

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 1 (II) 2018
Том 84

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

Основан в январе 1932 г.

СОДЕРЖАНИЕ

Степановских В. В. Немного истории...	5
Аккланд М. И., Поносов В. И. Стандартные образцы и их применение	6
Степановских В. В. Институту стандартных образцов — 55 лет! Разработка и производство стандартных образцов материалов металлургического производства	14
Колпакова Е. К., Хузагалеева Р. К., Степановских В. В. Межлабораторные сравнительные испытания металлургических материалов	23
Котляревская Э. Н., Комина И. Г., Лащёнова Е. А. Исследование точности спектрального определения алюминия и никеля в сталях по результатам МСИ	28
Третьякова М. В., Игнатенко Т. И., Лащёнова Е. А., Трофимова А. Г. Разработка новых комплектов стандартных образцов сталей для спектрального анализа	33
Третьякова М. В., Лащёнова Е. А. Исследование материала нового комплекта стандартных образцов ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55 для спектрального анализа чугунов	38
Эндеберя Т. С., Шахова Ю. Н., Загороднова И. Н. Обеспечение прослеживаемости измерений при определении газообразующих элементов в сталях	41
Котляревская Э. Н., Валиахметова Е. Н. Прослеживаемость аттестованных значений стандартных образцов предприятий и отраслей материалов металлургического производства	46
Попкова Г. Н., Базьянова В. В., Шахова Ю. Н. Определение алюминия в сталях методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой	49
Кулагина Е. С., Фокина Л. С. Применение весового автоматического титратора «Титрион» при аттестации стандартных образцов	54

Адрес редакции:

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

© ООО Издательство «ТЕСТ-ЗЛ», «Заводская
лаборатория. Диагностика материалов», 2018

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



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

Редакционная коллегия:

Главный редактор

акад. РАН

Ю. А. КАРПОВ,

чл.-корр. РАН

С. М. БАРИНОВ,

Ф. БЕРТО (Норвегия),

докт. физ.-мат. наук

В. Т. БУБЛИК,

чл.-корр. РАН

К. В. ГРИГОРОВИЧ,

акад. РАН

А. Г. ДЕДОВ,

акад. РАН

Ю. А. ЗОЛОТОВ,

докт. техн. наук

Л. К. ИСАЕВ,

проф.

С. Г. КАЗАРЯН (Великобритания),

проф.

Д. А. КАЦКОВ (ЮАР),

акад. РАН

В. В. КЛЮЕВ,

Д. К. КОЖАК (Хорватия),

И. И. КУСЕЛЬМАН (Израиль),

докт. техн. наук

Ю. Г. МАТВИЕНКО,

докт. техн. наук

В. М. МАТЮНИН

чл.-корр. РАН

Н. А. МАХУТОВ,

докт. техн. наук

Е. М. МОРОЗОВ,

чл.-корр. РАН

Д. А. НОВИКОВ,

М. Е. НОСОВА

(зам. главного редактора),

докт. техн. наук

А. И. ОРЛОВ,

М. Г. ПЛОТНИЦКАЯ,

чл.-корр. РАН

О. А. ШПИГУН

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 10.01.2018

Формат 60 × 88 ¹/₈.

Бумага мелованная.

Офсетная печать.

Усл. печ. л. 9,5

Цена договорная

Корректор Л. И. Сажина

СЕКЦИИ РЕДАКЦИОННОЙ КОЛЛЕГИИ

АНАЛИЗ ВЕЩЕСТВА

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

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

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

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ

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

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

Редактор отдела Г. Р. ШУМКИН

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

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

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

Зам. главного редактора М. Е. НОСОВА

ОЦЕНКА СООТВЕТСТВИЯ. АККРЕДИТАЦИЯ ЛАБОРАТОРИЙ

Председатель докт. техн. наук Л. К. ИСАЕВ

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

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

ЗАВОДСКАЯ ЛАБОРАТОРИЯ ДИАГНОСТИКА МАТЕРИАЛОВ

INDUSTRIAL LABORATORY. DIAGNOSTICS OF MATERIALS

№ 1 (II) 2018
VOL. 84

Published since 1932

CONTENTS

Stepanovskikh V. V. A bit of history...	5
Akland M. I. and Ponosov V. I. Reference materials and their use	6
Stepanovskikh V. V. The institute for certified reference materials marks the 55 th anniversary of foundation. Development and production of certified reference materials for metallurgical production	14
Kolpakova E. K., Khuzagaleeva R. K., and Stepanovskikh V. V. Interlaboratory comparative tests of metallurgical materials	23
Kotlyarevskaya E. N., Comina I. G., and Lashchenova E. A. Study of the accuracy of spectral analysis in determination of aluminum and nickel in steel by the results of inter-laboratory comparative tests	28
Tretiakova M. V., Ignatenko T. I., Lashchenova E. A., and Trofimova A. G. Elaboration of the new sets of certified reference materials of steels for spectrometry	33
Tretiakova M. V. and Lashchenova E. A. Study of the new set of certified reference materials ICRM CHG50 – ICRM CHG55 for spectral analysis of alloyed cast irons	38
Endeberya T. S., Shakhova Yu. N., and Zagorodnova I. N. Provision of the traceability of measurement upon determination of the gas-forming elements in steels	41
Kotlyarevskaya E. N. and Valiakhmetova E. N. Traceability of the certified values of the reference materials of the branches and in house reference materials of the materials of metallurgical production	46
Popkova G. N., Bazyanova V. V., and Shakhova Yu. N. Determination of aluminum in steel by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES)	49
Kulagina E. S. and Fokina L. S. The use of a weight automatic titrator "Titron" in the certification of the reference materials	54

Editorial Office Address:

"Zavodskaya laboratoriya.
Diagnostics materialov".
Baykov Institute
of Materials Science
49, Leninsky prosp.
Moscow 119334, Russia

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.

© JSC Izdatel'stvo "TEST-ZL", "Zavodskaya laboratoriya.Diagnostics materialov", 2018

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



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

Editorial Board:

Editor-in-chief

Academician of RAS
Yu. A. KARPOV,

Corresponding Member of RAS
S. M. BARINOV,

Ph. BERTO (Norway),
Doctor of Phys. and Math. Sci.
V. T. BUBLIK,

Corresponding Member of RAS
K. V. GRIGOROVICH,
Academician of RAS

A. G. DEDOV,
Academician of RAS
Yu. A. ZOLOTOV,
Doctor of Technical Sciences
L. K. ISAEV,
Prof.

S. G. KAZARIAN (UK)
Prof.

D. A. KATSKOV (SAR),
Academician of RAS
V. V. KLYUEV,

D. K. KOZHAK (Croatia),
I. I. KUSELMAN (Israel),
Doctor of Technical Sciences
Yu. G. MATVIENKO,
Doctor of Technical Sciences

V. M. MATYUNIN,
Corresponding Member of RAS
N. A. MAKHUTOV,
Doctor of Technical Sciences
E. M. MOROZOV,
Corresponding Member of RAS
D. A. NOVIKOV,
M. E. NOSOVA
(Deputy Editor-in-Chief),

Doctor of Technical Sciences
A. I. ORLOV,

M. G. PLOTNITSKAYA,
Corresponding Member of RAS
O. A. SHPIGUN

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 10.01.2018
Format 60 × 88 ¹/₈.
Paper coated.
Offset printing.
Conditional printed sheets 9.5
The price is negotiable

Proofreading by **L. I. Sazhina**

SECTIONS OF THE EDITORIAL BOARD

SUBSTANCES ANALYSIS

Chairman, Corresponding Member of RAS **O. A. SHPIGUN**

Doctor of Chemical Sciences **V. B. Baranovskaya**; Corresponding Member of RAS **K. V. Grigorovich**; Candidate of Chemical Sciences **V. K. Karandashev**; Academician of RAS **Yu. A. Karpov**; Doctor of Chemical Sciences **I. A. Rodin**; Doctor of Technical Sciences **V. A. Simakov**; Doctor of Chemical Sciences **P. S. Fedotov**; Assistant professor, Candidate of Chemical Sciences **D. G. Filatova**; Professor, Doctor of Physical and 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); Doctor of Physical and Mathematical Sciences **A. S. Aronin**; Doctor of Physical and Mathematical Sciences **C. 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**; 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**

COMPLIANCE VERIFICATION. 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**

НЕМНОГО ИСТОРИИ...

A BIT OF HISTORY...

Разработка и производство стандартных образцов (СО) материалов черной металлургии в СССР начаты в Отделе химии и заводских лабораторий (позже — Лаборатория стандартных образцов¹) Уральского института черных металлов в 1933 г.

Первые 12 образцов (с аттестацией 28 элементов) разработаны Отделом в 1934 г.: СО динамной и углеродистой стали, древесно-угольного чугуна, бурого железняка, руды керченской и др. Первый комплект эталонов (СО) стали для спектрального анализа разработан Лабораторией стандартных образцов в 1942 г.

«За последние пять лет стандартные образцы настолько прочно и широко вошли в обиход, что работать без них в настоящее время не представляется возможным» — пишут в 1944 г. М. И. Акланд² и В. И. Поносов, сотрудники Лаборатории стандартных образцов Уральского института черных металлов. Написанная ими брошюра «Стандартные образцы и их применение» под ред. проф. докт. хим. наук С. В. Липина (М.: Металлургиздат, 1944) является одним из первых изданий, посвященных применению стандартных образцов в аналитических лабораториях.

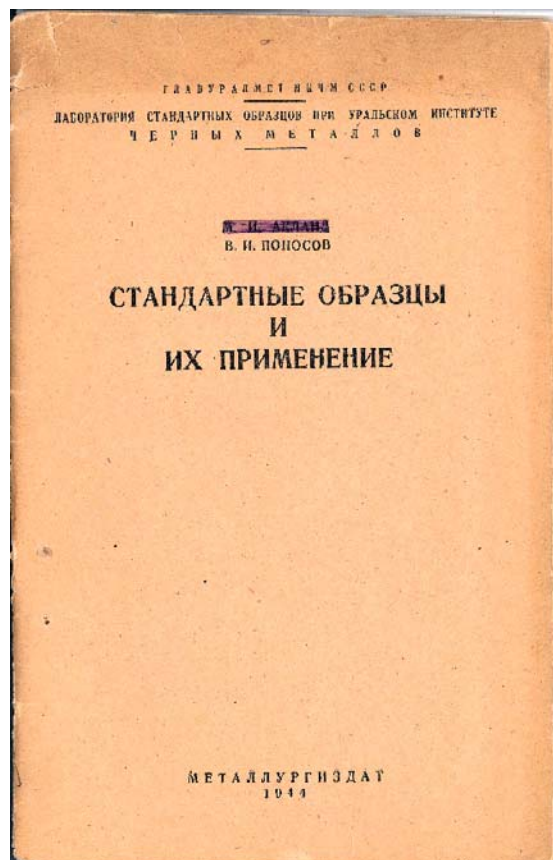
Авторы сформулировали требования, предъявляемые к СО, правила применения СО, приведены данные по аттестованным характеристикам СО. В работе рассмотрены задачи, решаемые с применением СО, которые остаются актуальными и в настоящее время:

1) разработка новых или видоизменение старых методов химического анализа;

2) текущий контроль за правильностью выполнения анализа;

¹ В 1963 г. на базе Лаборатории стандартных образцов был создан Всесоюзный научно-исследовательский институт стандартных образцов и спектральных эталонов (ВНИИСО), в настоящее время — ЗАО «Институт стандартных образцов».

² В имеющемся в ЗАО «Институт стандартных образцов» экземпляре брошюры фамилия М. И. Акланда заштрихована, он был репрессирован в конце 40-х годов.



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

В первой части приведена информация об уже выпущенных и планировавшихся к выпуску СО, а во второй части рассмотрены правила применения СО — четко сформулированные, ясные и не потерявшие актуальности по сей день.

Вторую часть брошюры мы публикуем ниже.

Директор ЗАО «Институт
стандартных образцов»
В. В. Степановских

Valerii V. Stepanovskikh
The Institute for Certified Reference Materials,
Yekaterinburg, Russia

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-06-13

СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ

© М. И. Акланд, В. И. Поносов

REFERENCE MATERIALS AND THEIR USE

© M. I. Akland, V. I. Ponomov

Предисловие

Значение аналитической химии и ее роль в современной промышленности сейчас трудно переоценить. Это особенно относится к черной металлургии. В этой области нет такой стадии процесса, начиная с подбора сырых материалов и кончая выпуском готового продукта, где можно было бы обойтись без участия химика и без учета полученных им результатов.

Помощь химика-аналитика нужна при всяком изменении технологического процесса, при осуществлении мероприятий, направленных к повышению качества продукции, снижению потерь, интенсификации производства или при выпуске новых видов материалов и изделий.

Решая ряд вопросов, возникающих в повседневной работе, химик все чаще пользуется стандартными образцами, которые оказывают ему значительную помощь. За последние пять лет стандартные образцы настолько прочно и широко вошли в обиход, что работать без них в настоящее время не представляется возможным.

Особенно возросло значение стандартных образцов в условиях военного времени. Во-первых, вследствие изменения номенклатуры продукции заводов заводские химики были вынуждены в кратчайшие сроки осваивать анализ новых видов материалов. В этом отношении только стандартные образцы могли служить критерием правильности получаемых результатов. Во-вторых, заводские химики, не отставая от работников других профессий, повышающих производительность труда на всех участках производства, стремятся ускорить контроль производства, заменяя длительные методы анализа более быстрыми; и здесь стандартные образцы дают заводскому химику гарантию в достаточной надежности и точности вновь применяемых ускоренных методов анализа. В-третьих, в связи с дефицитностью ряда химических реактивов, химической посуды и других материалов заводской химик в ряде случаев вынужден в ходе анализа заменять отдельные операции другими. И здесь наилучшим критерием правильности работы является проверка нового хода анализа на стандартном образце.

Издание настоящей брошюры является поэтому вполне своевременным. Цель ее — объяснить значение стандартных образцов, принципы, на которых основано их применение, и обратить внимание на общие положения, которые следует иметь в виду при пользовании ими.

Все замечания, основанные на опыте работы со стандартными образцами, и указания на встречающиеся при этом затруднения будут приняты лабораторией С. О. с благодарностью.

*Нач. лаборатории Г. Ф. Проскурякова
Ст. инж. исслед. лаборатории М. И. Акланд
Ст. инж. исслед. лаборатории В. И. Поносов*

I. Задачи заводского химика-аналитика

Задачи, которые заводской химик-аналитик решает, прибегая к помощи стандартных образцов, могут быть разбиты на три широких группы:

- 1) разработка новых или видоизменение старых методов химического анализа;
- 2) текущий контроль за правильностью выполнения анализов;

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

II. Что такое стандартный образец?

Стандартный образец (С.О.) — это практически однородный в отношении стандартизуемых элементов материал, обычно в виде мелких зерен. Содержание элементов в нем определяется

путем многократных анализов с применением различных методов. Установленное содержание стандартизированных элементов указывается в свидетельстве, прилагаемом к данному С.О.

С.О. служит эталоном при определении химического состава того вида материала, из которого он приготовлен. В методах анализа, основанных на сравнении искомой величины с известной, он является своеобразным мерилем химического состава, пользуясь которым проводят измерения содержания определяемого элемента.

Примечание. Практически однородный по стандартизируемым элементам материал следует понимать в том смысле, что существующая неоднородность образца принятыми методами анализа при принятых навесках (ОСТ) не обнаруживается, так как она меньше погрешности, присущей самому методу анализа.

III. Положения, на которых основано применение стандартных образцов

Применение стандартных образцов основано на следующих исходных положениях.

1. Совпадение результатов анализа, выполненного по методу, принятому для данного стандартного образца, с данными свидетельства позволяет рассчитывать на то, что этот метод, будучи применен к анализу неизвестного материала близкого состава и физической природы, даст результаты той же степени точности.

Исходя из этого, при помощи стандартного образца проводят проверку метода анализа.

2. Если два материала, один из которых — стандартный образец, а другой — неизвестный, но близкий по составу, проведены параллельно через все этапы данного аналитического метода, и при этом для определяемого элемента в стандартном образце получим результат, совпадающий с данным в свидетельстве, то мы можем рассчитывать, что результат определения того же элемента в неизвестной пробе также отвечает его истинному содержанию.

На этом основании стандартные образцы применяют для контроля правильности результатов при анализе неизвестных материалов.

Примечание. Под совпадением результата анализа с данным в свидетельстве подразумевается сходимость в пределах допустимой погрешности (ОСТ), свойственной данному методу.

Если результаты анализа стандартного образца не совпадают с данными свидетельства, причем расхождения превышают допустимые погрешности определений, химик обязан выяснить причины этих расхождений.

Имея в С.О. надежные эталоны химического состава, химики широко применяют их в методах

анализа, основанных на сравнении определяемой величины с известной (колориметрия, фотоколориметрия, полярография, спектральный анализ и пр.) для расчета содержания искомого элемента в исследуемом материале по содержанию его в С.О., а также для установления эмпирических титров в объемно-аналитических методах анализа.

Пользуясь С.О. как эталонами для сравнения и для установления эмпирических титров и проведя их через все операции анализов параллельно с исследуемой пробой, в известной степени автоматически исключается значительная часть систематических погрешностей определения (методических, инструментальных и личных), поскольку они одинаковы и для С.О., и для пробы. Обязательным условием правильности результатов является правильность самого метода определения и его одинаковое выполнение. Критерием правильности в этом случае служит параллельно проведенный анализ второго С.О. в качестве контрольного.

Примечание. При разработке нового и проверке существующего метода заводский химик чаще всего не располагает временем, необходимым для исследования многих обстоятельств, влияющих на точность определения.

Наиболее важные из них: загрязнение реактивов, растворимость стеклянной посуды, погрешности весов, разновесов и мерной посуды; оперативные ошибки, например, неправильная температура сжигания или прокаливания; методические ошибки, как то: растворимость осадка, влияние других элементов (соосаждение или возможное каталитическое действие), индуцированные или побочные реакции в данной системе, обратимость реакций, неопределенный состав осадков после прокаливания, субъективные погрешности, например дальтонизм, и наконец, случайные погрешности определения.

Вместо того чтобы определить каждый из этих факторов в отдельности, химик, анализируя стандартный образец, может (за исключением случайных погрешностей) установить их совместное влияние в кратчайший срок. Если найденное содержание элемента С.О. совпадает с указанным в свидетельстве, химик может быть уверен в том, что совокупность перечисленных факторов в процессе выполнения анализа С.О. не вызвала погрешности и что метод является надежным, что точность его лежит в пределах расхождений между полученными результатами и данными свидетельства и что он пригоден для анализа неизвестного материала подобного состава.

Было бы, конечно, целесообразно, чтобы заводский химик имел в своем распоряжении стан-

дартные образцы для каждого вида различных материалов, которые ему приходится анализировать. Например, на металлургическом заводе нужны не только стандартные образцы всех видов сырых материалов, но также образцы всех видов продукции, получаемой разными процессами, по ряду марок в каждой группе.

Однако практически это невозможно, а в ряде случаев в полном сходстве стандартного образца и исследуемого материала нет необходимости.

IV. Правила применения стандартных образцов

Чтобы не впасть в ошибки при пользовании стандартными образцами, необходимо соблюдать следующие правила.

ПРАВИЛО 1. При анализе какого-либо материала с применением С.О. желательно подбирать близкие по типу образцы, т.е.: а) по качественному химическому составу в целом; б) по количественному содержанию искомого элемента; в) по их физической структуре.

Отклонение от этого общего правила можно допускать лишь после тщательного обсуждения в каждом конкретном случае.

а) Положение, что стандартный образец может применяться лишь при анализе материалов, близких по качественному составу, весьма существенно. Например, в ряде случаев нельзя применять стандартный образец легированной стали при контроле анализа простой углеродистой стали и наоборот.

При определении содержания марганца в легированной стали вследствие влияния могущих присутствовать в значительном количестве хрома, ванадия, вольфрама, никеля или кобальта не может применяться для контроля или для установления титра С.О. углеродистой стали. Точно так же С.О. не может служить эталоном на фосфор для другого материала, если в отличие от него исследуемый материал содержит значительные количества мышьяка, ванадия, вольфрама, кремния, титана или циркония. Содержание серы, определенное методом отгонки в двух разных образцах, не соответствует действительному, если один из образцов содержит алюминий, титан, вольфрам, молибден или значительно отличается от другого по содержанию углерода.

Стандартный образец легированной стали не может применяться при контроле содержания углерода простой углеродистой стали или наоборот, потому что такой образец, особенно в случае высоколегированной стали, часто требует специальных условий обработки, чтобы обеспечить полноту сжигания. Точно так же стандартные образцы легированной стали одних марок не могут

применяться безоговорочно для контроля других марок легированной стали. Например, содержание никеля в них можно сравнивать лишь при условии отсутствия или одинакового содержания в них кобальта и меди.

Приведенное правило не является, однако, безоговорочным. Так, например, при фотоколориметрическом определении фосфора в легированной стали для построения калибровочной кривой можно пользоваться С.О. углеродистой стали. При этом надо учесть поправку на собственную окраску раствора, связанную с наличием легирующих примесей, или строить калибровочную кривую для фосфора в железных рудах по С.О. простой стали или чугуна.

б) Среди известных случаев неправильного применения стандартных образцов наибольшее число объясняется ошибками, вызванными применением стандартных образцов, сходных с контролируемым материалом во всех отношениях, кроме количественного содержания определяемого элемента. В заводской практике эта ошибка часто получается при установлении или контроле титра раствора по стандартному образцу с содержанием, например, марганца, фосфора или серы, превышающим в 1,5–2 раза содержание их в тех материалах, для анализа которых этот титр применяется. Этого следует избегать. Аналитик всегда должен стараться подобрать стандартный образец, содержащий определяемый элемент в количестве, близком к его содержанию в исследуемом материале. Практически почти невозможно обеспечить химика набором стандартных образцов с непрерывно меняющимся содержанием основных элементов. Вот почему иногда приходится сталкиваться со случаями, когда для контроля материала не находят стандартных образцов с требуемым содержанием определяемого элемента. Выйти из затруднения часто удается, если взять два образца, один — с более высоким, а другой — с более низким содержанием определяемого элемента, чем ожидают в анализируемой пробе. Необходимое содержание элемента получают тогда отвешиванием пропорциональных количеств каждого из исходных стандартных образцов. Например, если необходимо иметь содержание серы 0,045 % и определение должно быть проведено из навески 5 г, тщательно навешиваем в колбу (или стакан) 2,500 г С.О. № 85 б³ (серы 0,025 %) и 2,500 г С.О. № 15 б (серы 0,068 %), что дает 5,00 г смеси с содержанием серы 0,046 %, достаточно близким к требуемому.

Разумеется, нельзя смешивать различные стандартные образцы и исходить из этой смеси

³ Здесь и далее приводятся номера стандартных образцов (С.О.), применяемых в 1940-х годах.

для взятия навески; навеску смеси с требуемым содержанием определяемого элемента надо составить из взятых отдельно навесок каждого образца.

в) Металл, полученный разными технологическими процессами, может содержать различные количества компонентов, не определяемых обычным анализом (газы, окислы, силикатные включения и т.п.). Наличие отдельных структурных составляющих (карбиды, сульфиды, фосфиды, окислы) и характер их выделений могут требовать известных вариаций в химической обработке материала (методы разложения для перевода в раствор, температура сжигания, необходимость добавки плавней при сжигании и т.д.). Так, общеизвестным является факт, что при определении серы методом Шульте закаленные пробы дают пониженное содержание серы по сравнению с отожженными. Поэтому не рекомендуется применение С.О. белого чугуна для контроля определения серы в серых чугунах этим методом. Аналогичные случаи мы имеем при определении углерода по Эггерцу или при фотоколориметрическом определении кремния, когда длительность растворения пробы, зависящая от физического состояния материала (крупность частиц, структура и т. п.), является весьма важным фактором анализа и поэтому регламентирована. Однако после полного перевода пробы в раствор, с которым ведется дальнейшая работа, существовавшая разница в исходных структурах материала теряет значение.

Возможное влияние упомянутых факторов следует иметь в виду и учитывать их при применении тех или иных С.О.

ПРАВИЛО 2. *Пользуясь одним и тем же методом определения, всегда надо брать одинаковые навески стандартного образца и исследуемой пробы.*

Обычно каждая аналитическая методика применяется успешно лишь в известных пределах содержания определяемого элемента. При значительных отклонениях в содержании элемента необходимо изменять либо аналитический метод, либо величину навески. Эмпирические методы в сравнении со стехиометрическими особенно чувствительны к изменениям количества искомого элемента, связанного с величиной навески. Определение серы в черных металлах по Шульте, серебряно-персульфатный метод определения марганца и обычный алкалометрический метод определения фосфора применительно к определению более значительных содержания этих элементов являются типичными примерами влияния навески. Титр на серу, установленный из навески в 3 г, не может быть применен к материалу, анализ которого ведется из навески в

5 г. Точно так же титр на марганец, определенный из навески в 0,25 г, отличается от такового из навески в 0,5 г, так как в последнем случае марганца в навеске больше, чем может быть в аналитических условиях, установленных применительно к навеске в 0,25 г. Чтобы избежать связанных с этим ошибок, надо придерживаться изложенного выше правила о равенстве навесок стандартного образца и пробы.

ПРАВИЛО 3. *Стандартные образцы руд, шлаков, флюсов, огнеупоров и других подобных материалов, подвергаемых тонкому измельчению, в этом состоянии являются гигроскопическими и должны быть высушены перед их применением.*

Руды и другие тонко измельченные стандартные образцы гигроскопичны в различной степени. Гигроскопическая влажность в них зависит в основном (при прочих равных условиях) от тонкости материала, условий и длительности хранения. В связи с изменчивостью этих факторов гигроскопическая влажность этих материалов не является стабильной и может меняться изо дня в день, особенно когда банка со стандартным образцом распечатана. Разница в несколько десятых процента в гигроскопической влаге вызывает значительные разности в определении искомого элемента, особенно при содержании его более 50 %, как это часто имеет место в железных рудах. Это требование усложняется тем, что не все материалы одинаково легко отдают гигроскопическую влагу. Доломиты, известняки и подобные им материалы высушиваются довольно легко, железные руды — трудно.

Во всяком случае, стандартный образец из данной группы материалов перед употреблением должен быть высушен до постоянного веса при той же температуре, при которой он был высушен в первоначальном анализе. Эта температура всегда указана в свидетельстве.

Взятие навески сухого гигроскопического материала следует производить с соблюдением всех приемов, разработанных в аналитической практике. Можно брать навески и из воздушно-сухой пробы, проводя параллельно определение гигроскопической влаги из отдельной навески, взятой из той же банки в то же время.

ПРАВИЛО 4. *Перед применением С.О. надо тщательно перемешать содержимое банки.*

Хотя в ходе приготовления стандартных образцов применяются все меры для обеспечения их однородности, все же частицы, их составляющие (особенно минеральные компоненты руды), могут значительно отличаться по плотности и обнаруживать поэтому склонность к сегрегации. Эта склонность усиливается при встряхивании, особенно в условиях пересылки; вот почему пе-

ред употреблением стандартный образец необходимо тщательно перемешать. Для этого достаточно повернуть банку несколько раз (чтобы облегчить перемешивание, банки никогда не заполняются полностью).

Исключением из этого правила являются стандартные образцы серого чугуна, которые нельзя встряхивать во избежание выделения графита и, следовательно, изменения в составе (см. правило 9).

ПРАВИЛО 5. *Химик-аналитик никогда не должен исходить из другого процентного содержания элемента в стандартном образце, кроме как из «установленного содержания», указанного в соответствующей графе свидетельства, прилагаемого к данному стандартному образцу. Только эта величина является обязательной для применения.*

Приводимые в перечне составы вновь выпускаемых стандартных образцов часто являются предварительными, приближенными цифрами, сообщаемыми для ориентировки покупателя. Эти цифры, дающие только примерный состав исходного материала, не могут применяться при пользовании стандартным образцом. Установленное содержание эталонируемого элемента после его изготовления дается только в свидетельстве, выданном при выпуске стандартного образца. Данные других источников являются ненадежными и никогда не должны применяться. Хотя в свидетельстве указаны результаты анализа С.О. с разбивкой по методам, эти результаты (имеющие информационный характер) не могут заменять обязательные установленные величины (независимо от того, какой бы метод ни применял химик). Причина этого станет вполне ясной, если принять во внимание, что всякий метод может быть источником систематических погрешностей, влияния которых можно избежать, если взять средний результат двух или более методов.

