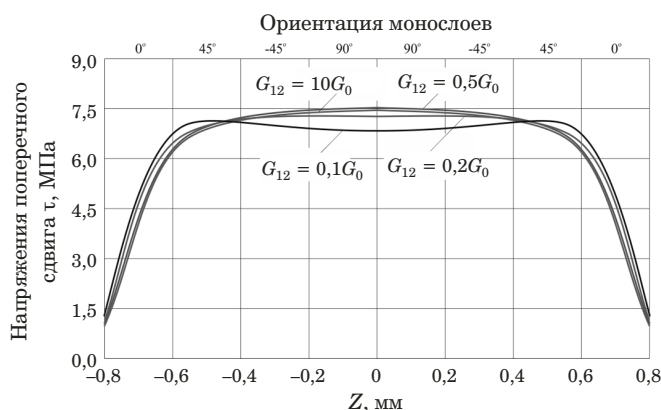


Рис. 4. Деформированное состояние балки

Fig. 4. A deformed state of the beam

Рис. 5. Распределение напряжений поперечного сдвига по высоте балки при различных значениях модулей сдвига G Fig. 5. Distribution of the transverse shear stresses in the height of the beam at different values of the shear modulus G

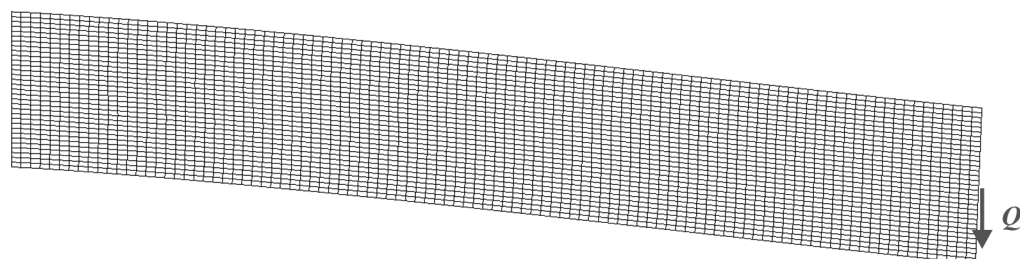
структурой композиционного пакета. Для подтверждения этого факта были выполнены дополнительные расчеты КЭ модели при различных величинах модулей поперечного сдвига G ($10G_0$, $0,5G_0$, $0,2G_0$ и $0,1G_0$). Результаты этих расчетов отражены в правой части таблицы и представлены в виде графика распределения напряжений поперечного сдвига по высоте балки при различных значениях модулей сдвига (рис. 5).

Видно, что при увеличении модулей поперечного сдвига результат практически не меняется. Уменьшение величин модулей начинает сказываться

на результатах при $G < 0,2G_0$. При таких значениях модулей поперечного сдвига вид деформации балки начинает приобретать преимущественно сдвиговой характер (рис. 6). Это дает возможность сделать некоторые выводы о границах применимости полученной формулы (2). Она будет справедлива, пока балка работает в рамках выполнения гипотезы прямой нормали.

На рис. 7 показано распределение напряжений поперечного сдвига по высоте балки в предположении изотропии и ортотропии ее материала. В данном случае применение формулы Журавского (1) в исходном виде к балке из композиционного материала может приводить к существенным погрешностям при оценке напряжений поперечного сдвига и характера их распределения по толщине пакета.

Покажем, как структура пакета влияет на характер распределения напряжений поперечного сдвига в балке. Для этого были выполнены расчеты напряжений поперечного сдвига при различных укладках композиционного пакета — с использованием МКЭ модели. Результаты этих расчетов показаны на рис. 8. Нетрудно видеть, что укладка монослоев по толщине пакета оказывает существенное влияние как на характер распределения напряжений поперечного сдвига, так и на их величину. Во многом это связано с положением 0-го слоя относительно нейтральной линии пакета. Чем он ближе к нейтральной линии, тем больше максимальные напряжения сдвига. При всех комбинациях укладки монослоев макси-

Рис. 6. Деформация балки при $G = 0,1G_0$ Fig. 6. Deformation of the beam at $G = 0.1G_0$

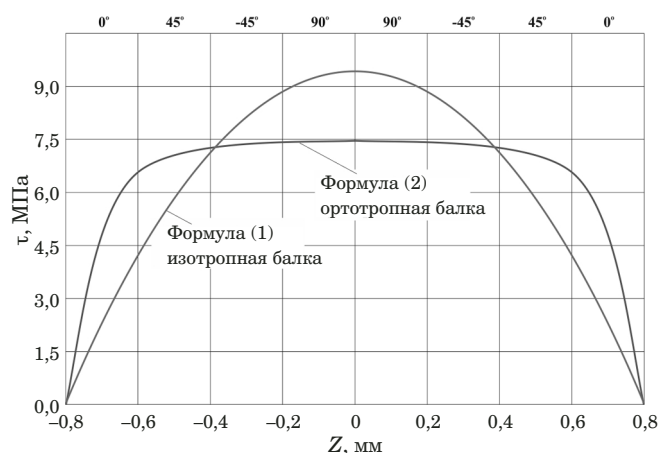


Рис. 7. Напряжения поперечного сдвига в изотропной и ортотропной балках

Fig. 7. Transverse shear stresses in isotropic and orthotropic beams

мальные напряжения сдвига достигаются на нейтральной оси композиционного пакета.

На рис. 9 приведены для сравнения результаты МКЭ решений и расчетов по аналитической формуле (2) для различных вариантов укладки монослоев в композиционном пакете: $[0; 45; -45; 90]_s$ (а); $[0; 90; 45; -45]_s$ (б); $[45; -45; 0; 90]_s$ (в); $[90; 45; -45; 0]_s$ (г). Для укладок $[0; 45; -45; 90]_s$ и $[0; 90;$

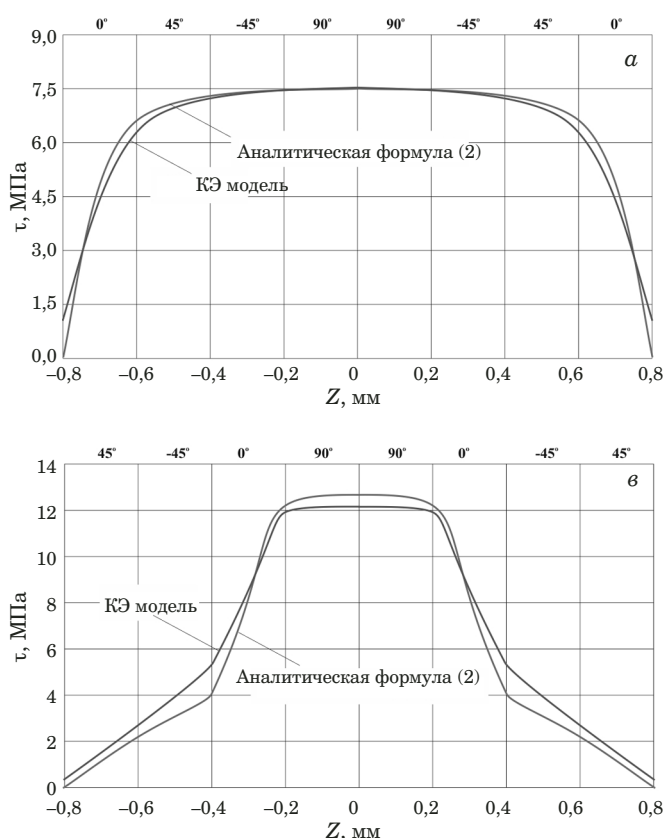


Рис. 9. Результаты КЭ и аналитического расчетов для различных вариантов укладки монослоев в пакете

Fig. 9. The results of FE and analytical solution for different variants stacking monolayers in the package

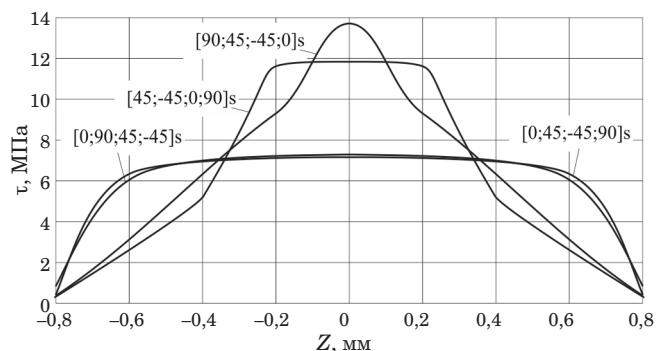


Рис. 8. Влияние укладки монослоев в пакете на напряжения поперечного сдвига

Fig. 8. The effect of the sequence of stacking monolayers in the package on the transverse shear stresses

$45; -45]_s$ имеет место практически полное совпадение аналитического и МКЭ расчетов. При укладках $[45; -45; 0; 90]_s$ и $[90; 45; -45; 0]_s$ наблюдается некоторое расхождение результатов, однако оно вполне приемлемо для инженерной оценки напряжений поперечного сдвига в композиционном пакете.

Классическая теория слоистых композитов при определении напряженно-деформированного состояния пакета также базируется на гипотезе прямой нормали (гипотеза Кирхгофа – Лява).

Это дает основание применить полученную формулу для приближенной оценки напряжений поперечного сдвига в слоистом композиционном пакете, пренебрегая взаимным влиянием поперечных сдвигов через коэффициенты его матрицы жесткости. В общем случае пакет может быть нагружен поперечными усилиями Q_{xz} и Q_{yz} . При вычислении напряжений τ_{xz} и τ_{yz} следует иметь в виду, что структура пакета в двух взаимно ортогональных направлениях будет разная, а следовательно, распределение напряжений по толщине пакета будет отличаться. Это иллюстрируют графики, приведенные на рис. 9, а и г.

Следует также понимать, что найденные напряжения поперечного сдвига относятся к главным осям ортотропии пакета, а не к местным осям ортотропии монослоя. В связи с этим применять какие-либо критерии прочности композита, используя полученные значения напряжений, будет некорректно. Необходимо предварительно преобразовать напряжения к местным осям ортотропии соответствующего монослоя и только затем применять критерии для оценки прочности монослоев с учетом напряжений поперечного сдвига. В частности, для оценки возможности межслоевого расслоения композита можно воспользоваться критерием Хашина – Ротема [9].

Заключение

Разработана методика расчета напряжений поперечного сдвига в слоистом композите. Она основана на приведении исходной неоднородной структуры композиционного пакета к однородной при сохранении его изгибной жесткости. В результате реализации методики получена модифицированная формула Д. И. Журавского, применимая для оценки напряжений поперечного сдвига в монослоях композиционного пакета. На примере изгиба консольно заземленной балки проведена верификация методики путем сравнения результатов МКЭ расчета и аналитического решения. Выполнены параметрические исследования по влиянию структуры композиционного пакета на распределение напряжений сдвига в его монослоях. Отмечается, что применение формулы Д. И. Журавского в ее исходном виде к композиту может приводить к существенным погрешностям в значениях напряжений поперечного сдвига. Указаны границы применимости методики, связанные с условиями выполнения гипотезы прямой нормали при изгибе. Разработанная методика может быть использована для инженерной оценки прочности композиционного пакета с учетом возможности его расслоения от напряжений поперечного сдвига.

ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлов С. Е. О краевом эффекте в слоистых композитах / Механика композитных материалов. 1981. № 2. С. 227 – 233.
2. Дударьков Ю. И., Левченко Е. А., Лимонин М. В. Эффект свободной кромки в слоистых композитах / Авиационная промышленность. 2012. № 4. С. 48 – 53.
3. Дударьков Ю. И., Левченко Е. А., Лимонин М. В. Расчетная оценка влияния краевых эффектов на свободной кромке отверстия на прочность слоистых композитов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 3. С. 59 – 64.
4. Гришин В. И., Дзюба А. С., Дударьков Ю. И. Прочность и устойчивость элементов и соединений авиационных конструкций из композитов. — М.: Физматлит, 2013. — 273 с.
5. Baker A., Dutton S., Kelly D. Composite materials for aircraft structures. — Second Edition. — Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc, 2004. P. 599. DOI: 10.2514/4.861680.
6. Hill R. The mathematical theory of plasticity. — Oxford: Clarendon Press, 1998. P. 355.
7. Tsai S. W. Strength theories of filamentary structures / Schwartz R. T., Schwartz H. S. (Eds.) Fundamental aspects of fiber reinforced plastic composites. — New York: Wiley Interscience, 1968. P. 3 – 11.
8. Tsai S. W., Wu E. M. A General theory of strength for anisotropic materials / Journal of Composite materials. 1971. Vol. 5. P. 58 – 80. DOI: 10.1177/002199837100500106.
9. Hashin Z., Rotem A. A fatigue failure criterion for fiber reinforced materials / Journal of Composite materials. 1973. Vol. 7. P. 448 – 464. DOI: 10.1177/002199837300700404.
10. Hashin Z. Failure criteria for unidirectional fiber composites / Journal of Applied mechanics. 1980. Vol. 47(2). P. 329 – 334. DOI: 10.1115/1.3153664.
11. Puck A., Schurmann H. Failure analysis of FRP laminates by means of physically based phenomenological models / Composites science and technology. 2002. Vol. 62(12 – 13). P. 1633 – 1662. DOI: 10.1016/S0266-3538(01)00208-1.
12. Полилов А. Н. Экспериментальная механика композитов — М.: МГТУ, 2015. — 375 с.
13. Ильячев А. В., Губин А. М., Акмеев А. Р., Иванов Н. В. Определение области максимальных сдвиговых деформаций для образцов углепластика по методу Иосипеску, с использованием оптической системы измерений / Труды ВИАМ. 2018. № 6(66). С. 99 – 109. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-6-99-109.
14. Pagano N. J. Exact Solutions for Composite Laminates in Cylindrical Bending / Journal of Composite Materials. 1969. Vol. 3(1). P. 398 – 411. DOI: 10.1177/002199836900300304.
15. Pagano N. J. Exact Solutions for Rectangular Bidirectional Composites and Sandwich Plates / Journal of Composite Materials. 1970. Vol. 4(1). P. 20 – 34. DOI: 10.1177/002199837000400102.
16. Полилов А. Н., Татусь Н. А. Биомеханика прочности волокнистых композитов. — М.: Физматлит, 2018. — 328 с.
17. Феодосьев В. И. Сопротивление материалов. — М.: Наука, 1979. — 560 с.

REFERENCES

1. Mikhailov S. E. On the edge effect in layered composites / Mekh. Kompozit. Mater. 1981. N 2. P. 227 – 233 [in Russian].
2. Dudarkov Yu. I., Levchenko E. A., Limonin M. V. Free edge effect in layered composites / Aviats. Promyshl. 2012. N 4. P. 48 – 53 [in Russian].
3. Dudarkov Yu. I., Levchenko E. A., Limonin M. V. Numerical estimation of influence of edge effects on free edges of cut-outs on the strength of laminated composites / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2017. Vol. 83. N 3. P. 59 – 64 [in Russian].
4. Grishin V. I., Dzuba A. S., Dudarkov Yu. I. The strength and buckling of elements and fittings of composite aircraft structures. — Moscow: Fizmatlit, 2013. — 273 p. [in Russian].

5. **Baker A., Dutton S., Kelly D.** Composite materials for aircraft structures. — Second Edition. — Virginia: American Institute of Aeronautics and Astronautics Inc, 2004. P. 599. DOI: 10.2514/4.861680.
6. **Hill R.** The mathematical theory of plasticity. — Oxford: Clarendon Press, 1998. P. 355.
7. **Tsai S. W.** Strength theories of filamentary structures / Schwartz R. T., Schwartz H. S. (Eds.) Fundamental aspects of fiber reinforced plastic composites. — New York: Wiley Interscience, 1968. P. 3 – 11.
8. **Tsai S. W., Wu E. M.** A General theory of strength for anisotropic materials / Journal of Composite materials. 1971. Vol. 5. P. 58 – 80. DOI: 10.1177/002199837100500106.
9. **Hashin Z., Rotem A.** A fatigue failure criterion for fiber reinforced materials / Journal of Composite materials. 1973. Vol. 7. P. 448 – 464. DOI: 10.1177/002199837300700404.
10. **Hashin Z.** Failure criteria for unidirectional fiber composites / Journal of Applied mechanics. 1980. Vol. 47(2). P. 329 – 334. DOI: 10.1115/1.3153664.
11. **Puck A., Schurmann H.** Failure analysis of FRP laminates by means of physically based phenomenological models / Composites science and technology. 2002. Vol. 62(12 – 13). P. 1633 – 1662. DOI: 10.1016/S0266-3538(01)00208-1.
12. **Polilov A. N.** Experimental mechanics of composite. — Moscow: MGTU, 2015. — 375 p. [in Russian].
13. **Ilichev A. V., Gubin A. M., Akmeev A. R., Ivanov N. V.** Definition of area of the maximum shear deformations for CFRP samples on Iosipescu method, with use of optical system of measurements / Tr. VIAM. 2018. N 6(66). P. 99 – 109. DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-6-99-109 [in Russian].
14. **Pagano N. J.** Exact Solutions for Composite Laminates in Cylindrical Bending / Journal of Composite Materials. 1969. Vol. 3(1). P. 398 – 411. DOI: 10.1177/002199836900300304.
15. **Pagano N. J.** Exact Solutions for Rectangular Bidirectional Composites and Sandwich Plates / Journal of Composite Materials. 1970. Vol. 4(1). P. 20 – 34. DOI: 10.1177/002199837000400102.
16. **Polilov A. N., Tatus' N. A.** Biomechanics of the strength of layered composites — Moscow: Fizmatlit, 2018. — 328 p. [in Russian].
17. **Feodosiev V. I.** Strength of materials. — Moscow: Nauka, 1979. — 560 p. [in Russian].

