



® ИСО

60 лет

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ, ИСПЫТАНИЯ В ЦЕЛЯХ УТВЕРЖДЕНИЯ ТИПА И СЕРТИФИКАЦИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Валерий Васильевич Степановских

ЗАО «Институт стандартных образцов»

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА И ИСПЫТАНИЯ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В ЦЕЛЯХ УТВЕРЖДЕНИЯ ТИПА БЛИЗКИ ПО ОПРЕДЕЛЕНИЯМ:

- **Характеризация стандартного образца (СО):** Определение значений свойств или признаков СО (ГОСТ ISO Guide 30-2019).
- **Характеризация СО:** Процедура определения значений свойств СО как часть процесса сертификации (аттестации) (ГОСТ ISO Guide 35-2015).

Характеризация является одним из этапов производства СО, поэтому её проводит разработчик (производитель) СО.

- **Испытания стандартных образцов... в целях утверждения типа** (далее по тексту Испытания СО) – работы по определению метрологических и технических характеристик однотипных СО. Решение об утверждении типа стандартных образцов принимается Росстандартом на основании положительных результатов испытаний стандартных образцов (ФЗ «Об обеспечении единства измерений» от 26.06.2008 N 102-ФЗ).

ХАРАКТЕРИЗАЦИЯ (ИСПЫТАНИЯ) МАТРИЧНЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Практика характеристики (испытаний) СО материалов металлургического производства показывает, что определение значений аттестуемых характеристик СО в России, проводят разными способами:

- по результатам **межлабораторного эксперимента** (МЛЭ),
- по результатам **прямых измерений**(?) на эталоне (испытания СО).



ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ АТТЕСТУЕМЫХ ХАРАКТЕРИСТИК СО ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ЯВЛЯЕТСЯ МИРОВОЙ ПРАКТИКОЙ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ МАТРИЧНЫХ СО

Характеризация аттестуемых значений СО по результатам МСИ базируется на концепции :

Для многих измеряемых величин отсутствуют референтные методики измерений, обеспечивающие точные результаты при надлежащем уровне неопределенности. В этих случаях необходимо найти другие способы повышения надежности приписанного значения. Характеризация по результатам МСИ использует ряд наборов данных, полученных с использованием различных методик измерений и/или в различных лабораториях чтобы:

- а) продемонстрировать **отсутствие существенного смещения в методиках измерений**, показав, что независимые методики дают одни и те же результаты;
- б) продемонстрировать отсутствие значительной лабораторной погрешности для каждой лаборатории путем согласования результатов;
- в) повысить надежность приписанного значения за счет усреднения результатов, тем самым уменьшая влияние повторяемости и рандомизации и уменьшая влияние межлабораторных или межметодических вариаций.

(ISO GUIDE 35:2017)

ИСПЫТАНИЯ СО ПО РЕЗУЛЬТАТАМ **ПРЯМЫХ ИЗМЕРЕНИЙ** НА ГОСУДАРСТВЕННОМ ПЕРВИЧНОМ ЭТАЛОНЕ ВЫЗЫВАЮТ РЯД ВОПРОСОВ

В соответствии с 102-ФЗ «Об обеспечении единства измерений»:

*«измерения, относящиеся к сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, должны выполняться по первичным референтным методикам (методам) измерений, референтным методикам (методам) измерений и другим аттестованным методикам (методам) измерений, **за исключением методик (методов) измерений, предназначенных для выполнения прямых измерений** с применением средств измерений утвержденного типа, прошедших поверку».*

Методики для прямых измерений аттестации не подлежат?!...

«Методики (методы) измерений, предназначенные для выполнения **прямых измерений, вносятся в эксплуатационную документацию на средства измерений**. Подтверждение соответствия этих методик (методов) измерений обязательным метрологическим требованиям к измерениям осуществляется в процессе утверждения типов данных средств измерений.»

В России действует более 700 национальных и межгосударственных стандартов на методики анализа различных материалов методами ИСП АЭС и ИСП МС

ГОСТ Р 55079-2012 «СТАЛЬ. МЕТОД АТОМНО-ЭМИССИОННОГО АНАЛИЗА С ИНДУКТИВНО СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ»

Например, ГОСТ Р 55079-2012 «Сталь. Метод атомно-эмиссионного анализа с индуктивно связанной плазмой» включает следующую схему анализа:

- Приготовление градуировочных растворов (V, Mo, W, Ti, Si, Cu, Al, Cr, Ni, Mn, Fe).
- Установление градуировочных характеристик (для каждого анализируемого элемента).
- Приготовление растворов анализируемой пробы и ГСО
- Приготовление раствора контрольного опыта («холостой раствор») для учета загрязнения реактивов определяемыми элементами.
- Приготовление рекалибровочных растворов
- Контроль стабильности градуировочных характеристик.
- Оценка повторяемости, промежуточной прецизионности и правильности результатов измерений.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАСТВОРОВ АНАЛИЗИРУЕМОЙ ПРОБЫ

Навеску пробы массой 0,1000 г помещают в стеклянный стакан вместимостью 150-200 см³, приливают 20 см³ раствора HCl 1:1, накрывают часовым стеклом и нагревают до растворения навески. Осторожно приливают 1 см³ и упаривают полученный раствор до объема 10 см³. Раствор охлаждают, обмывают стенки стакана и часовое стекло дистиллированной водой. Полученный раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 см³, доводят до метки дистиллированной водой и перемешивают.