ПРАВИЛО 6. *Никогда не следует на основании отклонения найденного содержания элемента от данных свидетельства вводить поправку к результату, полученному в пробе, анализированной тем же методом, что и стандартный образец.*

При несовпадении результатов анализа стандартного образца, произведенного проверенным методом, с данными, приведенными в свидетельстве (в пределах допустимой погрешности метода), чаще всего можно полагать, что либо допущены ошибки при проведении анализа, либо сам метод не пригоден к анализу данного материала.

Случайные расхождения вызывают сомнения в технике выполнения анализа; расхождения постоянной величины говорят о непригодности

методики для данного материала. Во всяком случае, отсутствуют достоверные основания для введения поправки на основании получаемого отклонения. Основным назначением стандартного образца является обеспечение контроля за правильностью применяемых аналитических методов и за правильной работой аналитика, а не установление поправок к неверной технике анализа и непригодному для данной цели методу.

В отдельных, исключительно редких, случаях невоспроизводимость значений, приводимых в свидетельстве, может быть отнесена к самому стандартному образцу. Это те случаи, когда длительное хранение приводит к некоторым изменениям в составе или форме соединений отдельных компонентов стандартного образца в сравнении с исходным составом, установленным в то время, когда он был изготовлен, проанализирован и выпущен. Одним из наиболее серьезных и трудно устранимых случаев, иллюстрирующих сказанное, является поведение серы в черных металлах при определении ее по методу Шульте. Хорошо известно, что не все сорта чугунов и сталей, даже в свежих пробах, выделяют полностью содержащуюся в них серу в виде сероводорода при растворении в соляной кислоте, так как при этом выделяется только часть серы, находящейся в виде сульфидов. С другой стороны, общее содержание серы в сталях и рядовых сортах чугуна остается постоянным и может быть определено обычным весовым методом (или методом сжигания в кислороде). Пониженные результаты, иногда даваемые методом Шульте, чаще всего получаются (исключая некоторые марки легированной стали и чугуна) при содержании серы выше 0,06 % и в пробах, хранившихся более 1 – 2 лет. Невоспроизводимость первоначального содержания серы в этих материалах методом Шульте объясняется тем, что в чугуне и стали с повышенным содержанием серы при долгом хранении часть серы, видимо, окисляется до соединений, не выделяющих сероводорода под действием соляной кислоты.

ПРАВИЛО 7. *Недопустимо подвергнуть стандартные образцы какой-либо дополнительной обработке, особенно механической, с целью изменить размер частиц или внешний вид образца.*

Стандартные образцы имеют размер частиц, обеспечивающих однородность пробы в определенной минимальной навеске. Таким образом, для взятия навески не требуется дополнительного измельчения пробы. Всякая же дополнительная механическая обработка может внести загрязнение, поэтому недопустима.

Чтобы устранить возможность распознавания стандартного образца, когда он дается в качестве

контрольной пробы, под шифром, лучше пользоваться смешанными навесками, описанными в пункте правила 1, чем пробовать менять внешний вид С.О. путем механической обработки.

ПРАВИЛО 8. *Стандартные образцы должны храниться в чистом и сухом помещении, свободном от пыли, грязи и вызывающих коррозию газов.*

Стандартные образцы являются ценным материалом, приготовление которого ведется с большой тщательностью в условиях особой чистоты. Много внимания уделяется тому, чтобы потребитель получил их в неизменном виде, свободными от загрязнения. Ясно, что С.О. необходимо хранить в надлежащих условиях, независимо от того, находятся ли они в оригинальной упаковке или последняя была нарушена. Однако это требование не всегда выполняется заводскими химиками. Известен ряд случаев, когда С.О. хранились в сырых помещениях, назначенных для более стойких материалов, пока они не делались негодными для применения. Еще более часты случаи, когда находящийся в постоянном пользовании стандартный образец подвергается действию атмосферы, содержащей кислотные пары и сероводород. Вот почему рекомендуется после каждого употребления плотно закрывать банку с С.О. и убирать ее в место, где отсутствуют описанные выше влияния.

Особенная забота должна быть проявлена, чтобы пыль и грязь не попадали в стандартные образцы.

ПРАВИЛО 9. *Всегда необходимо проверить, нет ли специального указания по применению стандартного образца. Такие указания могут быть помещены в свидетельстве к данному стандартному образцу или наклеены в виде отдельной этикетки на банке, в которой упакован стандартный образец (см. правило 4).*

Для гарантии их однородности стандартные образцы готовят в виде мелких зерен примерно одинаковой величины, обеспечивающей хорошее перемешивание образца и его однородность в некоторой минимальной навеске за счет достаточно большого числа частиц в этой навеске.

По форме С.О. отличается от заводских проб металла, которые берутся обычно сверлением в виде более широкой, но зато более тонкой стружки. Разница в размере и форме частиц С.О. и стружки заводских проб, как правило, не оказывает вредного влияния на применение С.О. Однако иногда с этим связаны условия производства анализа, о чем в этих случаях даются специальные указания, прилагаемые к стандартным образцам. Сжигание более тонкой стружки протекает быстрее и при более низких температурах, чем более крупных зерен некоторых С.О. Послед-

ние горит медленнее и иногда при более высокой температуре (С.О. 40 — феррохром). Поэтому установка титра на серу при сжигании по методу Касслера может дать неверные результаты, если применять этот метод к материалам, по крупности частиц отличающимся от С.О., взятого для установки титра. Тот же фактор может сказаться при определении углерода, затрудняя получение сравнимых результатов в С.О. и заводских пробах. Разница в скорости растворения частиц, размеры которых сильно отличаются друг от друга, тоже может оказать значительное влияние на применимость стандартных образцов при работах по какому-либо эмпирическому или строго стандартизированному методу анализа, как, например, метод Шульце для определения серы.

Применение общесоюзных стандартных образцов, выпускаемых лабораторией стандартных образцов при УИМ, на основании постановления ЭКОСО при СНК СССР за № 290 от 3/IV-39 г. является обязательным при производстве химических анализов заводской продукции и внутризаводского контроля.

Цель обязательного применения общесоюзных стандартных образцов — установление единообразия результатов химического анализа. Необходимость его вызвана теми соображениями, что унификация методов химических анализов, контроль точности химических методов, сокращение числа арбитражных анализов и лучшая увязка с различными ОСТами — все это может быть достигнуто лишь в том случае, если различные лаборатории будут применять один и тот же стандартный образец при выполнении тех различных функций, для которых они предназначены. Следовательно, заводская лаборатория ни при каких обстоятельствах не может применять свои собственные стандартные образцы, за исключением тех случаев, когда для данного материала нет общесоюзного стандартного образца или если он еще не выпущен.

V. Некоторые специфические случаи применения стандартных образцов

1. Объемное определение углерода

В особых случаях, например, когда нельзя иметь надежные данные о барометрическом давлении, можно применить стандартный образец для автоматического учета влияния температуры и давления в объемном методе определения углерода на приборах Штролейна или Вюрца. Для этого среднее из трех или четырех некорректированных, но сходящихся между собой определений, полученных сжиганием стандартного образца в одинаковых условиях, принимают пропорциональным некорректированному результа-

ту сжигания испытуемой пробы с содержанием углерода, близким к стандартному образцу.

Например, среднее из трех сходящихся результатов, полученных сжиганием одnogраммовых навесок стандартного образца № 13 а, содержащего 0,21 % углерода, получилось равным 0,225 %.

При сжигании одного грамма неизвестной, но близкой по содержанию углерода пробы, скорректированный отсчет по прибору получен в 0,26 %. Исправленный результат определения углерода в пробе может быть рассчитан отсюда следующим путем:

$$\frac{0,21}{0,225} = \frac{X}{0,26}; X = 0,24 \%$$

Описанный метод контроля с помощью стандартного образца не рекомендуется для постоянного применения. Он может быть использован лишь тогда, когда заведомо известно, что вся установка находится в хорошем состоянии, и работа проводится правильно и при надлежащей температуре.

2. Контроль правильности метода анализа путем применения «внутренних эталонов»

Применение стандартных образцов в контрольных определениях является общепризнанным и оправдалось на практике. Все же оно может быть подвергнуто серьезной критике, хотя исследуемая проба и стандартный образец проводятся параллельно через все стадии анализа, тем не менее нельзя быть уверенным в том, что все влияющие факторы в равной степени скажутся на той или другой пробе. Как же устранить эти сомнения? Для этого можно в известных условиях провести анализ двух сложных навесок, составленных каждая из неизвестной пробы и одного из двух стандартных образцов. Последние, входя в состав испытуемой пробы, проходят вместе с ней все стадии анализа. Выполняя определение в точном соответствии с методикой, найдем искомое содержание. При этом можно быть уверенным в том, что и стандартный образец, и сама проба анализировались в строго идентичных условиях, что все факторы, влияющие на точность определения, сказались совершенно одинаково на обоих материалах. Применение внутреннего эталона отнюдь не исключает обычный контрольный анализ стандартного образца, а только дополняет последний, значительно увеличивая степень достоверности определения.

Ход анализа с применением внутреннего эталона заключается в том, что берут две сложные

навески, одна из которых состоит из пробы и стандартного образца, желательно с несколько меньшим содержанием искомого элемента, а вторая — из пробы и С.О. с несколько большим содержанием этого элемента, чем в самой пробе. По результатам анализов этих двух навесок может быть рассчитано содержание искомого элемента в пробе. Можно и в этом случае взять параллельно стандартный образец также в виде сложной навески из обоих образцов.

Ниже приводится пример расчета анализа.

Определяется хром в низколегированной стали с предполагаемым содержанием около 1,5 %. Анализ производят серебряно-персульфатным методом с титрованием перманганатом. В качестве внутренних эталонов выбирается С.О. № 30 с содержанием хрома 0,92 % и С.О. № 27, содержащий 3,45 % хрома.

Составляются навески по 2 № 1 из одного грамма неизвестной пробы и одного грамма С.О. № 30; навеска № 2 из одного грамма пробы и одного грамма С.О. № 27. Навески берутся точно.

В навеске № 1 на обратное титрование пошло 22,60 мл раствора перманганата, в навеске № 2 — 6,60 мл; на восстановление хрома в обоих случаях было взято по 50 мл раствора соли Мора, эквивалентные 38,30 мл раствора перманганата. Общее содержание хрома в навеске № 1 эквивалентно $38,30 - 22,60 = 15,70$ мл раствора перманганата, в навеске № 2 — $38,30 - 6,60 = 31,70$ мл.

Если A обозначает число миллилитров раствора перманганата, эквивалентное содержанию хрома в неизвестной пробе, B_1 — общему содержанию хрома в навеске № 1 (в данном случае 15,70 мл), а B_2 — общему содержанию хрома в навеске № 2 (данном случае 31,70 мл), то мы получаем следующее соотношение:

$$\frac{B_1 - A}{\% \text{ Cr в С.О. N 30}} = \frac{B_2 - A}{\% \text{ Cr в С.О. N 27}}.$$

Из этих величин нам неизвестна лишь величина A . Подставляя указанные данные и решив уравнение, получим $A = 9,87$ мл, которые эквивалентны неизвестному количеству хрома. Разность $(B_1 - A) = (15,70 - 9,87) = 5,83$ мл и разность $(B_2 - A) = (31,7 - 9,87) = 21,83$ мл и соответствует количествам хрома в двух внутренних эталонах. Если обозначить через X процентное содержание хрома в анализируемой пробе стали, то получается следующее соотношение:

$$\frac{A}{X} = \frac{B_1 - A}{\% \text{ Cr в С.О. N 30}}; \frac{A}{X} = \frac{B_2 - A}{\% \text{ Cr в С.О. N 27}}.$$

Подставляя численные значения известных величин и решая одно из уравнений относительно X , имеем:

$$\frac{9,87}{X} = \frac{8,53}{0,92} \text{ и } \frac{9,87}{X} = \frac{21,83}{3,46}$$

из первого уравнения

$$X = \frac{9,87 \cdot 0,92}{5,83},$$

откуда $X = 1,56 \%$.

Второе уравнение может служить для проверки правильности решения.

Как видно из изложенного выше, в объемном определении нет необходимости знать титр применяемого раствора. Титр может быть рассчитан из полученных данных, если, рассчитав по этому титру параллельно проведенную пробу стандартного образца, мы получим для последнего величину, сходящуюся с данными свидетельства, то уверенность в точности результата анализа исследуемой пробы неоспорима.

Метод внутренних эталонов может применяться и в весовых определениях. Основной

недочет этого метода состоит в том, что не всегда можно подобрать два подходящих стандартных образца. Кроме того, он предъявляет большие требования к качеству самих стандартных образцов.

VI. Что делать, когда нет подходящего стандартного образца?

Если отсутствует подходящий стандартный образец, который являлся бы желательным по содержанию определяемого элемента, то можно в некоторых случаях применять смешанную навеску, состоящую из двух С.О. по примеру, данному в п. в) правила 1.

В других случаях можно приготовить раствор из более или менее подходящего стандартного образца, к которому затем прибавить нужное количество определяемого элемента в виде стандартного раствора. Стандартный раствор готовится либо из чистых солей, либо из других стандартных образцов (например, для железа можно употреблять С.О. № 48, для алюминия С.О. № 74, для меди С.О. № 71, для никеля С.О. № 91).

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-14-22

УДК (UDC) 006.9:53.089.68:669.1

ИНСТИТУТУ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ — 55 ЛЕТ! РАЗРАБОТКА И ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© Валерий Васильевич Степановских

ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: vstepanovskikh@gmail.com

Статья поступила 24 октября 2017 г.

В марте 2018 г. ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО») исполняется 55 лет. Рассмотрены результаты деятельности ЗАО «ИСО» по разработке и производству стандартных образцов (СО) сырья и материалов металлургического производства за последние пять лет. Номенклатура СО, производимых институтом, включает сырье (руды и концентраты, ферросплавы и лигатуры, флюсы, огнеупоры), металлы (чугун, сталь, сплавы на никелевой основе) и отходы металлургического производства. Институт аккредитован как производитель СО в соответствии с требованиями международного стандарта ISO Guide 34. Испытательный аналитический центр ЗАО «ИСО» (ИЦ) применяет как классические химические, так и современные физико-химические и физические методы анализа. ИЦ аккредитован в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 в национальной системе аккредитации. Компетентность Испытательного Центра неоднократно подтверждена участием в межлабораторных экспериментах по аттестации СО зарубежного производства, в том числе, СО Европейского союза (ECRM). Организацию межлабораторных сравнительных (сличительных) испытаний (МСИ) выполняет провайдер МСИ ЗАО «ИСО», аккредитованный в Национальной системе аккредитации на соответствие требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17043:2013. В статье обсуждены противоречия в нормативном и правовом регулировании и возникающие при этом трудности в деятельности производителей стандартных образцов в России. Утверждение СО, применимых в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений (ГСО), возможно только на основании положительных результатов испытаний. Данная процедура (испытания СО в целях утверждения типа) не имеет аналогов в мировой практике. В 2015 г. ЗАО «ИСО» прошло аккредитацию на право выполнения работ по испытаниям СО в целях утверждения типа. В 2013 – 2017 гг. Институтом разработано и аттестовано 7 комплектов СО стали и 3 комплекта СО чугуна для спектрального анализа (монокристаллы), а также 46 СО для химических методов анализа (в дисперсной форме), в том числе, углеродистой и легированной СО стали, чугуна, ферросплавов, руд и концентратов, металлургических шлаков.

Ключевые слова: стандартные образцы; материалы черной металлургии; утверждение стандартных образцов; контроль химического состава.

THE INSTITUTE FOR CERTIFIED REFERENCE MATERIALS MARKS THE 55th ANNIVERSARY OF FOUNDATION. DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS FOR METALLURGICAL PRODUCTION

© Valerii V. Stepanovskikh

The Institute for Certified Reference Materials, Yekaterinburg, Russia; e-mail: vstepanovskikh@gmail.com

Submitted October 24, 2017.

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM) is going to celebrate the 55th anniversary in March 2018. The results of the ICRM activities in development and production of the certified reference materials (CRM) of raw materials and materials of metallurgical production over the past five years are considered. The nomenclature of the CRM produced by the ICRM includes raw materials (ores and concentrates, ferroalloys and ligatures, fluxes, refractories), metals (cast iron, steel, nickel-base alloys) and waste of metallurgical production (slags and metallurgical fly ashes). To approve the competence, the ICRM has been accredited as a producer of reference materials (RMP) in accordance with the requirements of the International Standard ISO Guide 34 : 2009 (ISO Guide 34). Testing analytical center of the ICRM (TC) applies both classical methods of chemical analysis (methods of “wet chemistry”) and modern physicochemical and physical methods. TC is accredited in accor-

dance with GOST ISO/IEC 17025 – 2009 in the National accreditation system. The competence of Testing Centre has been repeatedly approved by the results of inter-laboratory comparative tests for certification of reference materials produced abroad including those from the European Union (ECRM). The inter-laboratory tests (proficiency tests — PT) are performed by the Provider, ICRM accredited in the National Accreditation System for compliance with the requirements of GOST ISO/IEC 17043 : 2013. We consider and analyze contradictions in the statutory regulation and resulting difficulties encountered in the activities of producers of reference materials in Russia. The approval of reference materials to be used in the state system for ensuring the uniformity of measurements is possible only on the basis of positive test results. This procedure (RM testing for type approval purposes) has no analogues in the world practice. In accordance with the Russian legislation, the ICRM has got accreditation to perform RM testing for the type approval purposes in 2015. In 2013 – 2017 the Institute developed and certified 7 CRM sets of steel and 3 CRM sets of cast iron for spectral analysis (solids), and 46 CRM for chemical analysis (in dispersed form), including carbon and alloyed steel, cast iron, ferroalloys, ore and concentrates, metallurgical slags.

Keywords: certified reference materials; standard samples; materials of ferrous metallurgy; approval of standard samples; control of chemical composition.

В 2013 г. Институт стандартных образцов отметил 50-летний юбилей [1]. И вот в возрасте института появилась еще одна пятерка: в марте 2018 г. институту исполняется 55 лет! При наступлении юбилейных дат принято рассказывать об успехах и достижениях, делиться планами на будущее. ЗАО «Институт стандартных образцов» — не исключение, и данная статья посвящена обсуждению итогов деятельности по разработке и производству стандартных образцов за последние пять лет.

ЗАО «ИСО» занимает устойчивую позицию крупнейшего производителя стандартных образцов сырья и материалов металлургического производства в России: каталог включает более 500 типов СО (www.icrm-ekb.ru, раздел «каталог СО»).

Номенклатура СО, производимых ЗАО «Институт стандартных образцов»

Область деятельности ЗАО «ИСО» по разработке и производству стандартных образцов охватывает весь спектр материалов черной металлургии — от сырья (руды и концентраты, ферросплавы и лигатуры, флюсы, огнеупоры) до металлов (чугун, сталь, сплавы на никелевой основе) и отходов металлургического производства, негативно воздействующих на окружающую среду (шлаки, пыль металлургических агрегатов).

Институт выпускает стандартные образцы:

в дисперсном виде (порошок, стружка) для традиционных химических методов анализа и определения газообразующих примесей (C, S, N) методами сжигания или восстановительного плавления;

в виде компактных образцов (стержни, цилиндры) для определения кислорода и азота методами восстановительного плавления;

в виде монолитных образцов для спектральных методов анализа.

Номенклатура СО, выпускаемых институтом и включенных в каталог СО 2017 г. показана на рисунке.

В 2016 г. наши СО приобрело 560 предприятий России, стран ближнего (Казахстан, Украина, Беларусь, Грузия) и дальнего зарубежья (Китай, Германия, Япония). Объем экспортных поставок СО увеличился за последние годы, однако составляет не более 5 % от общего объема выручки.

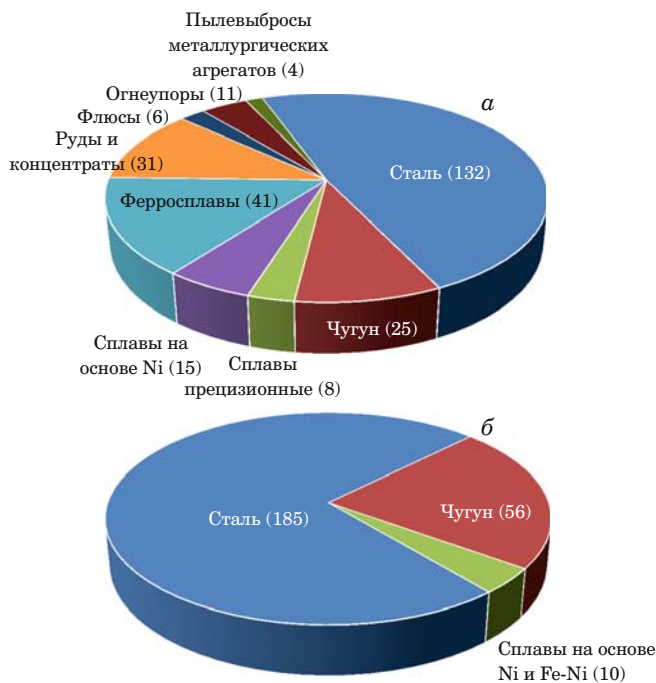
Подтверждение компетентности ЗАО «ИСО»

Для обеспечения и сохранения своего статуса Институт обеспечивает и регулярно подтверждает компетентность в своей области деятельности.

В 2015 г. ЗАО «ИСО», уже повторно, прошло аккредитацию в соответствии с требованиями международного стандарта «Руководство ИСО 34:2009» (ISO Guide 34). Органом по аккредитации ААЦ «Аналитика»¹ были подтверждены техническая компетентность в заявленной области аккредитации и функционирование системы менеджмента качества производителя стандартных образцов (аттестат аккредитации № AAC.RM.00173).

В отсутствие эталона моля и достаточно надежных (и доступных) первичных методов химического анализа метод межлабораторной аттестации является наиболее приемлемым способом установления метрологических характеристик стандартных образцов. При установлении содержания элементов в таких сложных матрицах, как металлургические материалы, МЛЭ является единственным способом аттестации СО, применяемым в отечественной и мировой практике.

¹ ААЦ «Аналитика» — ассоциированный член ИЛАС — International Laboratory Accreditation Cooperation и член APLAC — Asia Pacific Laboratory Accreditation Cooperation.



Номенклатура СО в дисперсной форме и в виде стержней и цилиндров для химических методов анализа и определения газообразующих примесей (а) и в монолитной форме для спектральных методов анализа (б)

Проведение измерений в ряде независимых квалифицированных лабораторий различными методами позволяет получить наиболее достоверную оценку значений аттестуемых характеристик СО. Организацию межлабораторных сравнительных (сличительных) испытаний (МСИ) выполняет провайдер МСИ ЗАО «ИСО»; по результатам аккредитации в 2015 г. подтверждено его соответствие требованиям ГОСТ ИСО/МЭК 17043:2013 (аттестат аккредитации № RA.RU.430194). Ежегодно в МСИ по установлению аттестуемых значений СО участвует до 90 аналитических лабораторий.

Количественный анализ на всех этапах производства материалов СО выполняет Испытательный аналитический центр ЗАО «ИСО», аккредитованный в соответствии с ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 (аттестат аккредитации № РОСС RU.0001.510008)². Наряду со стандартизованными методиками центр применяет более 400 аттестованных методик измерений, основанных на различных классических химических методах анализа, в которых обеспечена метрологическая прослеживаемость до чистых металлов и соединений стехиометрического состава. Многие методики зарегистрированы в федераль-

ном информационном фонде по обеспечению единства измерений Росстандарта³. Для применения физико-химических и физических методов анализа центр имеет в своем арсенале современное аналитическое оборудование:

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

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

искровой спектрометр SPECTROLAB M11 (SPECTRO, Германия);

искровой спектрометр MAGELLAN Q8 (Bruker, Германия);

спектрометр ДФС-500 (ОКБ Спектр, г. Санкт-Петербург);

спектрофотометр Helios Delta (ThermoScientific, США);

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

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

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

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

анализатор углерода и серы МЕТАВАК CS-30 (ЭКСАН, г. Ижевск);

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

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

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

Компетентность Испытательного аналитического центра ЗАО «ИСО» неоднократно подтверждена участием в межлабораторных сравнительных испытаниях. Центр регулярно участвует в межлабораторных экспериментах по аттестации СО зарубежного производства, в том числе, Европейского союза (ECRM) [7]. Полученные испытательным центром результаты хорошо согласуются с данными европейских лабораторий, что может служить дополнительным подтверждением качества разрабатываемых ЗАО «ИСО» стандартных образцов. Перечень образцов зарубежного производства, в аттестации которых в последние годы участвовал Испытательный центр, представлен в табл. 1.

С 2006 г. Институт является дистрибьютором чешской национальной программы проверки квалификации (Proficiency tests — PT), организуемой компанией Ing. Iva Bogumska — SPL (г. Богумин, Чехия) в Российской Федерации. В международных PT постоянно участвуют лабо-

² Испытательный аналитический центр ЗАО «ИСО» в 2010 г. стал лауреатом премии ААЦ «Аналитика» «Серебряный моль» как лучшая лаборатория года.

³ <http://icrm-ekb.ru/fckeditor/files/4201.jpg>,
http://www.fundmetrology.ru/06_metod/2list.aspx

ратории Чехии, Словакии, Польши, Германии, Венгрии и других стран, а с 2004 г. — Испытательный аналитический центр и ряд российских лабораторий [8].

Международные МСИ включают испытания различных металлургических материалов как классическими химическими, так и спектральными методами анализа. Результаты участия подтверждают высокий уровень квалификации Испытательного аналитического центра ЗАО «ИСО».

Работы по аттестации методик измерений и метрологической экспертизе документов, в том числе, материалов по разработке СО осуществляет Метрологическая служба института (аттестат аккредитации № 01.00034–2012).

Испытания стандартных образцов в целях утверждения типа

Деятельность в области разработки и производства СО в 2013 – 2017 гг. была сопряжена с определенными трудностями в связи с усилением административных барьеров при утверждении типа СО. Федеральным законом от 26.06.2008 № 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений» [2] (ст. 8, п. 2) установлено, что «в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений применяются стан-

дартные образцы утвержденных типов». Категория «государственный стандартный образец — ГСО» (по ГОСТ 8.315) была переименована в России в «стандартный образец утвержденного типа (ГСО)». Указанным Федеральным законом введен новый порядок утверждения стандартных образцов «... на основании положительных результатов испытаний стандартных образцов в целях утверждения типа» [2].

Испытания стандартных образцов в целях утверждения типа — это работы по определению (?) метрологических и технических характеристик однотипных стандартных образцов, которые проводятся юридическими лицами, аккредитованными в соответствии с законодательством Российской Федерации об аккредитации в национальной системе аккредитации на выполнение испытаний в целях утверждения типа [2]. Понятие «испытания» для СО не имеет смысла, так как характеристики СО устанавливают изготовители (производители) в ходе специальной процедуры (характеризации), целью которой является не принятие решения «годен – не годен», а обоснованное приписывание СО значения величины, которую он должен хранить и воспроизводить. Такая характеристика является неотъемлемой частью процесса производства СО и всегда выполняется изготовителем. Процедура испытаний подразумевает существование аккре-

Таблица 1. Перечень зарубежных СО, в аттестации которых принимал участие Испытательный аналитический центр ЗАО «ИСО»

Наименование СО	Производитель СО	Год утверждения
Нелегированная сталь 1.0335 EURONORM-CRM N 083-2	The German Iron and Steel CRM Working Group	2017
Нелегированная сталь EURONORM-CRM N 077-3	The German Iron and Steel CRM Working Group	2017
Железная руда EURONORM-CRM N 691-1	ArcelorMittal Maizières Research SA (раньше in “IRSID”)	2017
Высоколегированная сталь 1.4571 EURONORM-CRM N 284-3	The German Iron and Steel CRM Working Group	2016
Высокопрочная сталь 1.8928 EURONORM-CRM N 194-2	The German Iron and Steel CRM Working Group	2015
Высоколегированная сталь EURONORM-CRM N 269-1	The German Iron and Steel CRM Working Group	2015
Кремнистая сталь EURONORM-CRM N 196-2	SWEREA KIMAB (Швеция)	2014
Агломерат железорудный CRM IMZ 3.43	Instytut Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica (Institute for Ferrous Metallurgy, Польша)	2014
Сплавы на никелевой основе CRM IMZ 202, IVZ 203	Instytut Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica (Institute for Ferrous Metallurgy, Польша)	2014
0,5 %-ная углеродистая сталь EURONORM-CRM N 055-2	Bureau of Analysed Samples Limited (Англия)	2013
Чугун, комплект 1 – 8 CRM CZ 02033	Czech Metrology Institute, субподрядчик SPL Bohumín (Чешская Республика)	2012
Сталь высоколегированная CRM IMZ 196	Instytut Metalurgii Żelaza im. Stanisława Staszica (Institute for Ferrous Metallurgy, Польша)	2010
Оксид железа Fe ₂ O ₃ , Lurgi EURONORM-CRM N 687-1	The German Iron and Steel CRM Working Group	2009

дитованных «испытателей», которые разрабатывают программу испытаний, определяют метрологические характеристики СО (повторно, после разработчика) и при положительных результатах оформляют протокол испытаний СО, акт испытаний СО и описание типа СО.