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-2-54-60>

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ЛАЗЕРНОЙ ИНТЕРФЕРОМЕТРИИ ДЛЯ ВЫБОРА РЕЖИМОВ ВИБРАЦИОННОЙ ОБРАБОТКИ ПО КРИТЕРИЮ УРОВНЯ ОСТАТОЧНЫХ НАПРЯЖЕНИЙ

© **Константин Ефимович Пономарев¹, Илья Владимирович
Стрельников^{1*}, Алексей Алексеевич Антонов²,
Андрей Андреевич Бондаренко²**

¹ АО Научно-производственное объединение им. С. А. Лавочкина, Россия, 141402, г. Химки, ул. Ленинградская, 24;
*e-mail: i.v.str@yandex.ru

² РГУ нефти и газа (НИУ) имени И. М. Губкина, Россия, 119991, Москва, Ленинский пр-т, 65-1.

*Статья поступила 23 июля 2019 г. Поступила после доработки 22 августа 2019 г.
Принята к публикации 25 декабря 2019 г.*

При оптимизации режимов технологий, снижающих или перераспределяющих остаточные напряжения, необходимо применение современных и достоверных методов контроля. Метод лазерной интерферометрии приводит к незначительным повреждениям, которые допустимы или оперативно устраняются. Возможно применение метода в промышленных условиях, в цехах. В отличие от физических методов, имеющих ограничения для исследования ряда материалов с определенными структурой, магнитными свойствами, твердостью, метод лазерной интерферометрии обладает универсальностью. Он позволяет сохранять данные в цифровом формате на спекл-интерферограммах, что обеспечивает прослеживание этапов измерений, экспертное сравнение и достоверную отчетность. При помощи лазерной интерферометрии определяют абсолютные значения напряжения с погрешностью измерения не более 10 % от предела текучести. Все это обуславливает применение данного метода для контроля напряженного состояния при производстве ответственных сварных конструкций из алюминиевых сплавов, к которым предъявляются жесткие требования по размерной стабильности, точности и надежности. При изготовлении таких сварных конструкций возможно совмещение вибрационной обработки с процессом дуговой сварки. Данная технология, в отличие от термической обработки, имеет низкую энергоемкость, не увеличивает операционное время изготовления, экологически чиста, а также имеет достаточную эффективность. Кроме того, она позволяет значительно сократить экономические издержки на последующую механическую обработку. Метод лазерной интерферометрии дает возможность эффективно определить оптимальный технологический режим по параметру остаточных послесварочных напряжений, а также установить величину снижения данных напряжений в сравнении со случаем без проведения сопутствующей вибрационной обработки.

Ключевые слова: процесс сварки с вибрацией (СВО); вибрационная обработка; дуговая сварка; амплитуда; частота; оптимальные режимы; лазерная интерферометрия.

APPLICATION OF LASER INTERFEROMETRY TO THE CHOICE OF PROCESSING MODES BY THE CRITERION OF THE RESIDUAL STRESS LEVEL

© **Konstantin E. Ponomarev¹, Ilya V. Strelnikov^{1*},
Aleksey A. Antonov², Andrey A. Bondarenko²**

¹ AO "NPO Lavochkin", 24, ul. Leningradskaya, Khimki, 141402, Russia; * e-mail: i.v.str@yandex.ru

² Gubkin National State University of Oil and Gas, 65-1, pr. Leninskiy, Moscow, 119991, Russia.

Received July 23, 2019. Revised August 22, 2019. Accepted December 25, 2019.

Optimization of the modes of technological processing aimed at reduction or redistribution of residual stresses requires the use of modern and reliable methods of control. The method of laser interferometry leads to minor damages which are considered acceptable or can be easily removed. It is possible to use the method in industrial conditions of the workshops. Unlike physical methods, which have restrictions imposed on the classes and characteristics of materials in terms of structure, magnetic properties, and hardness, the method of laser interferometry exhibits a universal character. The method allows data saving in a digital format on speckle interferograms, thus providing a possibility of the traceability of measurement stages, expert comparison and reliable reporting. Laser interferometry provides determination of the ab-

solute values of stresses with the error of the yield point measurement below 10%. The method can be successfully used to control the stress state in the production of critical welded structures from aluminum alloys, which are subject to stringent requirements for dimensional stability, accuracy and reliability. The technology of manufacturing the above welded structures usually includes vibration treatment, combined with the arc welding process. This technology, unlike heat treatment, is rather efficient, environmentally friendly, and low energy consumption process. Optimization of the technology plays a key role in the industrial implementation and can significantly reduce the economic costs of subsequent machining. The method of laser interferometry provides effective determination of the optimal technological mode by the parameter of residual post-welding stresses, as well as determination of the degree of the reduction of those stresses compared to the case without concomitant vibration treatment.

Keywords: vibration accompanied welding process (AWP); vibration treatment; arc welding; amplitude; frequency; optimal modes; laser interferometry.

Введение

Повышение требований к размерной стабильности, точности и надежности сварных конструкций ответственного назначения особенно затрагивает отрасли ракетостроения, космической и авиационной промышленности. Это вызвано, во-первых, жесткими требованиями к массе, когда нежелательно даже увеличение припусков на послесварочную механическую обработку сопрягаемых или служебных поверхностей. Во-вторых, послесварочные остаточные деформации (ОД), как правило, ведут к необходимости термической обработки в заневоленном состоянии; количество таких обработок ограничено, основа — точная и однородная. В-третьих, нестабильность размеров и формы сварной конструкции во времени вследствие релаксационных процессов и изменения остаточных напряжений (ОН) может заставить дополнить технологический цикл операцией вылеживания, длительной по времени и потому не всегда возможной, или привести к увеличению припусков на дальнейшую механическую обработку, не гарантирующую 100 %-ную геометрическую стабильность в течение последующего времени эксплуатации. Все это обуславливает поиск и внедрение технологий, снижающих остаточные напряжения и деформации в сварных конструкциях. Одной из них является технология вибрационного старения, или вибрационной обработки. В частности, начинает широко применяться способ вибрационной обработки, совмещенной с процессом сварки (СВО). Технология СВО, кроме эффективного уменьшения и перераспределения ОД и ОН, позволяет выполнить сварной шов с плавным сопряжением с основным металлом, уменьшить количество микропор и их размеры, увеличить пластичность сварного шва — без значительного уменьшения ресурса и без удлинения операционного цикла [1 – 19]. Однако при внедрении данной технологии возникает необходимость в определении оптимальных параметров режима по критериям снижения остаточных напряжений и деформаций в сравнении со случаем без сопутствующей вибрации.

В настоящее время существует множество экспериментальных методов определения остаточных напряжений в материалах, основанных как на механическом измерении деформации при технологическом процессе изготовления или при последующей разгрузке с удалением материала, так и на регистрации изменения различных физических параметров, связанных с остаточными напряжениями. Одним из наименее трудоемких и наиболее достоверных для применения к сварным конструкциям алюминиевых сплавов в производственных условиях является метод лазерной интерферометрии (ЛИ). Он заключается в измерении деформаций в зоне разгрузки путем получения спекл-интерферограммы при поточечном вычитании изображений освещенной лазером поверхности до и после упругой разгрузки при получении зондирующего отверстия и последующем пересчете этих деформаций в напряжения с применением основных положений теории упругости. Таким образом, происходит измерение абсолютных значений остаточных напряжений с погрешностью в цену деления одной интерференционной полосы спекл-интерферограммы, что выгодно отличает данный метод от физических методов, имеющих ограничения для определенных классов материалов с точки зрения их структуры, магнитных свойств, твердости и т.д. Кроме того, в отличие от метода рентгеновской дифрактометрии, измеряющего суммарные напряжения первого и второго рода в приповерхностном слое, метод ЛИ позволяет измерять напряжения первого рода на глубинах до нескольких миллиметров. В отличие от механического измерения деформации путем наклейки тензометрических датчиков на конструкцию данным методом можно измерять ОН после их возникновения. Наконец, метод ЛИ достаточно просто использовать в производственных условиях, что особенно важно для оперативного контроля параметров технологических процессов, перераспределяющих или изменяющих уровень ОН [20 – 25].

Методы исследования

Для оценки ОН методом ЛИ был применен прибор «ДОН-5ЦЗ», имеющий одномодовый одночастотный диодный лазер с длиной волны

532 нм. Прибор оснащен цифровой видеокамерой, светодиодом подсветки, диффузором для создания равномерного светового потока, полосовым фильтром для возможности выполнения

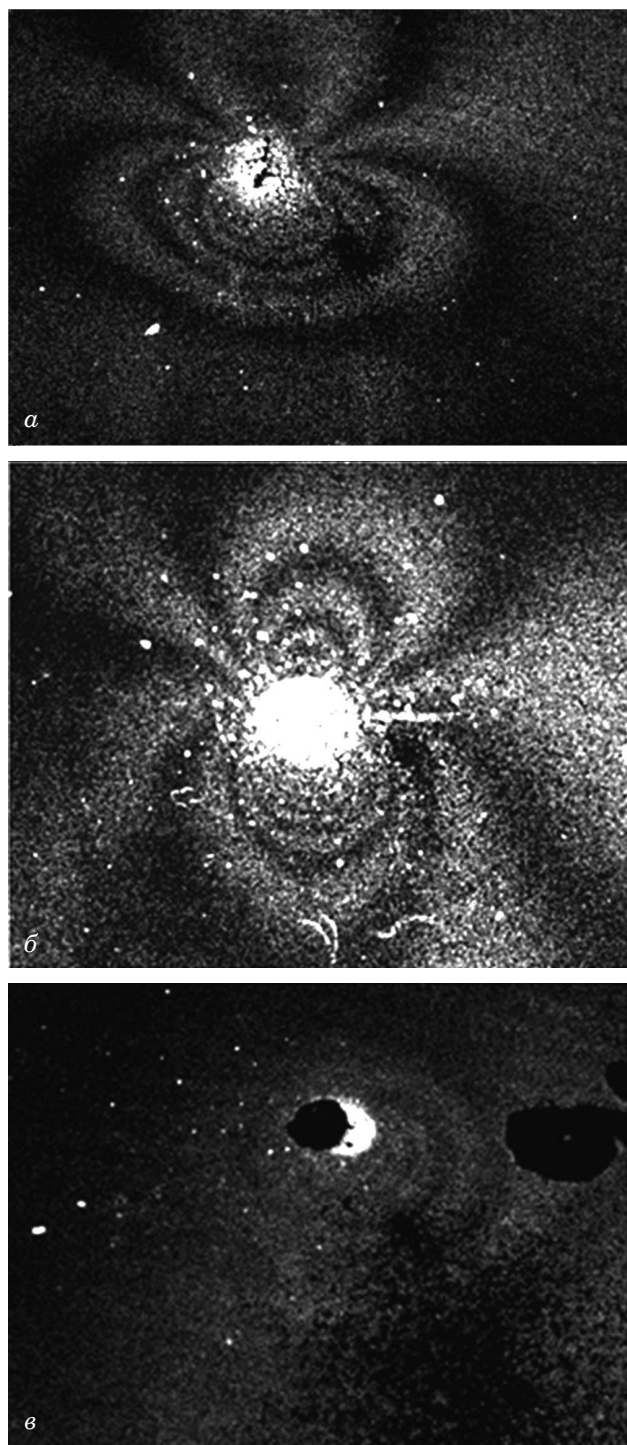


Рис. 1. Спекл-интерферограммы без СВО сплава АМг6 (образец № 10) в зонах сварного шва (а), термического влияния (б) и основного металла (в); число интерференционных полос N равно 8 (а), 6 (б) и 2 (в)

Fig. 1. The speckle interferograms without AWT of the alloy AMg6 (sample N 10) weld zone (a), heat affected zone (b), base metal zone (c); number of interference fringes $N = 8$ (a), 6(b), 2 (c)

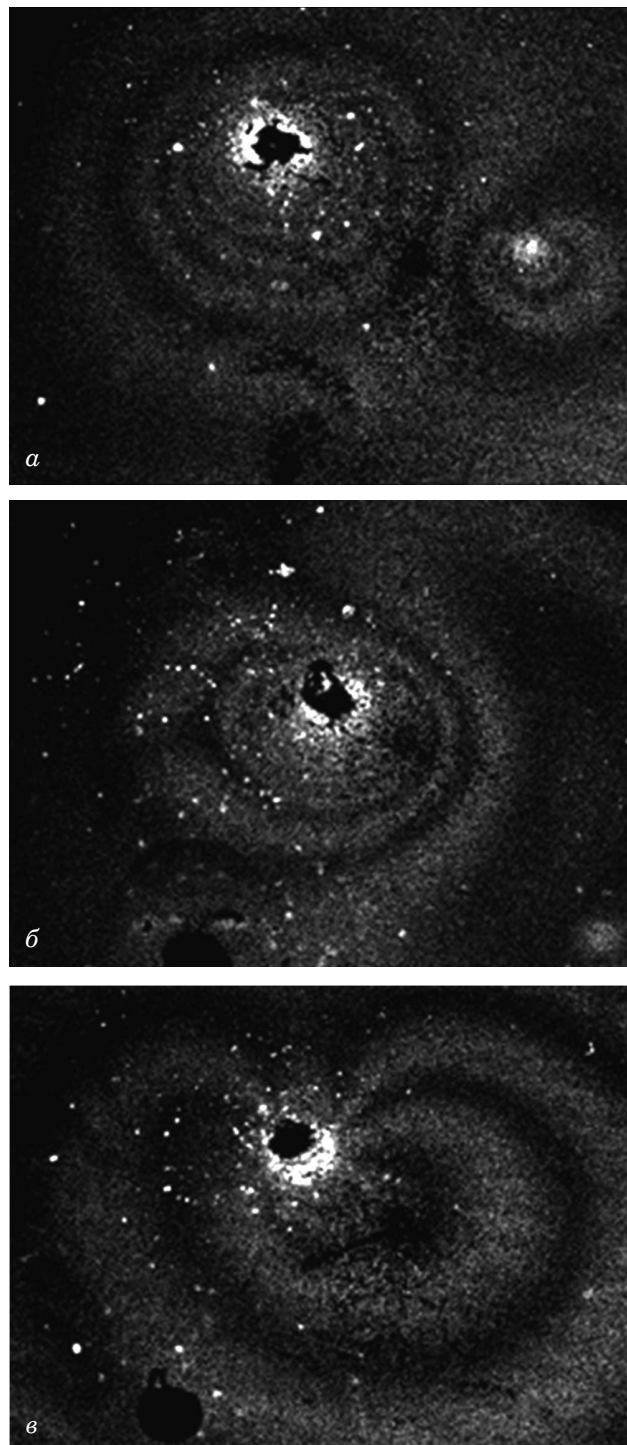


Рис. 2. Спекл-интерферограмма при СВО сплава АМг6 (образец № 7) в зонах сварного шва (а), термического влияния (б) и основного металла (в); число интерференционных полос N равно 4 (а, б) и 2 (в)

Fig. 2. Speckle-interferogram of the alloy AMg6 with AWT (sample N 7) weld zone (a), heat affected zone (b), base metal zone (c); number of interference fringes $N = 4$ (a, b), 2 (c)

работ в условиях солнечной засветки и пропускающим только световой поток облучающего поверхность лазера. В приборе предусмотрена возможность изменения угла наклона оптической плоскости интерферометра к исследуемой поверхности в диапазоне от 90 до 45° и менее, что значительно повышает точность измерений, упрощает и удешевляет процесс сверления. Для получения и обработки цифровых спекл-интерферограмм создан программно-аппаратный комплекс. Глубину и диаметр отверстия задают в пределах 1,5 – 2,5 мм и 3 – 5 мм соответственно [26 – 27]. Типичные спекл-интерферограммы, полученные в результате проведенного исследования, по зонам сварного соединения приведены на рис. 1 для пластин без СВО и на рис. 2 — для пластин со СВО. Таким образом, методом ЛИ получена информация, на базе которой выполнены эпюры распределения ОН поперек сварного шва.

