

Аналитический контроль сырья и продукции в металлургии на основе применения сертифицированных стандартных образцов

В. В. Степановских¹, Е. К. Колпакова¹, Р. К. Хузагалеева¹

УДК 543.68

Институтом стандартных образцов разработаны нормы точности, которые определяют единые метрологические требования к методикам (методам) измерения и стандартным образцам. Производимые ЗАО «ИСО» сертифицированные стандартные образцы соответствуют по матрице реальным материалам металлургического производства. На основе применения матричных сертифицированных стандартных образцов и норм точности создана система метрологического обеспечения аналитического контроля металлургических материалов, включающая аттестацию методик измерений, оперативный и внутрилабораторный контроль результатов, аттестацию стандартных образцов предприятий, межлабораторные сличительные испытания и др.

Ключевые слова: достоверность результатов измерений, определение химического состава, нормы точности, стандартный образец, методика измерений

Аналитический контроль материалов металлургического производства основан на применении методик измерений (МИ) и стандартных образцов (СО). Согласованность получаемых результатов определяется точностью методик и точностью установления аттестуемых характеристик стандартных образцов.

Основная структура системы стандартных образцов материалов черной металлургии сформирована Институтом стандартных образцов к концу 70-х годов прошлого века*.

Несмотря на требование «обязательного применения СО при химическом анализе продукции

предприятий металлургической промышленности», закрепленное еще в 1939 году Постановлением Экономсовета при Совнаркомом Союза ССР [1], способы применения СО и решаемые при этом задачи были весьма ограничены.

Анализируя методики в 70-х годах прошлого века, Н. П. Комарь отмечал: «Мы имеем дело с захлестывающим потоком методик..., за точность которых никто не отвечает» [2].

Приказом Минчермета СССР № 411 от 22 мая 1978 года на ИСО ЦНИИчермета возложены обязанности Головной организации метрологической службы отрасли по стандартным образцам и измерениям химического состава металлов и сплавов.

Значительная доля методик в эти годы не имела показателей точности. Стандартизованные методики включали допускаемые расхождения $d_3(d_2)$ для 3(2) результатов параллельных определений и «норматив» контроля правильности для результата воспроизведения аттестованного значения СО, равный $0,5 \cdot d_3$.

¹ ЗАО «Институт стандартных образцов», Екатеринбург, Россия.

* Институт организован в 1963 году как Всесоюзный институт стандартных образцов и спектральных эталонов (ВНИИСО), в 1974 году преобразован в Институт стандартных образцов ЦНИИчермета им. И. П. Бардина (ИСО ЦНИИчермета), с 1992 года – ЗАО «Институт стандартных образцов» (ЗАО «ИСО»).

При этом допускаемые расхождения d_3 ($P=0,95$) устанавливались на согласительных совещаниях по обсуждению проектов стандартов «по соглашению сторон». Как правило, они основывались на практическом опыте металлургических лабораторий и соответствовали «гарантируемой точности» результатов анализа.

С конца 70-х годов институт проводит исследования по оценке фактической точности химического анализа материалов черной металлургии. Цель исследований – создание основы для нормирования точности анализа. В качестве основных тезисов при планировании исследований приняты утверждения:

- после достаточной отработки химические методики анализа материалов черной металлургии оказываются равноточными... [3];
- равноточность химических методик позволяет получить единую концентрационную зависимость в логарифмических координатах путем объединения данных анализа, полученных по различным методикам [4].

В качестве источников измерительной информации использованы результаты межлабораторных экспериментов (МЛЭ) по аттестации отечественных и зарубежных СО, а также результаты активных российских и международных межлабораторных сличений.

Методическая схема включала вычисление концентрационной зависимости

$$\lg \sigma_k = b \lg C + \lg a, \quad (1)$$

где σ_k – стандартное квадратическое отклонение (СКО) воспроизводимости результатов МЛЭ; b – коэффициент регрессии; $\lg a$ – свободный член; C – концентрация аналита, %.

Потенцируя уравнение (1), получали итоговое выражение концентрационной зависимости стандартного отклонения, характеризующего межлабораторную воспроизводимость результатов определения элемента (компонента) в том или ином виде материала

$$\sigma_k = a C^b. \quad (2)$$

Показано, что для большинства элементов коэффициент $b=0,5$ в формуле (2), а величина коэффициента a является своеобразным независимым от концентрации показателем точности (межлабораторной воспроизводимости) методик количественного химического анализа.

Обоснование алгоритма обработки данных изложено в статьях и монографиях сотрудников института [5-7].

В результате проведенных исследований разработаны и утверждены отраслевые нормы точности в виде методических указаний Министерства черной металлургии СССР МУ МО 14-1-61-90 [8], включающих значения СКО и рекомендации по их применению в аналитическом контроле.

