Общество с ограниченной ответственностью «Южполиметалл-Холдинг»
(ООО «ЮПХ»)

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ООО «ЮПХ»
_____ С.А. Буянов
«__» 04 2026 г.

Методика измерений массовой доли химических элементов в пробах сталей и изделиях из сталей рентгенофлуоресцентным методом на анализаторах рентгенофлуоресцентных портативных МетЭксперт, анализаторах рентгенофлуоресцентных МетЭксперт-Т и анализаторах рентгенофлуоресцентных энергодисперсионных модернизированных АДК ПРИЗМА-М

МИ 001-2026

МОСКВА 2026 г.

Предисловие

СВЕДЕНИЯ О РАЗРАБОТКЕ

РАЗРАБОТАНА: Обществом с ограниченной ответственностью «Южполиметалл-Холдинг», 117638, г. Москва, Варшавское шоссе, 56, стр. 2. тел. +7(499)613-11-77.

СВЕДЕНИЯ ОБ АТТЕСТАЦИИ

АТТЕСТОВАНА: Уральским научно-исследовательским институтом метрологии – филиалом Федерального государственного унитарного предприятия «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева», 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4.

Аттестат аккредитации на право аттестации методик (методов) измерений и проведения метрологической экспертизы документов № RA.RU.311866 от 07.09.2016 г.

СВЕДЕНИЯ О РЕГИСТРАЦИИ

Регистрационный номер методики измерений в Федеральном информационном фонде по обеспечению единства измерений: ФР.1.31.2026.53788.

ВВЕДЕНА ВПЕРВЫЕ

Содержание

1 Назначение и область применения 4
2 Нормативные ссылки 5
3 Требования к показателям точности измерений 5
4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам и материалам 7
5 Метод измерений 8
6 Требования безопасности, охраны окружающей среды 8
7 Требования к квалификации операторов 9
8 Требования к условиям измерений 9
9 Подготовка к выполнению измерений 9
10 Порядок выполнения измерений 11
11 Обработка результатов измерений 11
12 Оформление результатов измерений 12
13 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в разных лабораториях 12
14 Контроль точности результатов измерений 12
Библиография 14

Методика измерений массовой доли химических элементов в пробах сталей и изделиях из сталей рентгенофлуоресцентным методом на анализаторах рентгенофлуоресцентных портативных МетЭксперт, анализаторах рентгенофлуоресцентных МетЭксперт-Т и анализаторах рентгенофлуоресцентных энергодисперсионных модернизированных АДК ПРИЗМА-М

Дата введения: 08.04.2026 г.

1 Назначение и область применения

1.1 Настоящий документ разработан в соответствии с ГОСТ Р 8.563, ГОСТ Р ИСО 5725-(1÷6), РМГ 61 [1] и устанавливает методику измерений массовых долей химических элементов (кремния, титана, ванадия, хрома, марганца, кобальта, никеля, ниобия, молибдена, вольфрама, меди, алюминия, серы и фосфора) в пробах сталей и изделиях из сталей рентгенофлуоресцентным методом на анализаторах рентгенофлуоресцентных портативных МетЭксперт, анализаторах рентгенофлуоресцентных МетЭксперт-Т и анализаторах рентгенофлуоресцентных энергодисперсионных модернизированных АДК ПРИЗМА-М. Диапазоны измерений массовых долей химических элементов, %, приведены в таблице 1.

Таблица 1 – Диапазоны измерений массовых долей химических элементов

Определяемый элемент	Диапазон измерений массовой доли, %
Кремний	От 0,05 до 4,0 включ.
Никель	От 0,01 до 45,0 включ.
Хром	От 0,01 до 25,0 включ.
Марганец	От 0,01 до 20,0 включ.
Вольфрам	От 0,01 до 20,0 включ.
Ниобий	От 0,01 до 2,0 включ.
Молибден	От 0,01 до 10,0 включ.
Титан	От 0,01 до 3,0 включ.
Ванадий	От 0,01 до 5,0 включ.
Кобальт	От 0,02 до 10,0 включ.
Медь	От 0,05 до 0,5 включ.
Алюминий	От 0,05 до 3,0 включ.
Сера	От 0,05 до 1,0 включ.
Фосфор	От 0,05 до 0,1 включ.

1.2 Методика предназначена для применения в организациях, выполняющих экспрессный анализ сталей и изделий из них в целях производственного и технологического контроля.