В качестве образцов ответственных сварных конструкций применяли пластины из алюминиевого сплава АМг6 размером 100 × 200 × 3 мм. Сварку выполняли за один проход неплавящимся электродом в среде аргона на источнике питания «Форсаж 315», наплавку валика выполняли по центру пластины вдоль длинной стороны. Режим сварки: ток 90 А; присадочные прутки Tigrod 18.22 диам. 3,2 мм. Приспособление с образцами устанавливали на электродинамическом вибрационном стенде ВЭДС-1500МК (ООО «Виброприбор, Россия») с аппаратурой вибрационного автоматического контроля и сопровождения типа «Базис-001» (ООО «Измеритель», Россия). Сварку с вибрацией проводили с вертикальным направлением колебаний при всех сочетаниях параметров амплитуды и частоты. Амплитуды колебаний составляли ±0,1 (размах 0,2), ±0,2 (размах 0,4), ±0,3 (размах 0,6 мм); частоты — 40, 50, 60 Гц. Режимы СВО, соответствующие номерам образцов, приведены в табл. 1.

В процессе эксперимента измеряли также остаточную деформацию пластин по стреле прогиба.

Обсуждение результатов

В табл. 2 приведены значения ОН пластин как при различных режимах СВО, так и без вибрационной обработки расстояния точек от сварного шва, а также их пиковые значения. Видно, что максимальные значения остаточных напряжений располагаются вблизи сварного шва (образцы № 6 – 10). Малое число измерений несколько снижало достоверность исследований, поскольку, во-первых, пиковое значение эпюры напряжений можно пропустить, во-вторых, — замер сделать в точке, испытавшей влияние следующего участка сварного шва ввиду «точечного» характера ручной аргонодуговой сварки (образцы № 1 – 3). Например, для образца № 8 значения ОН в точках, расположенных практически на шве, имеют значительный разброс: 68 МПа —

Таблица 1. Номера образцов, соответствующие различным режимам сварки с вибрацией и без нее

Table 1. The number sample corresponding to different welding modes with and without AWT

№ образца	Частота, Гц	Амплитуда, мм
1	40	±0,1
2	40	±0,2
3	40	±0,3
4	50	±0,1
5	50	±0,2
6	50	±0,3
7	60	±0,1
8	60	±0,2
9	60	±0,3
10	Без вибрации	

Таблица 2. Остаточные напряжения при различных режимах СВО и без вибрации

Table 2. Residual stresses for different modes with and without AWT

№ образца	ОН, МПа/Расстояния от шва, мм	Пиковые значения
1	36/–8; 35/2; 30/13	36/–8
2	68/1; 34/10; 19/–6	68/1
3	30/–5; 27/0; 17/9	30/–5
4	47/0; 46/15; 45/–7; 42/–6; 39/0; 34/0	47/0
5	45/1; 37/1; 28/11; 27/8; 27/0; 27/–14; 10/–8	45/1
6	71/7; 43/–10; 40/15; 27/–2; 27/–9	71/7
7	56/2; 45/–9; 45/39; 40/0; 22/10; 19/–15; 19/–12	56/2
8	68/1; 37/–13; 34/8; 34/2; 30/–1; 22/–15; 20/1; 20/1; 19/–1; 10/14	68/1
9	54/2; 36/–7; 34/–4; 34/–8; 30/7; 28/–9; 27/2; 27/10; 18/8; 18/1; 17/1	54/2
10	100/0; 71/9; 65/16; 63/9; 40/–29; 37/–2	100/0

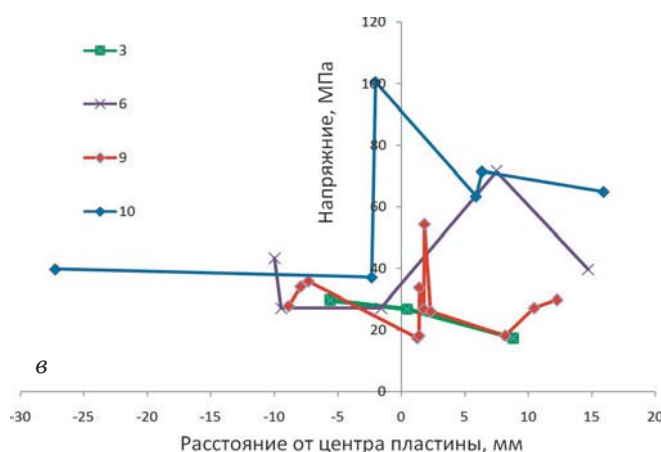
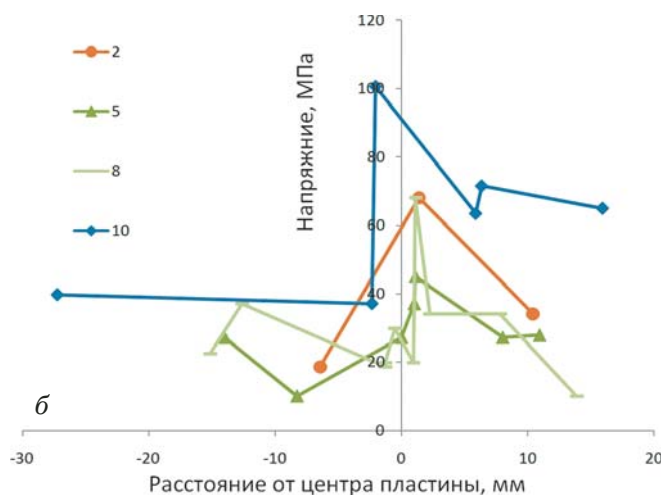
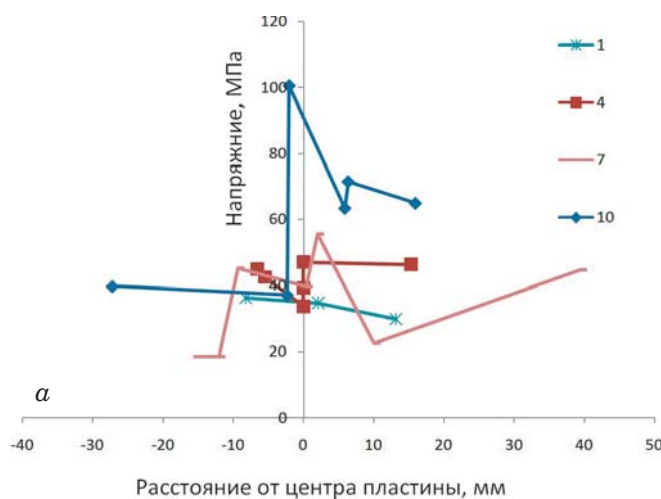


Рис. 3. Семейство эпюр остаточных напряжений с одинаковыми амплитудами при сварке с ВО, а также без нее (образец № 10): *a* — $A = \pm 0,1$ мм (образцы № 1, 4, 7); *b* — $A = \pm 0,2$ мм (образцы № 2, 5, 8); *c* — $A = \pm 0,3$ мм (образцы № 3, 6, 9)

Fig. 3. Family of the distribution diagrams for residual stresses of the same amplitudes with and without AWT (sample N 10): *a* — $A = \pm 0.1$ mm (samples N 1, 4, 7); *b* — $A = \pm 0.2$ mm (samples N 2, 5, 8); *c* — $A = \pm 0.3$ mm (samples N 3, 6, 9)

на 1 мм; 34 МПа — на 2 мм; 30 МПа — на -1 мм; 20 МПа — на 1 мм; при этом ряд замеров был

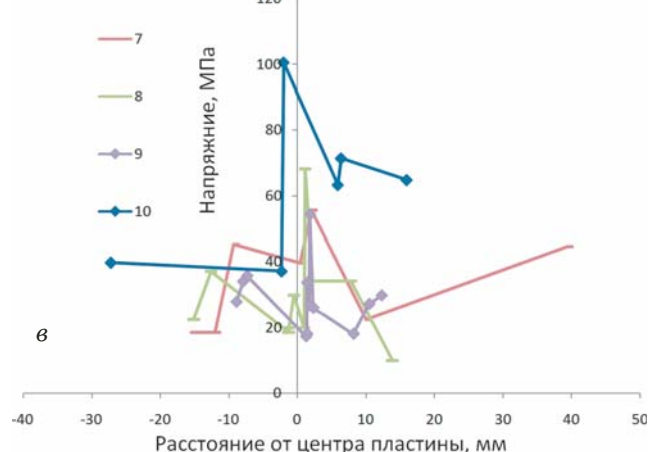
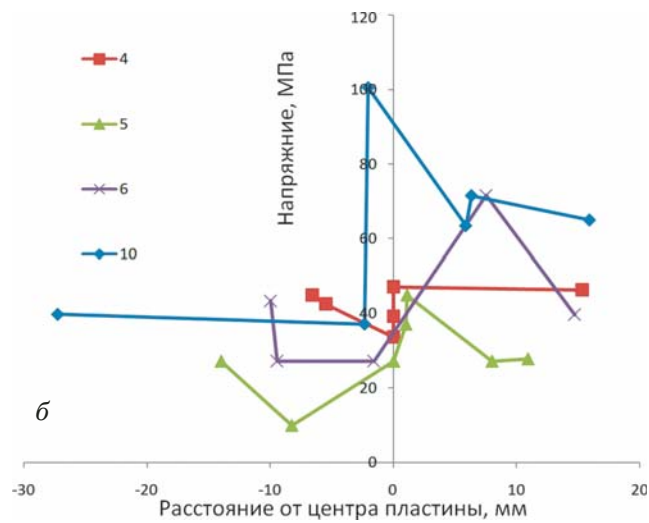
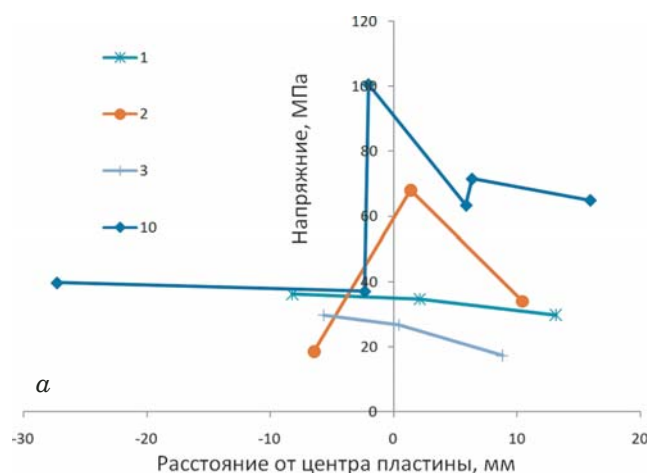


Рис. 4. Семейство эпюр остаточных напряжений с одинаковыми частотами при сварке с ВО, а также без нее (образец № 10): *a* — $\nu = 40$ Гц (образцы № 1, 2, 3); *b* — $\nu = 50$ Гц (образцы № 4, 5, 6); *c* — $\nu = 60$ Гц (образцы № 7, 8, 9)

Fig. 4. Family of the distribution diagrams for residual stresses of the same frequency with and without AWT (sample N 10): *a* — $\nu = 40$ Hz (samples N 1, 2, 3); *b* — $\nu = 50$ Hz (samples N 4, 5, 6); *c* — $\nu = 60$ Hz (samples N 7, 8, 9)

сделан в точках, напряжения в которых были сняты влиянием следующей сварочной точки. Однако можно заметить, что значение пиковых

ОН при сварке с вибрацией (40 – 70 МПа) несколько ниже, чем в случае традиционной сварки (100 МПа). Кроме того, ОН в околошовной зоне при сварке без вибрации (63, 65, 71 МПа) также превышают ОН при сварке с вибрацией (28, 34, 46 МПа, и т.д.).

На рис. 3 и 4 показаны семейства эпюр ОН для одинаковых амплитуд и одинаковых частот. Для сравнения уровней ОН для каждого семейства приведены эпюры, полученные при выполнении сварки без вибраций. В ряде случаев центр пластин образца не совпадал с центром сварного шва, например, для образца № 6 отклонение составило 6 – 8 мм, что объясняется ручным выполнением работ. Из рис. 3 и 4 следует, что эпюра ОН при сварке без ВО (образец № 10) с учетом погрешности метода голографической интерферометрии в одну полосу, погрешности из-за дискретного измерения и возможного пропуска пика близко подходит к пределу текучести алюминиевого сплава АМг6, который согласно ГОСТ 21631–76 для листов в отожженном состоянии составляет 155 МПа. Контур эпюры образца № 10 соответствует характерной эпюре сварного соединения материала без полиморфного превращения и имеет колоколоподобный вид. Семейства эпюр одинаковых частот четче выявляют влияние изменения второго параметра на уровень ОН. Однако заметно, что рост как амплитуды, так и частоты приводит к снижению и пиковых значений, и общего уровня ОН.

Ниже приведены остаточные деформации пластин при различных режимах сварки с ВО и без нее, измеренные по стреле прогиба.

Номер образца	Деформация, мм
1.	1,4
2.	1,2
3.	0,4
4.	0,4
5.	0,4
6.	0,2
7.	0,0
8.	0,5
9.	0,1
10.	1,3

Можно заключить, что ОД при СВО в целом заметно ниже. ОД образцов № 1 и № 2 с «мягкими» режимами с относительно небольшой вводимой механической энергией колебаний сопоставимы с ОД образцов № 10. Результаты измерений также показывают, что на величину ОД сильное влияние оказывает частота; при низких частотах повышается влияние амплитуды.

Проведенные исследования наметили пути оптимизации параметров режима СВО при изготовлении сварных конструкций из алюминиевого сплава АМг6.

Выводы

Методом лазерной интерферометрии получены достоверные результаты исследования напряженного состояния образцов из алюминиевого сплава АМг6.

Подобраны оптимальные режимы вибрационной обработки и сопутствующей аргонодуговой сварки пластин из исследуемого сплава.

Показано, что проведение вибрационной обработки снижает уровень остаточных сварочных напряжений как в пиковых областях, так и в околошовной зоне до 40 – 60 %.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Shaikh S. N.** Vibratory Residual Stress Relieving — A Review / Journal of Mechanical & Civil Engineering. 2016. N 3. P. 01 – 04.
2. **Пonomarev К. Е., Стрельников И. В.** К вопросу применения вибрационной обработки сварных конструкций космических аппаратов для повышения точности и размерной стабильности. Обзор / Вестник НПО им. С. А. Лавочкина. 2017. № 4(38). С. 89 – 95.
3. **Sedec P.** Vibration treatment-effective method of improving the dimensional stability of welded structures: investigation and practice / Welding and Surfacing. 1997. Vol. 8. P. 221 – 228.
4. **Jose M. J., Kumar S. S., Sharma A.** Vibration assisted welding processes and their influence on quality of welds / Science and Technology of Welding & Joining. 2015. August. P. 45 – 49.
5. **Govindarao P. et al.** Affect of Vibratory Welding Process to Improve the Mechanical Properties of Butt Welded Joints / International Journal of Modern Engineering Research. 2012. Vol. 2. Issue 4. P. 2766 – 2770.
6. **Ризванов Р. Г., Файрушин А. М., Каретников Д. В.** Влияние параметров вибрационной обработки в процессе сварки на свойства сварных соединений / Литье и металлургия. 2012. № 3. С. 337 – 342.
7. **Жданов И. М., Дыхно С. Л. и др.** Релаксация напряжений в тонколистовых сварных соединениях сплава АМг6 / Автоматическая сварка. 1986. № 4. С. 35 – 38.
8. **Колесников Я. А., Ризванов Р. Г., Файрушин А. М.** Влияние направления приложения вибрационного воздействия в процессе сварки на поле остаточных напряжений в стыковом сварном соединении / Нефтегазовое дело. 2006. № 2. С. 72 – 74.
9. **Ризванов Р. Г., Файрушин А. М., Каретников Д. В.** Исследование влияния вибрационной обработки на механические свойства и трещиностойкость сварных соединений труб из жаропрочной стали 15Х5М / Нефтегазовое дело. 2013. № 1. С. 369 – 382.
10. **Сагалевиц В. М.** Устранение сварочных деформаций в машиностроительных конструкциях. — М.: НИИИнформтяжмаш, 1969. — 79 с.
11. **Jaskirat Singh, Gaurav Kumar, Narayan Garg.** Influence of vibrations in arc welding over mechanical properties and microstructure of butt-welded-joints / International Journal of Science & Technology. 2012. Vol. 2. Issue 1. February. P. 1 – 6.
12. **Balasubramanian K., Raghavendran S., Balusamy V.** Studies on the effect of mechanical vibration on the microstructure of the weld metal / International journal of technology and engineering systems. 2011. Vol. 2(3). P. 253 – 256.
13. **Лащенко Г. И.** Комбинированные технологии послесварочной обработки металлоконструкций / Сварщик. 2007. № 1. С. 14 – 18.
14. **Лащенко Г. И.** Технологические возможности вибрационной обработки: обзор / Автоматическая сварка. 2016. № 7. С. 28 – 34.
15. **Jurcius A., Valiulis A. V., Černašėjus O., et al.** Influence of vibratory stress relief on residual stresses in weldments and