Наличие СО, изготовленных из реальных материалов металлургического производства и выполняющих роль средств контроля, и норм точности, характеризующих современный уровень развития методов аналитической химии, позволило создать систему метрологического обеспечения всех этапов аналитического контроля: аттестации МИ, оперативного контроля, внутрилабораторного статистического контроля, контроля правильности получаемых результатов, внешнего контроля, разработки и аттестации стандартных образцов предприятий (СОП) и др. Соответствующие нормативные документы разработаны и утверждены МЧМ СССР [9-13].

Практическое применение норм точности в более чем 40-летний период показало их эффективность. В 2010 году введена в действие рекомендация М 20-2010 [14], включающая нормы точности в виде СКО. Перечень элементов (компонентов), для которых установлены нормы точности, приведен в табл. 1.

В 2012 году введен в действие обобщающий национальный стандарт – ГОСТ Р 54569-2011 «Чугун, сталь, ферросплавы, хром и марганец металлические. Нормы точности количественного химического анализа» [15].

Разработанные нормы точности введены в межгосударственные и национальные стандарты: ГОСТ 18895-97 «Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа»; ГОСТ Р 54153-2010 «Сталь. Метод атомно-эмиссионного спектрального анализа»; ГОСТ Р 55080-2012 «Чугун. Метод рентгенофлуоресцентного анализа»; ГОСТ Р 55410-2013 (ИСО 12677:2011) «Огнеупоры. Химический анализ рентгенофлуоресцентным методом» и др.

Внедрение отраслевых норм точности позволяет установить обоснованные требования к точности определения метрологических характеристик СО, в том числе оценкам их однородности, характеристики и стабильности. Выпускаемые ЗАО «ИСО» сертифицированные стандартные образцы соответствуют установленным нормам точности.

Номенклатура матричных стандартных образцов металлургических материалов в России, составляющая более 500 типов, позволяет обеспечить аналитические лаборатории СО, близкими по композиции и содержанию определяемого элемента

Таблица 1. Перечень материалов и элементов (компонентов), для которых установлены нормы точности

Методы анализа	
Материал	Элемент (компонент)
Химические и физико-химические («мокрая» химия)	
Железо чистое, чугуны, сталь	C, Si, Mn, S, Cr, Ni, P, W, Mo, V, Nb, Cu, Al, N, Ti, Co, Zr, B, Se, Ce, Mg, Ca, Sn, Sb, Zn, As, Pb
Ферросплавы, хром и марганец металлические, лигатуры с РЗМ, модификаторы	C, Si, Mn, S, P, Cr, W, Mo, V, сумма Nb+Ta, Cu, Al, N, Ti, B, Ca, Mg, Fe, Co, Zr, Ce, РЗМ в пересчете на оксиды, Bi, Sn, As, Sb, Zn, Pb
Сплавы на никелевой основе, сплавы на железоникелевой основе, сплавы прецизионные	C, Si, Mn, S, P, Cr, Ni, W, Mo, V, Nb, Cu, Al, Ti, Co, Fe, B, Mg, Ce, Pb
Огнеупоры, флюсы, шлаки	SiO ₂ , CaO, MgO, Al ₂ O ₃ , MnO, TiO ₂ , Cr ₂ O ₃ , CaF ₂ , сумма ZrO ₂ +Hf, Fe ₂ O ₃ , FeO, Fe _{общ} , V ₂ O ₅ , K ₂ O, Na ₂ O, S, P ₂ O ₅
Железорудное сырье	Fe _{общ} , Fe ₂ O ₃ , Fe _{мет} , FeO, SiO ₂ , P, S, Al ₂ O ₃ , CaO, MgO, MnO, V ₂ O ₅ , TiO ₂ , C, NiO, Cr ₂ O ₃ , BaO, Cu
Аморфные сплавы	C, Si, Ni, S, P, B
Кокс	S, P, K ₂ O, Na ₂ O, зольность
Пятиокись ванадия	V ₂ O ₅ , SiO ₂ , CaO, MnO, TiO ₂ , C, P, S, Fe _{общ} , K ₂ O, Na ₂ O
Пылевыбросы металлургических агрегатов	Fe _{общ} , FeO, SiO ₂ , CaO, MgO, Al ₂ O ₃ , MnO ₂ , S, P, C, Cr ₂ O ₃ , NiO, TiO ₂ , V ₂ O ₅ , CuO, F, Co, Sn, Zn, Pb, As
Спектральные	
Сталь	C, S, P, Si, Mn, Cr, Ni, Co, Cu, Al, As, Mo, W, V, Ti, Nb, Zr, Pb, Sn, Zn, Sb, B, Bi, Ca, N, Mg, Ce
Чугуны	C, S, P, Si, Mn, Cr, Ni, Co, Cu, Al, As, Mo, V, Ti, Mg, Sn, Sb
Сплавы на никелевой основе	C, S, P, Si, Mn, Cr, W, Mo, V, Cu, Al, Ti, Co, Fe, Nb, B, Ce
Прецизионные сплавы	C, S, P, Si, Mn, Cr, Ni, Co, Cu, Ti
Методы восстановительного плавления	
Сталь, сплавы, чугуны	O, N, H

к анализируемым пробам, что гарантирует достоверность аналитического контроля сырья и материалов черной металлургии.