2 Нормативные ссылки

В настоящей методике использованы ссылки на следующие документы в области стандартизации:

ГОСТ 12.1.005–88	Система стандартов безопасности труда. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны
ГОСТ 12.1.019–2017	Система стандартов безопасности труда. Электробезопасность. Общие требования и номенклатура видов защиты
ГОСТ 6456–82	Шкурка шлифовальная бумажная. Технические условия
ГОСТ 17299–78	Спирт этиловый технический. Технические условия
ГОСТ ISO/IEC 17025–2019	Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий
ГОСТ Р 8.563–2009	Государственная система обеспечения единства измерений. Методики (методы) измерений
ГОСТ Р 55878–2013	Спирт этиловый технический гидролизный ректификованный. Технические условия
ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения
ГОСТ Р ИСО 5725-6–2002	Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике

Примечание – При пользовании настоящей методикой целесообразно проверить действие ссылочных документов по соответствующему указателю стандартов, составленному по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный документ заменен (изменен), то при пользовании настоящей методикой следует руководствоваться замененным (измененным) стандартом. Если ссылочный документ отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Требования к показателям точности измерений

3.1 Выполнение измерений по настоящей методике обеспечивает получение результатов измерений массовой доли химических элементов в диапазоне измерений и с характеристиками точности измерений при доверительной вероятности $P = 0{,}95$, приведенными в таблице 2.

Таблица 2 – Диапазоны измерений, значения показателей повторяемости, воспроизводимости, правильности и точности результатов измерений

Диапазон измерений массовой доли, %	Показатель повторяемости (относительное среднее квадратическое отклонение повторяемости), $\sigma_{r,0}$, %	Предел повторяемости (для $n = 3$ результатов параллельных измерений), $r_{3,отн}$, %	Показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости), $\sigma_{R,0}$, %	Предел воспроизводимости (для $m = 2$ результатов измерений), $R_{отн}$, %	Показатель правильности (границы относительной систематической погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta_c$, %	Показатель точности (границы относительной погрешности при доверительной вероятности $P = 0,95$), $\pm\delta$, %
От 0,01 до 0,1 включ.	6	20	6	17	16	20
Св. 0,1 до 1 включ.	3	10	3	8	8	10
Св. 1 до 10 включ.	2	7	2	6	3	5
Св. 10 до 40 включ.	1	3	1	3	2	3

Примечания

1 Значения показателей воспроизводимости определены по экспериментальным данным, полученным в 2 лабораториях с участием 8 операторов (8 измерений в условиях квазимежлабораторной программы измерений по ГОСТ Р ИСО 5725).

2 При реализации методики в отдельной лаборатории могут быть оценены (в ходе специального эксперимента или при проведении внутреннего контроля) значения показателей качества результатов анализа, фактически обеспечиваемые в лаборатории. Для использования установленных значений погрешности в протоколах КХА необходимо оформить «Протокол установленных показателей качества результатов анализа…» в соответствии с РМГ 76 (приложение Б) [2].

3.2 Прослеживаемость результатов измерений по настоящей методике обеспечивается применением при реализации методики:

- стандартных образцов утверждённых типов, метрологические характеристики которых определены с участием компетентных лабораторий, применяющих аттестованные методики измерений, предусматривающие применение поверенных весов, прослеживаемых к ГЭТ 3-2020 «Государственный первичный эталон единицы массы (килограмм)» в соответствии с приказом Росстандарта РФ от 04.07.2022 № 1622 «Об утверждении Государственной поверочной схемы для средств измерений массы»,

- средств измерений утвержденного типа, прошедших поверку в соответствии с утвержденными государственными поверочными схемами.

Примечание – При применении стандартных образцов утвержденного типа состава сталей, обладающих установленной метрологической прослеживаемостью к государственным первичным эталонам единиц величин, будет реализовываться прослеживаемость результатов измерений по настоящей методике к соответствующим ГЭТ.

4 Требования к средствам измерений, вспомогательным устройствам и материалам

При выполнении измерений массовых долей химических элементов применяют следующие средства измерений, вспомогательные устройства и материалы:

4.1 Анализатор рентгенофлуоресцентный портативный МетЭксперт (ФИФ ОЕИ № 38946-08), или анализатор рентгенофлуоресцентный МетЭксперт-Т (ФИФ ОЕИ № 95881-25), или анализатор рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный модернизированный АДК ПРИЗМА-М (ФИФ ОЕИ № 80517-20) производства ООО «ЮПХ», г. Москва (далее – анализатор).

4.2 Прибор комбинированный Testo 622 (ФИФ ОЕИ № 53505-13).

4.3 Стандартные образцы утвержденных типов (далее – ГСО) состава сталей с аттестованными значениями массовых долей элементов (Si, Ti, V, Cr, Mn, Co, Ni, Nb, Mo, W, Cu, Al, S и P), соответствующих диапазонам измерений по настоящей методике (см. табл. 1), и границами относительной погрешности аттестованного значения, не превышающими величины $0{,}33 \cdot \delta$, где δ – значение границ относительной погрешности измерений по настоящей методике, приведенное в таблице 2 (например, ГСО 4506–92П, ГСО 7547–99, ГСО 10756–2016 и др.).

4.4 Спирт этиловый технический по ГОСТ 17299.

4.5 Шкурка шлифовальная бумажная по ГОСТ 6456.

4.6 Ластик (при необходимости).

Примечания

1 Допускается применение других средств измерений для контроля условий окружающей среды, вспомогательных устройств и материалов с аналогичными или более высокими метрологическими и/или техническими характеристиками.