- mechanical properties of structural steel joint / *Journal of Vibroengineering*. 2010. Vol. 12. N 1. P. 133 – 141.
16. **Habel T. E.** Successful stress relief of welds using sub-harmonic energy / *Welding Journal*. 2001. Vol. 80(1). P. 38 – 42.
 17. **Ebrahimi S. M., Farahani M., Akbari D.** The influences of the cyclic force magnitude and frequency on the effectiveness of the vibratory stress relief process on a butt welded connection / *Advanced Manufacturing Technology*. 2019. Vol. 102(4). P. 1 – 12.
 18. **Стрельников И. В.** Влияние сопутствующей вибрационной обработки на остаточную деформацию и геометрию сварных соединений переменной жесткости / *Сварка и Диагностика*. 2018. № 3 С. 24 – 29.
 19. **Cai G., Huang Yu., Huang Yi.** Operating principle of vibratory stress relief device using coupled lateral-torsional resonance / *Journal of Vibroengineering*. 2017. Vol. 19. N 6. P. 143 – 147.
 20. **Пономарев К. Е., Стрельников И. В.** К вопросу выбора экспериментального метода оценки остаточных напряжений в сварных конструкциях / *Сварка и Диагностика*. 2018. № 2. С. 29 – 34.
 21. **Sarga P., Menda F.** Comparison of ring-core method and hole-drilling method used for determining residual stresses / *American journal of mechanical engineering*. 2013. N 1. P. 335 – 338.
 22. **Barsanti M., Beghini M., Santus C., Benincasa A., Bertelli L.** Integral method coefficients and regularization procedure for the ring-core residual stress measurement technique / *Advanced materials research*. 2014. N 996. P. 331 – 336.
 23. **Краус И., Трофимов В. В.** Метод рентгеновской тензометрии в технической диагностике металлических изделий / *Современное машиностроение*, 2011. № 1. С. 273 – 279.
 24. **Ganguly S., Fitzpatrick M. E., Edwards L.** Use of neutron and synchrotron X-ray diffraction for evaluation of residual stresses in 2024-T351 aluminum alloy variable polarity plasma-arcweld / *Metallurgical and materials transactions*. 2006. N 37(2). P. 411 – 420.
 25. **Withers P. J., Bhadeshia H. K.** Residual stress. Part 1. Measurement techniques (Overview) / *Materials Science and Technology*. 2001. N 17. P. 355 – 365.
 26. **Антонов А. А., Капустин О. Е.** Оптико-электронный интерферометр для измерения остаточных напряжений / *Технология машиностроения*. 2008. № 3. С. 45 – 52.
 27. **Антонов А. А.** Исследование полей остаточных напряжений в сварных конструкциях / *Сварочное производство*. 2013. № 12. С. 13 – 17.
 - welding process on the field of residual stresses in the butt weld / *Neftegazovoe delo*. 2006. P. 72 – 74 [in Russian].
 9. **Rizvanov R. G., Fairushin A. M., Karetnikov D. V.** Research of influence of vibration treatment on mechanical properties and crack resistance of welded joints of pipes from heat resistant steel 15Kh5M / *Neftegazovoe delo*. 2013. N 1. P. 369 – 382 [in Russian].
 10. **Sagalevich V. M.** Elimination of welding deformations in engineering structures. — Moscow: NIInformtyagmash, 1969. — 79 p. [in Russian].
 11. **Jaskirat Singh, Gaurav Kumar, Narayan Garg.** Influence of vibrations in arc welding over mechanical properties and microstructure of butt-welded-joints / *International Journal of Science & Technology*. 2012. Vol. 2. Issue 1. February. P. 1 – 6.
 12. **Balasubramanian K., Raghavendran S., Balusamy V.** Studies on the effect of mechanical vibration on the microstructure of the weld metal / *International journal of technology and engineering systems*. 2011. Vol. 2(3). P. 253 – 256.
 13. **Lashchenko G. I.** Combined technologies of post-welding treatment of metal structures / *Svarshik*. 2007. N 1. P. 14 – 18 [in Russian].
 14. **Lashchenko G. I.** Technological possibilities of vibration treatment: review / *Avtomat. Svarka*. 2016. N 7. P. 28 – 34 [in Russian].
 15. **Jurcius A., Valiulis A. V., Černašėjus O., et al.** Influence of vibratory stress relief on residual stresses in weldments and mechanical properties of structural steel joint / *Journal of Vibroengineering*. 2010. Vol. 12. N 1. P. 133 – 141.
 16. **Habel T. E.** Successful stress relief of welds using sub-harmonic energy / *Welding Journal*. 2001. Vol. 80(1). P. 38 – 42.
 17. **Ebrahimi S. M., Farahani M., Akbari D.** The influences of the cyclic force magnitude and frequency on the effectiveness of the vibratory stress relief process on a butt welded connection / *Advanced Manufacturing Technology*. 2019. Vol. 102(4). P. 1 – 12.
 18. **Strelnikov I. V.** The influence of accompanying vibrating processing on residual strain and geometry of welded joints of variable rigidity / *Svarka i diagnostika*. 2018. N 3. P. 24 – 29 [in Russian].
 19. **Cai G., Huang Yu., Huang Yi.** Operating principle of vibratory stress relief device using coupled lateral-torsional resonance / *Journal of Vibroengineering*. 2017. Vol. 19. N 6. P. 143 – 147.
 20. **Ponomaryov K. E., Strelnikov I. V.** On the choice of an experimental method for estimating residual stresses in welded structures / *Svarka i diagnostika*. 2018. N 2. P. 29 – 34 [in Russian].
 21. **Sarga P., Menda F.** Comparison of ring-core method and hole-drilling method used for determining residual stresses / *American journal of mechanical engineering*. 2013. N 1. P. 335 – 338.
 22. **Barsanti M., Beghini M., Santus C., Benincasa A., Bertelli L.** Integral method coefficients and regularization procedure for the ring-core residual stress measurement technique / *Advanced materials research*. 2014. N 996. P. 331 – 336.
 23. **Kraus I., Trofimov V. V.** Method of x-ray tensometry in technical diagnostics of metal products / *Sovr. Mashinost.* 2011. N 1. P. 273 – 279 [in Russian].
 24. **Ganguly S., Fitzpatrick M. E., Edwards L.** Use of neutron and synchrotron X-ray diffraction for evaluation of residual stresses in 2024-T351 aluminum alloy variable polarity plasma-arcweld / *Metallurgical and materials transactions*. 2006. N 37(2). P. 411 – 420.
 25. **Withers P. J., Bhadeshia H. K.** Residual stress. Part 1. Measurement techniques (Overview) / *Materials Science and Technology*. 2001. N 17. P. 355 – 365.
 26. **Antonov A. A., Kapustin O. E.** Opto-electronic interferometer for residual stress measurement / *Tekhnol. Mashinost.* 2008. N 3. P. 45 – 52 [in Russian].
 27. **Antonov A. A.** Investigation of residual stress fields in welded structures / *Svarochnoe proizvodstvo*. 2013. N 12. P. 13 – 17 [in Russian].

REFERENCES

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-2-61-68>

ГЕОМЕТРИЯ ОБРАЗЦА С ШЕВРОННЫМ НАДРЕЗОМ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВЯЗКОСТИ РАЗРУШЕНИЯ И СКОРОСТИ РОСТА ТРЕЩИНЫ

© Игорь Александрович Скотников

Всероссийский институт легких сплавов, Россия, 121596, Москва, ул. Горбунова, д. 2; e-mail: isko57@yandex.ru

*Статья поступила 16 января 2019 г. Поступила после доработки 26 июля 2019 г.
Принята к публикации 16 октября 2019 г.*

Цель работы — оптимизация метода определения вязкости разрушения на образцах с шевронным надрезом. С использованием известных положений механики разрушения определена геометрия образца с шевронным надрезом, обеспечивающая независимость коэффициента интенсивности напряжений от длины трещины в диапазоне, достаточном для его практического применения. Сформулировано требование к форме зависимости податливости — длина трещины для образца с шевронным надрезом. Обоснован выбор формы поперечного сечения образца с шевронным надрезом, геометрических размеров образца и приведена схема захватного приспособления. Получена и экспериментально подтверждена формула для расчета вязкости разрушения по максимальной нагрузке испытания и толщине образца. Проведено сравнение результатов испытаний на вязкость разрушения с использованием образцов с шевронным надрезом и стандартных образцов для ряда алюминиевых сплавов. Получены данные о масштабном факторе и коэффициенте вариации при определении вязкости разрушения. Приведены результаты исследования распределения вязкости разрушения по высоте толстых плит из сплавов 1163Т1 и В95пчТ2. Построена температурная зависимость вязкости разрушения плиты из сплава 1201Т1 в интервале температур от -196 до $+200$ °С при использовании образцов с шевронным надрезом. Рассмотрены особенности применения образцов с шевронным надрезом для определения скорости роста трещины, связанные с независимостью коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины от ее длины в достаточно широком диапазоне. Описана методика определения скорости роста трещины и приведены результаты оценки $da/dN - \Delta K$ для плиты из алюминиевого сплава 1163Т. Простота и надежность методов определения вязкости разрушения и скорости роста трещины (усталости, ползучести, коррозии) на образцах с шевронным надрезом предложенной геометрии позволяют рекомендовать их для проведения контроля и исследований в различных условиях испытаний.

Ключевые слова: образец с шевронным надрезом; податливость; вязкость разрушения; скорость роста трещины; алюминиевые сплавы.

OPTIMIZATION OF CHEVRON-NOTCHED SHORT BAR SPECIMEN CONFIGURATION FOR DETERMINATION OF THE FRACTURE TOUGHNESS AND CRACK GROWTH RATE OF ALUMINUM ALLOYS

© Igor A. Skotnikov

All-Russian Institute of light alloys, 2, Gorbunova str., 121596, Moscow, Russia; e-mail: isko57@yandex.ru

Received January 16, 2019. Revised July 26, 2019. Accepted October 16, 2019.

The goal of the study is optimization of the fracture toughness determination procedure on the samples with a chevron notch. Well-known principles of fracture mechanics are used to determine the geometry of a specimen with a chevron notch, which ensures the independence of the stress intensity factor from the crack length in the range sufficient for its practical application. A requirement to the shape of the dependence “compliance – crack length” is formulated for a chevron-notched specimen. The choice of the cross-sectional shape of the specimen with a chevron notch, the geometric dimensions of the specimen, and the drawing of the gripping device are justified. The formula for calculation of the fracture toughness from the maximum test load and thickness of the specimen is derived and experimentally validated. The results of the fracture toughness tests of the samples with a chevron notch and standard samples are compared for a number of aluminum alloys. The data on the scale factor in the range of a sample thicknesses of 12.5, 25, and 50 mm and variation coefficient obtained upon the fracture toughness determination revealed the absence of the significant effect of the scale factor, 6% variation under the normal law of the fracture toughness distribution in the tests of chevron-notched specimens. The results on the fracture

toughness distribution in the height of the thick plates of alloys 1163T1 and V95pchT2 are presented. The temperature dependence of the fracture toughness of the plate (alloy 1201T1) are constructed for chevron-notched specimens within a temperature range of $-196 - +200^{\circ}\text{C}$. The features of using chevron-notched specimens for determination of the crack growth rate attributed to independence of the stress intensity factor at the crack tip on crack length are considered in a rather wide range. The method of the crack growth rate determination is described and the results of assessing $da/dN - \Delta K$ for an aluminum alloy plate 1163T are presented. The simplicity and reliability of the methods for determination of the fracture toughness and fracture growth rate (fatigue, creep, corrosion) on chevron-notched specimen of the proposed geometry allow us to recommend them for control tests and research in various test conditions.

Keywords: chevron-notched specimen; compliance; fracture toughness; crack growth rate; aluminum alloys.

Введение

Преимущества и недостатки метода определения вязкости разрушения K_{1CV} на образцах с шевронным надрезом (chevron-notched short bar specimens) хорошо известны [1 – 14]. Данная работа посвящена обоснованию, оптимизации и практическому использованию метода.

Воспользуемся известным соотношением Ирвина – Киса для скорости высвобождения энергии в общем виде для образца с трещиной произвольной формы [15]:

$$G_1 = \frac{P^2}{2} \frac{dC}{dS}, \quad (1)$$

где P — нагрузка на образце; C — податливость образца; S — площадь, образуемая при подрастании трещины. Схема образца с шевронным надрезом приведена на рис. 1.

Площадь трещины, возникающей в вершине шеврона при нагружении образца,

$$S = \frac{B}{2(W - a_0)} (a - a_0)^2, \quad (2)$$

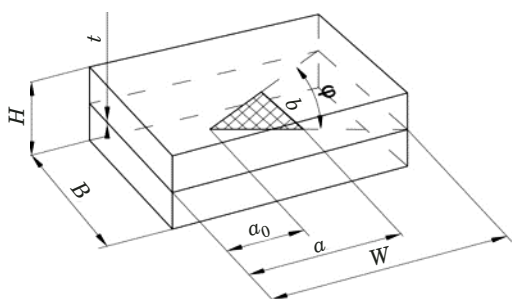


Рис. 1. Схема образца с шевронным надрезом: H — высота образца; B — ширина (толщина) образца; a_0 — длина консоли (расстояние от оси нагружения до вершины надреза); a — длина трещины; W — расстояние от оси нагружения до заднего торца; ψ — угол шеврона; b — ширина фронта трещины; t — ширина надреза

Fig. 1. The scheme of a chevron-notched sample, where H — height of the sample; B — width (thickness) of the sample; a_0 — length of the console (distance from the loading axis to the top of the notch); a — crack length; W — distance from the loading axis to the rear end; ψ — chevron angle; b — width of the crack front; t — width of the notch

соответственно,

$$dS = \frac{B}{W - a_0} (a - a_0) da. \quad (3)$$

С учетом (3) получим следующее выражение для скорости высвобождения энергии в образце с шевронным надрезом:

$$G_1 = \frac{P^2}{2B} \frac{W - a_0}{a - a_0} \frac{dC}{da}. \quad (4)$$

Учитывая (4), а также известное соотношение скорости высвобождения энергии и коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины

$$G_1 = K_1^2 \frac{1 - \mu^2}{E}, \quad (5)$$

получим выражение для коэффициента интенсивности напряжений в виде

$$K_1 = \frac{P}{B^{3/2}} \sqrt{\frac{W - a_0}{2(a - a_0)} \frac{d(EBC/(1 - \mu^2))}{d(a/B)}}. \quad (6)$$

Формулу (6) можно значительно упростить, если выбрать форму образца, при которой выражение в фигурных скобках превращается в константу. Такая геометрия образца обеспечивает следующую квадратичную зависимость податливости от длины трещины:

$$\frac{EBC}{1 - \mu^2} = \frac{EBC_0}{1 - \mu^2} + \lambda \left(\frac{a - a_0}{B} \right)^2, \quad (7)$$

где λ — коэффициент аппроксимирующего экспериментальные данные полинома. Подстановка (7) в (6) и использование максимального значения нагрузки испытания позволяют получить искомую формулу для определения критического коэффициента интенсивности напряжений (вяз-

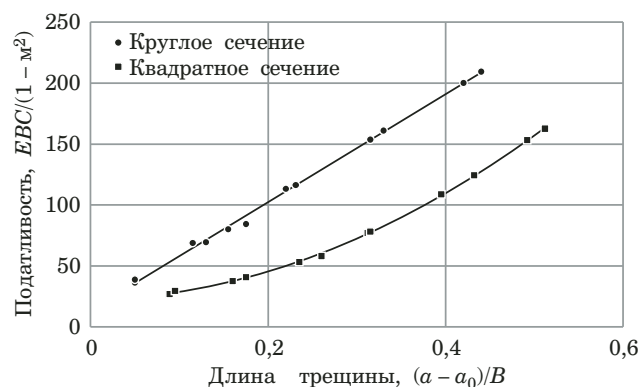


Рис. 2. Зависимости податливости от длины трещины для образцов круглого и квадратного поперечных сечений

Fig. 2. Comparison of compliance dependence on crack length for samples with a round and square cross section

кости разрушения) на образце с шевронным надрезом:

$$K_{1cV} = \frac{P_{\max}}{B^{3/2}} \sqrt{\frac{\lambda(W - a_0)}{B}} = A \frac{P_{\max}}{B^{3/2}}, \quad (8)$$

где $A = \text{const}$ и не зависит от длины трещины в образце, т.е. вязкость разрушения в данном случае определяется только нагрузкой испытания без записи диаграммы нагрузка – раскрытие трещины.

Экспериментальные результаты

Определяли геометрию образца, обеспечивающую требуемую в соответствии с выражением (7) форму зависимости податливости от длины трещины.