Литература

1. О стандартных образцах по химическому анализу продукции предприятий металлургической промышленности: Постановление Экономсовета при Совнаркомом Союза ССР от 3 апреля 1939 г. № 290.
2. Комарь Н. П. Химическая метрология, ее прошлое, настоящее и будущее. *Изв. вуз. Химия и химическая технология*. 1975. 18(3): 343-355.
3. Шаевич А. Б. Измерение и нормирование химического состава. М.: Изд-во стандартов, 1971. 280 с.
4. Püschel R. Zum Problem der „Genauigkeit“ chemischer Analysen. *Mikrochimica Acta*. 1968. 56(4): 783-801.
5. Плинер Ю. Л., Свечникова Е. А., Огурцов В. М. Управление качеством химического анализа в металлургии. М.: Изд-во «Металлургия», 1979. 208 с.
6. Плинер Ю. Л., Кузьмин И. М. Метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции. М.: Изд-во «Металлургия», 1989. 216 с.
7. Плинер Ю. Л., Кузьмин И. М., Пырина М. П., Степановских В. В. Точность аналитического контроля черных металлов. М.: Изд-во «Металлургия», 1994. 256 с.
8. МУ МО 14-1-61-90. Методические указания. Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии. Свердловск: ИСО ЦНИИЧМ, 1990. 19 с.
9. МУ МО 14-1-3-90. Аттестация не стандартизованных методик количественного химического анализа. Свердловск: ИСО ЦНИИЧМ, 1990. 24 с.
10. МУ МО 14-1-4-90. Разработка и утверждение стандартных образцов предприятий. Свердловск: ИСО ЦНИИЧМ, 1990. 44 с.
11. МУ МО 14-1-6-90. Метрологическая экспертиза проектов стандартов на материалы черной металлургии и методы их количественного химического анализа. Свердловск: ИСО ЦНИИЧМ, 1990. 8 с.
12. МУ МО 14-1-9-90. Статистический контроль качества работы аналитических лабораторий предприятий и организацией черной металлургии. Свердловск: ИСО ЦНИИЧМ, 1990. 12 с.
13. М 11-90. Методика контроля химических реактивов на базе применения стандартных образцов. Свердловск, 1990. 7 с.
14. М 20-2010. Рекомендация. Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии. Екатеринбург: ЗАО «Институт стандартных образцов», 2010. 37 с. (С изменением № 1 от 24.02.2014).

15. ГОСТ Р 54569-2011. Чугун, сталь, ферросплавы, хром и марганец металлические. Нормы точности количественного химического анализа. М.: Стандартинформ, 2012. 16 с.