Если при растворении пробы остается нерастворимый осадок, то раствор пробы фильтруют в мерные колбы вместимостью 200 см³ через фильтр "белая лента", промывают осадок на фильтре вначале небольшими порциями горячего раствора HCl 2:100 до исчезновения желтой окраски фильтра, а затем горячей водой. Помещают фильтры в платиновые тигли. Высушивают, озоляют при температуре ~800°C. Полученный остаток сплавляют при 1000°C с 1-1,5 г смеси Na₂CO₃+Na₂B₄O₇·10H₂O 2:1. Плав выщелачивают при умеренном нагревании раствором HCl 1:9. Полученный раствор присоединяют к основному фильтрату, доводят до метки дистиллированной водой, перемешивают.

Определяемый элемент	Диапазон определяемой массовой доли, %
Кремний	От 0,01 до 5,0
Марганец	От 0,01 до 5,0
Хром	От 0,01 до 30
Никель	От 0,01 до 30
Кобальт	От 0,01 до 5,0
Медь	От 0,01 до 5,0
Алюминий	От 0,01 до 5,0
Вольфрам	От 0,01 до 5,0
Молибден	От 0,005 до 5,0
Ванадий	От 0,005 до 2,0
Титан	От 0,005 до 5,0
Цирконий	От 0,01 до 0,50

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕРВИЧНЫЙ ЭТАЛОН

ГЭТ 196-2015

ГПЭ единиц массовой (молярной) доли и массовой (молярной) концентрации компонентов в жидких и твердых веществах и материалах на основе спектральных методов. Данные из ФГИС «Аршин» **а)** и

ГЭТ 196-2023 с сайта ВНИИОФИ **б)**

а)

Наименование физической величины, диапазон измерений	Относительная расширенная неопределенность при $k=2\%$
Массовая доля компонента, % (абс.) от $1 \cdot 10^{-10}$ до 99,99	от 0,086 до 2,0

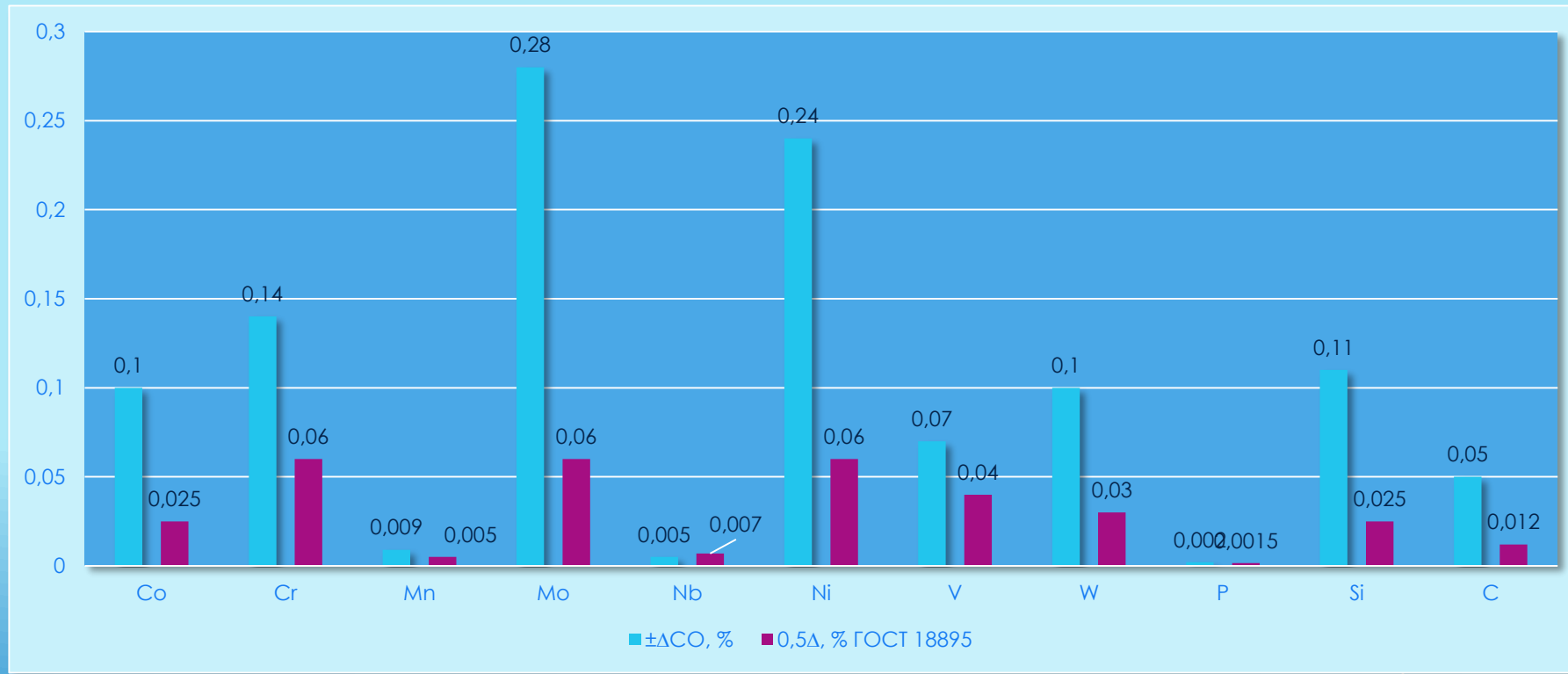
б)