Сначала изготавливали образцы круглого и квадратного поперечных сечений из прессованных полос сплава типа Д16. Для всех образцов в данном исследовании угол в вершине шевронного надреза $\psi = 60^\circ$, толщина (диаметр) $B = 25$ мм. Основание шевронного надреза совмещено с задним торцом образца — такое положение шевронного надреза в образце зафиксировано в стандарте ASTM E 1304.

Для определения зависимости податливости – длина трещины трещину имитировали прорезью 0,3 мм, выполненной на электроискровом станке. Податливость измеряли с использованием двухконсольного датчика раскрытия (рис. 2). Цилиндрическая форма образца была исключена из дальнейшего рассмотрения вследствие линейности зависимости между податливостью образца и длиной трещины.

Серия экспериментов по исследованию влияния высоты образца прямоугольного сечения (15 – 35 мм) и длины его консоли (6 – 20 мм) на

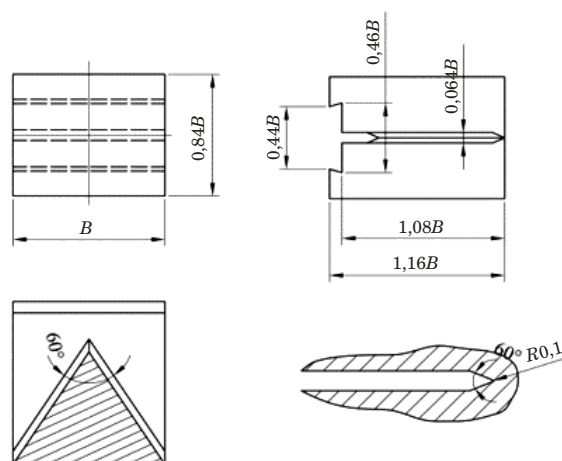


Рис. 3. Размеры образца с шевронным надрезом

Fig. 3. The dimensions of a chevron-notched sample

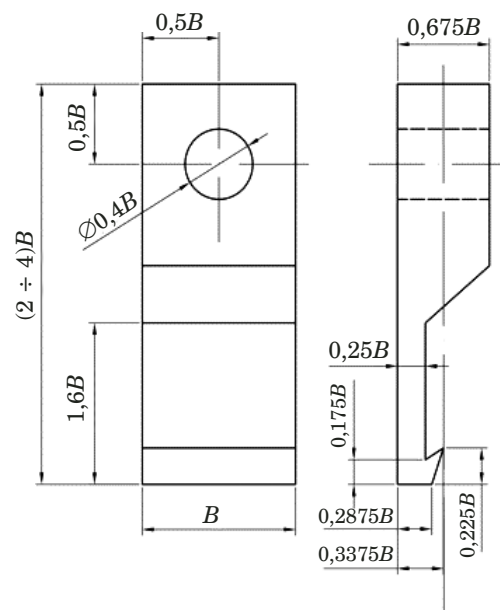


Рис. 4. Схема захвата для испытания образцов с шевронным надрезом

Fig. 4. Gripper tool for testing chevron-notched samples

характер зависимости податливости от длины трещины позволила определить требуемую геометрию образца [12]. Экспериментальные данные по податливости образца с $H = 21$ мм и $a_0 = 6$ мм в зависимости от длины трещины аппроксимируются уравнением

$$\frac{EBC}{1 - \mu^2} = 43,4 + 418 \left(\frac{a - a_0}{B} \right)^2 \quad (9)$$

со среднеквадратической погрешностью аппроксимации около 6 %.

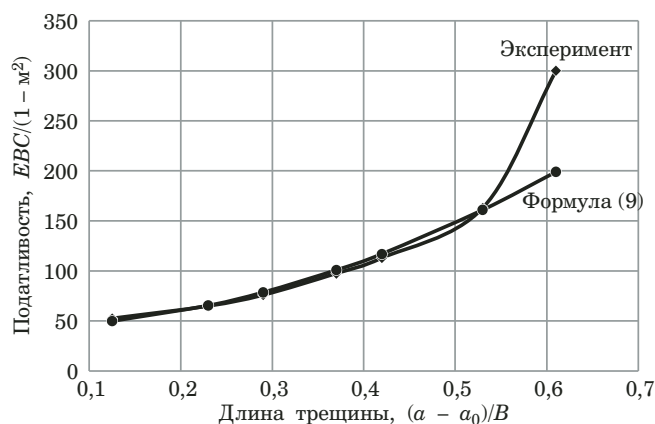


Рис. 5. Зависимость податливости – длина трещины для выбранного образца с шевронным надрезом

Fig. 5. The dependence of the compliance on the crack length for the selected chevron-notched sample

Подстановка размеров образца и $\lambda = 418$ в (8) дает искомую формулу для определения вязкости разрушения

$$K_{IcV} = \frac{P_{\max}}{B^{3/2}} \sqrt{\frac{\lambda(W - a_0)}{B}} = 18,7 \frac{P_{\max}}{B^{3/2}}. \quad (10)$$

Соотношения размеров данного образца и захватов для испытаний показаны на рис. 3 и 4. Для испытания образцов из титановых сплавов применяются захваты усиленной конструкции.

На рис. 5 представлена экспериментальная зависимость податливости от длины трещины для выбранного образца и ее аппроксимация в соответствии с уравнением (9).

В диапазоне $(0,12 - 0,53)(a - a_0)/B$ или $(0,11 - 0,49)(a - a_0)/W$ коэффициент интенсивности напряжений не зависит от длины трещины. В данном диапазоне происходили практически все зафиксированные случаи разрушения образцов.

Следует отметить, что при испытании выбранного образца уже не требуется применения датчика раскрытия трещины.

Далее сравнивали K_{IcV} со стандартными значениями K_{Ic} различных материалов. Для построения диаграммы $K_{IcV} - K_{Ic}$ испытывали следующие полуфабрикаты: панели из сплавов Д16чТ и Д16пчТ; плиты из сплавов Д16чТ1 и АК4-1Т1; штамповки из сплава В93пчТ2; полосы из сплавов В95пчТ2 и ВМД-10. В зависимости от типа полуфабриката использовали ориентировки образцов ДП, ПД и ВД. Ввиду неоднородности свойств по сечению полуфабрикатов образцы вырезали и изготавливали таким образом, чтобы плоскости развития трещин в стандартных образцах и образцах с шевронным надрезом совпадали. На рис. 6 приведены результаты сравнения экспериментальных значений вязкости разрушения $K_{IcV} - K_{Ic}$. Каждая точка на диаграмме является средним из 6 – 9 измерений.

В табл. 1 приведены результаты статистической обработки данных испытаний на K_{IcV} образцов из плиты Д16чТ1 толщиной 30 мм. Характеристики разброса результатов испытаний соответствуют существующему стандартному методу.

Исследование влияния масштабного фактора. Для изучения масштабного фактора использовали подобные образцы с шевронным надре-

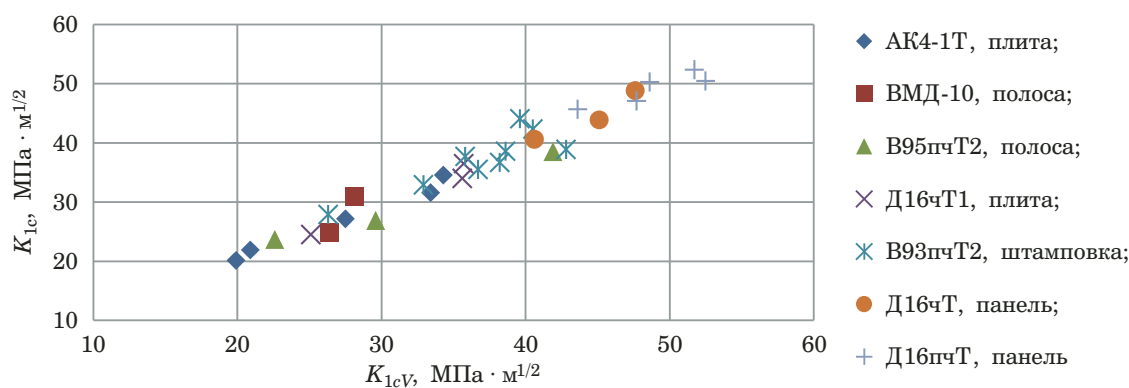


Рис. 6. Диаграмма $K_{IcV} - K_{Ic}$

Fig. 6. Diagram $K_{IcV} - K_{Ic}$

Таблица 1. Результаты статистической обработки

Table 1. The results of statistical processing

Сплав/Полуфабрикат	Число испытаний	Ориентировка образцов	Среднее K_{IcV} , $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	Стандартное отклонение, $\text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	Коэффициент вариации, %	Закон распределения
Д16чТ1/Плита $t = 30$ мм	135	ВД	34,4	2,07	6,02	Нормальный

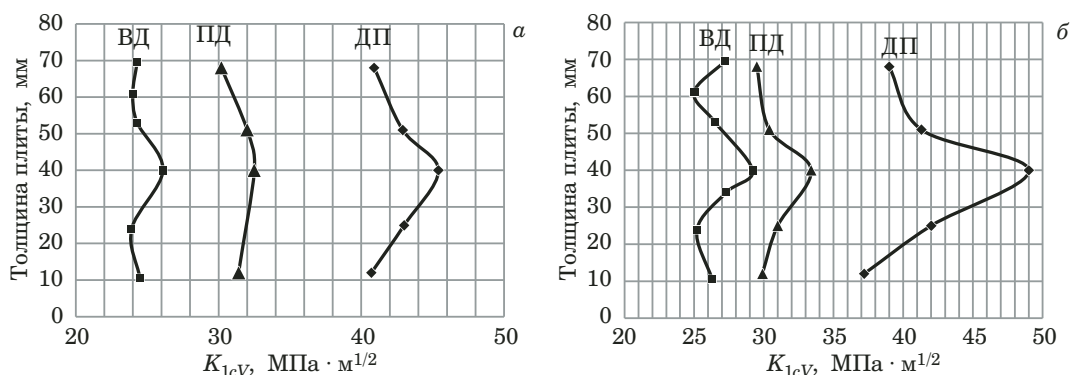


Рис. 7. Распределение K_{IcV} по высоте плит из сплавов 1163Т1 (а) и В95пчТ2 (б) в центральной по ширине части плит

Fig. 7. K_{IcV} distribution in the height of plates: alloys 1163T1 (a) and V95pчT2 (b) in the central part of the plate width

зом толщиной 12,5, 25,0 и 50,0 мм. Заготовки под образцы вырезали из центральной части плиты толщиной 60 мм из сплава В95пчТ2. При изготовлении образцов контролировали неизменность места вырезки по высоте и ширине плиты, а также сохранение ориентировки образцов и плоскости надреза. Применяли образцы с ориентировками ДП, ПД и ВД. Данные табл. 2 свидетельствуют об отсутствии влияния масштабного фактора на результаты определения вязкости разрушения на образцах с шевронным надрезом из указанного сплава.

Примеры применения

Приведем примеры применения образца с шевронным надрезом выбранной геометрии. Во всех приведенных ниже случаях использовали образец толщиной 25 мм.

Распределение K_{IcV} по толщине плит из сплавов 1163Т1 и В95пчТ2. На рис. 7 представлены результаты экспериментального определения вязкости разрушения K_{IcV} по толщине плит из сплавов 1163Т1 и В95пчТ2 толщиной 80 мм. Образцы вырезали из центральной по ширине части плит.

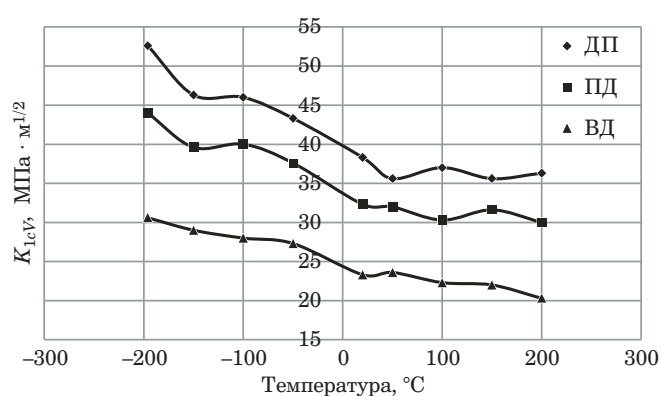


Рис. 8. Температурная зависимость вязкости разрушения K_{IcV} плиты из сплава 1201Т1

Fig. 8. Temperature dependence of the fracture toughness K_{IcV} of the plate made of alloy 1201T1

Следует отметить, что применение для аналогичной цели образцов с шевронным надрезом толщиной 50 мм дает значения вязкости разрушения K_{IcV} , более близкие к K_{Ic} , определяемому стандартным методом, но характер изменения вязкости разрушения по высоте плит сохраняется.

Таблица 2. Влияние масштабного фактора на K_{IcV}

Table 2. The effect of the scale factor on K_{IcV}

Сплав/Полуфабрикат	Ориентировка образцов	Толщина образцов, мм	Число испытаний	Среднее K_{IcV} , МПа · м ^{1/2}
В95пчТ2/Плита $t = 60$ мм	ВД(SL)	12,5	21	25,6
		25,0	14	26,0
		50,0	19	27,5
	ПД(TL)	12,5	21	33,8
		25,0	22	33,9
		50,0	20	32,6
	ДП(LT)	12,5	25	49,8
		25,0	21	49,6
		50,0	17	48,4

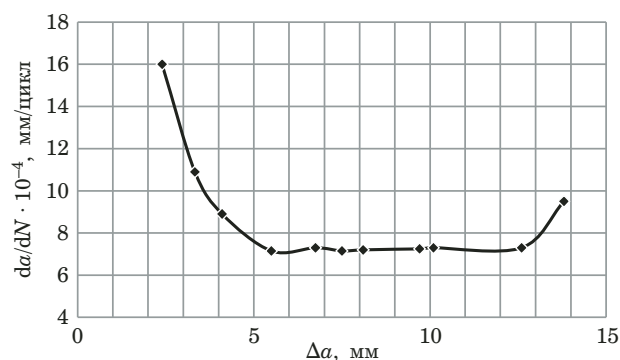


Рис. 9. Зависимость da/dN от приращения длины усталостной трещины в выбранном образце

Fig. 9. Dependence of da/dN on the increment of the fatigue crack length in the selected sample

Температурная зависимость вязкости разрушения K_{IcV} плиты из сплава 1201Т1. На рис. 8 приведены результаты экспериментального определения вязкости разрушения K_{IcV} плиты из сплава 1201Т1 в интервале температур от -196 до $+200$ °С.

Испытания проводили на универсальной испытательной машине, оснащенной печью и криокамерой. В качестве охлаждающей среды использовали жидкий азот и пары азота. Отсутствие необходимости в использовании датчика раскрытия значительно облегчало процедуру испытания.

Определение скорости роста усталостной трещины da/dN . Наличие в образце зоны, где коэффициент интенсивности напряжений не зависит от длины трещины, позволяет проводить циклические испытания с постоянным размахом КИН ΔK при распространении трещины в этой зоне. Это дает возможность определять осредненное по длине трещины значение скорости роста усталостной трещины da/dN при заданном размахе ΔK .

Для наглядности на рис. 9 приведена зависимость скорости роста усталостной трещины от приращения ее длины в выбранном образце с шевронным надрезом. Образцы из сплава В95пчТ2 нагружали при $\Delta K = 14 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ до различного числа циклов нагружения, затем разрушали при статическом нагружении и по излому (вдоль оси симметрии образца) определяли приращение длины трещины Δa на инструментальном микроскопе. Скорость роста трещины рассчитывали как отношение приращения длины трещины к числу циклов нагружения, т.е. $da/dN = \Delta a/N$. Из рис. 9 видно, что сначала (первые 5,5 мм) трещина растет ускоренно, затем при дальнейшем продвижении ее скорость становится постоянной. Таким образом, для образца толщиной 25 мм в интервале приращений длин трещин от 6 до 12 мм или диапазоне $(0,22 - 0,44)(a -$

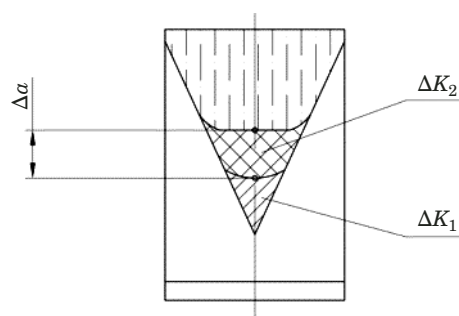


Рис. 10. Схема поверхности разрушения

Fig. 10. Scheme of the fracture surface

$a_0)/W$ возможно определение скорости роста трещины при постоянном ΔK .