Приказом Минпромторга России от 25 июня 2013 г. № 970 [4] был утвержден административный регламент, который усложнил и без того непростую ситуацию с утверждением СО. Однако с даты введения в действие 102-ФЗ (30.12.2008) и до середины 2014 г. аккредитация в указанной области не проводилась. Справедливости ради следует отметить, что в связи с отсутствием в России «юридически лиц, аккредитованных в соответствии с законодательством Российской Федерации об аккредитации в национальной системе аккредитации на выполнение испытаний в целях утверждения типа СО» [2] действовал временный порядок утверждения СО, при котором в качестве результатов испытаний принимались метрологические характеристики СО, установленные его разработчиком.

Порядок и критерии аккредитации в области обеспечения единства измерений на выполнение испытаний СО в целях утверждения типа были установлены только в июле 2014 г. после введения в действие Федерального закона от 28.12.2013 № 412-ФЗ «Об аккредитации в национальной системе аккредитации» [3]. Аккредитацию прошли несколько государственных научных метрологических институтов (ГНМИ) Росстандарта, однако утверждение СО в 2014 г. было практически остановлено.

Для решения указанных проблем с утверждением разрабатываемых СО в 2015 г. ЗАО «ИСО» прошло аккредитацию в Национальной системе аккредитации «в области обеспечения единства измерений на право выполнения работ по испытаниям СО в целях утверждения типа» (аттестат аккредитации № RA.RU.311182).

Введение испытаний СО в целях утверждения типа в России вызывает определенные трудности у большинства разработчиков СО, которые неоднократно отмечали абсурдность указанной процедуры (отсутствующей в мировой практике).

В октябре 2015 г. в адрес Минпромторга было направлено открытое письмо производителей СО с просьбой отменить испытания СО [5]. Письмо осталось без ответа...

В ноябре 2015 г. Комитетом по качеству продукции Торгово-промышленной палаты России был проведен «круглый стол» с участием представителей организаций — производителей СО, государственных научных метрологических институтов Росстандарта и Минпромторга на тему «Обеспечение единства измерений (ОЕИ) как

основа качества продукции и национальной безопасности: состояние и перспективы» [6]. В резолюции, принятой участниками, отмечено предложение отменить процедуру утверждения СО по результатам испытаний.

В сентябре 2016 г. в протоколе I Всероссийского съезда изготовителей и потребителей СО (Екатеринбург), организованного Росстандартом, было отражено предложение отменить испытания СО⁴. Решение съезда Росстандарт оставил без внимания, более того, в отчете Росстандарта за 2016 г. нет даже упоминания об этом съезде.

В июне 2017 г. вопрос о проведении испытаний СО был рассмотрен на заседании Рабочей группы по вопросам стандартизации, метрологии, качества, оценки соответствия и обращения продукции, введения сертификации персонала при Консультативном совете Министерства промышленности и торговли Российской Федерации в рамках обсуждения вопроса «Развитие национальной системы оборота стандартных образцов — условие метрологического обеспечения измерений». В п. 4 принятого решения указано: «Считать необходимым повторно обсудить данный вопрос на заседании РГ с участием широкого круга заинтересованных сторон после 30.08.2017».

СО утвержденных типов — ГСО применяют в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений [2]. Процедура утверждения СО Росстандартом не улучшает их метрологических характеристик, поскольку для испытаний в целях утверждения типа разработчик предоставляет материалы по разработке СО с утвержденным паспортом, в котором уже указаны метрологические характеристики СО. «Испытатель» оформляет акт, в котором формулирует выводы по результатам испытаний (положительные или отрицательные), и проект описания типа СО — приложения к свидетельству об утверждении типа СО. Испытания СО и утверждение их в качестве ГСО служат цели обеспечить соответствие требованиям, установленным для измерений 102-ФЗ. Однако реестр ГСО, приведенный на сайте Росстандарта, содержит более широкий перечень материалов.

Тип «ГСО» стал своего рода брендом, и потребители, независимо от сферы применения, стараются приобрести именно ГСО. За почти 50-летнюю историю существования раздела «Стандартные образцы» Государственного реестра средств измерений аналитические и испытательные лаборатории приучены к мысли, что ГСО — это качество и достоверность. Однако анализ информации, представленной в Феде-

⁴ <http://gssso.ru/2016/10/27>

ральном информационном фонде по обеспечению единства измерений в разделе «Сведения об утвержденных типах стандартных образцов», свидетельствует о некотором снижении метрологического уровня ГСО.

Состояние нормативной базы в области разработки и производства СО

В деятельности по производству СО в России наблюдается «переходный период», который можно охарактеризовать наличием множества противоречий и несогласованности в нормативных и технических документах в части терминологии и классификации СО, требований к разработке, исследованиям их метрологических характеристик и утверждению.

В России происходит постепенное внедрение требований и понятий международных документов. В качестве национальных и межгосударственных стандартов введены стандарты ISO:

ГОСТ 32934–2014 (ISO Guide 30:1992). Стандартные образцы. Термины и определения, используемые в области стандартных образцов;

ГОСТ ISO Guide 31–2014. Стандартные образцы. Содержание сертификатов (паспортов) и этикеток;

ГОСТ Р 8.691–2010 (Руководство ИСО 31:2000). ГСИ. Стандартные образцы материалов (веществ). Содержание паспортов и этикеток;

ГОСТ ISO Guide 34–2014. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов;

ГОСТ Р 8.824–2013/ISO Guide 34:2009. ГСИ. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов;

ГОСТ ISO Guide 35–2015. Стандартные образцы. Общие и статистические принципы сертификации (аттестации).

В качестве базовой классификации введены новые понятия (категории) СО: reference material (RM) и certified reference material (CRM) [ISO Guide 30:2015].

В соответствии с ГОСТ 32934–2014⁵ **стандартный образец** (reference material) СО (RM) — материал (вещество), достаточно однородный и стабильный по отношению к одному или нескольким определенным свойствам, которые были установлены для того, чтобы использовать его по назначению в измерительном процессе (примечания: 1) стандартный образец — это общее понятие; 2) свойства могут быть количественными или качественными (например, иден-

тичность веществ или объектов); 3) использование может включать калибровку (градуировку) измерительной системы, оценивание пригодности методики измерений, приписывание значений свойств другим материалам и контроль качества; 4) один и тот же СО не может использоваться и для калибровки (градуировки), и для валидации результатов в одной и той же методике измерений).

Сертифицированный стандартный образец, ССО (аттестованный стандартный образец, АСО) (certified reference material, CRM) — стандартный образец (СО), одно или несколько определенных свойств которого установлены метрологически обоснованной процедурой, сопровождаемый сертификатом СО, в котором приведено значение этого свойства, связанной с ним неопределенности, и утверждение о метрологической прослеживаемости.

Наряду с указанными национальными и межгосударственными стандартами продолжает действовать межгосударственный стандарт ГОСТ 8.315⁶, в котором основное деление СО происходит по категориям, определяемым уровнем утверждения (или признания) СО: межгосударственные СО (МСО), государственные СО (ГСО)⁷, отраслевые СО (ОСО) и СО предприятий (СОП).

В соответствии с ГОСТ 8.315 для ГСО вместо принятого в мировой практике Сертификата предусмотрено оформление трех (!) документов: Сертификата об утверждении типа СО (в России — Свидетельства об утверждении типа СО), описания типа СО (приложение к свидетельству) и паспорта СО (аналог зарубежного сертификата СО). При этом первые два документа не имеют отношения к деятельности аналитических лабораторий, а служат для идентификации ГСО в реестре и подтверждают право производителя выпускать партии СО в течение срока действия свидетельства.

Наличие трех документов на СО вносит определенную путаницу. В свидетельстве об утверждении типа СО указывают срок действия свидетельства (для СО серийного выпуска — как правило 5 лет), а в паспорте — срок годности экземпляра СО, установленный разработчиком исходя из исследований стабильности материала СО. По окончании срока действия свидетельства ГСО продолжает действовать до окончания срока его годности (п. 39.1 [4]). В описании типа СО (приложение к свидетельству) указывают диапазон

⁶ ГОСТ 8.315–97. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.

⁷ В России ГСО — это не «государственные СО», а «СО утвержденного типа».

⁵ ГОСТ 32934–2014 (ISO Guide 30:1992) Стандартные образцы. Термины и определения, используемые в области стандартных образцов.

аттестуемых значений и допускаемых значений погрешности СО, в паспорте — значения аттестованных характеристик СО и значения их погрешности (неопределенности).

Положения ГОСТ 8.315 несмотря на его межгосударственный статус уже не согласуются с национальным законодательством стран СНГ, и новые межгосударственные стандарты содержат множество ссылок для «сглаживания» несоответствий: например, ГОСТ ISO Guide 31–2014 «Стандартные образцы. Содержание сертификатов (паспортов) и этикеток» содержит следующие сноски:

«Настоящий стандарт предназначен для изготовителей стандартных образцов (СО) и устанавливает рекомендации для подготовки сертификатов (паспортов¹), прилагаемых к сертифицированным (аттестованным²) стандартным образцам (ССО, АСО). Сертификат (паспорт¹), являющийся основным документом ССО (АСО), должен содержать в общем виде всю информацию, необходимую для потребителя СО.

¹ В ряде государств-членов МГС в соответствии с национальным законодательством в области обеспечения единства измерений принят термин «паспорт стандартного образца» (здесь и далее).

² В ряде государств-членов МГС в соответствии с национальным законодательством в области обеспечения единства измерений принят термин «аттестованный стандартный образец» (здесь и далее)».

Наряду с вышеуказанными стандартами, разработанными на основе стандартов ISO, в России продолжают действовать национальные и межгосударственные стандарты и рекомендации, в которых, как правило, не учтены требования стандартов, разработанных на основе международных (перечисленных выше):

ГОСТ 8.315–97. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения;

ГОСТ Р 8.753–2011. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы материалов (веществ). Основные положения;

ГОСТ Р 8.810–2012. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы. Программа и методика определения метрологических характеристик;

ГОСТ 8.532–2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная метрологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ;

ГОСТ 8.531–2002. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности;

Таблица 2. Перечень СО для спектрального анализа (монолиты), разработанных в 2013 – 2017 гг.

Индекс СО	Материал	Номер ГСО
Сталь		
Комплект СО ИСО ЛГ65 – ИСО ЛГ68	Стали легированные типов 110Г13Л, 45Г17ЮЗ, 90Г29Ю9ВБМ-Ш	10310–2013
Комплект СО ИСО УГ0к – ИСО УГ9к	Стали углеродистые и легированные типов 13Х, 55С2, 05кп, 38Х2МЮА, 60С2, 38Х2Н2МА, 36Х2Н2МФА, 30ХН2МФА, Св 08ХГ2С, 30 и В2Ф	10504–2014
Комплект СО ИСО УГ120 – ИСО УГ124	Стали углеродистые и легированные типов 10ХСНД, 35, 15ХСНД, 45, 14Г2	10231–2013
Комплект СО ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75	Стали легированные типов 12Х18Н9Т, 08Х18Н10Т, 10Х17Н13М2Т, 10Х23Н18, 36Х18Н25С2, 08Х15Н24В4ТР	10756–2016
ИСО УГ125	СО стали легированной типа 09Г2С	10811–2016
Комплект СО ИСО ЛГ76 – ИСО ЛГ82	СО сталей легированных типов 45Х14Н14В2М, 09Х16Н4Б, 31Х19Н9МВБТ, 20Х25Н20С2, 10Х11Н23Т3МР и сплавов на железоникелевой основе типов 12ХН35ВТ, 06ХН28МДТ	10744–2016
Комплект СО ИСО УГ0л – ИСО УГ9л	СО стали углеродистой и легированной типов У12А, 60С2, 05кп, 38Х2МЮА, 20Х1М1Ф1БР, 45ХН2МФА, 10ХСНД, 27ХН2МФЛ, 7ХГ2ВМФ, ХГВ	На утверждении
Чугун		
Комплект СО ИСО ЧГ41 – ИСО ЧГ45	Чугуны хромистые высоколегированные типов ЧХ9Н5, ЧХ16М2, ЧХ22С, ЧХ28Д2, ЧХ32	10215–2013
Комплект СО ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48	СО чугунов легированных типов ЧХ1, ЧНМШ, ЧХ2, ЧНХМДШ	10850–2016
Комплект СО ИСО ЧГ 50 – ИСО ЧГ55	СО чугунов типов АЧС-2, ПФЗ, П1, ПВКЗ, ПФ2, ЧХ1	На утверждении

Таблица 3. Перечень СО для химического анализа (стружка, порошок), разработанных в 2013 – 2017 гг.

Индекс СО	Материал	Номер ГСО
Сталь		
ИСО У216	Сталь углеродистая типа 45	10395–2014
ИСО С66	Порошок стали высоколегированной типа ПХН28МДТ	10214–2013
ИСО УНЛ18	Сталь легированная типа 09Г2С	10311–2013
ИСО УНЛ19	Сталь легированная типа 38ХГН	10396–2014
С5д	Сталь углеродистая типа 18ЮА	1556–92П*
У1м	Сталь углеродистая типа 10	1572–91П*
У3к	Сталь углеродистая типа 20	1304–90П*
УНЛ2д	Сталь углеродистая типа 18ЮА	1377–93П*
ИСО У22/1	Сталь	10808–2016
У4л	Сталь углеродистая типа 40	1414–92П*
УНЛ4г	Сталь углеродистая типа М76	1145–93П*
С7ж	Сталь углеродистая типа Ст5сп	1632–93П*
УНЛ6г	Сталь легированная типа 12Х1МФ	1809–91П*
ИСО УНЛ13в	Сталь легированная типа 20ХГ2Ц	10743–2016
ИСО С40е	Сталь легированная типа 13Х19Н9МВБТ	10919–2017
СО для определения газообразующих примесей в стали (С, S, N, O)		
ИСО 7-10	Сталь углеродистая типа 60	10312–2013
ИСО 7-11	Сталь углеродистая типа Ст0	10313–2013
ИСО 7-12	Сталь легированная типа Св-09Х16Н25М6АФ	10755
ИСО 7-13	Сталь легированная типа 55Х20Г9АН4	ОСО 173–2015
ИСО 7-14	СО массовой доли азота и кислорода в стали	10672–2015
ИСО 7-21	СО массовой доли азота в стали	10810–2016
ИСО 7-22	СО массовой доли азота в стали	10810–2016*
ИСО 6-1	СО массовой доли углерода и серы в стали	10780–2016
ИСО 6-2	СО массовой доли углерода и серы в стали	10780–2016*
ИСО 7-14а	СО массовой доли азота и кислорода в стали	10672–2015*
Чугун		
ИСО Ч4-1	Чугун литейный типа Л5	10776–2016
ИСО Ч12-1	Чугун литейный типа Л3	10781–2016
ИСО Ч156	СО чугуна легированного типа ЧХЗТ	10747–2016
Феррославы		
ИСО Ф47	Феррохрома высокоуглеродистого типа ФХ900Б	10222–2013
ИСО Ф48	Ферровольфрама типа ФВ65	10223–2013
ИСО Ф6-1	Ферромарганец среднеуглеродистый типа FeMn80C20	10502–2014
ИСО Ф2г	Ферросилиция типа ФС45	10392–2014
ИСО Ф23-1	Ферросиликомарганец типа МнС17	10809–2016
ИСО Ф50	Феррохром азотированный типа ФХН600А	10740–2015
Ф26в	Силикокальций типа СК25	2072–91П*
Ф11г	Феррохром типа ФХ015Б	1421–87П*
ИСО Ф7д	Ферромарганец углеродистый типа ФМн78Б	10918–2017
Руды и концентраты		
ИСО Р38	Концентрат железорудный Костомукшского ГОК	10200–2013
ИСО Р39	Руда железная Костомукшского ГОК	10199–2013
ИСО Р40	Горячебрикетированное железо Лебединского ГОК	10503–2014
ИСО Р14г	Руда хромовая типа ДХ-1-7	10906–2017
ИСО Р5ж	Агломерат железорудный Высокогорского ГОК	10849–2016
ИСО Р27/1	Руда хромовая типа ДХ-2	10869–2016
Шлаки, флюсы		
ИСО Ш16	Шлак доменный	10782–2016
ИСО Ш5г	Шлак конвертерный	ОСО 184–2017
ИСО Ш15	Флюс сварочный плавильный типа АН-67А	10505–2014

* Выпуск повторной партии.

ГОСТ 8.531–85. Государственная система обеспечения единства измерений. Однородность стандартных образцов состава дисперсных материалов. Методика выполнения измерений;

Р 50.2.056–2007. Государственная система обеспечения единства измерений. Образцы материалов и веществ стандартные. Термины и определения».

Необходим срочный пересмотр (либо отмена) целого ряда действующих нормативных документов, поскольку разработчики вынуждены производить СО и обеспечивать их испытания в целях утверждения типа в действующем нормативно-правовом поле.

СО материалов металлургического производства

Последние пять лет были для ЗАО «ИСО» успешными в части разработки и производства СО. Перечень образцов, разработанных и произведенных институтом за последние пять лет, представлен в табл. 2 (сталь и чугун для спектрального анализа) и табл. 3 (дисперсные СО материалов металлургического производства).

Средний срок разработки СО обычно составляет 2 – 3 года. Планы на 2018 – 2019 гг. уже составлены. На 2018 г. запланированы работы по аттестации СО рельсовой стали с низким содержанием алюминия (менее 0,005 %), углеродистой стали, перекладного чугуна и алюминиевой бронзы для спектрального анализа, а также 6 типов дисперсных СО для химического анализа (сталь углеродистая, хром металлический, концентрат железорудный, шлак сталеплавильный).

История института стандартных образцов продолжается.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Степановских В. В.** К 80-летию российских стандартных образцов для черной металлургии и 50-летию Института стандартных образцов / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 8 – 16.

2. Федеральный закон от 26.06.2008 № 102-ФЗ (ред. от 13.07.2015) «Об обеспечении единства измерений».
3. Федеральный закон от 28.12.2013 N 412-ФЗ (ред. от 23.06.2014, с изм. от 02.03.2016) «Об аккредитации в национальной системе аккредитации».
4. Приказ Минпромторга России от 25 июня 2013 г. № 970 «Об утверждении Административного регламента по предоставлению Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии государственной услуги по утверждению типа стандартных образцов или типа средств измерений».
5. **Атанов А. Н., Болдырев И. В., Карпюк Л. А., Карташова А. В., Степановских В. В.** Семь раз отмерь, один раз отрежь: вновь о проблемах стандартных образцов / Контроль качества продукции. 2015. № 11. С. 27 – 33.
6. Роль государства и бизнеса в обеспечении единства измерений / Контроль качества продукции. 2016. № 1. С. 6 – 12.
7. **Степановских В. В., Федорова С. Ф., Фокина Л. С., Эндебера Т. С.** Участие испытательного аналитического центра Института стандартных образцов в разработке стандартных образцов Европейского сообщества / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 45 – 48.
8. **Степановских В. В., Колпакова Е. К., Комина И. Г.** Межлабораторные испытания металлургических материалов / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 39 – 44.

REFERENCES

1. **Stepanovskikh V. V.** On the 80th anniversary of the Russian reference materials for the ferrous metallurgy and 50th anniversary of the Institute for Certified Reference Materials / Standart. Obraztsy. 2012. N 4. P. 8 – 16 [in Russian].
2. Federal law of 26.06.2008 N 102-FZ “On ensuring the uniformity of measurements” [in Russian].
3. Federal law of 28.12.2013 N 412-FZ “About accreditation in the national accreditation system” [in Russian].
4. The order of the Ministry of Industry and Trade of Russia of June 25, 2013 N 970 “On approval of the Administrative Regulations for the provision by the Federal Agency for Technical Regulation and Metrology of a public service for approving the type of standard samples or the type of measuring instruments” [in Russian].
5. **Atanov A. N., Boldyrev I. V., Karpyuk L. A., Kartashova A. V., Stepanovskikh V. V.** Measure twice, cut once: again about the problems of reference materials / Kontr. Kach. Prod. 2015. N 11. P. 27 – 33 [in Russian].
6. The role of government and business to ensure the unity of measurements / Kontr. Kach. Prod. 2016. N 1. P. 6 – 12 [in Russian].
7. **Stepanovskikh V. V., Fedorova S. F., Fokina L. S., Endeberya T. S.** Interlaboratory comparison tests of metallurgical materials / Standart. Obraztsy. 2012. N 4. P. 45 – 48 [in Russian].
8. **Stepanovskikh V. V., Kolpakova Ye. K., Komina I. G.** Participation of Tasting Analytical Centre of the Institute for Certified Reference Materials in the developments of European Community CRMs / Standart. Obraztsy. 2012. N 4. P. 39 – 44 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-23-27

УДК (UDC) 543.062:669.1

МЕЖЛАБОРАТОРНЫЕ СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

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

ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: iso@icrm-ekb.ru

Статья поступила 29 августа 2017 г.

Рассмотрен опыт организации межлабораторных сличительных (сравнительных) испытаний (МСИ), проводимых ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО») в целях установления значений аттестуемых характеристик стандартных образцов и проверки квалификации лабораторий. Представлены данные по МСИ, проведенным ЗАО «ИСО» в 2012 – 2017 гг., а также информация о программе МСИ на 2018 г. Рассмотрены некоторые вопросы, которые возникли при аккредитации ЗАО «ИСО» в качестве провайдера межлабораторных сличительных испытаний.

Ключевые слова: межлабораторные сличения; межлабораторные сравнительные испытания; межлабораторные сличительные испытания; МСИ; стандартный образец; межлабораторный эксперимент; проверка квалификации лабораторий; провайдер межлабораторных сличительных испытаний.

INTERLABORATORY COMPARATIVE TESTS OF METALLURGICAL MATERIALS

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

The Institute for Certified Reference Materials, Yekaterinburg, Russia; e-mail: iso@icrm-ekb.ru

Submitted August 29, 2017.

The experience of JSC “The Institute for Certified Reference Materials” (JSC “ICRM”) in organizing and conducting inter-laboratory comparative tests (ICT) is considered. ICT are conducted to determine the values of certified characteristics of standard samples and examine the qualifications of the laboratories. Data on ICT carried out by JSC ISO in 2012 – 2017, as well as information on the ICT program for 2018 are presented. Some issues emerged upon accreditation of the JSC “ICRM” as a provider of inter-laboratory comparative tests are considered.

Keywords: inter-laboratory comparison; inter-laboratory comparative tests; inter-laboratory test trials; ICT; standard sample; inter-laboratory experiment; testing of laboratory qualification; inter-laboratory test provider.

С появления первых стандартных образцов (СО) и по настоящее время основным способом установления значений аттестуемых характеристик является межлабораторный эксперимент (МЛЭ) с применением различных методов анализа.

В отсутствие эталона моля и достаточно надежных (и доступных) первичных методов количественного химического анализа МЛЭ является наиболее приемлемым способом установления метрологических характеристик СО, применяемым в отечественной и мировой практике. При установлении содержания элементов в таких

сложных матрицах, как металлургические материалы, МЛЭ является самым распространенным способом аттестации СО.

За свою 55-летнюю историю Институт стандартных образцов¹ приобрел статус ведущего разработчика стандартных образцов материалов черной металлургии и с 1963 г. определяет аттестованные СО по результатам МЛЭ [1].

Современные способы планирования и проведения МЛЭ позволяют расширить круг решаемых в результате эксперимента задач, включив в него в первую очередь проверку квалифи-

¹ Институт основан в 1963 г. как Всесоюзный институт стандартных образцов и спектральных эталонов (ВНИИСО), с 1974 г. — Институт стандартных образцов Центрального научно-исследовательского института черной металлургии им. И. П. Бардина (ИСО ЦНИИЧМ), с 1993 г. — Закрытое акционерное общество «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»).



Рис. 1. Аттестат аккредитации ЗАО «ИСО»

кации лабораторий как участников межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ). В черной металлургии СССР способ подтверждения качества работы лабораторий по результатам МСИ («внешний контроль» [2]) был введен в 1980-х годах в связи с началом работ по отраслевой аттестации аналитических лабораторий и осуществлялся нашим институтом до 2004 г.

В 2004 г. Институт был признан Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии в качестве координатора МСИ, а в августе 2011 г. — в качестве провайдера проверок квалификации лабораторий (в соответствии с требованиями международного стандарта ИСО/МЭК 17043:2010).

Аккредитация провайдера ЗАО «ИСО» в национальной системе аккредитации

В 2016 г. Институт был аккредитован Федеральной службой по аккредитации (ФСА) в качестве провайдера МСИ. В феврале 2017 г. сведения о ЗАО «ИСО» как о провайдере МСИ были внесены в реестр аккредитованных лиц ФСА.

При аккредитации возник ряд вопросов, связанных с применяемой терминологией и критериями аккредитации в области межлабораторных сравнительных испытаний. Аттестатом (рис. 1) подтверждено соответствие провайдера ЗАО «ИСО» требованиям ГОСТ ISO/IEC 17043–2013 [3], однако при аккредитации необходимо руководствоваться критериями, установленными приказом Минэкономразвития России от 30.05.2014 г. № 326 [4].

Существуют несоответствия в терминологии указанных документов: например, в ГОСТ

ISO/IEC 17043–2013 используются термины «межлабораторное сличение»², «провайдер проверки квалификации», а в приказе № 326 — «межлабораторные сличительные испытания», «провайдер межлабораторных сличительных испытаний» и др.

В соответствии с критериями аккредитации [4] заявитель должен предоставить сведения об оснащенности стандартными образцами (СО) и эталонными (контрольными) материалами. Наличие СО у заявителя является необходимым условием, определяющим область аккредитации. При этом эксперты не учитывали тот факт, что отсутствующие СО могут быть приобретены или разработаны при планировании и реализации соответствующих программ проверок квалификации лабораторий посредством МСИ, а опорные значения могут быть установлены по результатам, полученным в этих МСИ [5].

Другим требованием, приведенным в п. 36 критериев аккредитации [4], вызвавшим недоумение, было «наличие у работников провайдера ... или иных лиц, привлекаемых провайдером межлабораторных сличительных испытаний для организации проведения межлабораторных сличительных испытаний: ... опыта работы по организации проведения межлабораторных сличительных испытаний в области аккредитации, указанной в заявлении об аккредитации или в реестре аккредитованных лиц, **не менее трех лет**». Данное требование, как и требование «наличия у провайдера межлабораторных сличительных испытаний по основному месту работы не менее трех работников...», отсутствует в ГОСТ ISO/IEC 17043–2013. Авторы считают, что необходима гармонизация критериев аккредитации [4] и ГОСТ ISO/IEC 17043–2013.

Организация и проведение МСИ

Для формирования программы проверки квалификации лабораторий в качестве образцов для проверки квалификации (ОК) ЗАО «ИСО» использует СО утвержденных типов (ГСО) и разрабатываемые СО. Номенклатура выпускаемых Институтом³ ГСО включает широкий круг материалов металлургического производства: руды и концентраты, ферросплавы и лигатуры, флюсы, огнеупоры, сталь, чугун, сплавы на никелевой и кобальтовой основе, шлаки и пылевыводы металлургических агрегатов.