Наименование физической величины, диапазон измерений	Относительная расширенная неопределенность при $k=2\%$
Массовая доля компонента, % (абс.) от $1 \cdot 10^{-8}$ до 99,99	от 0,12 до 2,0

ГСО 11743-2021. ПОГРЕШНОСТЬ СО СОСТАВА ЦЕМЕНТУЕМОЙ ТЕПЛОСТОЙКОЙ ПОДШИПНИКОВОЙ СТАЛИ ВКС17-1 (комплект ВКС-17).

Индекс СО в комплекте	Co	Cr	Mn	Mo	Nb	Ni	V	W	P	Si	C
ВКС17-1 А _{СО} , %	0,98	3,72	0,084	4,45	0,068	4,34	1,23	0,86	0,018	0,75	0,30
±Δ _{СО} , %	0,10	0,14	0,009	0,28	0,005	0,24	0,07	0,10	0,002	0,11	0,05
Δ, % ГОСТ 18895	0,05	0,12	0,008	0,12	0,016	0,12	0,08	0,06	0,003	0,06	0,024
0,5Δ, %	0,025	0,06	0,004	0,06	0,008	0,06	0,04	0,03	0,0015	0,030	0,012
σ _R , % ГОСТ Р 54569	0,024	0,060	0,0055	0,060	0,0073	0,060	0,040	0,032	0,0016	0,028	0,012
Δ=1,96σ _R , %	0,05	0,12	0,011	0,12	0,014	0,12	0,08	0,06	0,003	0,05	0,024

СОПОСТАВЛЕНИЕ ПОГРЕШНОСТИ АТТЕСТОВАННЫХ ЗНАЧЕНИЙ СО ВКС17-1 С НОРМАМИ ТОЧНОСТИ ГОСТ 18895



ПРЕДСТАВЛЯЕТСЯ ЦЕЛЕСООБРАЗНЫМ:

- Уточнить область возможного применения ГЭТ-196 и перейти от «прямых измерений на эталоне» к измерениям по аттестованным методикам.
- Уточнить перечень материалов, которые могут исследоваться на этом эталоне.
- Уточнить перечень и диапазоны концентраций определяемых элементов, поскольку для определения каждого элемента нужны чистые вещества или стехиометрические соединения.
- Рассмотреть существования такого эталона, поскольку спектральные измерения являются косвенными и применяемые в эталоне средства измерений требуют градуировки.

И НАПОСЛЕДОК РИТОРИЧЕСКИЙ ВОПРОС О СЕРТИФИЦИРОВАННЫХ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ:

Сертифицированный стандартный образец; ССО (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, связанная с ним неопределенность, и утверждение о метрологической прослеживаемости (п. 2.1.2 ГОСТ ISO Guide 30-2019).

Во введении ГОСТ 8.315-2019 подчеркивается, что стандартные образцы категорий ГСО, МСО, СО КОOMET по своему метрологическому статусу являются **сертифицированными стандартными образцами**.

Ознакомление с отдельными СО утвержденного типа во ФГИС «Аршин» позволяет усомниться в соответствии отдельных ГСО требованиям, предъявляемым к сертифицированным СО.

Как Вы считаете? 😊

БЛАГОДАРЮ ЗА ВНИМАНИЕ

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

620057, РФ, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, 13-а

www.icrm-ekb.ru E-mail: iso@icrm-ekb.ru