Методика испытания для определения da/dN заключается в следующем [13]. Образец устанавливают в захваты испытательной машины, задают необходимые частоту, асимметрию и форму цикла нагружения. Далее задают уровень циклической нагрузки, обеспечивающий размах ΔK_1 вдвое ниже, чем требуется в соответствии с целью исследования, и испытывают образец при циклическом нагружении до подрастания трещины из вершины шевронного надреза на величину около 6 мм. Это необходимо для того, чтобы трещина прошла зону ускоренного роста и вышла в зону измерения. Величину подрастания трещины определяют визуально или любым другим методом. Испытание останавливают. Затем на том же образце, не вынимая его из захватов, задают уровень циклической нагрузки, обеспечивающий размах ΔK_2 в вершине трещины в соответствии с целью исследования, и испытывают образец при размахе ΔK_2 до подрастания трещины Δa на величину 2 – 5 мм, после чего испытание останавливают, фиксируют число циклов нагружения N_2 и доводят образец до разрушения при статическом нагружении. На поверхности разрушения (излома) образца (рис. 10) с использованием инструментального микроскопа измеряют величину подрастания трещины Δa при размахе ΔK_2 вдоль оси симметрии шевронного надреза. Отношение приращения длины трещины Δa к соответствующему числу циклов нагружения N_2 при требуемом уровне ΔK_2 дает искомое значение скорости роста усталостной трещины, т.е. $da/dN = \Delta a/N_2$. На одном образце определять da/dN можно неоднократно. Изломы образцов после испытаний представлены на рис. 11.

На рис. 12 приведены диаграммы $da/dN - \Delta K$ для плиты из сплава 1163Т в направлениях ПД и ДП. Каждое значение скорости роста трещины получено при испытании одного образца с шевронным надрезом. Разброс данных невелик, что объясняется значительным осреднением ско-

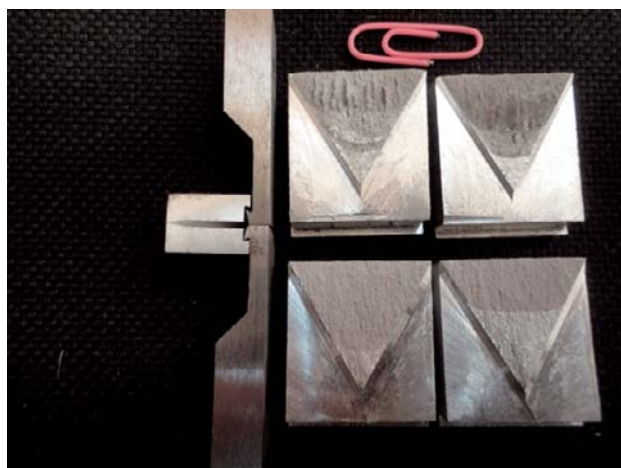


Рис. 11. Изломы образцов после испытаний

Fig. 11. Fractures of the samples after testing

рости роста трещины в испытаниях при $\Delta K = \text{const}$.

Выводы

Определена геометрия образца с шевронным надрезом, обеспечивающая независимость коэффициента интенсивности напряжений в вершине трещины от ее длины в диапазоне длин трещин $(0,11 - 0,49)(a - a_0)/W$. Предлагаемая геометрия образца с шевронным надрезом позволяет определять значения вязкости разрушения алюминиевых сплавов во всем диапазоне ее изменения при различных условиях испытаний. Образец данной геометрии может быть использован для оценки скорости роста трещины усталости, коррозии, ползучести в различных условиях испытаний в диапазоне длин трещин $(0,22 - 0,44)(a - a_0)/W$.

Простота и надежность методов определения вязкости разрушения и скорости роста трещины на образцах с шевронным надрезом предложенной геометрии позволяют рекомендовать их для проведения контроля и исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Munz D. G. Compliance and stress intensity coefficients for short bar specimens with chevron notches/ *Int. J. Fract.* 1980. Vol. 16. N 4. P. 359 – 374.
2. Grant T. J., Weber L., Mortensen A. Plasticity in Chevron-notch fracture toughness testing / *Eng. Fract. Mech.* 2000. Vol. 67. P. 263 – 276.
3. Bartisch M., Zang Z. F., Scheu C., Rühle M., and Messerschmidt U. Fracture parameters of chevron-notched $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ sandwich specimens / *Z. Metallkd.* 2004. Vol. 95. P. 779 – 784.
4. Рахимкулов Р. Р. Сопоставление значений величины вязкости разрушения K_{1c} , полученной на образцах с шевронной прорезкой и по стандартной методике для стали СтЗсп / Нефтегазовое дело. 2010. № 2. С. 59 – 60.

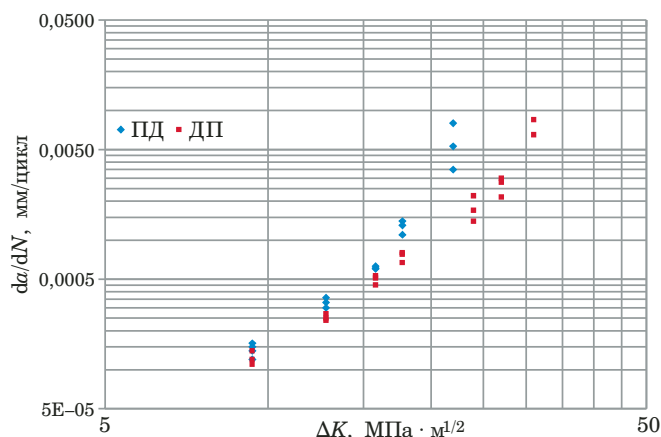


Рис. 12. Диаграммы $da/dN - \Delta K$ для направлений ПД и ДП в плите из сплава 1163Т

Fig. 12. Diagrams $da/dN - \Delta K$ for TL and LT directions in the plate made of alloy 1163T1

5. Dai F., Chen R., Xia K. A Dynamic CCNBD Method for Measuring Dynamic Fracture Parameters. *Dynamic Behavior of Materials / Proceedings of the 2010 Annual Conference on Experimental and Applied Mechanics*. P. 42 – 48.
6. Дерюгин Е. Е., Панин В. У., Суворов Б. И., Кибиткин В. В. Инженерный метод определения трещиностойкости материалов по данным испытаний образцов с шевронным надрезом/ Международная конференция «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций», Томск, 2015: Тезисы докладов. С. 299.
7. Zagar G., Singh A., Pejchal V., Mueller M., Mortensen A. On measuring fracture toughness under load control in the presence of slow crack growth / *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 3155 – 3166.
8. Berdigulov L. R., Schipachev A. M. Investigation of fracture toughness of metals / *Juvenis scientia*. 2016. N 2. P. 28 – 32.
9. Дерюгин Е. Е., Лепов В. В. Определение трещиностойкости УМЗ материалов при испытании малоразмерных образцов с шевронным надрезом / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2016. Т. 82. № 1. С. 64 – 68.
10. Дерюгин Е. Е. Определение трещиностойкости материалов по данным испытаний образцов с шевронным надрезом / LVII Международная конференция «Актуальные проблемы прочности», Севастополь, 2016: Сборник тезисов. С. 59.
11. Deryugin Y., Narkevich N., Antipina N. New Method of Determine Fracture Toughness Characteristics of Small-Size Chevron-Notched Specimens / *Int. J. Innovative Res. Eng. Manag.* 2016. Vol. 3, July. P. 339 – 348.
12. Богданов А. А. Аналитический расчет трещиностойкости материалов по данным испытаний малоразмерных образцов с шевронным надрезом / XV Международная конференция «Перспективы развития фундаментальных работ», Томск, 2018. Т. 1. С. 72 – 74.
13. Erarslan N. The importance of testing method to evaluate the most representative mode I fracture toughness value of brittle rocks / *MOJ Civil Eng.* 2018. Vol. 4(5). P. 437 – 441.
14. Seidl S., Ruziska V., Miarka P., Sobek J. Analysis of various chevron notch types and its influence on the ligament area / *Transactions of the VSB-Technical University of Ostrava, Civil Engineering Series*. 2019. Vol. 19. N 1. P. 28 – 34.
15. Irwin G. R., Kies J. A. Critical Energy Rate Analysis of Fracture Strength / *Weld J.* 1954. Vol. 33. P. 193 – 198.

REFERENCE

1. **Munz D. G.** Compliance and stress intensity coefficients for short bar specimens with chevron notches / *Int. J. Fract.* 1980. Vol. 16. N 4. P. 359 – 374.
2. **Grant T. J., Weber L., Mortensen A.** Plasticity in Chevron-notch fracture toughness testing / *Eng. Fract. Mech.* 2000. Vol. 67. P. 263 – 276.
3. **Bartisch M., Zang Z. F., Scheu C., Rühle M., and Messerschmidt U.** Fracture parameters of chevron-notched $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Nb}$ sandwich specimens / *Z. Metallkd.* 2004. Vol. 95. P. 779 – 784.
4. **Rakhimkulov R. R.** Comparison of the values of the fracture toughness K_{1c} obtained on samples with Chevron slotting and the standard method for steel St3sp / *Neftegazovoe delo*. 2010. N 2. P. 59 – 60 [in Russian].
5. **Dai F., Chen R., Xia K.** A Dynamic CCNBD Method for Measuring Dynamic Fracture Parameters. *Dynamic Behavior of Materials / Proceedings of the 2010 Annual Conference on Experimental and Applied Mechanics*. P. 42 – 48.
6. **Deryugin E. E., Panin V. U., Suvorov B. I., Kibitkin V. V.** Engineering method for determining the crack resistance of materials according to the test data of samples with Chevron notch. International conference “Perspective materials with hierarchical structure for new technologies and reliable constructions”, Tomsk, 2015, Abstracts. P. 299 [in Russian].
7. **Zagar G., Singh A., Pejchal V., Mueller M., Mortensen A.** On measuring fracture toughness under load control in the presence of slow crack growth / *J. Eur. Ceram. Soc.* 2015. Vol. 35. P. 3155 – 3166.
8. **Berdigulov L. R., Shipachev A. M.** Investigation of fracture toughness of metals / *Juvenis scientia*. 2016. N 2. P. 28 – 32.
9. **Deryugin E. E., Lepov V. V.** Determination of fracture toughness of materials when testing small-sized samples with Chevron incision / *Zavod. Lab. Diagn. Mater.* Vol. 82. N 1. P. 64 – 68 [in Russian].
10. **Deryugin E. E.** Determination of crack resistance of materials according to test data of samples with Chevron incision / *LVII international conference “Actual problems of strength”, Sevastopol, 2016, Collection of abstracts*. P. 59.
11. **Deryugin Y., Narkevich N., Antipina N.** New Method of Determining Fracture Toughness Characteristics of Small-Size Chevron-Notched Specimens / *Int. J. Innovative Res. Eng. Manag.* 2016. Vol. 3, July. P. 339 – 348.
12. **Bogdanov A. A.** Analytical calculation of fracture toughness of materials on tests of small-sized samples with a chevron notch. *XV international conference “Prospects of development of fundamental works”, Tomsk, 2018. Vol. 1. P. 72 – 74.*
13. **Erarslan N.** The importance of testing method to evaluate the most representative mode I fracture toughness value of brittle rocks / *MOJ Civil Eng.* 2018. Vol. 4(5). P. 437 – 441.
14. **Seitl S., Ruziska V., Miarka P., Sobek J.** Analysis of various chevron notch types and its influence on the ligament area / *Transactions of the VSB-Technical University of Ostrava, Civil Engineering Series*. 2019. Vol. 19. N 1. P. 28 – 34.
15. **Irwin G. R., Kies J. A.** Critical Energy Rate Analysis of Fracture Strength / *Weld J.* 1954. Vol. 33. P. 193 – 198.

Оценка соответствия. Аккредитация лабораторий

Compliance verification. Laboratory accreditation

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2020-86-2-69-78>

РЕКОМЕНДАЦИИ ДЛЯ ИСПЫТАТЕЛЬНЫХ ЛАБОРАТОРИЙ ПО ПЕРЕХОДУ НА НОВЫЕ ТРЕБОВАНИЯ ГОСТ ISO/IEC 17025–2019

© Светлана Николаевна Гусарова^{1*}, Юлия Михайловна Ерохина²,
Дарья Ивановна Крамок², Елена Ивановна Хунузиди¹

¹ Учебно-научный центр систем менеджмента НИТУ «МИСиС», Россия, 115035, Москва, Ленинский пр-т, д. 4;
*e-mail: gusarova.sn@mail.ru, hunuzidi@mc.misis.ru

² ООО «Центр Содействие», Россия, 117630, Москва, ул. Обручева, д. 27, корп. 8;
e-mail: yuliyaerokhina@mail.ru, dikramok56@mail.ru

*Статья поступила 15 ноября 2019 г. Поступила после доработки 11 декабря 2019 г.
Принята к публикации 24 декабря 2019 г.*

С 1 сентября 2019 г. в качестве национального стандарта в РФ введен в действие ГОСТ ISO/IEC 17025–2019, который предъявляет к испытательным лабораториям (ИЛ) ряд принципиально новых требований, а также дополняет и конкретизирует требования, которые были регламентированы ранее ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009. В этой связи для перехода лабораторий на новые требования ФСА выпустило в августе 2019 г. приказ с перечислением обязательных мероприятий, которые необходимо выполнить ИЛ для приведения своей деятельности в соответствие новым требованиям. При этом для ряда лабораторий переходный период для выполнения этих требований практически отсутствует. Цель статьи — помочь лабораториям обеспечить плавный, эффективный и безболезненный переход от выполнения требований ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 к новым требованиям по ГОСТ ISO/IEC 17025–2019, включая соответствие новым изменениям в критериях аккредитации. Для этого авторы статьи провели сравнительный анализ требований новой и старой версий стандарта и выделили все новые и существенные аспекты, на которые лаборатория должна обратить внимание. В первую очередь, в новом стандарте сделан акцент на применение процессного подхода, управление рисками и возможностями, реализацию политики беспристрастности, независимости, минимизации конфликта интересов и конфиденциальности. В статье описаны планирование, выполнение и мониторинг каждого мероприятия или этапа перехода испытательных лабораторий на новые требования. В дополнение к этому даны рекомендации по структуре «Руководства по качеству» и проведению самой лабораторией оценки соответствия ее деятельности и СМК новым требованиям, включая применение статистических методов для обоснования правильности этой оценки как пример реализации лабораторных возможностей.

Ключевые слова: испытательная лаборатория; процессный подход; управление рисками; беспристрастность; независимость.

RECOMMENDATIONS FOR TEST LAB REGARDING TRANSITION TO NEW REQUIREMENTS GOST ISO/IEC 17025–2019

© Svetlana N. Gusarova^{1*}, Yuliya M. Erokhina²,
Darya I. Kramok², Elena I. Khunuzidi¹

¹ National Research Technological University “MISiS” (NRTU “MIS&S”), 4 Leninsky prospect, Moscow, 115035, Russia;
*e-mail: gusarova.sn@mail.ru; hunuzidi@mc.misis.ru

² Federal State Unitary Enterprise “All-Russian Research Institute for Standardization of Materials and Technologies” (FSUE “VNIISMT”) — LLC “Center for Assistance”, 27 bld. 8 Obrucheva st., Moscow, 117630, Russia;
e-mail: yuliyaerokhina@mail.ru; dikramok56@mail.ru

Received November 15, 2019. Revised December 11, 2019. Accepted December 24, 2019.

Since September 1, 2019, GOST ISO/IEC 17025–2019 has been enacted as a national standard in the Russian Federation. The novel standard imposes a number of fundamentally new requirements for testing laboratories (hereinafter referred to as the IL or laboratory), and also supplements and specifies the requirements previously regulated by GOST ISO/IEC 17025–2009. In this regard, in order to transfer laboratories to the new requirements, the FSA issued an order in August 2019 listing the mandatory activities that IL must fulfill to bring their activities in line with the new requirements. However, a transition period desired for matching these requirements is absent on a practical level for a number of the laboratories. The purpose of the article is to facilitate a gentle, efficient and pain-free move from the requirements of GOST ISO/IEC 17025–2009 to the new requirements of GOST ISO/IEC 17025–2019, including compliance with new changes in accreditation criteria. We carried out a comparative analysis of the requirements of the new and previous versions of the standard and marked each new and significant item to which the laboratory should pay attention first of all. The new standard focuses on the application of the process approach, risk and opportunity management, as well as on implementation of the policy of impartiality, independence, minimization of competitive interests and confidentiality. The article describes the planning, implementation and monitoring of each event or phase of the transition of testing laboratories to new requirements. Moreover, the recommendations on the structure of the “Quality Manual” and self-assessment on the compliance of IL activities and QMS with the new requirements, including the use of statistical methods for substantiation of the correctness of the assessment are given as an example of the implementation of IL capabilities.

Keywords: testing laboratory; process approach; risk management; impartiality; independence.