Для установления аттестованного значения СО и приписанного значения ОК Институт ис-

² В соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17043–2013 в Российской Федерации наряду с термином «межлабораторное сличение» применим термин «межлабораторные сравнительные испытания».

³ ЗАО «ИСО» аккредитовано в соответствии с требованиями международного стандарта Руководство ИСО 34 как компетентный производитель СО.

пользует результаты, полученные только квалифицированными лабораториями. Критериями для отбора таких лабораторий служат информация об их аккредитации, опыт анализа аналогичных материалов, а также «стаж» их участия в МСИ. Ежегодно в установлении аттестованного (приписанного) значения принимает участие около 80 лабораторий, в том числе, лаборатории ведущих предприятий черной металлургии и машиностроительного комплекса России, Украины, Казахстана, а также лаборатории Чехии, Польши, Германии.

Установление аттестованного (приписанного) значения ЗАО «ИСО» осуществляет в соответствии с СТО 20872050.СМК.СК.09–2013 [6]. В основу алгоритма обработки результатов положена концепция характеризации СО, базирующаяся на согласованности результатов, которые получены разными методами в независимых лабораториях.

Алгоритм обработки результатов включает проверку статистических выбросов средних результатов измерений с использованием критерия Граббса, а также проверку гипотез о нормальном распределении средних результатов измерений с использованием критерия Шапиро – Уилка (W-критерия) и о равенстве значения выборочной дисперсии нормальной совокупности средних результатов МСИ СО и нормированного значения показателя воспроизводимости с помощью χ^2 -критерия.

После установления приписанного значения результаты, полученные всеми участниками МСИ, оценивают в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17043–2013. Для оценивания характеристики функционирования лаборатории Институт использует Z-индекс: $Z = (x - \bar{X})/\sigma$, где x — результат участника; $\bar{X}$ — приписанное значение; σ — стандартное отклонение для оценки квалификации.

В качестве стандартного отклонения для оценки квалификации Институт использует нормированное значение показателя воспроизводимости для химических и спектральных методов

анализа в соответствии с ГОСТ Р 54569–2011 [7], М 20–2010 [8].

Каждая лаборатория-участник получает Свидетельство об участии в МСИ с приложением, содержащим результаты ее участия, а также отчет по результатам участия в МСИ всех лабораторий.

Информация о количестве лабораторий, принимавших участие в МСИ в 2012 – 2017 гг., приведена в табл. 1.

Ежегодно ЗАО «ИСО» публикует программу проверки квалификации лабораторий посредством МСИ на своем сайте (www.icrm-ekb.ru).

Информация о проведенных МСИ в 2012 – 2017 гг. представлена в табл. 2.

Перечень МСИ, проведение которых предусмотрено программой в 2018 г., приведен в табл. 3.

Следует отметить, что в соответствии с п. 5.9.1 ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 [9] «лаборатория должна располагать процедурами управления качеством с тем, чтобы контролировать достоверность проведенных испытаний и калибровки Этот контроль ... может включать в себя ...: b) участие в межлабораторных сравнительных испытаниях или программах проверки квалификации ...», т.е. участие лаборатории в МСИ желательно, но необязательно. Затем Приказом Минэкономразвития России от 07.09.2016 № 570 критерии аккредитации лабораторий дополнили пунктом 23.11.1 — «наличие плана участия в межлабораторных сличительных (сравнительных) испытаниях ...». В конце 2016 г. была утверждена политика Росаккредитации в отношении проверки квалификации путем проведения межлабораторных сличительных (сравнительных) испытаний, в соответствии с которой «лаборатория должна не реже 1 раза в год принимать участие в программах МСИ».

Возможно, в связи с этим с 2015 г. наблюдается рост числа заявок на участие в программах проверки квалификации, поступающих от аккредитованных лабораторий (рис. 2).

Таблица 1. Количество лабораторий, принимавших участие в МСИ в 2012 – 2017 гг.

Страна	Год					
	2012	2013	2014	2015	2016	2017 (по состоянию на 31.08.2017)
Российская Федерация	59	75	72	67	90	96
Украина	5	5	5	4	5	5
Республика Казахстан	3	6	6	5	6	5
ФРГ	—	1	—	—	1	—
Чешская Республика	—	8	—	—	—	—
Республика Польша	—	2	—	—	—	1

Таблица 2. Перечень и общее количество МСИ, проведенных в 2012 – 2017 гг.

Материал ОК (форма)	Год					
	2012	2013	2014	2015	2016	2017
1. Сталь углеродистая и низколегированная						
для химического анализа (стружка)	1	5	4	5	7	3
для спектрального анализа (монолит)	5	15	—	1	1	2
2. Сталь легированная						
для химического анализа (стружка)	1	5	9	7	—	11
для спектрального анализа (монолит)	—	4	8	7	1	8
3. Чугун						
для химического анализа (стружка)	16	—	2	1	6	4
для спектрального анализа (монолит)	11	5	—	—	6	3
4. Ферросплавы для химического анализа (стружка)	5	3	1	3	1	1
5. Сплавы на никелевой, железоникелевой основе						
для химического анализа (стружка)	—	—	2	2	—	—
для спектрального анализа (монолит)	—	—	2	2	—	—
6. Сырье черной и цветной металлургии: руды, концентраты, агломераты, окатыши, кокс	—	2	1	2	2	2
7. Шлаки	—	1	—	1	1	—
8. Огнеупоры	—	—	—	—	—	1
Всего ОК	39	40	29	31	25	35

Таблица 3. Программа МСИ на 2018 г.

Объект МСИ	Шифр образца	Форма образца	Определяемые элементы	Срок проведения МСИ
Сталь углеродистая	ИСО 7-146	Цилиндры	N, O	Апрель 2017 – апрель 2018
Сталь легированная	C51д	Стружка	C, Si, Mn, Cr, Ni, S, P, Cu	Апрель 2017 – май 2018
Чугун передельный	ИСО ЧГ56	Стружка, монолит	As, Sb	Апрель 2017 – июнь 2018
	ИСО ЧГ57	Стружка, монолит	P, As	Апрель 2017 – июнь 2018
Хром металлический	ИСО Ф36/1	Порошок	Cr, Fe, Si, C, S, Al, Cu, Ni, V, Ca, N	Май 2017 – август 2018
Сталь легированная	ИСО 7-23	Стружка	N	Май 2017 – август 2018
Сталь (рельсовая)	ИСО УГ126	Стружка, монолит	C, Si, Mn, Cr, Ni, S, P, V, Cu, Al, Bi, Pb, N	Июнь 2017 – сентябрь 2018
	ИСО УГ127	Стружка, монолит	C, Si, Mn, Cr, Ni, S, P, Ti, V, Cu, Al, Bi, Pb, N	Июнь 2017 – сентябрь 2018
	ИСО УГ128	Стружка, монолит	C, Si, Mn, Cr, Ni, S, P, V, Cu, Al, N	Июнь 2017 – сентябрь 2018
	ИСО УГ129	Стружка, монолит	C, S, Al	Июнь 2017 – сентябрь 2018
Концентрат железорудный	P1д	Порошок	Fe _{общ} , FeO, SiO ₂ , CaO, MgO, Al ₂ O ₃ , S, P	Август 2017 – октябрь 2018
Шлак сталеплавильный	Ш4д	Порошок	SiO ₂ , CaO, MgO, Al ₂ O ₃ , MnO, Fe _{общ} , FeO, TiO ₂ , S, P	Сентябрь 2017 – ноябрь 2018
Сталь углеродистая	ИСО УГ130	Стружка, монолит	C, Si, Mn, Cr, Ni, S, P, Cu, As	Октябрь 2017 – декабрь 2018
Сталь легированная	ИСО УГ131	Стружка, монолит	C, Si, Mn, Cr, Ni, S, P, Cu, N	Октябрь 2017 – декабрь 2018
Сталь углеродистая	ИСО УГ132	Стружка, монолит	C, Si, Mn, Cr, Ni, S, P, Cu, N	Ноябрь 2017 – январь 2019
Бронза алюминиевая	ИСО БР1	Стружка, монолит	Al, Fe, Mn, Ni, Si, Sn, Pb, Zn, P	Декабрь 2017 – февраль 2019
	ИСО БР2	Стружка, монолит	Al, Fe, Mn, Ni, Si, Sn, Pb, Zn, As, Sb, P	Декабрь 2017 – февраль 2019

ЛИТЕРАТУРА

1. Степановских В. В. К 80-летию российских стандартных образцов для черной металлургии и 50-летию Института стандартных образцов / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 5 – 16.
2. МУ МО 14-1-9-88. Методические указания. Статистический контроль качества работы аналитических лабораторий предприятий и организаций черной металлургии. — Свердловск: Институт стандартных образцов ЦНИИЧМ, 1988. — 12 с.
3. ГОСТ ISO/IEC 17043–2013 (ISO/IEC 17043:2010, IDT) Оценка соответствия. Основные требования к проведению проверки квалификации. — М.: Стандартинформ, 2014. — 40 с.
4. Приказ Минэкономразвития России от 30 мая 2014 г. № 326 «Об утверждении критериев аккредитации, перечня документов, подтверждающих соответствие заявителя, аккредитованного лица критериям аккредитации, и перечня документов в области стандартизации, соблюдение требований которых заявителями, аккредитованными лицами обеспечивает их соответствие критериям аккредитации».
5. ГОСТ Р ИСО 13528 – 2010 (ISO 13528:2005, IDT). Статистические методы. Применение при экспериментальной проверке компетентности посредством межлабораторных сравнительных испытаний. — М.: Стандартинформ, 2012. — 61 с.
6. СТО 20872050.СМК.СК.09–2013. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов металлургических материалов. — Екатеринбург: ЗАО «Институт стандартных образцов», 2013. — 35 с.
7. ГОСТ Р 54569–2011. Чугун, сталь, ферросплавы, хром и марганец металлургические. Нормы точности количественного химического анализа. — М.: Стандартинформ, 2012. — 16 с.
8. Рекомендация М 20–2010. Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии. — Екатеринбург: ЗАО «Институт стандартных образцов», 2010. — 42 с.
9. ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009 (ISO/IEC 17025:2005, IDT). Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2011. — 34 с.

REFERENCES

1. Stepanovskikh V. V. To the 80th anniversary of Russian certified reference materials for ferrous metallurgy and 50th anniversary of The Institute for Certified Reference Materials / Standard. Obraztsov. 2012. N 4. P 5 – 16 [in Russian].
2. MU MO 14-1-9-88. Methodical instructions. Statistical quality control of analytical laboratories of enterprises and organizations of ferrous metallurgy. — Sverdlovsk: Izd. Institut standartnykh obraztsov TSNIICHM, 1988. — 12 p. [in Russian].

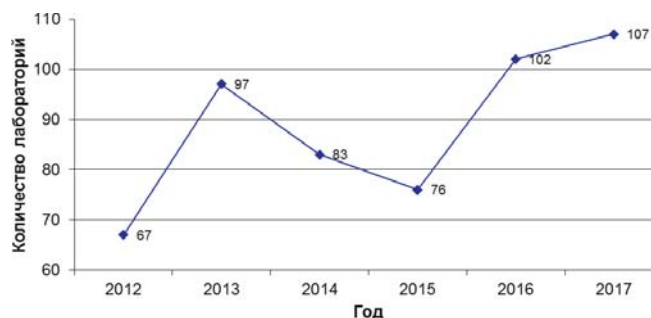


Рис. 2. Динамика количества участников программ проверок квалификации лабораторий

3. Interstate Standard GOST ISO/IEC 17043–2013 (ISO/IEC 17043:2010, IDT). Conformity assessment. General requirements for proficiency testing. — Moscow: Standartinform, 2014. — 40 p. [in Russian].
4. Executive Order by the Ministry of Economic Development of Russia No. 326 dated 30 May, 2014 “On approval of accreditation criteria, of the list of documents required to substantiate an applicant’s or accredited entity’s conformity with accreditation criteria, and of the list of regulatory documents in the field of standardisation, compliance with which ensures an applicant’s or accredited entity’s conformity with accreditation criteria” [in Russian].
5. RF State Standard GOST R ISO 13528–2010 (ISO 13528:2005, IDT). Statistical methods. Using in proficiency testing by inter-laboratory comparison tests. — Moscow: Standartinform, 2012. — 61 p. [in Russian].
6. Standard of organization STO 20872050.SMK.SK.09–2013. Estimation of metrological characteristics of metallurgical reference materials. — Yekaterinburg: JSC “Institute of certified reference materials”, 2013. — 35 p. [in Russian].
7. RF State Standard GOST R 54569–2011. Cast iron, steel, ferroalloys, metallic chromium and manganese. Standards of accuracy of quantitative chemical analysis. — Moscow: Standartinform, 2012. — 16 p. [in Russian].
8. Recommendation M 20–2010. Standards of accuracy of quantitative chemical analysis of materials of ferrous metallurgy. — Yekaterinburg: JSC “Institute of certified reference materials”, 2010. — 42 p. [in Russian].
9. Interstate Standard GOST ISO/IEC 17025–2009 (ISO/IEC 17025:2005, IDT) General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. — Moscow: Standartinform, 2011. — 34 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-28-32

УДК (UDC) 543.42:006.91

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОЧНОСТИ СПЕКТРАЛЬНОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АЛЮМИНИЯ И НИКЕЛЯ В СТАЛИ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МСИ

© Элла Ниссоновна Котляревская, Ирина Геннадьевна Комина,
Елена Альбертовна Лащёнова

ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

Статья поступила 29 августа 2017 г.

Рассмотрены результаты оценки точности спектрального анализа стали по данным межлабораторных сличительных испытаний (МСИ), проводимых ЗАО «ИСО» в целях аттестации стандартных образцов и проверки квалификации лабораторий. Приведены данные по исследованию согласованности результатов спектрального анализа с результатами, полученными химическими методами, и их сопоставлению с аналогичными данными МСИ зарубежных СО.

Ключевые слова: межлабораторные сличительные испытания (МСИ); стандартные образцы (СО); среднеквадратическое отклонение (СКО); концентрационные зависимости.

STUDY OF THE ACCURACY OF SPECTRAL ANALYSIS IN DETERMINATION OF ALUMINUM AND NICKEL IN STEEL BY THE RESULTS OF INTER-LABORATORY COMPARATIVE TESTS

© Ella N. Kotlyarevskaya, Irina G. Comina, and Elena A. Lashchenova

The Institute for Certified Reference Materials, Yekaterinburg, Russia; e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

Submitted August 29, 2017.

The results of estimating the accuracy of spectral analysis of steel according to inter-laboratory comparative tests (ICT) conducted by JSC "ISO" to attest standard samples and examine qualification of the laboratories are considered. Data on the consistency of the results of spectral analysis and data of chemical methods and their comparison with analogous data of ICT of foreign standard samples are also presented.

Keywords: inter-laboratory comparative tests (ICT); standard samples (SS); root-mean-square deviation (RMSD); concentration dependencies.

В последние годы лаборатории металлургических предприятий активно переходят от классических химических к спектральным методам анализа, обеспечивающим экспрессность и высокую производительность. Испытательный центр Института оснащен современным спектральным оборудованием — оптическими эмиссионными спектрометрами SPECTROLAB M11 и Q8 MAGELLAN, в конструкции которых учтены все новейшие разработки. Это позволяет определять контролируемые компоненты металлов в широком диапазоне содержаний.

Современные спектральные методы наряду с традиционными химическими применяют для аттестации стандартных образцов как в нашей стране, так и за рубежом. Такая практика принята и в ЗАО «ИСО» при аттестации СО материалов металлургического производства и установлении приписанных значений образцов для кон-

троля, применяемых в целях проверки квалификации лабораторий в рамках межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ).

Объем накопленной информации позволил оценить точность результатов спектрального анализа стали по данным МСИ, исследовать их согласованность с результатами, полученными химическими методами, а также сопоставить их с аналогичными данными МСИ зарубежных СО.

Для оценки точности результатов эмиссионного спектрального и рентгенофлуоресцентного анализа использовали результаты МСИ, проведенных ЗАО «ИСО» в целях аттестации стандартных образцов углеродистых и легированных сталей ИСО УГ120 – ИСО УГ124, ИСО УГ0к – ИСО УГ9к, ИСО УГ108 – ИСО УГ114, ИСО УГ115 – ИСО УГ119 и ИСО ЛГ65. В каждом эксперименте участвовало от 10 до 20 лабораторий.

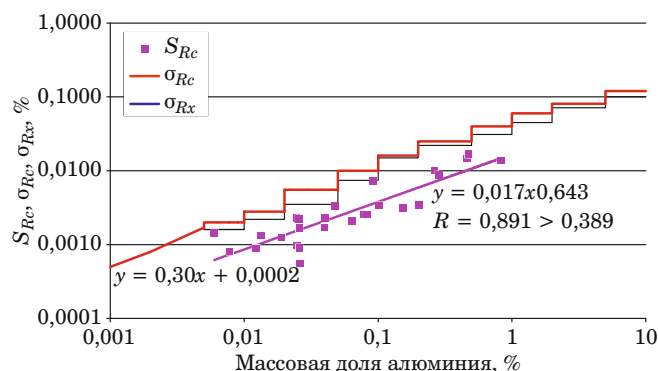


Рис. 1. Концентрационные зависимости СКО воспроизводимости результатов определения алюминия, полученные при МСИ и нормированные ГОСТ Р 54569–2011

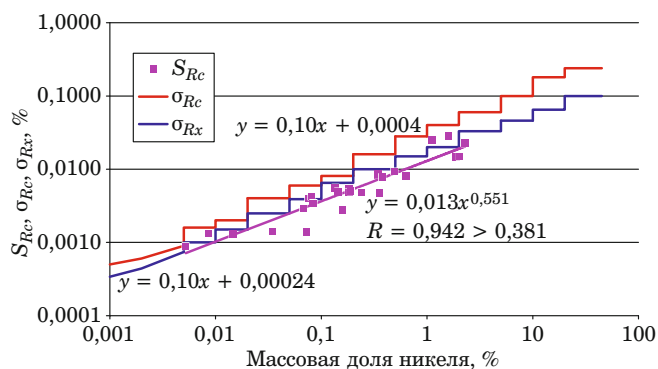


Рис. 2. Концентрационные зависимости СКО воспроизводимости результатов определения никеля, полученные при МСИ и нормированные ГОСТ Р 54569–2011

Общий объем выборки составил около 600 средних результатов анализа.

Исследовали результаты определения алюминия и никеля в диапазонах содержаний от 0,005 до 1 % и от 0,005 до 3 % соответственно.

При обработке экспериментальных данных были получены выборочные оценки среднеквадратического отклонения (СКО) воспроизводимости спектральных методов анализа (S_{Rc}) и установлены их концентрационные зависимости (рис. 1, 2). На этих же рисунках представлены концентрационные зависимости нормированных значений СКО воспроизводимости для химических (σ_{Rx}) и спектральных (σ_{Rc}) методов анализа, регламентированных ГОСТ Р 54569–2011 [3].

Из рис. 1 и 2 видно, что полученные оценки СКО не превышают нормированных как для спектральных, так и для химических методов анализа.

Для сопоставления полученных результатов с аналогичными зарубежными данными оценили точность спектрального анализа по результатам зарубежных МСИ, проведенных Brammer Standard Company, Inc. для аттестации СО, а также МСИ, организованных компанией Ing. Iva Bogumeska-SPL (Чехия) в рамках чешской программы проверки квалификации лабораторий (под руководством Чешского Института Аккредитации) [10 – 15].

В каждом эксперименте участвовало от 15 до 30 лабораторий. Общий объем выборки составил около 600 средних результатов анализа.

Полученные выборочные оценки СКО воспроизводимости (S_{Rc} зарубеж) и их концентрационные зависимости, которые сопоставлены с установленными по результатам МСИ, проведенных ЗАО «ИСО», приведены на рис. 3.

Рисунок 3 демонстрирует удовлетворительную согласованность оценок случайной составляющей погрешности спектрального анализа, ус-

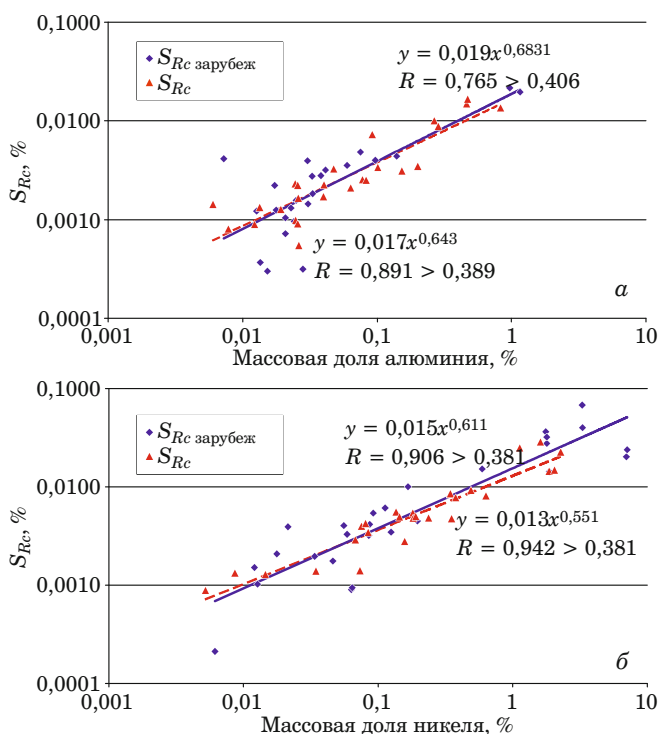


Рис. 3. Концентрационные зависимости СКО воспроизводимости результатов определения алюминия (а) и никеля (б), установленные при зарубежных МСИ и проведенных ЗАО «ИСО»

тановленных по данным зарубежных МСИ и проведенных ЗАО «ИСО».

Авторы оценили правильность спектрального анализа с доверительной вероятностью 95 % для систематической составляющей погрешности метода в соответствии с алгоритмом, описанным в ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 [4]. В качестве принятого опорного значения выбрано аттестованное значение СО.

Результаты оценки правильности, полученные по данным МСИ, проведенным ЗАО «ИСО», показали, что систематическая погрешность значима при определении низких содержаний

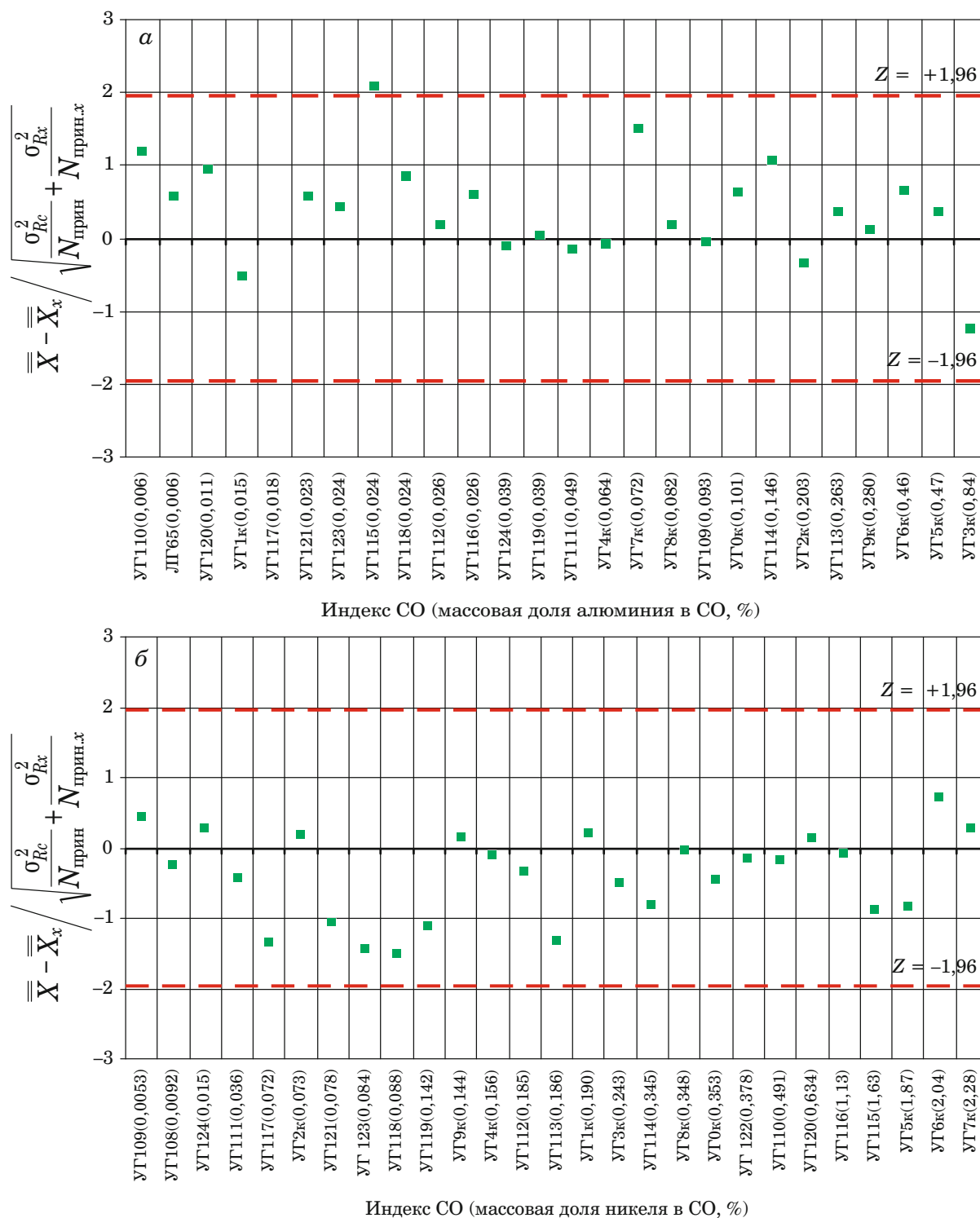


Рис. 4. Контрольная карта расхождений между средними результатами спектрального и химического определения алюминия (а) и никеля (б)

(~0,006 %) алюминия в двух из 26 проанализированных СО, никеля — в четырех из 27 СО. Во всех выявленных случаях значимой систематической погрешности аттестованные значения СО были получены методом сравнения с использованием химических методов анализа.

Зарубежные данные подтвердили возможность систематического сдвига в результатах

спектрального определения низких содержаний алюминия и не подтвердили его наличие в результатах определения никеля.

Далее исследовали согласованность средних результатов химического и спектрального анализа, полученных при МСИ, проведенных ЗАО «ИСО». Для этого построили контрольные карты расхождений между средними результатами

спектрального и химического определения алюминия и никеля (рис. 4).

При построении контрольных карт допускаемые границы погрешности были определены следующим образом:

$$-1,96 \leq \frac{\bar{X} - \bar{X}_x}{\sqrt{\frac{\sigma_{Rc}^2}{N_{\text{прин}}} + \frac{\sigma_{Rx}^2}{N_{\text{прин.х}}}}} \leq +1,96,$$

$$\bar{X} = \frac{1}{N_{\text{прин}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{прин}}} \bar{X}_i; \quad \bar{X}_x = \frac{1}{N_{\text{прин.х}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{прин.х}}} \bar{X}_{ix},$$

где $\bar{X}_i, \bar{X}_{ix}$ — результаты спектрального и химического анализа соответственно, полученные i -й лабораторией; $N_{\text{прин.х}}, N_{\text{прин}}$ — число принятых средних результатов, полученных методами химического и спектрального анализа соответственно.

Анализ контрольных карт (см. рис. 4) показал, что из рассмотренного массива данных (25 и 27 пар средних результатов определения алюминия и никеля соответственно) 24 пары средних результатов для алюминия (96 %) и 27 пар для никеля (100 %) отвечают условиям согласованности.

Рассмотрение расхождений между средними результатами химического и спектрального определения алюминия и никеля по данным зарубежных МСИ также подтвердило их согласованность.

Таким образом, проведенные исследования отечественных и зарубежных данных показали целесообразность использования спектральных методов анализа для аттестации стандартных образцов сталей.