References

1. On reference materials for chemical analysis of products of metallurgical industry enterprises: Resolution of the Economic Council under the Council of People's Commissars of the USSR of April 3, 1939, No. 290 [in Russ.].
2. Komar N. P. Chemical metrology, its past, present and future. *Izvestiya vuz. Chemistry and chemical technology*. 1975; 18(3), 343-355 [in Russ.].
3. Shaevich A. B. *Measurement and regulation of chemical composition*. Moscow: Izdatel'stvo standartov Publ., 1971. 280 p. [in Russ.].
4. Püschel R. Zum Problem der „Genauigkeit“ chemischer Analysen. *Mikrochimica Acta*. 1968. 56(4): 783-801.
5. Pliner Yu. L., Svechnikova E. A., Ogurtsov V. M. *Quality management of chemical analysis in metallurgy*. Moscow: Izdatel'stvo Metallurgija Publ., 1979. 208 p. [in Russ.].
6. Pliner Yu. L., Kuzmin I. M. *Metrological problems of analytical quality control of metal products*. Moscow: Izdatel'stvo Metallurgija Publ., 1989. 216 p. [in Russ.].
7. Pliner Yu. L., Kuzmin I. M., Pyrina M. P., Stepanovskikh V. V. *Accuracy of analytical control of ferrous metals*. Moscow: Izdatel'stvo Metallurgija Publ., 1994. 256 p. [in Russ.].
8. MU MO 14-1-61-90. Guidelines. Accuracy Standards for Quantitative Chemical Analysis of Ferrous Metallurgy Materials. Sverdlovsk: ISO TsNIChM Publ., 1990. 19 p. [in Russ.].
9. MU MO 14-1-3-90. Certification of Non-Standardized Methods of Quantitative Chemical Analysis. Sverdlovsk: ISO TsNIChM Publ., 1990. 24 p. [in Russ.].
10. MU MO 14-1-4-90. Development and Approval of Standard Samples of Enterprises. Sverdlovsk: ISO TsNIChM Publ., 1990. 44 p. [in Russ.].
11. MU MO 14-1-6-90. Metrological Expertise of Draft Standards for Ferrous Metallurgy Materials and Methods of Their Quantitative Chemical Analysis. Sverdlovsk: ISO TsNIChM Publ., 1990. 8 p. [in Russ.].
12. MU MO 14-1-9-90. Statistical quality control of analytical laboratories of ferrous metallurgy enterprises and organizations. Sverdlovsk: ISO TsNIChM Publ., 1990. 12 p. [in Russ.].
13. M 11-90. Methodology for Control of Chemical Reagents Based on the Use of Standard Samples. Sverdlovsk, 1990. 7 p. [in Russ.].
14. M 20-2010. Recommendation. Accuracy Standards for Quantitative Chemical Analysis of Ferrous Metallurgy Materials. Yekaterinburg: ZAO Institute of Standard Samples Publ., 2010. 37 p. (With Amendment No. 1 of 24.02.2014) [in Russ.].
15. GOST R 54569-2011. Cast Iron, Steel, Ferroalloys, Metallic Chromium and Manganese. Accuracy Standards for Quantitative Chemical Analysis. Moscow: Standartinform Publ., 2012. 16 p. [in Russ.].

Авторы / Authors

Степановских Валерий Васильевич, кандидат технических наук, директор ЗАО «Институт стандартных образцов», Екатеринбург. Область научных интересов: метрология химического анализа, разработка и сертификация стандартных образцов (СО).
Stepanovskikh Valerii Vasil'evich, candidate of technical sciences, Director of the Institute for Certified Reference Materials, Ekaterinburg. Research interests: metrology of chemical analysis, development and certification of reference materials (RM).
v.stepanovskikh@icrm-ekb.ru
ORCID: 0009-0004-5729-8837

Колпакова Елена Константиновна, руководитель Центра приготовления и аттестации стандартных образцов ЗАО «Институт стандартных образцов», Екатеринбург. Область научных интересов: метрология химического анализа, организация межлабораторных экспериментов по аттестации СО, разработка и приготовление материала СО.
Kolpakova Elena Konstantinovna, Head of the Center for Preparation and Certification of Certified reference materials of the Institute for Certified Reference Materials, Ekaterinburg. Research interests: metrology of chemical analysis, organization and implementation of interlaboratory experiments on certification of RMs, development and preparation of CRM materials.
e.kolpakova@icrm-ekb.ru

Хузagalеева Рашида Константиновна, руководитель службы качества СО ЦПА ЗАО «Институт стандартных образцов». Область научных интересов: метрология химического анализа, статистические методы обработки аналитических данных, испытания СО в целях утверждения типа, сертификация СО.
Khuzagalееva Rashida Konstantinovna, Head of the Quality Service of Reference Materials of the CPC of the Institute for Certified Reference Materials, Ekaterinburg. Research interests: metrology of chemical analysis, statistical methods for analytical data processing, testing of CRM for the purpose of type approval, certification of reference materials.
mle@icrm-ekb.ru

Конфликт интересов / Conflict of Interest

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.
The authors declare no conflict of interest.

Статья поступила в редакцию 04.10.2024
Принята к публикации 25.10.2024



ИСО

Закрытое акционерное общество
Институт стандартных образцов

1 является ведущим производителем сертифицированных стандартных образцов (ССО) сырья и материалов металлургического производства в РФ и странах СНГ

3 входит в состав Государственной службы стандартных образцов (ГССО) состава и свойств веществ и материалов

2 имеет многолетний опыт разработки, характеристики и испытаний ССО, в том числе стандартных образцов утвержденного типа

4 включен в Национальный Реестр «Ведущие научные организации России»

Информация о метрологических и технических характеристиках ССО, в том числе каталог выпускаемых ССО размещены на сайте института:
<http://icrm-ekb.ru/catalog/>

620057, г. Екатеринбург,
ул. Ульяновская, 13а
+7 (343) 228-18-99
iso@icrm-ekb.ru

По вопросам поставки стандартных образцов:
+7 (343) 228-18-92,
market@icrm-ekb.ru