Введение

Приказом Росстандарта от 15 июля 2019 г. № 385-ст с 1 сентября 2019 г. в качестве национального стандарта введен в действие ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 [1]. В этой связи в приказе Федеральной службы по аккредитации (ФСА) № 144 от 09.08.2019 г. определены обязательные для ИЛ мероприятия по переходу на новую версию стандарта, причем один пункт этих требований должен был быть выполнен лабораториями уже к 1 сентября 2019 г. Сроки проведения остальных обязательных мероприятий должны быть определены лабораторией и указаны в ее плане перехода на применение ГОСТ ISO/IEC 17025–2019. При продолжении работ в этом направлении приказом Минэкономразвития № 506 от 19.08.2019 г. были внесены соответствующие изменения в критерии аккредитации, вступившие в действие с 23.09.2019 г.

Лабораториям, которые успели подать заявления в Росаккредитацию на прохождение подтверждения компетентности (ПК), расширение области аккредитации (РОА) или оценку соответствия (ОС) до 23.09.2019 г. включительно, была предоставлена возможность самостоятельно выбрать, соответствие деятельности ИЛ каким требованиям межгосударственных стандартов (ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 или ГОСТ ISO/IEC 17025–2019) будет подтверждаться при оценке соответствия экспертной группой. Для этого лаборатории должны направить в Росаккредитацию и руководителю экспертной группы соответствующее уведомление в произвольной форме. Все остальные лаборатории, которые не успели подать заявления в ФСА на прохождение проверки до указанного выше срока, будут про-

ходить оценку только в соответствии с требованиями ГОСТ ISO/IEC 17025–2019, в связи с этим они должны выполнить все установленные ФСА мероприятия и на момент очередной выездной оценки (подтверждения компетентности) должны полностью соответствовать новым требованиям ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 (информация «О порядке проведения выездной оценки в связи с переходом на ГОСТ ISO/IEC 17025–2019» опубликована на сайте Росаккредитации 26.09.2019 г. в разделе «Важная информация»).

Оценка ситуации, сравнительный анализ требований

В свете поставленных ФСА перед лабораториями задач по переходу на новые требования [1] по приказу № 144 от 09.08.2019 г. ситуация складывается таким образом, что переходного периода для реализации этих требований у российских лабораторий практически нет. Не совсем понятно, для чего нужна такая срочность, поскольку для многих лабораторий требования по применению процессного подхода и риск-ориентированного мышления в рамках СМК являются принципиально новыми. Таким лабораториям необходимо предварительное ознакомление с этими вопросами и обучение сотрудников, что требует времени. Тем не менее российские лаборатории могут вполне успешно добиться поставленной цели, если подойдут к ее достижению как к процессу, который выполняется по циклу Шухарта – Деминга (PDCA), т.е. логично и поэтапно.

В этой связи для оказания помощи лабораториям целесообразно предложить некоторые рекомендации для эффективного выполнения постав-

ленной ФСА задачи — перехода на новую версию стандарта [1].

Первый этап — планирование перехода ИЛ на новые требования

Этот этап (“Plan”) включает следующие обязательные мероприятия, которые лаборатории необходимо выполнить в соответствии с Приказом ФСА № 144.

1. Проведение обучения сотрудников ИЛ и внутренних аудиторов требованиям [1].

2. Оценка компетентности персонала лаборатории по выполнению работ в соответствии с требованиями [1].

3. Внесение изменений в систему менеджмента качества (СМК) ИЛ с учетом новых требований [1] и обеспечение внедрения и функционирования СМК на их основе.

4. Проведение внутренних аудитов ИЛ на соответствие новым требованиям с корректирующими и предупреждающими действиями¹ (при необходимости).

5. Самооценку соответствия СМК и деятельности лаборатории новым требованиям.

6. Информирование заказчиков об изменениях в СМК лаборатории и др.

Для того, чтобы план перехода лаборатории к новым требованиям был результативным руководством к действию, необходимо провести сравнительный анализ требований [1] и [2] и выявить новые и существенные аспекты, на которые лаборатория должна обратить внимание в первую очередь. Для удобства обсуждения результаты этого анализа мы представили в виде таблицы. При этом мы должны отметить, что наша оценка степени изменения требований в ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 не претендует на официальное толкование стандарта, это только рекомендации.

Сравнительный анализ требований двух версий стандарта, приведенный нами в таблице, может помочь лабораториям при планировании перехода на новую версию стандарта. Однако лабораториям необходимо провести дополнительную работу по оценке соответствия новым требованиям своей деятельности, которая регламентирована документами ИЛ по СМК, включая Политику, Цели и Руководство по качеству. Проще всего это сделать, добавив к таблице еще одну графу, в которой будут указаны мероприятия, которые необходимо выполнить ИЛ для соответствия ее деятельности (и документов СМК) новым требованиям. Такая информация послужит для лаборатории не только руководством к действию, но и

базой для обучения сотрудников, проведения внутреннего аудита и самооценки ИЛ.

Второй этап — проведение запланированных мероприятий по переходу лаборатории на новые требования

Для второго этапа проведения запланированных мероприятий по переходу лаборатории на новые требования (“Do” или «делай») можно дать следующие рекомендации. Лаборатории необходимо, в первую очередь, определить и унифицировать правила описания своих процессов, а также разработать и документировать выбранные ею способы описания процессов и их взаимодействия. Это касается также методики идентификации и оценки рисков и возможностей, которые проявляются в рамках внешней и внутренней деятельности (среды или контекста) лаборатории. Следует заметить, что процесс управления рисками включает также разработку и/или перечисление уже выполняемых мероприятий или превентивных мер, которые позволяют минимизировать риски и реализовать возможности лаборатории. Поэтому лаборатория не должна ограничиваться идентификацией и оценкой рисков, а непосредственно переходить к вопросам их минимизации, т.е. к управлению рисками.

На первом этапе лаборатории важно также определить формы представления полученной информации, например: «Карты процессов ИЛ», «Реестр рисков и возможностей и мероприятия по их снижению» или др. Для быстрой и эффективной работы в этом направлении лаборатории целесообразно сформировать обученную межфункциональную команду, а после разработки и документирования «правил игры» по описанию процессов, обработке рисков и возможностей — ознакомить с результатами этой работы всех сотрудников лаборатории. Уже на этом этапе возможно проведение тестирования на предмет правильности понимания сотрудниками новых требований, включая процессы и процедуры, реализованные для этих целей в ИЛ.

Другими словами, лаборатории необходимо разработать и документировать принятые ею правила и методологии описания процессов и их взаимодействия, а также правила идентификации, оценки и управления рисками и возможностями, включая обеспечение беспристрастности и конфиденциальности. Затем следует довести эту информацию до своих сотрудников для их мотивации и надлежащего исполнения поставленных задач. Эти мероприятия можно считать первым этапом внесения изменений в СМК ИЛ.

¹ По новой версии стандарта с учетом применения риск-ориентированного мышления предупреждающие действия можно считать превентивными мерами по минимизации рисков.

Сравнительный анализ требований [1] и [2]
Comparative analysis of the requirements [1] and [2]

ГОСТ ISO/IEC 17025–2019		Степень изменения требований
Введение	Введение	Новое: введены требования или понятия, которые не существовали в прежней версии стандарта. <i>Например: лаборатория должна планировать и осуществлять действия по управлению рисками и возможностями. Лаборатория несет ответственность за принятие решения о том, какие риски и возможности необходимо рассматривать</i>
1. Область применения	1. Область применения	Несущественное: описание требований было изменено, но содержание осталось прежним
3. Термины и определения	3. Термины и определения	Новое: приведены новые термины и определения, а также изменения к ним. <i>Например: лаборатория, беспристрастность, валидация и др.</i>
4. Общие требования	4. Требования к менеджменту	
4.1. Беспристрастность	П. 4.1.4	Новое: лаборатория должна принять обязательства по беспристрастности и нести за это ответственность, идентифицировать риски для беспристрастности и показать, как она их исключает и/или снижает. Примечание: в новой версии сделан больший акцент на беспристрастность, в старой версии больше внимания уделялось вопросам независимости
4.2. Конфиденциальность	П. 4.1.7	Новое: процедура управления всей информацией, поступающей или полученной лабораторией в части выполнения требований по конфиденциальности Примечание: суть сводится к необходимости иметь юридически обоснованные соглашения для обеспечения конфиденциальности всей информации, связанной с деятельностью лаборатории
5. Требования к структуре	4.1. Организация	Несущественное: описание требований было изменено, но содержание осталось практически прежним. Примечание: — отсутствует требование к менеджеру по качеству, хотя его функции остаются, нет требований к личию заместителя руководителя ИЛ; — лаборатория должна четко определить и документировать сферу своей деятельности, что необходимо для полноты выполнения всех требований нового стандарта; — лаборатория не должна включать в лабораторную деятельность, соответствующую стандарту, деятельность, осуществляемую на постоянной основе внешними поставщиками
5.1	4.1.1	
5.2	4.1.5 (a) (h) (i)	
5.3	4.2.1	
5.4	4.2.1, 4.1.3, 4.1.4	
5.5	4.1.5 (e) (f), 4.2.1	
5.6	4.1.5 (a) (h) (i) (j)?	
5.7	4.2.6	
	4.2.6, 4.2.2 (e), 4.2.3, 4.2.4, 4.2.7	
6. Требования к ресурсам	5. Технические требования	Несущественное: описание требований было изменено, но в целом содержание осталось прежним или упростились
6.1. Общие требования	5.1. Общие положения	
6.2. Персонал	5.2. Персонал 5.2, 4.15 (d) (g) (k), 4.2.1, 4.2.4, 4.3.1, 5.4.3	Примечание к п. 6.2: — требуется, чтобы весь персонал ИЛ, как внутренний, так и внешний, действовал беспристрастно, был компетентным и работал в соответствии с СМК ИЛ; — в лаборатории должны документировать требования для каждой функции, влияющей на результаты ее работы
6.3. Помещения и условия окружающей среды	5.3. Помещения и условия окружающей среды 5.3.1 – 5.3.4, 5.4.7.2 (a), 5.6.1, 5.62.2.1, 5.6.3	Примечание к п. 6.3: ИЛ должна сформулировать и документировать требования к лабораторным помещениям и условиям среды для ведения лабораторной деятельности

ГОСТ ISO/IEC 17025–2019	ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009	Степень изменения требований
6.4. Оборудование	5.5. Оборудование	Примечания к п. 6.4: 1) предложена классификация оборудования: «К видам оборудования, оказывающим влияние на достоверность представленных результатов, можно отнести оборудование, служащее для: — прямого измерения определяемой величины, например, применение весов для измерения массы; — внесения поправок в измеренные значения, например, измерения температуры; — получения результата измерения путем вычисления на основе значений нескольких величин»; 2) больше внимания уделено стандартным образцам (СО), эталонам, обоснованию их выбора и применению, ведению записей по документации на СО, включая критерии приемки, соответствующие даты и сроки годности, а также программному обеспечению и вопросам его валидации
6.5. Метрологическая прослеживаемость	5.6. Прослеживаемость измерений	Примечание к п. 6.5: — по сравнению с предыдущей версией требования упрощены, установлены одинаковые требования к испытаниям и калибровке; — в Приложении А стандарта приведена дополнительная информация о метрологической прослеживаемости
6.6. Продукция и услуги, предоставляемые внешними поставщиками	4.6. Приобретение услуг и запасов 4.5, 4.6	Примечание к п. 6.6: — требования (п. 4.6 и 4.5 старой версии стандарта) объединены, сформулированы как одна из услуг; — в ИД должна быть установлена процедура для определения, проверки и утверждения требований к продукции и услугам, предоставляемым внешними поставщиками, а также определены критерии оценки и отбора, мониторинга деятельности и повторной оценки поставщика
7. Требования к процессу		Несущественное: описание требований было изменено, но содержание осталось прежним
7.1. Рассмотрение вопросов, тендеров и контрактов	4.4. Анализ запросов, заявок на подряд и контрактов 4.4, 4.5.2, 5.4.2	Примечание к п. 7.1: — если заказчик просит сделать выводы по итогам испытаний о соответствии стандарту, правила принятия решения со стороны ИД должны быть обоснованы; — это касается и отчетности по результатам испытаний (п. 7.8)
7.2. Выбор, верификация и валидация методов	5.4. Методы испытаний и калибровки, а также оценка пригодности методов	Примечание к п. 7.2: изменен порядок изложения, чтобы четко разделить требования по валидации и верификации методов
7.3. Отбор образцов	5.7. Отбор образцов	Примечание к п. 7.3: список требований к процедуре отбора образцов был расширен; некоторые пункты, которые в версии 2009 г. были примечаниями, переведены в статус требований; Примечание к п. 7.4: добавлено требование: если заказчик настаивает на проведении испытаний или калибровки объекта, признавая отклонение от заданных условий, нужно включить в отчет соответствующую огорку в отношении результатов
7.4. Обращение с объектами испытаний или калибровки	5.8. Обращение с объектами испытаний или калибровки	
7.5. Технические записи	4.13. Управление записями	Примечание к п. 7.5: требования к хранению записей, фиксации наблюдений и данных существенно не изменились, исключены формулировки, относящиеся к документам на бумажных носителях, например, «подписывание», «удаление»
7.6. Оценка неопределенности измерений	5.4. Оценка неопределенности измерений 5.4.6	Примечание к п. 7.6: — изменена структура раздела: в п. 7.6.1 приведены общие требования, п. 7.6.2 относится к калибровке, а п. 7.6.3 — к испытаниям; — в ходе приблизительной или точной оценки неопределенности измерений сотрудников лаборатории в любом случае определяют все влияющие факторы; — согласно п. 7.6.2 неопределенность измерений должна быть вычислена для всех калибровок: следует учитывать, что это требование распространяется на все лаборатории, проводящие калибровку

ГОСТ ISO/IEC 17025–2019	ГОСТ ISO/МЭК 17025–2009	Степень изменения требований
7.7. Обеспечение достоверности результатов	5.9. Обеспечение качества результатов испытаний и калибровки 5.9, 5.6.3	Примечание к п. 7.7: — суть заключается в разделении внутренних и внешних мероприятий по обеспечению достоверности результатов, а перечень внутренних мероприятий несколько расширен; — п. 7.2.2 включает новое требование по мониторингу путем сличения с результатами деятельности других лабораторий: хотя в стандарте 2009 г. участие в межлабораторных сличениях (МСИ) не входило в число обязательных требований, однако в соответствии с критериями аккредитации это требование уже было для ИЛ обязательным
7.8. Отчетность о результатах	5.10. Отчетность о результатах 5.10, 5.4.7.1, 5.6.2.1.1	Новое: в ходе составления заключения о соответствии ИД или стандарту сотрудники ИЛ должны документально обосновать выбор соответствующего правила принятия решений и применить его, в заключении о соответствии требованиям должно быть четко указано, на какие результаты распространяется это заключение, каким требованиям или стандартам они соответствуют, и какое правило принятия решений использовали — таким образом, требования к заявлению о соответствии стандартам стали более жесткими. Примечание к п. 7.8: — лаборатория должна нести ответственность за всю информацию, предоставленную в отчете, за исключением случаев, когда информация предоставляется заказчиком; — данные, предоставленные заказчиком, должны быть четко идентифицированы; — в случае, если информация предоставлена заказчиком и может повлиять на достоверность результатов, в отчет должно быть включено заявление об ограничении ответственности лаборатории; — в случае, если образец был предоставлен заказчиком, в отчете должно быть отражено, что полученные результаты относятся к предоставленному заказчиком образцу
7.9. Жалобы (претензии)	4.8. Претензии	Новое: лаборатория должна иметь документированный процесс для получения и рассмотрения жалоб (претензий), принятия решений, ведения записей и др.
7.10. Управление несоответствующей работой	4. 8. Управление работами по испытаниям и/или калибровке, не соответствующими установленным требованиям	Новое: действия ИЛ основаны на уровнях риска, установленных лабораторией — п. 7.10.1 б
7.11. Управление данными и информационный менеджмент	5.4.7. Управление данными 4.13, 5.4.7	Новое: приведены требования, касающиеся доступа к данным, их полноты, а также порядка работы с информационными системами лаборатории
8. Требования к системе менеджмента	4. Требования к менеджменту	Новое: требования и понятия, которых не существовало в прежней версии стандарта, включая требования к структуре основного документа по СМК ИЛ (руководства по качеству)
8.1. Варианты	—	Новое: ИЛ должна внедрить систему менеджмента в соответствии с вариантом А или вариантом В (разделы 4 – 7, п. 8.2 – 8. 9). Примечание: не следует забывать, что для ИЛ в РФ является обязательным еще и выполнение критериев аккредитации, что также должно быть отражено в структуре СМК ИЛ
8.1.1. Вариант А	—	Примечание: приводится перечень выполнения минимальных требований к СМК (п. 8.2 – 8.9)
8.1.2. Вариант В	—	Примечание: лаборатория, которая устанавливает систему менеджмента в соответствии с требованиями ISO 9001 и способна продемонстрировать постоянное выполнение требований, содержащихся в п. 8.2 – 8.9
8.2. Документы системы менеджмента (Вариант А)	8.2. Система менеджмента	Несущественное: требования практически те же, но содержатся в других пунктах

ГОСТ ISO/IEC 17025–2019	ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009	Степень изменения требований
8.3. Управление документами системы менеджмента (Вариант А)	4.3. Управление документами	Несущественное: требования практически те же, но содержатся в других пунктах
8.4. Управление записями (Вариант А)	4.13. Управление записями	Несущественное: требования практически те же, но содержатся в других пунктах
8.5. Действия, связанные с рисками и возможностями (Вариант А)	4.1. Организация 4.2. Система менеджмента 4.10. Улучшения 4.11. Предупреждающие действия	Новое: ИЛ должна идентифицировать, ранжировать и управлять рисками и возможностями с ее деятельностью
8.6. Улучшения (Вариант А)	П. 4.10. Улучшения	Несущественное: описание требований было изменено, но содержание осталось прежним. Примечание: улучшение деятельности ИЛ имеет прямую связь с управлением и минимизацией рисков и реализацией возможностей, что целесообразно отразить в тексте РК
8.7. Корректирующие действия (Вариант А)	П. 4.11. Корректирующие действия	Несущественное: описание требований было изменено, но содержание осталось прежним
8.8. Внутренние аудиты (Вариант А)	П. 4.14. Внутренние проверки	Несущественное: описание требований было изменено, но содержание осталось прежним
8.9. Анализ со стороны руководства		Новое: рассмотрение итогов деятельности, связанных с управлением рисками и возможностями, оценка результатов деятельности не только СМК, но и процессов ИЛ

Следует отметить, что не все лаборатории одинаково подготовлены к этому этапу. Есть лаборатории, которые уже давно знакомы с процессным подходом, идентифицировали и описали свои процессы и осуществляют управление рисками. Как правило, это лаборатории, которые входят в состав организаций, имеющих сертификат соответствия СМК по ГОСТ Р ИСО 9001–2015 [3]. Однако в этом случае у таких лабораторий часто «за кадром» все-таки остается оценка рисков, связанных с проблемами обеспечения беспристрастности, конфиденциальности и отсутствия конфликта интересов. Остальным лабораториям необходимы обучение и тренинги по этой тематике, начиная с азов, и/или привлечение внешних квалифицированных консультантов.