Удовлетворительная согласованность результатов спектрального и химического анализа позволяет объединять их при установлении аттестованных содержаний алюминия и никеля в СО.

Однако следует отметить, что с учетом возможного появления систематического сдвига в результатах спектрального определения малых содержаний элементов (на уровне тысячных долей процента) для получения достоверных результатов необходимо достаточное количество стандартных образцов с аттестованными содержаниями соответствующих элементов. Это обеспечивает возможность уточнения градуировочной зависимости и контроля точности результатов анализа в этом диапазоне содержаний.

В настоящее время определять такие низкие содержания алюминия необходимо, в частности, при анализе рельсовой стали: в соответствии с ГОСТ Р 51685–2013 [1] с достаточной достовер-

ностью необходимо определять тысячные доли процента алюминия (менее 0,004 %). В связи с этим Институт приступил к разработке комплекта СО рельсовой стали ИСО УГ126 – ИСО УГ129, в котором планируется аттестовать содержание алюминия в диапазоне 0,001 – 0,008 %.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ Р 51685–2013. Рельсы железнодорожные. Общие технические условия. — М.: Стандартиформ, 2014. — 102 с.
- ГОСТ Р 54153–2010. Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа. — М.: Стандартиформ, 2012. — 27 с.
- ГОСТ Р 54569–2011. Чугун, сталь, ферросплавы, хром и марганец металлические. Нормы точности количественного химического анализа. — М.: Стандартиформ, 2012. — 11 с.
- ГОСТ Р ИСО 5725-(1-6)-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Части 1 – 6. — М.: Госстандарт России, 2002.
- ПМГ 96–2009. ГСИ. Результаты и характеристики качества измерений. Формы представления. — М.: Стандартиформ, 2010. — 10 с.
- РМГ 61–2010. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. — М.: Стандартиформ, 2013. — 58 с.
- СТО 20872050.СМК.СК.09–2013. Стандарт организации. Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов металлургических материалов. — Екатеринбург, ЗАО «ИСО», 2013.
- ASTM E 415-99a. Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel. — USA: ASTM, 2005. — 9 p.
- ASTM E 350-12. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron. — USA: ASTM, 2012. — 65 p.
- Report on the Proficiency Test PT 15/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, Al, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2007.
- Report on the Proficiency Test PT 19/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, Al, Mo, V, Ti, Co, As, Sn, Nb, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2011.
- Report on the Proficiency Test PT 20/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, Al, Co, As, Sn, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2012.
- Report on the Proficiency Test PT 21/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, Al, Mo, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2013.
- Report on the Proficiency Test PT 23/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, Al, Mo, V, Nb, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2015.
- Report on the Proficiency Test PT 24/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, Cr, Ni, Cu, Al, Mo, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry and by validated wet-way methods. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2016.

REFERENCES

- RF State Standard GOST R 51685–2013. Rails. General specifications. — Moscow: Standartinform, 2014. — 102 p. [in Russian].
- RF State Standard GOST R 54153–2010. Steel. Method of atomic-emission spectral analysis. — Moscow: Standartinform, 2012. — 27 p. [in Russian].

3. RF State Standard GOST R 54569–2011. Cast iron, steel, ferroalloys metallic, chromium and manganese. Standards of accuracy of quantitative chemical analysis. — Moscow: Standartinform, 2012. — 11 p. [in Russian].
4. RF State Standard GOST R ISO 5725-(1-6)–2002. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Parts 1 – 6. — Moscow: Gosstandart Of Russia, 2002 [in Russian].
5. PMG 96–2009. State system for ensuring the uniformity of measurements. Results and characteristics of measurement quality. Submission forms. — Moscow: Standartinform, 2010. — 10 p. [in Russian].
6. RMG 61–2010. State system for ensuring the uniformity of measurements. Accuracy, trueness and precision of the methods of quantitative chemical analysis. The methods of evaluation. — Moscow: Standartinform, 2013. — 58 p. [in Russian].
7. STO 20872050.SMK.SK.09–2013. Standard of organization. Estimation of metrological characteristics of standard samples of metallurgical materials. — Yekaterinburg: JSC “ICRM”, 2013 [in Russian].
8. ASTM E 415-99a. Standard Test Method for Optical Emission Vacuum Spectrometric Analysis of Carbon and Low-Alloy Steel. — USA: ASTM, 2005. — 9 p.
9. ASTM E 350-12. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron. — USA: ASTM, 2012. — 65 p.
10. Report on the Proficiency Test PT 15/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, $\bar{N}$ r, Ni, Cu, Al, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2007.
11. Report on the Proficiency Test PT 19/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, $\bar{N}$ r, Ni, Cu, Al, Mo, V, Ti, Co, As, Sn, Nb, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2011.
12. Report on the Proficiency Test PT 20/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, $\bar{N}$ r, Ni, Cu, Al, Co, As, Sn, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2012.
13. Report on the Proficiency Test PT 21/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, $\bar{N}$ r, Ni, Cu, Al, Mo, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2013.
14. Report on the Proficiency Test PT 23/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, $\bar{N}$ r, Ni, Cu, Al, Mo, V, Nb, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2015.
15. Report on the Proficiency Test PT 24/1. Determination of C, Mn, Si, P, S, $\bar{N}$ r, Ni, Cu, Al, Mo, N in solid samples of low alloy steel by atomic emission spectrometry and X-Ray fluorescence spectrometry and by validated wet-way methods. — Bohumin, Ing. Iva Bogumeska SPL, 2016.

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-33-37

УДК (UDC) 006.9:53.089.68:543:669.1

РАЗРАБОТКА НОВЫХ КОМПЛЕКТОВ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ СТАЛЕЙ ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

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

ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: spectral@icrm-ekb.ru

Статья поступила 12 октября 2017 г.

Институтом стандартных образцов выпущены комплекты стандартных образцов утвержденного типа (ГСО) для спектрального анализа нержавеющей стали и сплавов на железоникелевой основе ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75 (ГСО 1056–2017), ИСО ЛГ76 – ИСО ЛГ82 (ГСО 10744–2016), углеродистых и низколегированных сталей ИСО УГ0л-ИСО УГ9л. Показана возможность применения этих комплектов для градуировки атомно-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных спектрометров и контроля точности результатов анализа. Выполнен эксперимент по исследованию согласованности данных комплектов с образцами предыдущих выпусков и аналогичными образцами зарубежного производства.

Ключевые слова: прослеживаемость; калибровка (градуировка); стандартные образцы; комплекты стандартных образцов утвержденного типа; сталь; атомно-эмиссионный и рентгенофлуоресцентный спектральный анализ.

ELABORATION OF THE NEW SETS OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS OF STEELS FOR SPECTROMETRY

© Mariya V. Tretiakova, Tatiana I. Ignatenko,
Elena A. Lashchenova, and Alevtina G. Trofimova

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM), Yekaterinburg, Russia; e-mail: spectral@icrm-ekb.ru

Submitted October 12, 2017.

A number of new sets of certified reference materials were produced by the Institute for Certified Reference Materials (ICRM) for spectral analysis of stainless steels and iron-nickel alloys (LG70 – LG75 and LG76 – ISO LG82) and non-alloyed and low-alloyed steels (UG0l – ISO UG9l). These sets of certified reference materials may be used for calibration and accuracy control in x-ray fluorescence and atomic-emission spectrometry. An experiment was carried out to study the consistency of the data obtained with the new sets and those previously released by ICRM and foreign manufacturers of certified reference materials.

Keywords: traceability, calibration; certified reference materials; sets of certified reference materials; steel, atomic emission spectrometry; X-ray fluorescence spectrometry.

Одним из основных требований, предъявляемых к аккредитованным лабораториям в системе менеджмента качества, регламентируемой ИСО/МЭК 17025 [1], является метрологическая прослеживаемость результатов измерений. Прослеживаемость измерений — это «свойство результата измерения, в соответствии с которым результат может быть соотнесен с основой для сравнения через документированную непрерывную цепь калибровок, каждая из которых вносит вклад в неопределенность измерений» [2]. Применительно к методам химического анализа, когда калибровка не может быть выполнена в единицах СИ, она должна обеспечивать достоверность измерений путем передачи размеров

единиц от соответствующих эталонов единиц физических величин. ИСО/МЭК 17025 предусматривает в таких случаях «использование стандартных образцов, предоставленных компетентным поставщиком, чтобы получить надежные значения физических или химических характеристик».

В настоящее время ЗАО «ИСО» является крупнейшим производителем стандартных образцов материалов черной металлургии. Одно из основных направлений деятельности института — выпуск комплектов стандартных образцов для спектрального анализа, позволяющих обеспечивать как градуировку (калибровку) спектральных установок, так и контроль правильно-

сти результатов измерений с помощью ГСО. Отдельной задачей, которую ставят перед собой сотрудники института, является обеспечение получения единой градуировочной зависимости при использовании новых комплектов стандартных образцов наряду с уже выпущенными. Для этого в лаборатории спектрального анализа проводят специальный эксперимент по исследованию взаимной согласованности новых и ранее выпущенных комплектов ГСО.

В 2015 г. Институт стандартных образцов выпустил два комплекта ГСО нержавеющей стали и сплавов на железоникелевой основе ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75 и ИСО ЛГ76 – ИСО ЛГ82, охватывающих регламентируемый ГОСТ 5632 диапазон определяемых содержаний элементов в сталях. Массовые доли элементов (в процентах), аттестованные в указанных комплектах, приведены в табл. 1, 2.

По своему составу данные образцы близки к выпущенному ранее комплекту ГСО ЛГ56 – ЛГ64 (ГСО 8876–2007). Особенностью новых комплектов является полное соответствие образцов определенным маркам сталей и сплавов, что позволяет использовать эти комплекты как для градуировки спектрометров, так и для контроля правильности измерений при анализе сталей и сплавов конкретных марок: комплект ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75 — для анализа сталей марок 12X18H9T, 08X18H10T, 10X17H13M2T, 10X23H18, 36X18H25C2, 08X15H24B4TP, а комплект ИСО ЛГ76 – ИСО ЛГ82 — для анализа сталей марок 45X14H14B2M, 09X16H4B, 31X19H9MBBT, 20X25H20C2, 10X11H23T3MP и сплавов на железоникелевой основе 12XH35BT, 06XH28MDT.

При подготовке комплектов к выпуску в ЗАО «ИСО» был проведен специальный эксперимент, позволяющий оценить, во-первых, возможность получения монотонных зависимостей при градуировке спектрометров с использованием образцов ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75 и ИСО ЛГ76 – ИСО ЛГ82 и, во-вторых, согласованность этих комплектов с ранее выпущенным комплектом ЛГ56 – ЛГ64.

Исследование проводили с использованием эмиссионного спектрометра SPECTROLAB M11 (SPECTRO, Германия) и рентгеновского спектрометра СРМ-25 (Научприбор, Россия).

На рис. 1 представлены построенные с использованием новых комплектов и ранее выпущенного комплекта ЛГ56 – ЛГ64 градуировочные зависимости для атомно-эмиссионного определения углерода и никеля с помощью спектрометра SPECTROLAB M11, а на рис. 2 — для рентгенофлуоресцентного определения никеля и марганца с помощью спектрометра СРМ-25.

Кроме того, исследовали возможность совместного применения образцов комплектов ГСО, выпущенных ЗАО «ИСО», и образцов зарубежного производства, в частности, комплекта NCS HS 21702-1 – NCS HS 21702-6 (Китай). На рис. 3 приведены полученные с применением комплектов ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75, ИСО ЛГ76 – ИСО ЛГ82 и NCS HS 21702-1 — NCS HS 21702-6 градуировочные зависимости для атомно-эмиссионного определения углерода и никеля с помощью спектрометра SPECTROLAB M11.

Таким образом, благодаря современному оборудованию и программному обеспечению, которое позволяет учитывать взаимные влияния элементов в образцах, можно успешно анализиро-

Таблица 1. Аттестованные значения массовой доли элементов (%) в комплекте ИСО ЛГ70 – ИСО ЛГ75

Индекс СО	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Ti	Cu	Al	Co	S	P	N
ИСО ЛГ70	0,042	0,382	0,834	17,10	9,17	0,0053	0,096	0,305	0,062	0,029	0,209	0,0020	0,042	0,0134
ИСО ЛГ71	0,064	0,602	1,33	17,63	10,40	0,048	0,161	0,473	0,204	0,072	0,188	0,0072	0,032	—
ИСО ЛГ72	0,072	0,334	1,32	16,36	12,4	0,077	2,07	0,57	0,306	0,089	0,090	0,0050	—	0,0073
ИСО ЛГ73	0,098	0,570	1,26	22,60	17,74	0,018	0,061	0,0022	0,140	—	0,247	0,0073	0,019	0,0319
ИСО ЛГ74	0,373	2,49	0,962	18,30	23,66	0,052	0,104	0,030	0,093	0,035	0,031	0,0049	0,024	0,030
ИСО ЛГ75	0,027	0,298	0,728	14,80	24,5	4,14	0,052	1,76	0,029	0,113	0,019	0,0026	0,0046	0,0044

Таблица 2. Аттестованные значения массовой доли элементов (%) в комплекте ИСО ЛГ76 – ИСО ЛГ82

Индекс СО	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Ti	V	Cu	Al	Nb	S	P	N
ИСО ЛГ76	0,445	0,455	0,342	13,77	13,39	2,38	0,263	0,020	0,041	0,098	0,034	—	0,0076	0,021	0,031
ИСО ЛГ77	0,101	0,44	0,34	15,67	4,32	0,006	0,020	—	0,022	0,116	—	0,109	0,0021	0,0149	0,054
ИСО ЛГ78	0,074	0,58	1,60	14,71	35,4	3,16	0,061	1,31	0,020	0,053	0,15	0,004	0,0017	0,017	0,0062
ИСО ЛГ79	0,313	0,703	1,28	19,23	8,72	1,16	1,18	—	0,049	0,065	0,059	0,47	0,0036	0,017	—
ИСО ЛГ80	0,097	2,15	0,709	24,7	19,38	0,029	0,086	0,015	0,032	0,166	0,025	—	0,0029	0,025	0,064
ИСО ЛГ81	0,104	0,231	0,29	11,51	22,5	0,012	1,22	2,93	0,040	0,088	0,409	0,004	0,0014	0,0121	—
ИСО ЛГ82	0,056	0,69	0,308	23,2	27,3	0,116	2,95	0,85	0,050	2,89	0,076	0,037	0,0027	0,023	0,0076

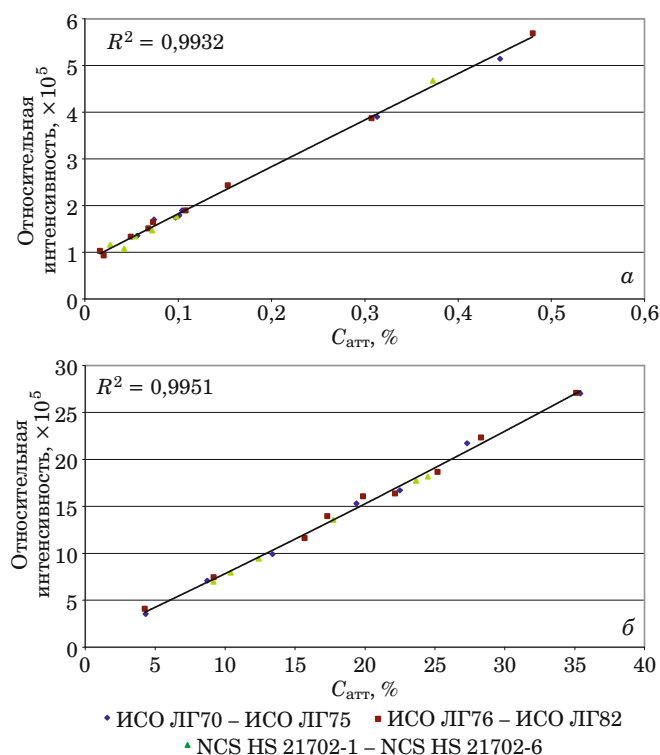


Рис. 1. Градуировочные зависимости для атомно-эмиссионного определения углерода (а) и никеля (б), полученные с использованием спектрометра SPECTROLAB M11

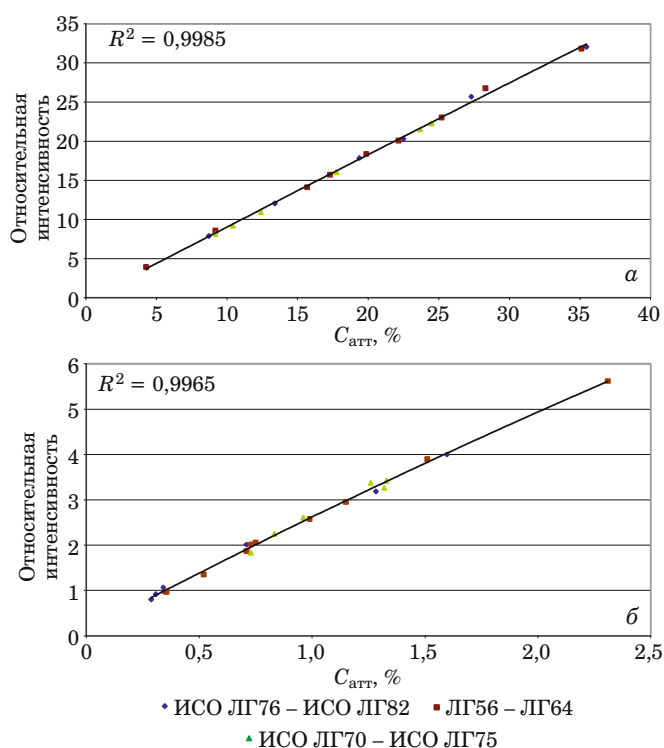


Рис. 2. Градуировочные зависимости для рентгенофлуоресцентного определения никеля (а) и марганца (б), полученные с использованием спектрометра СРМ-25

вать и совместно применять достаточно сложные по своему составу и структуре стандартные образцы легированных сталей и сплавов как мето-

дом атомно-эмиссионной спектрометрии, так и методом рентгенофлуоресцентного анализа.

В 2017 г. Институт стандартных образцов планирует выпуск комплекта СО углеродистых и

Таблица 3. Аттестованные значения массовой доли элементов (%) в комплекте ИСО УГ0л – ИСО УГ9л

Индекс СО	C	Si	Mn	Cr	Ni	W	Mo	Ti	V
УГ0л	1,161	0,233	0,196	0,163	0,114	0,0032	0,0115	0,004	0,0035
УГ1л	0,607	1,74	0,667	0,108	0,08	—	0,0067	0,0047	—
УГ2л	0,0203	0,075	0,0238	0,0205	0,0045	—	—	—	—
УГ3л	0,30	0,406	0,906	1,538	0,132	0,175	0,220	0,153	0,064
УГ4л	0,212	0,285	0,593	1,211	0,173	0,0092	0,872	0,034	0,776
УГ5л	0,445	0,292	0,638	0,912	1,40	0,049	0,269	—	0,148
УГ6л	0,091	0,965	0,691	0,757	0,640	—	0,0082	—	0,0075
УГ7л	0,164	0,387	0,293	1,307	2,09	0,385	0,298	0,202	0,208
УГ8л	0,728	0,307	1,97	1,736	0,291	0,70	0,624	—	0,181
УГ9л	0,943	0,312	0,895	0,985	0,354	1,31	0,094	0,0104	0,048
Индекс СО	Cu	Al	Nb	Co	S	P	Sn	N	
УГ0л	0,134	0,0086	—	0,0109	0,0078	0,0054	0,0051	0,0055	
УГ1л	0,155	0,0319	—	0,0195	0,0111	0,0098	0,0035	0,0100	
УГ2л	0,0120	0,0340	—	—	0,0031	0,0029	—	0,0067	
УГ3л	0,187	0,89	—	0,072	0,0032	0,056	—	0,0217	
УГ4л	0,074	0,0315	0,071	0,0108	0,0069	0,0244	—	0,0204	
УГ5л	0,146	—	—	0,0195	0,0037	0,0099	0,0047	0,0119	
УГ6л	0,449	0,0107	—	0,0392	0,0224	0,0276	—	0,0083	
УГ7л	0,468	0,276	—	0,291	0,0062	0,0045	—	0,0137	
УГ8л	0,160	0,0103	—	—	0,002	0,0362	0,0058	0,0138	
УГ9л	0,163	0,039	—	—	0,0085	0,0265	0,0064	0,0119	

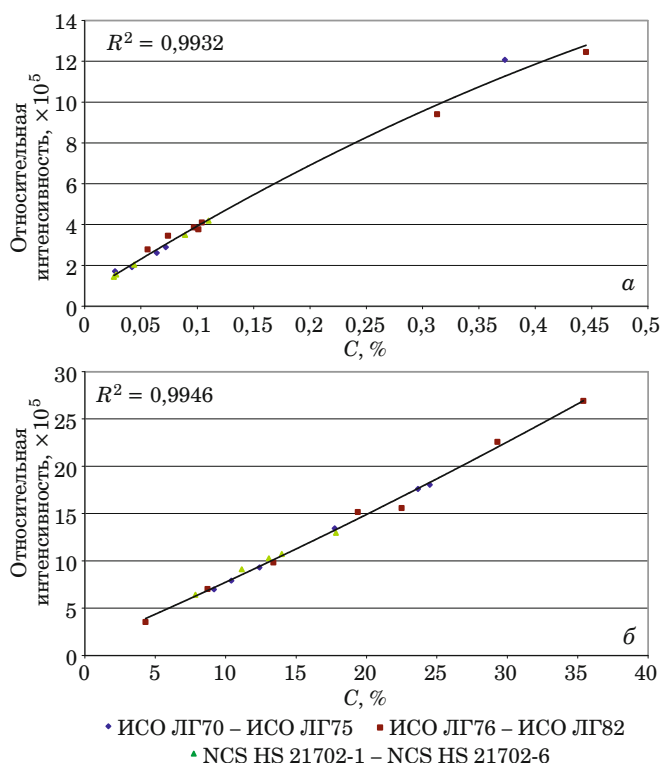


Рис. 3. Градуировочные зависимости для атомно-эмиссионного определения углерода (а) и никеля (б), полученные с использованием спектрометра SPECTROLAB M11

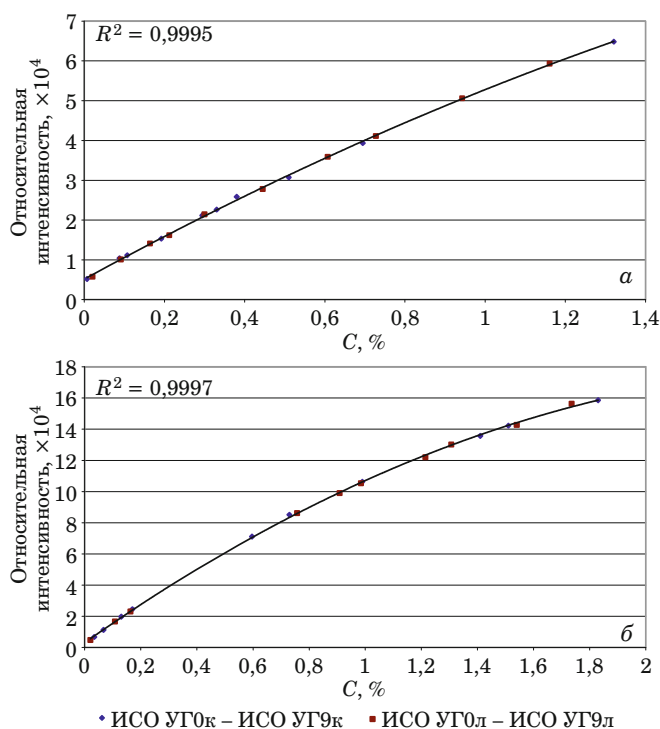


Рис. 4. Градуировочные зависимости для атомно-эмиссионного определения углерода (а) и хрома (б), полученные с использованием спектрометра Q8 MAGELLAN

низколегированных сталей ИСО УГ0л – ИСО УГ9л, охватывающего диапазоны определяемых содержаний 17 элементов (табл. 3).

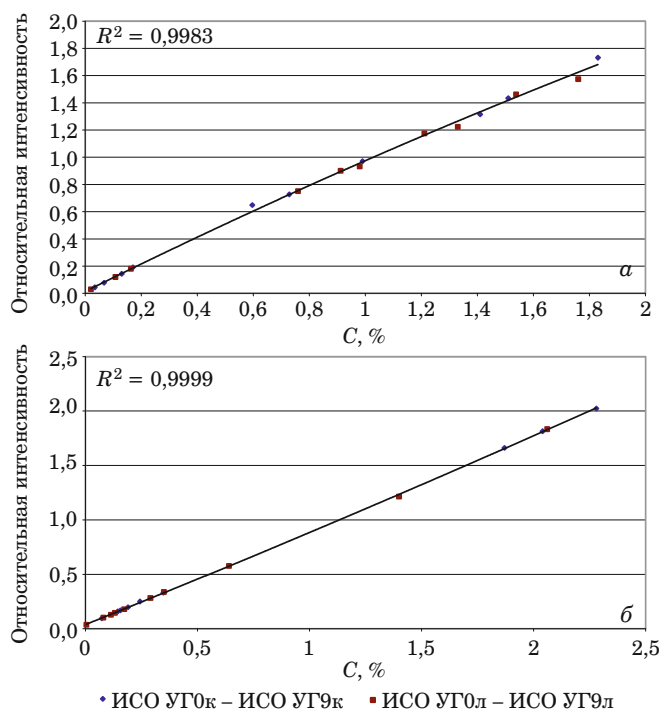


Рис. 5. Градуировочные зависимости для рентгенофлуоресцентного определения хрома (а) и никеля (б), полученные с использованием спектрометра CPM-25

Стандартные образцы данного комплекта предназначены для градуировки атомно-эмиссионных и рентгеновских спектрометров и контроля точности результатов измерений, выполняемых в соответствии с ГОСТ 54153–2010 и ГОСТ 28033–89.

По своему составу данные образцы повторяют комплекты серии УГ0 – УГ9, выпускаемые институтом в течение более 40 лет [3]. Особенностью нового комплекта является полное соответствие образцов определенным маркам сталей, что позволяет использовать комплект как для градуировки спектральных установок, так и для контроля правильности измерений при анализе сталей конкретных марок.

Для оценки возможности получения монотонных зависимостей при градуировке спектральных установок с использованием образцов ИСО УГ0л – ИСО УГ9л, а также соответствия этого комплекта ранее выпущенному ИСО УГ0к – ИСО УГ9к (ГСО 10504–2014) указанные комплекты проанализировали с использованием эмиссионного спектрометра Q8 MAGELLAN (Bruker, Германия) и рентгеновского спектрометра CPM-25. Для определения всех элементов, аттестованных в данных комплектах, получены единые градуировочные зависимости: на рис. 4 приведены градуировочные зависимости для атомно-эмиссионного определения углерода и хрома с использованием спектрометра Q8 MAGELLAN, а на рис. 5 — для рентгенофлуорес-

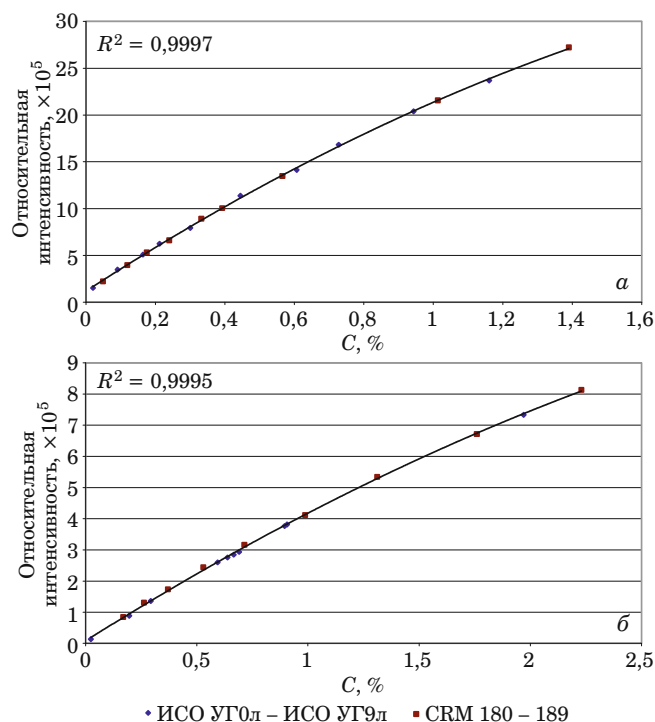


Рис. 6. Градуировочные зависимости для атомно-эмиссионного определения углерода (а) и марганца (б), полученные с использованием спектрометра SPECTROLAB M11

центного определения хрома и никеля с использованием спектрометра CPM-25.

По своему составу и области применения комплекты ГСО серии УГ0 – УГ9 аналогичны выпускаемому CRD Technical Laboratories (Чехия) комплекту стандартных образцов состава стали низколегированной CRM set 180 – 189 A, B, C, D, E, образцы которого используют при градуировке эмиссионных спектрометров зарубежного производства. Для оценки взаимной согласованности комплектов ИСО УГ 0л – ИСО УГ9л и CRM set 180 – 189 был выполнен специальный эксперимент с применением эмиссионного спектрометра SPECTROLAB M11 и рентгеновского спектрометра CPM-25. В результате исследования показана возможность получения единых градуировочных зависимостей с использованием указанных комплектов для всех аттестованных элементов: на рис. 6 приведены градуировочные зависимости для атомно-эмиссионного определения углерода и марганца с применением спектрометра SPECTROLAB M11, а на рис. 7 — для рентгенофлуоресцентного определения меди и молибдена с применением спектрометра CPM-25.

Из вышеизложенного следует, что новые комплекты СО углеродистых и высоколегированных нержавеющей сталей, выпущенные Институтом стандартных образцов, можно применять как для самостоятельной градуировки средств из-

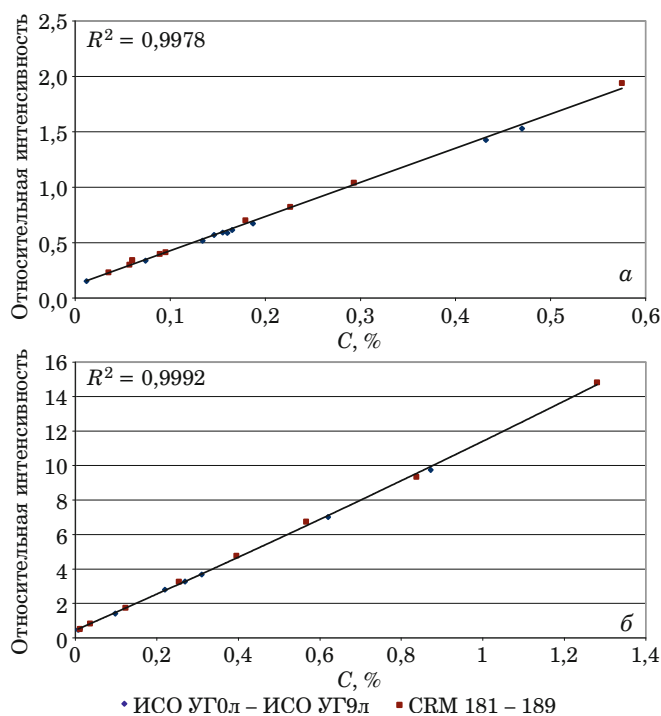


Рис. 7. Градуировочные зависимости для рентгенофлуоресцентного определения меди (а) и молибдена (б), полученные с использованием спектрометра CPM-25

мерений, так и для дополнения уже построенных с использованием отечественных и зарубежных образцов градуировочных зависимостей. Кроме того, поскольку стандартные образцы указанных комплектов соответствуют определенным маркам сталей и сплавов, их можно использовать для контроля правильности измерений при спектральном анализе сталей широкого круга марок на предприятиях черной металлургии и машиностроения.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ ИСО/МЭК 17025–2009. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. — М.: Стандартинформ, 2012. — 28 с.
2. Международный словарь по метрологии: основные и общие понятия и соответствующие термины (VIM 3). — СПб.: НПО «Профессионал», 2010. — 80 с.
3. Третьякова М. В., Трофимова А. Г., Самарина Г. А. Совершенствование номенклатуры стандартных образцов для спектрального анализа углеродистых сталей / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 24 – 27.

REFERENCES

1. Interstate Standard GOST ISO/MEK 17025–2009. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories. — Moscow: Standartinform, 2012. — 28 p. [in Russian].
2. International vocabulary of metrology — Basic and general concepts and associated terms (VIM). — JCG (Joint Committee for Guides in Metrology), 2008.
3. Tretiakova M. V., Trofimova A. G., Samarina G. A. Improvement of the assortment of reference materials for spectral analysis of carbon steel / Standart. Obraztsy. 2012. N 4. P. 24 – 27 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-38-41

УДК (UDC) 006.9:53.089.68:543.42:669.13

ИССЛЕДОВАНИЕ МАТЕРИАЛА НОВОГО КОМПЛЕКТА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55 ДЛЯ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА ЧУГУНОВ

© Мария Викторовна Третьякова, Елена Альбертовна Лащёнова

ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: spectral@icrm-ekb.ru

Статья поступила 10 октября 2017 г.

В 2017 г. Институт стандартных образцов выпустил новый комплект стандартных образцов (СО) для спектрального анализа чугунов ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55. Образцы данного комплекта изготовлены по новой технологии, что позволит оптимально использовать объем материала СО. Для оценки вклада погрешности от неоднородности материала в общую погрешность СО провели специальный эксперимент по исследованию однородности. Оценили согласованность аттестованных характеристик нового комплекта СО чугуна со значениями для образцов из ранее выпущенных комплектов. Показана возможность применения комплекта ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55 для градуировки атомно-эмиссионных и рентгенофлуоресцентных спектрометров.

Ключевые слова: чугун; атомно-эмиссионный спектральный анализ; рентгенофлуоресцентный спектральный анализ; стандартные образцы; комплект стандартных образцов.

STUDY OF THE NEW SET OF CERTIFIED REFERENCE MATERIALS ICRM CHG50 – ICRM CHG55 FOR SPECTRAL ANALYSIS OF ALLOYED CAST IRONS

© Mariya V. Tretiakova and Elena A. Lashchenova

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM), Yekaterinburg, Russia; e-mail: spectral@icrm-ekb.ru

Submitted October 10, 2017.

A new set of certified reference materials (CRM) of alloyed cast irons CHG50 – ICRM CHG55 has been developed in 2017 at the Institute for Certified Reference Materials. Novel technology thus used provided optimal use of the CRM volume. Special experiment was carried out to evaluate the contribution of heterogeneity to the total uncertainty of CRM. Study of the compatibility of the certified characteristics of the new set with the values of previously released cast irons sets revealed the possibility of using cast iron set CHG50 – CHG55 in x-ray fluorescence and atomic emission spectrometers.

Keywords: cast iron; atomic emission spectrometry; X-ray fluorescence spectrometry; certified reference materials; set of certified reference materials.

Система стандартных образцов для спектрального анализа, реализованная более сорока лет назад в нашей стране, до сих пор не утратила своей актуальности. Она продолжает жить и развиваться [1]. Требования к стандартным образцам становятся только выше, как с точки зрения их характеристики, так и с точки зрения экономической выгоды: любой потребитель заинтересован в использовании максимального объема материала стандартного образца.

Основу нового комплекта СО чугунов для спектрального анализа ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55, выпущенного в Институте стандартных образцов, составляют образцы передельного чугуна марок ПФЗ, П1, ПВКЗ, ПФ2. Для расширения диапазона определяемых содержаний элементов

комплект дополнен образцами чугуна марок АЧС-2, ЧХ1. Впервые в комплекте СО чугунов аттестованы кобальт, свинец, цинк и вольфрам. Аттестованные значения массовых долей элементов в образцах комплекта ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55 приведены в таблице.

Как правило, стандартные образцы чугунов для спектрального анализа имеют ограниченную по высоте рабочую зону с отбеленной структурой и усадочную раковину в верхней части образца [2].

Образцы нового комплекта выплавлены в Чехии. При их изготовлении была использована альтернативная технология разлива металла через дозатор в особые литейные формы, расположенные между двумя массивными водоохлаж-

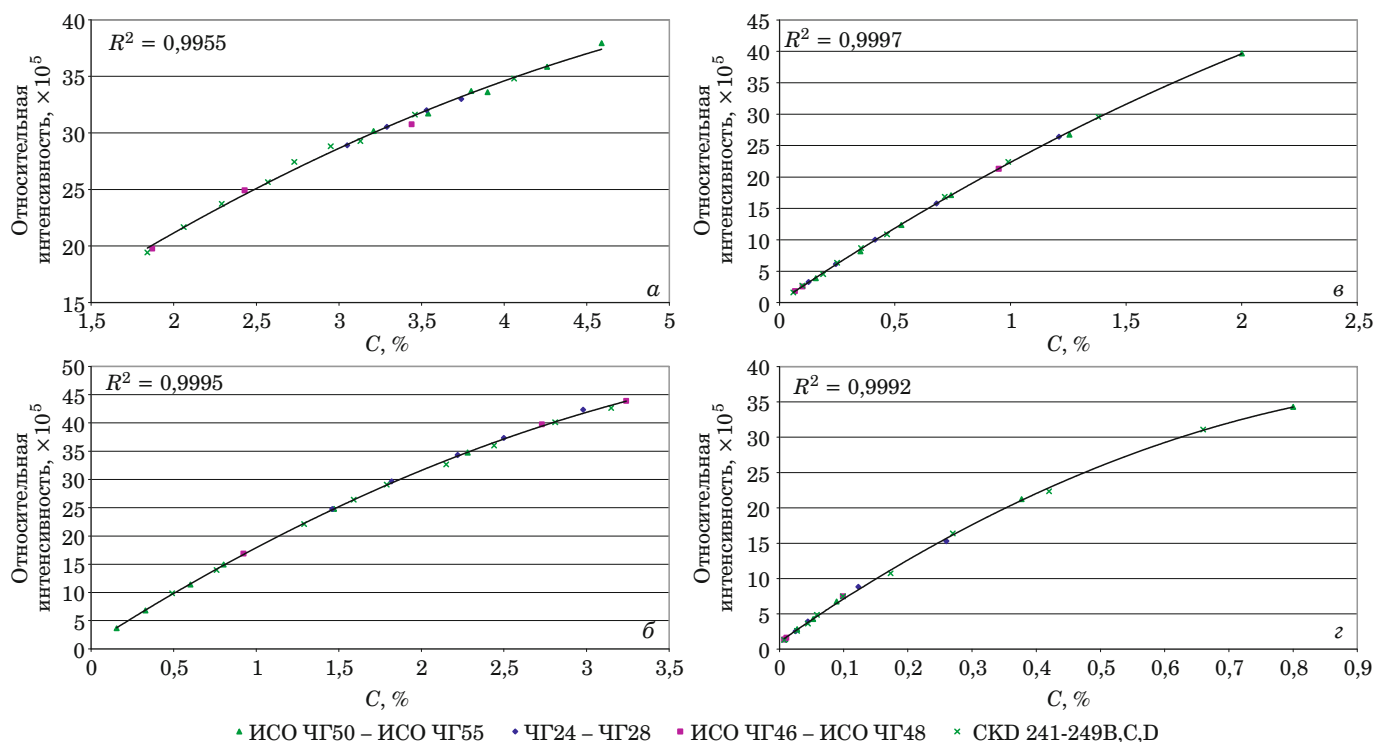


Рис. 1. Градуировочные характеристики для атомно-эмиссионного определения углерода (а), кремния (б), марганца (в) и фосфора (г), полученные с использованием спектрометра SPECTROLAB M11 (SPECTRO, Германия)

Аттестованные значения массовой доли элементов, %

Индекс СО	Элементы									
	C	Si	Mn	Cr	Ni	S	P	Cu	Al	Mo
ЧГ50	3,54	1,47	0,351	0,085	0,146	0,0840	0,0087	0,175	0,0282	0,0077
ЧГ51	4,26	0,329	0,743	0,193	0,093	0,0348	0,377	0,072	0,0275	0,0377
ЧГ52	3,90	0,802	1,255	0,0150	0,0079	0,0134	0,0522	0,0065	0,113	0,0020
ЧГ53	4,59	0,154	2,001	0,031	0,047	—	0,0273	0,0080	0,0056	0,0021
ЧГ54	3,80	0,601	0,157	0,250	0,221	0,0385	0,79	0,350	0,0603	—
ЧГ55	3,21	2,28	0,528	0,735	0,052	0,0041	0,089	0,0246	0,0240	0,0133

Индекс СО	Элементы								
	V	Ti	Co	As	Sn	Sb	Pb	W	Zn
ЧГ50	0,0238	—	0,0172	0,0100	0,071	0,0067	0,0117	0,0092	0,0313
ЧГ51	0,293	0,113	0,052	0,027	0,039	0,0298	0,028	0,024	0,0184
ЧГ52	0,0049	0,0101	0,0015	—	0,0041	—	0,0135	—	—
ЧГ53	0,137	0,0136	0,0289	—	0,0015	—	—	—	—
ЧГ54	0,054	0,082	0,0074	0,047	0,0176	0,0098	0,0110	—	0,0113
ЧГ55	0,073	0,284	0,0246	0,0047	0,0093	—	—	—	—

даемыми плитами. Быстрое охлаждение отливок позволило получить структуру отбеленного чугуна с двух сторон заготовки. Затем для улучшения качества рабочих поверхностей металл подвергали механической обработке. В итоге были получены экземпляры материала стандартных образцов чугуна цилиндрической формы, имеющие две рабочие поверхности — сверху и снизу.

Маркировка с индексом СО нанесена на боковую поверхность.

В связи с тем, что образцы комплекта ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55 имеют две рабочие поверхности, объем эксперимента по исследованию однородности в лаборатории спектрального анализа ИЦ ЗАО «ИСО» пришлось увеличить. Исследование однородности проводили для материала каждого типа СО в соответствии с СТО

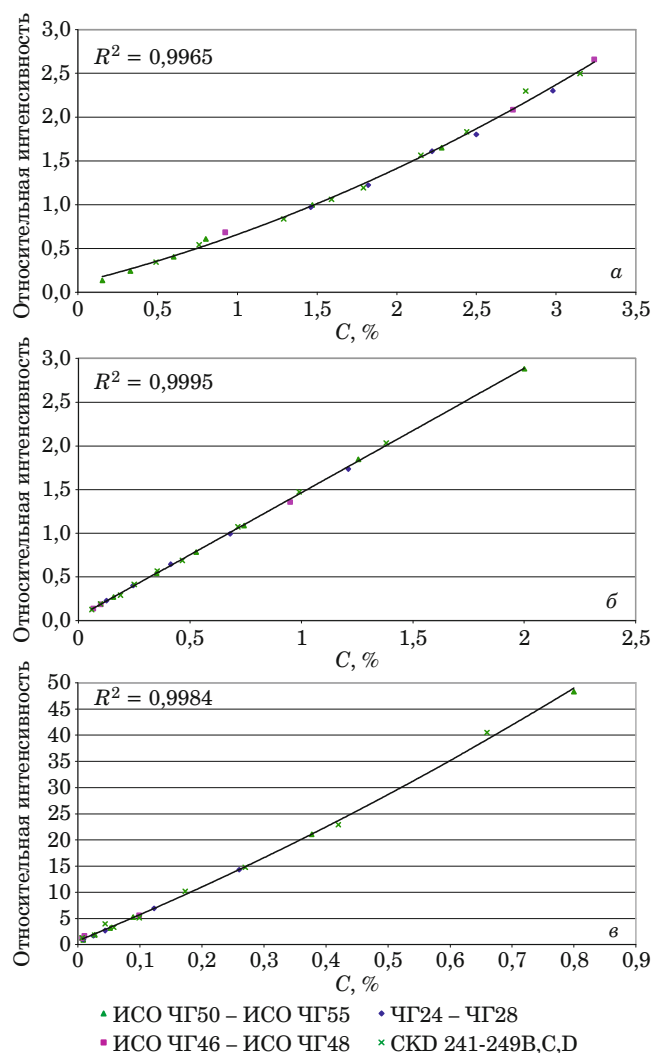


Рис. 2. Градуировочные характеристики для рентгенофлуоресцентного определения кремния (а), марганца (б) и фосфора (в), полученные с использованием спектрометра СРМ-25 (Научприбор, Россия)

20872050.СМК.ИЦ.08–2016 [3]. Для того, чтобы подтвердить незначимость неопределенности от неоднородности материала на фоне погрешности метода, сначала рассчитали показатели неоднородности для каждой рабочей поверхности, а затем — для обобщенного массива данных. По совокупности полученных результатов пришли к выводу об однородности материала и его дальнейшей пригодности для изготовления стандартных образцов утвержденного типа (ГСО). Однородность материала СО исследовали методами атомно-эмиссионной спектрометрии и рентгенофлуоресцентного анализа, что позволяет рекомендовать данные СО для каждого из указанных методов.

Согласно РМГ 56–2002 [4] целью взаимного сличения двух комплектов СО является оценка возможности их взаимной замены при построении градуировочных характеристик для средств

измерений конкретных типов. Для этого проводят взаимное сличение комплектов СО в случае выпуска очередной партии СО утвержденного типа или при утверждении нового типа СО взамен ранее утвержденного.

ЗАО «ИСО» ставит перед собой более широкую задачу — обеспечить не только взаимозаменяемость комплектов, но и возможность их совместного применения, т. е. показать, как один комплект дополняет другой. Кроме того, одновременное сопоставление (исследование согласованности) для большего числа комплектов позволит убедиться в том, что применение нового комплекта для градуировки спектрометров дает возможность дополнить градуировочные зависимости, построенные с использованием СО других комплектов. Поэтому эксперимент по исследованию согласованности построен иначе, чем описано в руководстве [4].

Так как комплект ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55 выпущен впервые, исследование согласованности проводили с ранее выпущенными комплектами СО чугунов ЧГ24 – ЧГ28 (ГСО 8887–2007) и ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48 (ГСО 10850–2016), также изготовленными в Чехии. Дополнительно в исследование согласованности был включен комплект чугунов зарубежного производства SKD 241 – 249 В, С, D (Чехия). Исследование проводили с использованием атомно-эмиссионного спектрометра SPECTROLAB M11 (SPECTRO, Германия) и рентгенофлуоресцентного спектрометра СРМ-25 (Научприбор, Россия). Полученные градуировочные характеристики для определения ряда элементов приведены на рис. 1, 2.

Из рис. 1, 2 видно, что комплекты хорошо согласуются между собой, и при необходимости их можно использовать совместно для градуировки спектрометров.

Суммируя вышеизложенное, можно предположить, что выпущенный комплект ГСО чугунов ИСО ЧГ50 – ИСО ЧГ55 найдет широкое применение как для атомно-эмиссионного, так и рентгенофлуоресцентного анализа чугунов основных марок, а наличие двух рабочих поверхностей у каждого СО послужит наиболее эффективному использованию материала стандартного образца чугуна.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козьмин В. А., Щукина М. Ю., Козьмин М. В. Совершенствование номенклатуры и выпуск новых стандартных образцов материалов черной металлургии / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 20 – 23.
2. Самарина Г. А., Игнатенко Т. И. Разработка новых комплектов стандартных образцов для спектрального анализа чугунов / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 28 – 32.

3. СТО 20872050.СМК.ИЦ.08–2016. Стандарт организации. Монолитные стандартные образцы. Способы оценивания однородности. — Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2016.
4. РМГ 56–2002 ГСИ. Комплекты стандартных образцов состава веществ и материалов. Методика взаимного сличения. — М.: ИПК изд-во стандартов, 2004. — 8 с.

REFERENCES

1. Kozmin V. A., Shchukina M. Yu., Kozmin M. V. Improvement of the assortment and production of the new reference ma-

terials for ferrous metallurgy / Standart. Obrazttsy. 2012. N 4. P 20 – 23 [in Russian].

2. Samarina G. A., Ignatenko T. I. Development of the new sets of certified reference materials for the spectral analysis of cast iron / Standart. Obrazttsy. 2012. N 4. P 28 – 32 [in Russian].
3. СТО 20872050.СМК.ИЦ.08–2016. Стандарт организации Монолитные стандартные образцы. Методы оценки однородности. — Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2016 [in Russian].
4. РМГ 56–2002. Государственная система для обеспечения однородности измерений. Наборы стандартных образцов состава веществ и материалов. Методика взаимного сличения. — Москва: Изд. стандартов, 2004. — 8 с. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-41-45

УДК (UDC) 543.06:669.785:389.6

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ГАЗООБРАЗУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СТАЛЯХ

© Татьяна Сергеевна Эндебера, Юлия Николаевна Шахова,
Инна Николаевна Загороднова^{1, 2}

¹ ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

² В работе принимала участие Е. А. Ахметова.

Статья поступила 30 августа 2017 г.

В целях обеспечения прослеживаемости измерений при определении углерода, серы, азота и кислорода в сталях для градуировки автоматических анализаторов использованы карбонат натрия, сульфат натрия и нитрат калия соответственно. Данный прием позволяет поставить методы сжигания и восстановительного плавления в токе инертного газа в один ряд с традиционными химическими методами анализа, включающими процедуру градуировки по веществу постоянного стехиометрического состава. Приведены результаты участия Испытательного аналитического центра ЗАО «Институт стандартных образцов» в межлабораторных экспериментах по определению газообразующих элементов в стандартных образцах сталей и чугунов EURONORM-CRM.

Ключевые слова: прослеживаемость; газообразующие элементы; градуировка; автоматические анализаторы; стандартные образцы.

PROVISION OF THE TRACEABILITY OF MEASUREMENT UPON DETERMINATION OF THE GAS-FORMING ELEMENTS IN STEELS

© Tatyana S. Endeberya, Yuliya N. Shakhova, and Inna N. Zagorodnova

The Institute for Certified Reference Materials, Yekaterinburg, Russia; e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

Submitted August 30, 2017.

To ensure the traceability of measurements upon determination of carbon, sulfur, nitrogen and oxygen in steels sodium carbonate, sodium sulfate and potassium nitrate, respectively, are used for calibration of automatic analyzers. This approach places the methods of combustion and reductive fusion in the flow of inert gas on a par with the traditional classical chemical methods of determination which include the procedure of calibration by the substance of constant stoichiometric composition. We present the results of participation of the Test Analytical Center of the “Institute for Certified Reference Materials” in the inter-laboratory experiments on analysis of gas-forming elements in standard samples of steels and cast iron EURONORM-CRM.

Keywords: traceability; gas-forming elements; calibration; automatic analyzers; standard samples.

Так называемые газообразующие элементы определяют в материалах металлургического производства в основном методами сжигания (углерод, сера) и восстановительного пла-

вления (азот и кислород) с применением автоматических анализаторов. Определяющим этапом такого анализа является процедура градуировки.

В отечественной практике при работе с автоматическими анализаторами преимущественно используют градуировку по стандартным образцам (СО). Однако уже сегодня в ряд национальных стандартов на методы определения газообразующих элементов в сталях в качестве приложений включены тексты международных стандартов (ISO), которые предусматривают проведение градуировки по веществам постоянного стехиометрического состава, что обеспечивает прослеживаемость результатов измерений.

Так, ГОСТ 12344–2003 «Стали легированные и высоколегированные. Методы определения углерода» в качестве обязательного приложения содержит текст ISO 9556:1989 [1], в котором

в диапазоне 0,003 – 4,5 % предусмотрено использование градуировки по сахарозе, карбонату натрия или бария; ГОСТ 12345–2001 «Стали легированные и высоколегированные. Методы определения серы» содержит текст ISO 4935:1989 [2], в котором описано проведение градуировки по сульфату калия в диапазоне 0,002 – 0,10 %; ГОСТ 17745 «Стали и сплавы. Методы определения газов» предусматривает проведение градуировки по СО или по градуировочным газам (табл. 1).

В целях обеспечения прослеживаемости результатов определения газообразующих элементов с применением веществ постоянного стехиометрического состава в аналитической ла-

Таблица 1. Способы проведения градуировки при определении углерода, серы, азота и кислорода в сталях, описанные в межгосударственных (ГОСТ) и международных (ISO) стандартах

Элемент	Национальные стандарты				Международные стандарты			
	ГОСТ/ Материал	Массовая доля эле- мента, %	Метод анализа	Вещество для гра- дуировки	ISO/ Материал	Массовая доля эле- мента, %	Метод анализа	Вещество для градуировки
Углерод	22536.1–88/ Сталь угле- родистая	0,01 – 5,0	Кулонометри- ческий, ИК-аб- сорбционный	СО	9556:1989/ Сталь	0,003 – 4,5	ИК-абсорбционный, сжигание в индук- ционной печи	Na ₂ CO ₃ , сахароза BaCO ₃
	12344–2003/ Стали леги- рованные и высоко- легированные	0,002 – 2,0	Кулоно- метрический	СО				
		0,001 – 2,0	ИК-абсорб- ционный	СО				
Сера	22536.2–87/ Сталь угле- родистая	0,002 – 0,30	Кулонометри- ческий, ИК-аб- сорбционный	СО	4935:1989/ Сталь	0,002 – 0,10	ИК-абсорбционный, сжигание в индукци- онной печи	K ₂ SO ₄
	12345–2001/ Стали леги- рованные и высоко- легированные	0,002 – 0,50	Кулоно- метрический	СО				
		0,001 – 0,50	ИК-абсорб- ционный	СО	10701:1994/ Сталь	0,0003 – 0,01	Фотометрический (метиленовая синь)	K ₂ SO ₄
		—	—	—				
Азот	123459–99/ Стали угле- родистые, легированные и высоко- легированные	0,002 – 0,01	Фотометри- ческий (реактив Несслера)	(NH ₄) ₂ SO ₄	4945:1977/ Сталь	0,002 – 0,050	Фотометрический (нитропруссид натрия)	(NH ₄) ₂ SO ₄
		0,005 – 0,50	Дистилляци- онно-ациди- метрический	Na ₂ CO ₃	10702:1993/ Сталь	0,002 – 0,5	Дистилляционно- ацидиметрический	HOSO ₂ NH ₂
	17745–90/ Стали и сплавы	0,0005 – 0,8	Восстанови- тельное плавле- ние в вакууме или в токе инертного газа	СО, градуи- ровочный газ	15351:1999/ Сталь	0,002 – 0,6	Термокондуктомет- рический, восстановительное плавление в токе инертного газа	СО
		—	—	—	10720:1997/ Сталь	0,0008 – 0,5	Термокондуктоме- трический, восстано- вительное плавление в токе инертного газа	KNO ₃
Кисло- род	17745–90/ Стали и сплавы	0,0005 – 0,2	Восстанови- тельное плавле- ние в вакууме или в токе инертного газа	СО, градуи- ровочный газ	17053:2005/ Сталь	0,00075 – 0,01	ИК-абсорбционный, восстановительное плавление в токе инертного газа	KNO ₃

боратории ИЦ ЗАО «ИСО» был проведен ряд исследований по разработке и совершенствованию как классических химических, так и физико-химических (сжигание и восстановительное плавление) методов определения газообразующих элементов.

Был разработан фотометрический метод определения азота с биспиразолоном [3] после дистилляции азота в виде аммиака (в качестве первичного стандартного вещества использован хлорид аммония [4]), усовершенствован фотометрический метод определения серы с N,N-диметил-*n*-фенилендиамином (ДМПФДА) [5] после дистилляции серы в виде сероводорода (в качестве первичного стандартного вещества использован сульфат натрия [4]).

Для определения углерода, серы [6], азота [7, 8] и кислорода [8, 9] с помощью автоматических анализаторов были внедрены и разработаны варианты теоретической градуировки по веществам постоянного стехиометрического состава.

Подготовку и анализ стандартных проб для градуировки анализаторов проводили по следующей схеме:

высушивание стандартного вещества: карбоната натрия (осч) — при температуре 280 °С, сульфата натрия (осч) или нитрата калия (99,995 %, Merck) — при температуре 100 – 105 °С в течение 2 ч;

отбор навесок стандартного вещества на аналитических весах Sartorius CP 124S;

приготовление исходного раствора стандартного вещества с необходимой концентрацией;

приготовление стандартных проб для построения градуировочной кривой в заданном интервале определяемых содержаний (отбор с помощью механического дозатора или микропипетки аликвот объемом 0,1 или 0,2 см³ в предварительно подготовленные оловянные или никелевые капсулы, высушивание капсул с раствором при температуре 90 – 95 °С в течение 2 ч);

определение элементов в стандартных пробах: углерода и серы — ИК-абсорбционным методом с использованием анализатора CS-600 компании LECO, азота и кислорода — методом восстановительного плавления с использованием анализатора TC-436 (LECO) или ONH-2000 (ELTRA).