Остановимся на некоторых моментах применения процессов в ИЛ. Процессный подход — далеко не новое требование, которое давно знакомо сотрудникам ряда организаций, имеющих сертифицированную СМК по ГОСТ Р ИСО 9001 [3], но впервые реализация этого подхода стала обязательной для ИЛ. Каким образом процессы могут быть описаны и документированы — это определяет сама лаборатория. Описание процесса должно быть поэтапным и отражать его взаимодействие с другими процессами. Способов описания процессов в практической деятельности организаций и структурных подразделений (СП) в научной литературе и периодике было достаточно много, приведем только два примера [4, 5].

Можно визуализировать процесс в виде блок-схемы; он также может быть описан в текстовой и/или табличной форме (или их сочетании). В сложных случаях при описании процесса может быть использован цикл PDCA, как, например, описан процесс внутрилабораторного контроля качества результатов испытаний в работе [6]. Пример описания процесса проведения количественного химического анализа (КХА) в виде блок-схемы приведен в работе [5]. Возможно описание с применением карты процесса, где в произвольной форме указаны:

- наименование процесса, его идентификационный номер (при необходимости);
- владелец процесса;
- цели процесса и его этапы;
- входы и выходы, поставщики и потребители процесса;
- контролируемые параметры процесса и (если целесообразно) методы контроля;
- критерии оценки результативности процесса, демонстрации его улучшения;
- риски процесса и методы управления и др.

ИЛ должна идентифицировать свои процессы, описать их и показать, каким образом они взаимодействуют, причем, это касается не только

процессов, входящих в основной бизнес-процесс ИЛ — проведение испытаний (раздел 7 «Требования к процессу» [1]), но и «поддерживающих» процессов, таких как обеспечение ресурсами, управление документированной информацией и др. Необходимо идентифицировать и документировать в тексте РК не только сами процессы ИЛ, но и их взаимодействие. Лучше всего в общем виде идентифицировать процессы ИЛ и показать их взаимодействие в начале РК, как, например, это сделано в стандарте [1], а затем можно привести более детальное описание процессов ИЛ в соответствующих подразделах РК или в виде отдельных документов СМК.

Следует дать еще одну рекомендацию по этому вопросу: при описании процессов (также, как и при работе по идентификации и управлению рисками и возможностями) целесообразно задействовать межфункциональную команду из числа заинтересованных сотрудников лаборатории. В этом случае задачи по описанию взаимодействия процессов будут гарантированно выполнены, а основные значимые риски лаборатории — правильно идентифицированы, оценены и подконтрольны.

Другим основным требованием, предъявляемыми к ИЛ, является применение риск-ориентированного мышления в деятельности лаборатории и, соответственно, ее СМК. Оптимально, когда лаборатория демонстрирует управление рисками и возможностями не только в части внутренней деятельности или своей внутренней среды [7], но и с учетом рисков и возможностей, привносимых внешней средой или внешней концепцией [8–11]. В этой связи необходимо не только идентифицировать и оценить риски и возможности, но и разработать и последовательно выполнять превентивные меры по минимизации рисков и мероприятия по реализации возможностей лаборатории с учетом внутренней и внешней среды ИЛ, включая риски невыполнения требований по беспристрастности, конфиденциальности, а также обязательств аккредитованной ИЛ перед ФСА [12].

Третий этап — внесение изменений в СМК ИЛ

Скорее всего, этот этап потребует от лаборатории разработки и документирования новой версии Руководства по качеству (РК). Здесь очень важен правильный выбор структуры нового документа, чтобы не оставить «за кадром» какие-либо вопросы, включая критерии аккредитации. В стандарте нет прямого требования по разработке руководства по качеству, поэтому предложено два варианта структуры СМК ИЛ, которые предназначены для достижения одного и

того же результата его работы. Как видно из таблицы (п. 8.1.1 и п. 8.1.2), деление системы менеджмента лаборатории на варианты «А» и «В» довольно условное. И в первом и во втором случае лаборатория должна подтвердить и продемонстрировать соответствие требованиям всех разделов ГОСТ ISO/IEC 17025–2019.

В ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 были включены требования ГОСТ ISO 9001–2015, которые относятся к сфере лабораторной деятельности, охватываемой системой менеджмента. Поэтому лаборатории, которые соответствуют пунктам 4–7 ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 и реализуют вариант «А», будут также работать в соответствии с принципами ISO 9001. Вторая группа лабораторий, которая реализует вариант «В», работает в соответствии с ISO 9001. Но соответствие требованиям ISO 9001 само по себе не гарантирует и не демонстрирует компетентность лаборатории в получении достоверных результатов, поэтому для таких лабораторий установлены требования по выполнению тех же самых разделов, что и в случае варианта «А».

Такое условное разделение СМК ИЛ на варианты «А» и «В» может запутать российские лаборатории, но в нашем случае к требованиям ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 прилагаются еще и критерии аккредитации. В любом случае, такой лаборатории придется при прохождении процедуры подтверждения компетентности, расширении области аккредитации и/или оценки соответствия не только продемонстрировать соответствие всем требованиям стандарта [1], но и дополнительно — всем критериям аккредитации. Поэтому при приведении деятельности ИЛ в соответствие с новыми требованиями, при актуализации СМК и Руководства по качеству (РК) целесообразно привести структуру РК в соответствие со структурой нового стандарта. Тем более, что все новые требования стандарта и критерии аккредитации в эту структуру хорошо вписываются. Такой подход позволит лаборатории наиболее полно и прозрачно продемонстрировать, каким образом в ее деятельности выполняются все установленные новым стандартом требования, а также критерии аккредитации.

Четвертый этап — оценка готовности ИЛ к выполнению новых требований

Несколько рекомендаций по мониторингу процесса перехода лаборатории к новому стандарту и оценки готовности лаборатории к работе по новым требованиям (“Check” или контролируем). Во-первых, разработка новой редакции РК и, соответственно, внедрение новых требований в практику работы лаборатории потребуют от ответственных сотрудников ИЛ далеко не фор-

мального ознакомления с новой версией стандарта, знания методологии оценки и управления рисками и возможностями, процессного подхода. Необходимо также ознакомление и обучение всех сотрудников лаборатории с актуализированными документами и записями СМК ИЛ. Любое обучение сотрудников ИЛ (включая внутренних аудиторов) в рамках ознакомления с новой версией стандарта и новой редакцией РК целесообразно завершать закреплением материала на практических занятиях и сдачей экзаменов или тестов. Такой подход не только позволит лаборатории оценить компетентность персонала, обеспечить его мотивацию и готовность к выполнению работ в соответствии с новыми требованиями, но и представить соответствующие записи.

Во-вторых, готовность лаборатории к переходу на новую версию стандарта целесообразно оценить в рамках проведения целевого внутреннего аудита, причем представленная выше таблица может быть использована аудиторами для разработки чек-листов (или вопросников), что позволит учесть все аспекты поставленной задачи. В рамках аудита может быть предусмотрена и самооценка соответствия СМК ИЛ и деятельности лаборатории новым требованиям.

Однако мы все-таки считаем более целесообразным осуществить самооценку деятельности лаборатории с использованием «мозгового штурма» — экспертного мнения межфункциональной команды по каждому из аспектов деятельности лаборатории, приведенных в таблице. В этом случае может быть предложен статистический подход с применением диаграммы Парето, которая позволит выявить основные проблемные места функционирования СМК и разработать соответствующие мероприятия по их устранению.

Диаграмма Парето — это графическое представление степени важности причин или факторов, влияющих на исследуемую проблему. Человеческий опыт показывает, что подавляющее число несоответствий и связанных с ними потерь, как правило, возникает из-за относительно небольшого числа причин. Этот вывод положен в основу анализа Парето, который предназначен для разделения проблем качества на важные и немногочисленные существенные и многочисленные, но несущественные. Для определения приоритетов, т.е. немногочисленных важных факторов, по результатам деятельности и строят диаграммы Парето, которые помогают выявить главные проблемы и сконцентрироваться на них при определении целей и задач, в том числе, и в сфере СМК.

Пример применения такого статистического подхода показан в работе [13] применительно к организации проведения и оценке результатов аудитов ИЛ. Этот инструмент может быть легко

распространен на результаты самооценки ИЛ. Здесь следует отметить, что применение простых статистических методов [14] (таких, как контрольные карты Шухарта, диаграмма Парето и др.) для принятия правильных управленческих решений не является чем-то новым для лабораторий, которые часто используют эти инструменты в своей деятельности.

Последний этап — улучшение деятельности лаборатории

Этот этап («Act» или «действуй») в части принятия мер по улучшению в той степени, насколько это необходимо [3], в рамках выполнения новых требований заключается в подведении итогов деятельности, которую лаборатория на постоянной основе должна выполнять по оценке результативности ее перехода, включая:

процессы ИЛ с оцененными критериями (параметрами) их результативности;

СМК в целом на базе анализа выполнения поставленных задач, включая обработку и управление рисками и возможностями;

оценку результативности выполнения поставленных задач, минимизации рисков и реализации своих возможностей;

анализ полноты выполнения плана перехода лаборатории на новые требования (обучение, оценка компетентности персонала и эффективности предпринятого целевого аудита);

результаты самооценки лаборатории и рекомендации по улучшению (желательно, с применением статических методов).

Все эти мероприятия представляют собой завершающий этап полного перехода на ГОСТ ISO/IEC 17025–2019, будут являться подтверждением результативности этой деятельности, а также основой для дальнейшего совершенствования работы лаборатории. Они также будут служить входными данными для анализа деятельности лаборатории и СМК со стороны ее руководства, основой для постановки новых целей и задач, совершенствования механизмов управления на базе процессного подхода, риск-ориентированного мышления и применения статистических методов управления процессами.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ ISO/IEC 17025–2019. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2019. — 25 с.
2. ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2012. — 28 с.
3. ГОСТ Р ИСО 9001–2015. Системы менеджмента качества. Требования. — М.: Стандартинформ, 2015. — 63 с.

4. Назарова И. Г., Карташова А. В. Процессный подход в системе менеджмента качества аналитических лабораторий / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69. № 2. С. 65 – 78.
5. Гусарова С. Н., Инкин А. С., Васильева Е. В. Использование основных принципов ИСО 9000:2000 в системе менеджмента качества испытательных лабораторий / Партнеры и конкуренты. 2005. № 4. С. 6 – 11.
6. Гусарова С. Н., Ерохина Ю. М., Хунузиди Е. И. Вопросы организации внутрилабораторного контроля качества результатов испытаний в испытательной лаборатории / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 4. С. 64 – 76.
7. Гусарова С. Н., Ерохина Ю. М., Кузьмичева О. В. Применение риск-ориентированного мышления в испытательных лабораториях / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2019. Т. 85. № 8. С. 70 – 79.
8. Болдырев И. В. ИСО/МЭК 17025:2017. Практические рекомендации по применению. — СПб.: Центр образовательных программ «Профессия», 2018. — 125 с.
9. Горбунов А. В. Управление рисками. Часть 1. Что такое риск и методика оценки / Современная лабораторная практика. 2018. № 4(44). С. 2 – 6.
10. Ектеринин М. В. Менеджмент рисков в деятельности организации / Контроль качества продукции. 2019. № 8. С. 15 – 17.
11. Розенталь О. М., Александровская Л. Н. Риск-ориентированный подход к менеджменту качества / Контроль качества продукции. 2019. № 8. С. 18 – 23.
12. Приказ Минэкономразвития от 28.08.2017 № 5437 «Об утверждении индикаторов риска нарушения обязательных требований аккредитованными лицами». <https://fsa.gov.ru/index/statisticview/id/192>
13. Гусарова С. Н., Хунузиди Е. И., Шпер В. Л. Некоторые возможности применения статистических методов в практике проведения аудитов в свете руководящих указаний ISO 19011:2011 / Современная лабораторная практика. 2013. № 1(21). С. 7 – 11.
14. Адлер Ю. П., Шпер В. Л. Практическое руководство по статистическому управлению процессами. — М.: Альпина Паблишер, 2019. — 234 с.
2. ISO/IEC 17025:2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. <https://www.iso.org/ru/standard/39883.html> (accessed February 25, 2019).
3. ISO 9001:2015 (E). Quality management systems. Requirements. — Geneva: ISO Copyright office, 2015. — 29 p.
4. Nazarova I. G., Kartashova A. V. The process approach in the quality management system of analytical laboratories / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2003. Vol. 69. N 2. P. 65 – 78 [in Russian].
5. Gusarova S. N., Inkin A. S., Vasilyeva E. V. Using the basic principles of ISO 9000:2000 in the quality management system of testing laboratories / Partn. Konkurenty. 2005. N 4. P. 6 – 11 [in Russian].
6. Gusarova S. N., Erokhina Yu. M., Khunuzidi E. I. Questions of the internal control quality assurance of test's results in the testing laboratory / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 4. P. 64 – 76. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-4-64-76 [in Russian].
7. Gusarova S. N., Erokhina Yu. M., Kuzmicheva O. V. Using of risk-oriented thinking in testing laboratories / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 2019. Vol. 85. N 8. P. 70 – 78. DOI: 10.26896/1028-6861-2019-85-8-70-78 [in Russian].
8. Boldyrev I. V. (Ed.) ISO/IEC 17025:2017. Practical recommendations for use. — St. Petersburg: Professiya, 2018. — 125 p. [in Russian].
9. Gorbunov A. V. Management of risks. Part 1. What is the risk and assessment methodology / Sovr. Lab. Prakt. 2018. Vol. 44. N 4. P. 2 – 6 [in Russian].
10. Ekaterinin M. V. Risk management in the activities of the organization / Kontrol' Kach. Prod. 2019. N 8. P. 15 – 17 [in Russian].
11. Rozental O. M., Aleksandrovskaya L. N. A risk-based approach to quality management / Kontrol' Kach. Prod. 2019. N 8. P. 18 – 23 [in Russian].
12. Order of the Ministry of Economic Development of 28.08.2017 No. 5437 "On approval of risk indicators for violation of mandatory requirements by accredited persons". <https://fsa.gov.ru/index/statisticview/id/192/>.
13. Gusarova S. N., Khunuzidi E. I., Shper V. L. Some possibilities of applying statistical methods in the practice of conducting audits in the light of the guidelines of ISO 19011:2011 / Sovr. Lab. Prakt. 2013. N. 1 (21). P. 7 – 11 [in Russian].
14. Adler Yu. P., Spher V. L. A practical guide to statistical process control. — Moscow: Alpina Publisher, 2019. — 234 p. [in Russian].

REFERENCES