Снижение сигнала контрольного опыта для стандартных проб было достигнуто путем применения бидистиллированной воды (при приготовлении стандартных растворов) и введения металлического железа высокой чистоты (при сжигании или плавлении).

Суммарная погрешность процедуры приготовления стандартной пробы для получения каж-

дой точки градуировочного графика не превышает 1/3 доверительной границы погрешности $\pm \Delta$ ($P = 0,95$) для соответствующих диапазонов содержаний углерода (ГОСТ 22536.1–88, ГОСТ 12344–2003), серы (ГОСТ 22536.2–87, ГОСТ 12345–2001), азота и кислорода (ГОСТ 17745–90) в сталях.

Построение градуировочного графика для определения углерода в диапазоне 0,001 – 0,50 % с использованием стандартных проб, приготовленных из карбоната натрия, приведено в методике НДИ 01.01.02.03.04.06.38–2013 (ФР.1.31.202014.17613), разработанной и аттестованной ЗАО «ИСО», свидетельство № 01.00034/01.95–2013 от 27.12.2013.

Построение градуировочного графика для определения серы в диапазоне 0,001 – 0,10 % с использованием стандартных проб, приготовленных из сульфата натрия, приведено в методике НДИ 01.01.02.03.04.36–2014 (ФР.1.31.2014.17615), разработанной и аттестованной ЗАО «ИСО», свидетельство № 01.00034/01.104–2014 от 03.03.2014.

Построение градуировочного графика для определения азота в диапазоне 0,001 – 0,50 % с использованием стандартных проб, приготовленных из нитрата калия, приведено в методике НДИ 01.01.02.03.156–2016, разработанной и аттестованной ЗАО «ИСО», свидетельство № 01.00034/01.184–2016 от 25.10.2016.

Построение градуировочного графика для определения кислорода в диапазоне 0,0005 – 0,02 % с использованием стандартных проб, приготовленных из нитрата калия, приведено в работе [9].

Следует отметить, что на практике выполнение градуировки анализаторов по стандартным пробам, приготовленным из вещества постоянного стехиометрического состава, характеризуется значительной трудоемкостью и сопряжено с существенными затратами расходных материалов и времени. Подобный подход оправдан лишь в особых случаях, а именно, при аттестации стандартных образцов [10], когда необходимо обеспечить прослеживаемость результатов измерений к известному реперу.

Рассмотренные способы градуировки анализаторов позволяют при аттестации СО поставить методы сжигания и восстановительного плавления в один ряд с классическими химическими методами определения серы и азота, включающими процедуру градуировки по веществу постоянного стехиометрического состава (сульфату натрия или хлориду аммония).

Все это явилось надежной базой для участия ЗАО «ИСО» в межлабораторных сравнительных испытаниях (МСИ) по характеристике СО Евро-

Таблица 2. Результаты определения углерода, серы и азота в CO EURONORM-CRM

EURONORM-CRM/ Материал	Координатор МЛЭ	Год выпуска	Опреде- ляемый элемент	Сертифици- рованное значение содержания, %	Попре- шность, %	Результат ИЦ ЗАО «ИСО», %	Метод анализа
CRM 492-1/чугун	CTIF (Франция)	2009	Азот	0,0048	0,0002	0,0047	Фотометрический с биспирозолоном
CRM 083-1/нелегированная сталь	BAM (Германия)	2009	Азот	0,00189	0,00011	0,00225	Фотометрический с биспирозолоном
CRM 187-2/легированная сталь	BAM (Германия)	2010	Углерод	0,2038	0,0012	0,2088	Кулонометрический
			Азот	0,0105	0,0004	0,0095	Фотометрический с биспирозолоном
CRM 487-2/чугун	CTIF (Франция)	2010	Азот	0,0044	0,0003	0,0046	Фотометрический с биспирозолоном
CRM 055-2/углеродистая сталь	BAS (Великобритания)	2013	Углерод	0,5199	0,0025	0,5281	ИК-абсорбционный
			Сера	0,0205	0,0004	0,0207	Фотометрический с ДМПФДА
						0,0213	ИК-абсорбционный
			Азот	0,01069	0,00024	0,01097	Термокондуктометрический. Восстановительное плавление в токе инертного газа
CRM 196-2/высококремнистая сталь	Swerea/KIMAB (Швеция)	2014	Углерод	0,0060	0,0003	0,0064	ИК-абсорбционный
			Сера	0,00065	0,00011	0,00091	Фотометрический с ДМПФДА
						0,00096	ИК-абсорбционный
			Азот	0,00178	0,00013	0,00224	Фотометрический с биспирозолоном
						0,00163	Термокондуктометрический. Восстановительное плавление в токе инертного газа
CRM 269-1/высоколегированная сталь	IRSID (Франция)	2015	Углерод	0,0499	0,0009	0,0526	ИК-абсорбционный
			Сера	0,0010	0,0002	0,0013	Фотометрический с ДМПФДА
			Азот	0,0460	0,0011	0,0014	ИК-абсорбционный
						0,0466	Дистилляционно-ацидиметрический
						0,0456	Термокондуктометрический. Восстановительное плавление в токе инертного газа
CRM 194-2/высокопрочная сталь	BAM (Германия)	2015	Углерод	0,1694	0,0010	0,1700	ИК-абсорбционный
			Сера	0,00047	0,00009	0,00061	Фотометрический с ДМПФДА
			Азот	0,00319	0,00014	0,00069	ИК-абсорбционный
						0,00327	Фотометрический с биспирозолоном
						0,00328	Термокондуктометрический. Восстановительное плавление в токе инертного газа
CRM 284-3/высоколегированная сталь	BAM (Германия)	2016	Углерод	0,0025	0,0003	0,0026	ИК-абсорбционный
			Сера	0,0066	0,0003	0,0070	Фотометрический с ДМПФДА
			Азот	0,0418	0,0008	0,0070	ИК-абсорбционный
						0,0428	Дистилляционно-ацидиметрический
						0,0418	Термокондуктометрический. Восстановительное плавление в токе инертного газа
CRM 077-3/нелегированная сталь	BAM (Германия)	2017	Углерод	0,1650	0,0016	0,1690	ИК-абсорбционный
			Сера	0,0162	0,0003	0,0166	ИК-абсорбционный
			Азот	0,00860	0,00018	0,0084	Фотометрический с биспирозолоном
						0,0084	Термокондуктометрический. Восстановительное плавление в токе инертного газа

союза (EURONORM-CRM), разрабатываемых под эгидой Европейского комитета по стандартизации чугуна и стали (ECISS) в сотрудничестве с производителями СО — координаторами МСИ: BAM (Германия), BAS (Великобритания), IRSID/CTIF (Франция), Swerea/KIMAB (Швеция).

В период 2009 – 2017 гг. аналитическая лаборатория института приняла участие в характеристике 10 ECRM. Все представленные результаты, без исключения, прошли статистическую оценку и были приняты в расчет для характеристики содержаний аттестуемых элементов (табл. 2). В настоящее время находятся в обработке результаты определения углерода, серы и азота в CRM 083-2 (BAM, Германия) и CRM 111/1 (BAS, Великобритания).

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO 9556:1989. Steel and Iron — Determination of Carbon Content — Infrared Absorption Method after Combustion in an Induction Furnace.
2. ISO 4935:1989. Steel and Iron — Determination of Sulfur Content — Infrared Absorption Method after Combustion in an Induction Furnace.
3. Нустрова В. С., Курбатова В. И., Эндебера Т. С. и др. Повышение точности определения малых количеств азота в сталях / Точность аналитического контроля: сборник статей. — М.: Металлургия, 1988. С. 58 – 60.
4. ГОСТ 4212–2016. Реактивы. Методы приготовления растворов для колориметрического и нефелометрического анализа. — М.: Издательство стандартов, 1988. — 22 с.
5. Сметанина Т. С., Нустрова В. С., Курбатова В. И. и др. Применение фотометрического метода для повышения точности определения микроколичеств серы в сплавах на никелевой основе / Точность аналитического контроля: сборник статей. — М.: Металлургия, 1983. С. 52 – 54.
6. Эндебера Т. С., Федорова С. Ф., Зенькова Е. М. Применение стандартного раствора серы для градуировки анализаторов / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1993. Т. 59. № 8. С. 8 – 11.
7. Федорова С. Ф., Шахова Ю. Н., Эндебера Т. С. Применение стандартного раствора для градуировки анализатора при определении азота в стали методом восстановительного плавления в токе инертного газа / Стандартные образцы. 2011. № 2. С. 31 – 36.
8. Шахова Ю. Н., Эндебера Т. С., Федорова С. Ф. Применение стандартных растворов для градуировки анализаторов при определении азота и кислорода в стандартных образцах стали / Сб. трудов I Международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Ч. 2. — Екатеринбург: Изд-во ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», 2013. С. 161 – 164.

9. Федорова С. Ф., Шахова Ю. Н., Эндебера Т. С. К вопросу о применении стандартного раствора азотнокислого калия для градуировки газоанализатора LECO TC-436 при определении кислорода в стали / Стандартные образцы. 2012. № 4. С. 64 – 69.
10. ГОСТ Р 8.824–2013/ISO Guide 34:2009. Государственная система обеспечения единства измерений. Общие требования к компетентности изготовителей стандартных образцов. — М.: Стандартиформ, 2015. — 33 с.

REFERENCES

1. ISO 9556:1989. Steel and Iron — Determination of Carbon Content — Infrared Absorption Method after Combustion in an Induction Furnace.
2. ISO 4935:1989. Steel and Iron — Determination of Sulfur Content — Infrared Absorption Method after Combustion in an Induction Furnace.
3. Nustrova V. S., Kurbatova V. I., Endeberya T. S., et al. Increase of accuracy of determination of small amounts of nitrogen in steels / The accuracy of analytical control: a collection of articles. — Moscow: Metallurgiya, 1988. P. 58 – 60 [in Russian].
4. Interstate Standard GOST 4212–2016. Reagents. Methods of preparation of solutions for colorimetric and nephelometric analysis. — Moscow: Izd. standartov, 1988. — 22 p. [in Russian].
5. Smetanina T. S., Nustrova V. S., Kurbatova V. I., et al. Application of the photometric method to improve the accuracy of determination of microquantities of sulfur in nickel-based alloys / The accuracy of analytical control: a collection of articles. — Moscow: Metallurgiya, 1983. P. 52 – 54 [in Russian].
6. Endeberya T. S., Fedorova S. F., Zen'kova E. M. Application of standard sulfur solution for calibration of analyzers / Zavod. Lab. Diagn. Mater. 1993. Vol. 59. N 8. P. 8 – 11 [in Russian].
7. Fedorova S. F., Shakhova Yu. N., Endeberya T. S. The use of a standard solution for calibration the analyzer at the determination of nitrogen in steel by fusion in a current of inert gas / Standart. Obraztsy. 2011. N 2. P. 31 – 36 [in Russian].
8. Shakhova Yu. N., Endeberya T. S., Fedorova S. F. Application of standard solutions for analyzers calibration at nitrogen and oxygen determination in standard samples of steel / Proc. of the First International Scientific Conference “Standard Samples in Measurements and Technologies”. Part 2. — Yekaterinburg: Izd. FGUP “Ural'skii nauchno-issledovatel'skii institut metrologii”, 2013. P. 161 – 164 [in Russian].
9. Fedorova S. F., Shakhova Yu. N., Endeberya T. S. Concerning the application of the standard solution of potassium nitrate for the calibration of the LECO TC-436 gas analyzer in determining oxygen in steel / Standart. Obraztsy. 2012. N 4. P. 64 – 69 [in Russian].
10. RF State Standard GOST R 8.824–2013/ISO Guide 34:2009. State system for ensuring the uniformity of measurements. General requirements for the competence of standard sample manufacturers. — Moscow: Standartinform, 2015. — 33 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-46-48

УДК (UDC) 543:669.1:389.6

ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТЬ АТТЕСТОВАННЫХ ЗНАЧЕНИЙ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ПРЕДПРИЯТИЙ И ОТРАСЛЕЙ МАТЕРИАЛОВ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА

© Элла Ниссоновна Котляревская, Елена Николаевна Валиахметова

ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»), г. Екатеринбург, Россия; e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

Статья поступила 9 сентября 2017 г.

Вне сферы государственного регулирования обеспечения единства измерений при анализе материалов металлургического производства широко применяют стандартные образцы отраслей (ОСО) и предприятий (СОП), которые представляют собой наиболее многочисленную группу стандартных образцов. В статье рассмотрены схемы аттестации ОСО и СОП, обеспечивающие прослеживаемость их аттестованных значений.

Ключевые слова: прослеживаемость; стандартные образцы утвержденных типов; стандартные образцы предприятий и отраслей.

TRACEABILITY OF THE CERTIFIED VALUES OF THE REFERENCE MATERIALS OF THE BRANCHES AND IN HOUSE REFERENCE MATERIALS OF THE MATERIALS OF METALLURGICAL PRODUCTION

© Ella N. Kotlyarevskaya and Elena N. Valiakhmetova

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM), Yekaterinburg, Russia; e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

Submitted September 9, 2017.

Reference materials of the branches (RMB) and in house reference materials (IRM) of the materials of metallurgical production are widely used out of the scope of the state control of ensuring the uniformity of measurements. The latter represent the most numerous group of reference materials. We discuss the schemes of certification of RM which ensure the traceability of their certified values.

Keywords: traceability, reference materials of approved types, in house reference materials (IRM), reference materials of the branches (RMB).

Отраслевые стандартные образцы (ОСО) и стандартные образцы предприятия (СОП) представляют собой наиболее многочисленные категории стандартных образцов (СО), применяемых в нашей стране вне сферы государственного регулирования обеспечения единства измерений. Эти СО успешно используют в аналитических лабораториях для градуировки и калибровки средств измерений, валидации и аттестации методик измерений, контроля точности результатов измерений, внутрилабораторного контроля результатов измерений и др.

Преимуществом таких образцов является оперативность их создания непосредственно на предприятии, располагающем необходимыми ресурсами. При этом появляется возможность учесть особенности и задачи конкретной лаборатории. Немаловажным фактором выступает экономическая целесообразность.

Особую роль ОСО и СОП играют в метрологическом обеспечении спектральных методов

анализа, где важна близость применяемых стандартных образцов к анализируемым пробам (коммутативность¹), что не всегда могут обеспечить стандартные образцы утвержденных типов (ГСО).

В реестрах ОСО и СОП, которые ведет ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»), зарегистрировано около двухсот ОСО и более шестнадцати тысяч СОП материалов металлургического производства.

Распределение СОП по видам материалов приведено на рис. 1.

Основную долю в реестре составляют СОП для спектрального анализа; остальные — для хи-

¹ Коммутативность — свойство стандартного образца, характеризующееся близостью соотношения между результатами измерений определенной величины для этого образца, полученными по двум данным методикам измерений, к такому же соотношению результатов, полученных для других определенных образцов [1].

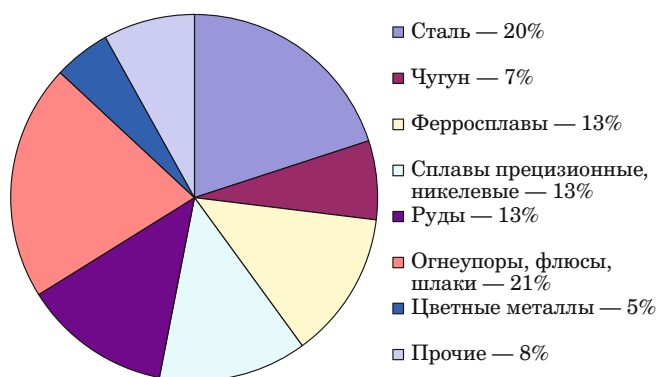


Рис. 1. Распределение СОП по видам материалов

мических методов анализа, контроля физических и механических методов.

ОСО и СОП проходят метрологическую экспертизу в ЗАО «ИСО», по результатам которой их вносят в реестр. ЗАО «ИСО» аккредитовано в области обеспечения единства измерений (рис. 2). Область аккредитации включает метрологическую экспертизу технологической документации по разработке и изготовлению стандартных образцов материалов металлургического производства.

Порядок разработки и метрологической экспертизы стандартных образцов предприятий и отраслей регламентирован Рекомендацией М 25–2015 [2], разработанной ЗАО «ИСО» с учетом требований ГОСТ Р 8.871–2014 [3].

Одним из важных свойств СО является прослеживаемость его аттестованных значений, которая заключается в возможности его соотнесения с принятыми реперами, использованными при установлении аттестованных значений СО [4]. Этими реперами могут быть СО с установленной прослеживаемостью, поверенные средства измерений, стандартизованные или аттестованные методики измерений, корректность выбора которых оценивается при метрологической экспертизе документации на ОСО и СОП.

Рекомендация [2] предусматривает следующие схемы аттестации ОСО и СОП, обеспечивающие прослеживаемость путем использования:

СО с установленной прослеживаемостью (метод сравнения с мерой);

стандартизованных или аттестованных методик измерений, обеспечивающих прослеживаемость до стехиометрических соединений, чистых металлов и т. п. с применением поверенных (калиброванных) средств измерений, в том числе с использованием межлабораторных сличительных испытаний (МСИ).

Метод сравнения с мерой (далее — метод сравнения) представляет собой сравнение опре-



Рис. 2. Аттестат аккредитации ЗАО «ИСО» в области обеспечения единства измерений

деляемой величины с величиной, воспроизводимой мерой [5].

При аттестации СО применяют дифференциальный метод, являющийся разновидностью метода сравнения и основанный на сравнении определяемой величины в аттестуемом СО с однородной величиной в соответствующем ГСО или ОСО и нахождении разности между ними [5]. При этом должны соблюдаться следующие условия:

СО относятся к одному виду материала;

содержания аттестуемого компонента в том и другом образце не отличаются более чем в два раза;

материал аттестуемого образца достаточно однороден;

наличие прочих компонентов, поведение материала в процессе измерений (например, растворимость) не препятствуют использованию одной и той же методики измерений.

Ниже приведен алгоритм установления аттестуемых характеристик СОП (или ОСО) дифференциальным методом [2].

Установление значений аттестуемых характеристик СОП выполняют два оператора. Параллельно с анализом каждой навески СОП воспроизводят значение соответствующей аттестованной характеристики в навеске ГСО. Каждый оператор проводит две серии определений аттестуемой характеристики в СОП и ГСО по пять пар в каждой, по результатам которых вычисляют:

1) разность результатов определений для каждой i -й пары проб в k -й серии:

$$E_{ki} = C_{ki} - C_{\text{ГСО}, ki}$$

где C_{ki} — результат i -го ($i = \overline{1, 5}$) определения аттестуемой характеристики СОП в k -й серии ($k = \overline{1, 4}$); $C_{\text{ГСО}, ki}$ — результат i -го воспроизведе-

ния значения соответствующей аттестованной характеристики ГСО в k -й серии;

2) среднее значение разности результатов пар определений

$$\bar{E} = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^4 \sum_{i=1}^5 E_{ki},$$

где N — число результатов определений.

Значение аттестованной характеристики СОП рассчитывают как $A_{\text{СОП}} = A_{\text{ГСО}} + \bar{E}$.

Погрешность установления аттестованной характеристики (для доверительной вероятности 0,95) составляет: $\Delta_{A_{\text{СОП}}} = K S_{\Sigma}$, где

$$K = \frac{2,1 S_{\bar{E}} + \Delta_{\text{ГСО}}}{S_{\bar{E}} + \Delta_{\text{ГСО}}/\sqrt{3}};$$

$$S_{\Sigma} = \sqrt{\Delta_{\text{ГСО}}^2/3 + S_{\bar{E}}^2};$$

$\Delta_{\text{ГСО}}$ — характеристика погрешности, указанная в паспорте ГСО;

$$S_{\bar{E}} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_{k=1}^4 \sum_{i=1}^5 (E_{ki} - \bar{E})^2}.$$

Рассмотренная схема является предпочтительной, поскольку обеспечивает минимизацию систематической погрешности результатов определения за счет использования разности воспроизведенных значений аттестованной характеристики в ГСО и СОП.

В случаях, когда отсутствует СО утвержденного типа (ГСО) либо ОСО с требуемыми характеристиками для передачи измерительной информации к разрабатываемому СО, предусмотрена вторая схема аттестации ОСО и СОП, основанная на применении стандартизованных или аттестованных методик измерений, обеспечивающих прослеживаемость до стехиометрических соединений, чистых металлов и т. п. при использовании поверенных (калиброванных) средств измерений.

На этой же схеме основана межлабораторная аттестация путем межлабораторных сличитель-

ных испытаний (МСИ), в том числе, в разных лабораториях одного предприятия при использовании методик измерений с помощью различных методов.

Применение методических схем установления метрологических характеристик ОСО и СОП, изложенных в Рекомендации [2], позволяет аттестовать ОСО и СОП материалов металлургического производства с установленной метрологической прослеживаемостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 32934–2014 (ISO Guide 30:1992). Стандартные образцы. Термины и определения, используемые в области стандартных образцов. — М.: Стандартинформ, 2015. — 11 с.
2. Рекомендация М 25–2015. Разработка стандартных образцов предприятий и отраслей материалов металлургического производства. — Екатеринбург: ЗАО «Институт стандартных образцов», 2015.
3. ГОСТ Р 8.871–2014. Государственная система обеспечения единства измерений. Стандартные образцы предприятий и отраслей. Общие требования. — М.: Стандартинформ, 2015. — 12 с.
4. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Прослеживаемость в химических измерениях. Руководство по достижению сопоставимых результатов химического анализа / Пер. с англ. под ред. Л. А. Конопелько. — СПб.: ВНИИМ, 2005. — 53 с.
5. РМГ 29–2013 ГСИ. Метрология. Основные термины и определения. — М.: Стандартинформ, 2014. — 55 с.

REFERENCES

1. RF State Standard GOST 32934–2014 (ISO Guide 30:1992). Reference materials. Terms and definitions used in connection with reference materials. — Moscow: Standartinform, 2015. — 11 p. [in Russian].
2. Recommendation M 25–2015. Development of standard samples of enterprises and industries of materials of metallurgical production. — Yekaterinburg: JSC "Institute of Certified Reference Materials", 2015 [in Russian].
3. RF State Standard GOST R 8.871–2014 State system for ensuring the uniformity of measurements. In house reference materials, reference materials of the branches. The general requirements. — Moscow: Standartinform, 2015. — 12 p. [in Russian].
4. EURACHEM/CITAC Guide. Traceability in Chemical Measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement. URL: http://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/EC_Trace_2 (accessed 04.12.2017).
5. RMG 29–2013 GSI. State system for ensuring the uniformity of measurements. Metrology. Basic terms and definitions. — Moscow: Standartinform, 2014. — 55 p. [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-49-53

УДК (UDC) 543.423.1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АЛЮМИНИЯ В СТАЛИ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Галина Натановна Попкова, Вероника Владимировна Базьянова, Юлия Николаевна Шахова

ЗАО «Институт стандартных образцов», Екатеринбург, Россия; e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

Статья поступила 1 сентября 2017 г.

Исследованы возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) для определения низких содержаний (0,001 – 0,01) % алюминия в сталях. Выбраны аналитические линии алюминия и способ пробоподготовки, найдены оптимальные операционные параметры его определения. Разработана методика определения алюминия в стандартных образцах углеродистых и низколегированных сталей. Показатели точности полученных результатов соответствуют нормативным требованиям, предъявляемым к точности определения алюминия в продукции черной металлургии.

Ключевые слова: алюминий; определение; атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; стандартные образцы; показатели точности; сталь.

DETERMINATION OF ALUMINUM IN STEEL BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA-ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP-AES)

© Galina N. Popkova, Veronika V. Bazyanova, and Yuliya N. Shakhova

The Institute for Certified Reference Materials, Yekaterinburg, Russia; e-mail: metrolog@icrm-ekb.ru

Submitted September 1, 2017.

Potentialities of the method of inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (ICP-AES) in determination of the low content (0.001 – 0.01%) of aluminum in steels are studied. Analytical lines of aluminum and optimum operating parameters of Al determination are specified along with the choice of the sample preparation procedure. A technique for determination of the mass fraction of aluminum in the standard samples of carbon and low alloyed steels is developed. Indicators of the accuracy of the obtained results match the requirements specified for the accuracy of Al determination in the products of ferrous metallurgy.

Keywords: aluminum; inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopy; reference materials; accuracy indices.

В черной металлургии алюминий находит применение в качестве легирующего компонента, а также для снижения содержания кислорода и улучшения механических свойств стали. В виде примеси алюминий содержится во всех сталях, в том числе, применяемых при изготовлении рельсов для железнодорожного транспорта. Качество выплавляемой рельсовой стали существенно зависит от строгого соответствия нормативным требованиям по содержанию основных компонентов и примесей, приведенным в ГОСТ Р 51685–2013 «Рельсы железнодорожные. Общие технические условия» [1]. Содержание алюминия в рельсовой стали не должно превышать 0,004 %, что обеспечивает чистоту металла по включениям оксидов. Превышение

этого значения приводит к ухудшению свойств стали, поэтому необходим строгий аналитический контроль таких материалов.

Для определения малых количеств алюминия в сталях в основном применяют надежные фотометрические и атомно-абсорбционные методы [2 – 5]. В настоящее время фотометрическое (с алюминоном и хромазуролом С) и атомно-абсорбционное определение алюминия в диапазонах содержаний 0,005 – 0,12 % и 0,05 – 0,12 % соответственно в углеродистой стали и нелегированном чугуна регламентирует ГОСТ 22536.10–88 [5]. В стандарте ASTM E350-12 [6] описано определение элементов в углеродистых и низколегированных сталях, слитках железа и ковального железа: в частности, для алюминия

гравиметрическое определение с 8-оксихинолином при содержаниях 0,2 – 1,5 %, спектрофотометрическое с 8-оксихинолином — при содержаниях 0,003 – 0,2 % и атомно-абсорбционное — при содержаниях 0,005 – 0,2 %. При этом данные методики либо не охватывают необходимые диапазоны определяемых содержаний алюминия, либо достаточно продолжительны и трудоемки.

Наиболее перспективным и универсальным инструментальным методом, позволяющим с высокой производительностью контролировать содержание алюминия в стали, является атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП). Такие достоинства метода, как высокая стабильность источника излучения, экспрессность измерений, низкие пределы обнаружения, простота градуировки, широкий линейный динамический диапазон и высокие метрологические показатели, делают метод привлекательным для проведения аналитического контроля металлургической продукции [7].

Применение метода АЭС-ИСП для анализа сталей регламентирует ГОСТ Р 55079–2012, однако нижний предел определения алюминия составляет 0,01 % [8].

Цель настоящей работы — разработка методики определения алюминия в сталях методом АЭС-ИСП на уровне содержаний 0,001 – 0,01 %. В работе использовали спектрометр iCAP 6500 DUO (Thermo Fisher Scientific, США).

Первым этапом работы был выбор длины волны эмиссии алюминия. Состав рельсовых сталей и, соответственно, спектр эмиссии анализируемых проб сложны, поэтому необходимо учитывать возможные спектральные наложения

со стороны основы пробы и легирующих компонентов.

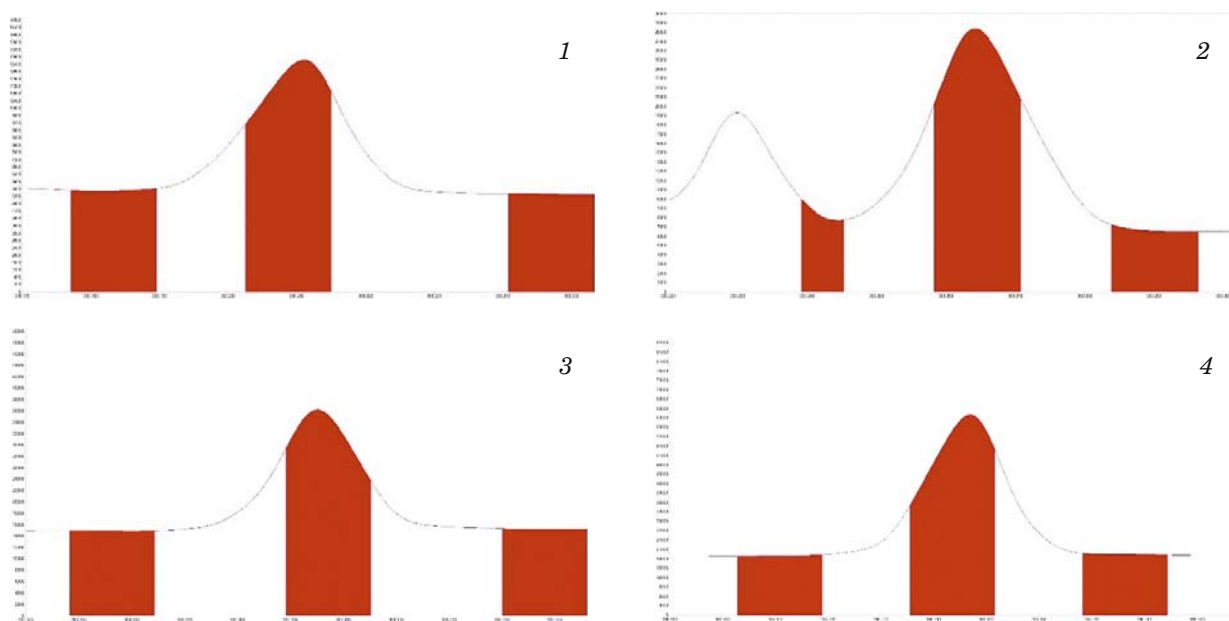
Анализ длин волн, приведенных в литературных источниках [9], а также в программном обеспечении прибора и наблюдаемые спектры позволили выбрать линии, обладающие наибольшей чувствительностью и свободные от спектральных наложений.

Наибольшую эмиссию при содержании алюминия 5 мкг в 50 см³ наблюдали на следующих длинах волн: 308,2 нм (350 000 имп/с), 309,2 нм (600 000 имп/с), 394,4 нм (250 000 имп/с) и 396,1 нм (350 000 имп/с) (рисунок). Все приведенные линии алюминия достаточно интенсивны и имеют высокую чувствительность, что позволяет использовать их в качестве аналитических.

Вторым этапом разработки методики была оптимизация операционных параметров регистрации спектров алюминия.

Аналитический сигнал в АЭС-ИСП существенно зависит от условий проведения измерений, таких как скорость потока распыляющего газа, расход пробы, мощность генератора, расход плазмообразующего и дополнительного потоков газа. Изменение этих параметров приводит к значительным вариациям интенсивности сигналов, влияет на пределы обнаружения элементов и степень проявления спектральных матричных помех.

В ходе эксперимента изучали зависимость интенсивности спектральных линий алюминия от одного варьируемого операционного параметра (расхода распылительного, вспомогательного и охлаждающего потоков газа, мощности ВЧ-генератора или скорости подачи раствора)



Аналитические линии алюминия: 1 — Al I 308,2 нм; 2 — Al I 309,2 нм; 3 — Al I 394,4 нм; 4 — Al I 396,1 нм

при одновременной стабилизации всех других параметров.

Установлено, что сильное влияние на интенсивность аналитических линий алюминия оказывают мощность ВЧ-генератора и расход распылительного потока газа. Интенсивность спектральных линий возрастает при увеличении мощности ВЧ-генератора: наибольшая интенсивность наблюдается при максимально возможной для данного спектрометра мощности ВЧ-генератора 1350 Вт.

При возрастании расхода распылительного потока аргона наблюдается резкое увеличение аналитического сигнала, максимум которого соответствует расходу 0,5 дм³/мин. Ниже приведены найденные оптимальные условия регистрации спектров алюминия.

Параметр	Значение
Мощность ВЧ генератора, Вт.	1350
Расход потока аргона, дм ³ /мин:	
вспомогательного	0,2
распылительного	0,5
охлаждающего	12
Скорость подачи раствора, см ³ /мин	2
Способ наблюдения плазмы	Аксиальный

На аналитический сигнал алюминия могут оказывать влияние компоненты, присутствующие в анализируемом материале. Наибольший интерес представляет степень матричного влияния железа как основного компонента стали. Следующим этапом работы стало изучение влияния железа на возбуждение спектров эмиссии алюминия.

Высокая концентрация железа вызывает снижение степени ионизации определяемого элемента, а значит, подавление сигнала алюминия, кроме того, железо обладает сложным линейчатым спектром, что может вызвать значительные спектральные помехи. Влияние железа изучали путем сравнения относительных интенсивностей выбранных аналитических линий алюминия в растворах с постоянным содержанием алюминия в присутствии матричного компонента (0,25 г железа, не содержащего алюминий) и без него. Результаты представлены в табл. 1.

Из таблицы видно, что присутствие железа в растворах сильно подавляет аналитический сигнал алюминия на трех длинах волн: 308,2 нм, 394,4 нм и 396,1 нм. Интенсивности данных линий падают почти в три раза, а в случае линии Al I 396,1 нм — в 7 раз. На линию Al I 309,2 нм железо существенного влияния не оказывает, следовательно, ее можно использовать в качестве аналитической для определения алюминия в стали. При использовании других аналитических линий в растворы для градуирования прибора

необходимо вводить железо в количестве, эквивалентном его содержанию в пробе.

Следующим этапом разработки методики был выбор способа подготовки проб сталей к определению алюминия методом АЭС-ИСП.

Алюминий в стали может содержаться в виде твердого раствора и включений различного состава. Наиболее легко при мягких условиях (разбавленная кислота и умеренное нагревание) растворяется алюминий из твердого раствора. Использование жестких условий растворения (смеси кислот и окислителей, высокой температуры) обеспечивает переход в раствор практически всех форм алюминия.

Выбор способа растворения алюминия зависит от условий проведения анализа. Из литературных данных известно, что повышение концентрации кислоты в анализируемом растворе приводит к подавлению аналитических сигналов, причем степень подавления зависит от природы кислоты и ее концентрации. Используя раствор с постоянной концентрацией алюминия и переменным содержанием соляной и азотной кислот (от 0 до 20 % об.), пришли к выводу, что увеличение концентрации кислот оказывает депрессирующее влияние на аналитический сигнал алюминия. На основании литературных данных и полученных зависимостей установлено, что необходимо поддерживать во всех растворах одинаковую кислотность, но не более 5 % об., поскольку выше данного значения наблюдается существенное уменьшение интенсивности сигналов аналита.

На основании действующих методик определения алюминия в сталях методом АЭС-ИСП [5, 8] были опробованы следующие варианты пробоподготовки:

- 1) растворение пробы в смеси соляной и азотной кислот в системе для растворения HotBlock™;
- 2) растворение пробы в разбавленной азотной кислоте (1:1) с добавлением фтороводородной кислоты в системе гидролиза HotBlock™;
- 3) растворение пробы в смеси соляной и азотной кислот с последующим добавлением хлорной

Таблица 1. Относительные интенсивности аналитических линий алюминия в отсутствие (I_1) и в присутствии (I_2) железа

Длина волны аналитической линии, нм	I_1 , отн. ед.	I_2 , отн. ед.	I_1/I_2
308,2	5959	2146	2,8
309,2	13 720	13 700	1,0
394,4	12 950	4953	2,6
396,1	37 960	5227	7,3

Таблица 2. Результаты определения алюминия в СО 362 при разных способах пробоподготовки

Способ растворения пробы	Средний результат воспроизведения массовой доли алюминия, % ($n = 3$)	$ X_{\max} - X_{\min} $	Предел внутри-лабораторной прецизионности, R_L ($P = 0,95$)	$ A - X $	Норматив контроля для точности, K_T ($P = 0,95$) [10]
Растворение в системе HotBlock™	0,0046	0,0009	0,0015	0,0006	0,0007
	0,0039			0,0001	
	0,0037			0,0003	
Растворение в системе HotBlock™ с добавлением HF	0,0039	0,0007	0,0015	0,0001	
	0,0043			0,0003	
	0,0046			0,0006	
Растворение в присутствии хлорной кислоты	0,0040	0,0003	0,0015	0	
	0,0043			0,0003	
	0,0042			0,0002	
Растворение с доплавлением нерастворимого остатка	0,0046	0,0031	0,0018	0,0006	
	0,0077			0,0037	
	0,0059			0,0019	
Растворение с отделением железа	0,0036	0,0024	0,0015	0,0004	
	0,0032			0,0008	
	0,0056			0,0016	

кислоты для полного разрушения труднорастворимых карбидов;

4) растворение пробы в смеси соляной и азотной кислот с доплавлением нерастворимого остатка;

5) растворение пробы в смеси соляной и азотной кислот с последующим отделением железа в виде гидроксида.

Ввиду отсутствия ГСО сталей с аттестованными низкими содержаниями алюминия эксперимент по выбору способа растворения проводили с использованием архивного стандартного образца углеродистой стали № 362. Опорное значение массовой доли алюминия, которое составляло 0,004 %, было установлено тремя организациями — ВНИИСО, Краматорским промышленным институтом и Енакиевским механическим заводом.

Результаты определения алюминия в указанном образце приведены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что при использовании первых трех способов растворения (кислотного растворения в системе HotBlock™ и в присутствии хлорной кислоты) получены удовлетворительные результаты.

Способы кислотного растворения с доплавлением нерастворимого остатка и отделением железа в виде гидроксида неприменимы из-за трудоемкости, длительности, необходимости использования большого количества химических реактивов, а также высокого солевого фона получаемых растворов. Расхождение между результатами анализа, полученными в последних двух

случаях превышает предел внутрилабораторной прецизионности R_L [10]. В связи с этим растворение навески целесообразно проводить в системе HotBlock™ или на плите в присутствии хлорной кислоты.

На основании проведенных исследований разработана методика определения алюминия методом АЭС-ИСП в диапазоне содержаний 0,001 – 0,01 %. С использованием данной методики были проанализированы ГСО сталей ЗАО ИСО № 362 и SRM 179 (США). Для контроля правильности полученных результатов рассчитывали норматив контроля воспроизведения алюминия по формуле:

$$\Delta = \sqrt{U_{0,95}^2(A) + \frac{4\sigma_{R,L}^2}{N}},$$

где $U_{0,95}(A)$ — расширенная неопределенность [или характеристика погрешности $\Delta_{0,95}(A)$] аттестованного значения СО для доверительной вероятности 0,95; $\sigma_{R,L}$ — среднеквадратическое отклонение, характеризующее внутрилабораторную прецизионность результатов измерений, вычисленное в соответствии с СТО 20872050.СМК.СК.09–2013 [10].

Результаты представлены в табл. 3.

Данные по воспроизведению массовой доли алюминия методом АЭС-ИСП не превосходят норматива контроля [10], что свидетельствует об удовлетворительной точности разработанной методики.

Таблица 3. Результаты воспроизведения массовой доли алюминия в стандартных образцах

Индекс СО	Аттестованное значение, %	Средний результат воспроизведения массовой доли алюминия, % ($N = 2, n = 5$)	$ A - \bar{X} $	Норматив контроля для воспроизведения массовой доли алюминия в СО, $\pm\Delta$, % [10]
SRM 179	0,0028	0,0029	0,0001	0,0005
ГСО № 362	0,0040	0,0042	0,0002	0,0006
ГСО 1632-93П	0,0086	0,0084	0,0002	0,0010

Примечание. Расчет норматива контроля $\pm\Delta$, %, произведен без учета погрешности аттестации стандартных образцов.

Таким образом, в процессе выполнения данной работы исследованы возможности метода атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой для определения низких содержаний алюминия в сталях. Найдены оптимальные операционные параметры регистрации спектров алюминия, выбраны способы подготовки проб к анализу. На основании проведенных исследований разработана методика определения алюминия в стандартных образцах углеродистых и низколегированных сталей. Показатели точности полученных результатов удовлетворяют нормативным требованиям, предъявляемых к контролю продукции черной металлургии. Разработанная методика позволяет определять алюминий без отделения или маскирования матричных компонентов, что значительно сокращает время проведения анализа по сравнению с применяемыми фотометрическими методами. После аттестации методики планируется ее применение для аттестации алюминия в комплекте СО стали (рельсовой) УГ126 – УГ129.

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ Р 51685–2013. Рельсы железнодорожные. Общие технические условия. — М.: Стандартинформ, 2014. — 102 с.
- Виноградов А. П. Аналитическая химия алюминия. — М.: Наука, 1971. — 266 с.
- Тихонов В. Н., Яковлев П. Я. Определение алюминия в металлах и сплавах. — М.: Металлургия, 1978. — 264 с.
- Харламов И. П., Еремина Г. В. Атомно-абсорбционный анализ в черной металлургии. — М.: Металлургия, 1982. — 166 с.
- ГОСТ 22536.10–88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения алюминия. — М.: Изд-во стандартов, 2001. — 11 с.
- ASTM E350-12. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron. — USA, 2012. — 65 p.

- Пупышев А. А., Данилова Д. А. Использование атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой для анализа материалов и продуктов черной металлургии / Аналитика и контроль. 2007. Т. 11. № 2 – 3. С. 131 – 181.
- ГОСТ Р 55079–2012. Сталь. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой. — М.: Стандартинформ, 2016. — 29 с.
- Зейдель А. Н., Прокофьев Е. К., Райский С. М., Шрейдер Е. Я. Таблицы спектральных линий. — М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит., 1962. — 606 с.
- СТО 20872050.СМК.СК.09–2013. Редакция 2. Математико-статистическая обработка результатов установления химического состава стандартных образцов. — Екатеринбург: ЗАО «ИСО», 2013.

REFERENCES

- RF State Standart GOST R 51685–2013. Rails. General specifications. — Moscow: Standartinform, 2014. — 102 p. [in Russian].
- Vinogradov A. P. Analytical chemistry of aluminium. — Moscow: Nauka, 1971. — 266 p. [in Russian].
- Tikhonov V. N., Yakovlev P. Ya. Determination of aluminium in metals and alloys. — Moscow: Metallurgiya, 1978. — 264 p. [in Russian].
- Kharlamov I. P., Eremina G. V. Atomic absorption analysis in ferrous metallurgy. — Moscow: Metallurgiya, 1982. — 166 p. [in Russian].
- RF State Standart GOST 22536.10–88. Carbo steel and unalloyed cast iron. Method of aluminium determination. — Moscow: Izd. Standartov, 2001. — 11 p. [in Russian].
- ASTM E350-12. Standard Test Methods for Chemical Analysis of Carbon Steel, Low-Alloy Steel, Silicon Electrical Steel, Ingot Iron, and Wrought Iron. — USA, 2012. — 65 p.
- Pupyshev A. A., Danilova D. A. The use of inductively coupled plasma atomic emission spectrometry for analysis of materials and products of ferrous metallurgy / Analit. Kontrol. 2007. Vol. 11. O 2 – 3. P. 131 – 181 [in Russian].
- RF State Standart GOST R 55079–2012. Steel. Method of inductively coupled plasma atomic emission analysis. — Moscow: Standartinform, 2016. — 29 p. [in Russian].
- Zaidel' A. N., Prokof'ev E. K., Raisky S. M., Shreider E. Ya. Tables of spectral lines. — Moscow: Fizmatgiz, 1962. — 608 p. [in Russian].
- СТО 20872050.СМК.СК.09–2013. Mathematical and statistical processing of the results of determination of chemical composition of reference materials. — Yekaterinburg: ZAO «ISO», 2013 [in Russian].

DOI: 10.26896/1028-6861-2018-84-1(II)-54-56

УДК (UDC) 545.2:546.881

ПРИМЕНЕНИЕ ВЕСОВОГО АВТОМАТИЧЕСКОГО ТИТРАТОРА «ТИТРИОН» ПРИ АТТЕСТАЦИИ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

© Елена Сергеевна Кулагина, Лидия Семеновна Фокина

ЗАО «Институт стандартных образцов», г. Екатеринбург, Россия; e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

Статья поступила 12 октября 2017 г.

В ИЦ ЗАО «ИСО» разработаны и внедрены методики амперометрического и потенциометрического определения хрома, марганца, ванадия и церия в сырье и материалах металлургического производства с использованием весового автоматического титратора «Титрион». Автоматизация процесса титрования, сбора и обработки данных снижает трудозатраты оператора, сокращает время анализа и улучшает его метрологические характеристики. Разработанные методики охватывают практически всю номенклатуру ГСО состава сырья и материалов металлургического производства в широком диапазоне определяемых содержаний, соответствуют предъявляемым метрологическим требованиям и внесены в отраслевой и федеральный реестры.

Ключевые слова: весовой автоматический титратор «Титрион» (весовая бюретка); стандартные образцы (СО); аттестация СО; ванадий; хром; марганец; церий; амперометрическое и потенциометрическое титрование; методики выполнения измерений; сырье и материалы металлургического производства; отраслевой и федеральный реестры.

THE USE OF A WEIGHT AUTOMATIC TITRATOR "TITRION" IN THE CERTIFICATION OF THE REFERENCE MATERIALS

© Elena S. Kulagina and Lidiya S. Fokina

The Institute for Certified Reference Materials (ICRM), Yekaterinburg, Russia; e-mail: analitik@icrm-ekb.ru

Submitted October 12, 2017.

The procedures of amperometric and potentiometric determination of chromium, manganese, vanadium and cerium in raw and materials of metallurgical production using a weight automatic titrator "TITRION" have been developed and implemented at the Research center of the Institute for Certified Reference Materials (ICRM). The use of the device provides automation of the titration along with collection of information and data processing which reduces the labor costs, shortens the analysis time, and improves the metrological characteristics. The developed methods, included in the branch and Federal Register, cover almost the entire range of the state standard reference samples of the raw and materials of metallurgical production in a wide range of detectable concentrations and match the metrological requirements.

Keywords: weight automatic titrator "TITRION" (weight burette); reference materials (RM); certification of reference materials; vanadium; chromium; manganese; cerium; amperometric and potentiometric titration; measurement procedure; raw and materials of metallurgical production; branch and Federal Register.

Для определения малых содержаний ванадия в стандартных образцах (СО) материалов черной металлургии (чугуны, стали, никелевые и прецизионные сплавы) используют методы амперометрического, потенциометрического и кулонометрического титрования солью Мора и электрогенерированным железом (II) соответственно с биамперометрической индикацией окончания химической реакции восстановления ванадия (V) [1, 2]. Методы основаны на объемном титровании и определении точки эквивалентности по «скачку» потенциала или по кривым титрования с последующей их обработкой. При применении стеклянных мер вместимости погрешность изме-

рения включает целый ряд составляющих, связанных с измерением объема титранта и влиянием температуры на результаты измерения.

В настоящей работе для автоматизации процесса амперометрического и потенциометрического титрования при определении ванадия использовали титратор «Титрион».

Титратор «Титрион» представляет собой модульную систему в виде расположенных на корпусе устройств. На горизонтальном основании находятся весы, анализатор «Эксперт-001» и магнитная мешалка. За мешалкой расположена стойка с держателем электродной системы и трубки насоса.

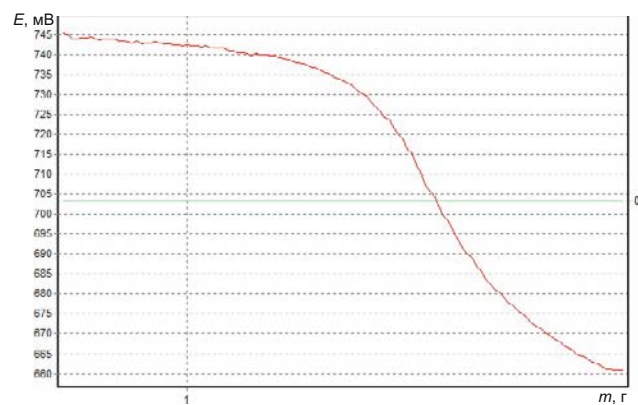


Рис. 1. Зависимость величины ЭДС электродной системы (потенциометрическое титрование) от массы титранта

Одним из преимуществ титратора «Титрион» является измерение массы титранта вместо его объема. Это позволяет исключить погрешности, связанные с применением стеклянных мер вместимости и влиянием температуры. Массовая концентрация раствора для титрования выражается в г/кг. Массу титранта, пошедшего на титрование, измеряют на весах, подключенных к титратору, с точностью $e = d = 0,01$ г. В результате измеренное значение массы раствора прослеживается к эталону массы — килограмму.

Процессом титрования управляет анализатор «Эксперт-001». Программное обеспечение (ПО) позволяет контролировать процесс титрования (дискретность и скорость титрования), запуская и останавливая подачу титранта. При известном приближенном значении массы титранта, требуемого для проведения титрования, ПО анализатора позволяет разбить кривую титрования на несколько участков с различной скоростью титрования:

первая зона — вводят заданный объем титранта с максимальной скоростью 2 г/мин;

вторая зона — участок до зоны эквивалентности — скорость подачи титранта уменьшается до 1,01 г/мин;

третья зона — титрование в зоне эквивалентности — скорость подачи титранта минимальна (0,05 – 0,41 г/мин), что позволяет зарегистрировать больше точек на волнообразном участке

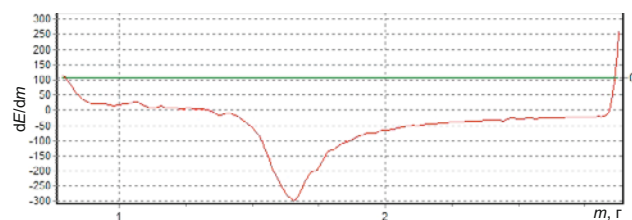


Рис. 2. Дифференциальная форма кривой потенциометрического титрования

кривой при прохождении точки эквивалентности (ТЭ). Такие возможности ПО титратора позволяют корректировать время титрования.

На дисплей выводится график зависимости величины диффузионного тока (при амперометрическом титровании) и ЭДС электродной системы (при потенциометрическом титровании) от массы титранта (рис. 1).

Координаты точки эквивалентности отображаются на дисплее. Полученные данные используются при расчете конечного результата анализа.

Обработку кривой титрования с ее переводом в дифференциальную форму и определение точки эквивалентности автоматически осуществляет ПО титратора (рис. 2).

Компьютерная обработка кривых титрования (определение ТЭ и объема титранта, пошедшего на титрование) позволяет уменьшить нижнюю границу определяемых содержаний, значительно расширяет рабочий диапазон определяемых содержаний и повышает точность анализа.

Данный прибор позволяет титровать малые содержания ванадия (0,00005 г) при малом расходе титранта (концентрация титранта — 0,5 г/кг) с высокой точностью, используя минимальную скорость титрования.

Титратор «Титрион» использовали для определения ванадия потенциометрическим методом с весовым титрованием в комплектах СО для спектрального анализа легированных чугунов ИСО ЧГ46 – ИСО ЧГ48, ИСО ЧГ51 – ИСО ЧГ53 и в СО стали УНЛ 6г (табл. 1). Определение проводили в режиме «Регистрация кривой титрова-

Таблица 1. Результаты определения ванадия

Индекс СО	Аттестованное значение A , %	Расширенная неопределенность аттестованного значения $U_{0,95}(A)$, %	Среднее значение массовой доли ванадия X , %	Воспроизведение массовой доли ванадия $ X - A $, %	Норматив контроля воспроизведения массовой доли ванадия Δ , %
ИСО ЧГ46	0,109	0,002	0,106	0,002	0,005
ИСО ЧГ48	0,0016	0,0002	0,0019	0,0002	0,0004
ИСО ЧГ51	0,293	0,006	0,288	0,006	0,009
ИСО ЧГ52	0,0049	0,0005	0,0050	0,0005	0,0008
ИСО ЧГ53	0,137	0,003	0,133	0,003	0,006
УНЛ16г	0,207	0,005	0,204	0,005	0,008

Таблица 2. Перечень аттестованных методик (методов) измерений

Номер документа по отраслевому реестру (по Федеральному реестру)	Определяемый компонент	Материал	Диапазон определяемых содержаний, %
МХ-0234–99 ред. 2015 (ФР.1.31.2016.23872)	Церий	Сталь, чугун	0,01 – 0,1
НДИ 01.01.02.03.128–2013	Ванадий	Сталь, чугун	0,003 – 5,0
		Сплавы прецизионные	5,0 – 10,0
НДИ 01.01.03.04.06.131–2013 (ФР. 1. 31. 2017. 27149)	Ванадий	Сталь	0,02 – 0,30
		Сплавы на никелевой основе	0,02 – 0,2
		Феррохром	0,05 – 0,15
		Руды хромовые и концентраты	0,04 – 0,10
НДИ 01.01.02.03.04.05.06.136–2013	Хром	Сталь, чугун	0,10 – 35
		Сплавы на никелевой основе, сплавы прецизионные	0,1 – 30,0
		Феррохром	25 – 99,9
		Ферросиликохром	25 – 60
		Хром металлический	96 – 99,9
	Оксид хрома (III)	Руды хромовые и концентраты	20 – 50
		Огнеупоры	1,0 – 65
НДИ 01.01.02.04.05.06.145–2014 (ФР. 1. 31. 2016. 25287)	Марганец	Сталь, чугун	1,0 – 20
		Руды марганцевые и концентраты	40 – 60
		Ферросиликомарганец	50 – 80
		Ферромарганец	65 – 95
		Марганец металлический	80 – 98
		Шлак марганцевый	40 – 60
	Оксид марганца (II)	Шлаки, флюсы	0,5 – 50

ния» с выполнением автоматического титрования и регистрацией полной кривой титрования.

Экспериментальные данные обрабатывали по следующей схеме: после проверки приемлемости полученных результатов в условиях повторяемости и внутрилабораторной прецизионности для оценивания воспроизведения массовой доли ванадия в ГСО использовали норматив контроля Δ , вычисляемый по формуле:

$$\Delta = \sqrt{U_{0,95}^2(A) + 4\sigma_{R,л}^2/N},$$

где $U_{0,95}(A)$ — расширенная неопределенность [или характеристика погрешности $\sigma_{0,95}(A)$] аттестованного значения СО для доверительной вероятности 0,95; $\sigma_{R,л}$ — среднеквадратическое отклонение, характеризующее внутрилабораторную прецизионность результатов измерений, вычисленное в соответствии с СТО 20872050.СМК.СК.09–2013 [3]; N — число средних результатов.

Применение весового автоматического титратора «Титрион» значительно уменьшает трудозатраты оператора при обработке кривых титрования и ускоряет расчет результатов анализа. Это позволяет сократить время анализа и улучшить его метрологические характеристики.

Разработанные методики определения ванадия, хрома, марганца и церия с использованием

весового автоматического титратора «Титрион», предназначенные для установления химического состава СО и аналитического контроля сырья и материалов черной металлургии, внесены в отраслевой и федеральный реестры (табл. 2).

Методики охватывают практически всю номенклатуру ГСО состава сырья и материалов металлургического производства в широком диапазоне определяемых содержаний ванадия, хрома, марганца и церия.

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ 22536.12–88. Сталь углеродистая и чугун нелегированный. Методы определения ванадия. — М.: Изд-во стандартов, 1989. С. 94 – 104.
2. ГОСТ 12351–2003. Стали легированные и высоколегированные. Методы определения ванадия. — М.: Изд-во стандартов, 2004. — 15 с.
3. СТО 20872050.СМК.СК.09–2013. Стандарт организации. Оценка метрологических характеристик стандартных образцов металлургического производства. — Екатеринбург: ЗАО «Институт стандартных образцов», 2013.

REFERENCES

1. RF State Standard GOST 22536.12–88. Carbon steel and unalloyed cast iron. Methods for determination of vanadium. — Moscow: Izd. Standartov, 1989. P. 94 – 104. [in Russian].
2. RF State Standard GOST 12351–2003. Alloyed and high alloyed steels. Methods for determination of vanadium. — Moscow: Izd. Standartov, 2004. — 15 p. [in Russian].
3. STO 20872050.SMK.SK.09–2013. Standard of organization. Estimation of metrological characteristics of reference materials of metallurgical production. — Yekaterinburg: ZAO "Institut standartnykh obraztsov", 2013 [in Russian].