2 Применяемые средства измерений должны иметь действующие свидетельства о поверке, стандартные образцы – действующие паспорта.

3 При реализации методики рекомендуется использовать ГСО состава сталей, обладающие установленной метрологической прослеживаемостью к государственным первичным эталонам единиц величин, характеризующих химический состав, при появлении сведений о таких типах ГСО в ФГИС «АРШИН».

5 Метод измерений

5.1 Рентгенофлуоресцентный метод анализа основан на возбуждении атомов пробы первичным рентгеновским излучением от рентгеновской трубки и регистрации флуоресцентного рентгеновского излучения. Аналитическим сигналом в рентгенофлуоресцентном анализе (РФА) является измеренное количество квантов характеристического излучения линии вторичного рентгеновского спектра.

5.2 Для выполнения автоматизированного многоэлементного анализа применяют безэталонный вариант метод фундаментальных параметров. Сущность метода состоит в том, что для каждого из n компонентов, входящих в пробу, составляются уравнения связи аналитического сигнала с массовой долей компонента C, учитывающие взаимное влияние компонентов матрицы. Система из n уравнений решается относительно неизвестных массовых долей компонентов C_i при условии, что $\sum C_i = 100$ %.

Примечание – Рентгенофлуоресцентный анализ предназначен для проведения химического анализа на поверхности образца на площади, равной диаметру пучка первичного рентгеновского излучения. Глубина проникновения рентгеновского излучения в образец не более (40–50) мкм. Таким образом, аналитический сигнал формируется в сравнительно небольшом объеме материала и для распространения полученных результатов на весь исследуемый образец необходима уверенность в том, что образец однороден. Однородность образца предполагает его гомогенность по объему и отсутствие покрытий.

6 Требования безопасности, охраны окружающей среды

При выполнении анализа соблюдают следующие требования:

6.1 Рабочие места для выполнения измерений должны соответствовать ГОСТ 12.1.005.

6.2 При выполнении измерений соблюдают требования следующих документов: ОСПОРБ-99/2010 [3], НРБ-99/2009 [4], СанПиН 2.6.4115 [5], ПТЭ [6] и ПОТ [7], инструкции по технике безопасности, действующие на предприятии.

6.3 Конструкция анализаторов должна обеспечивать защиту оператора от рентгеновского излучения и по радиационной безопасности отвечать требованиям ОСПОРБ-99/2010 [3], НРБ-99/2009 [4], СанПиН 2.6.4115 [5].

6.4 При выполнении измерений соблюдают требования электробезопасности при работе с электроустановками согласно ГОСТ 12.1.019.

6.5 Утилизацию проб (при необходимости) после выполнения измерений проводят в соответствии с нормативной документацией, разработанной в организации.

7 Требования к квалификации операторов

7.1 К выполнению анализа допускают лиц не моложе 18 лет, имеющих высшее или среднее специальное образование, прошедших обучение на предприятии-изготовителе по устройству и принципу работы анализатора, обученных безопасным приемам работы на анализаторе, изучивших техническую документацию на анализатор и настоящую методику.

8 Требования к условиям измерений

8.1 При выполнении измерений соблюдают следующие условия:

- температура воздуха, °С — от плюс 5 до плюс 45;
- относительная влажность, % — не более 80;
- атмосферное давление, кПа — от 84,0 до 106,7.

8.2 Параметры сети электрического питания – в соответствии с руководствами по эксплуатации используемых средств измерений.

9 Подготовка к выполнению измерений

9.1 Подготовка объектов контроля

9.1.1 Поверхность объекта контроля, предназначенную для облучения, затачивают на плоскость и зачищают ластиком (при необходимости). При необходимости снимают оксидную пленку или материал покрытия с использованием шлифовальной шкурки и протирают спиртом.

Примечание – При выполнении измерений массовой доли алюминия и кремния шлифовальную шкурку не используют.

9.1.2 Подготовку объекта контроля к анализу проводят непосредственно перед измерениями.

9.1.3 Объект контроля должен перекрывать отверстие на измерительной поверхности анализатора.

9.2 Подготовка анализатора к работе

9.2.1 Подготовку анализатора к выполнению измерений проводят согласно руководству по эксплуатации.

9.2.2 Энергетическую калибровку анализаторов проводят с применением калибровочной пластины или стандартного образца состава сплавов алюминиевых типа дуралюмин (индекс 207) ГСО 5389-90 при экспозиции 20 с, выбрав в рабочей программе режим измерений «АЛМ». Процедуру калибровки повторяют каждые 30 мин и после продолжительных (более 30 мин) пауз.

9.3 Контроль стабильности градуировочной характеристики анализатора

9.3.1 Перед измерением массовых долей химических элементов в исследуемом объекте контроля проводят контроль стабильности

градуировочной характеристики анализатора. Для этого проводят измерение массовых долей химических элементов в стандартных образцах состава сталей (ГСО по п. 4.3). ГСО выбирают таким образом, чтобы они были адекватны по составу объектам контроля и аттестованные значения массовых долей элементов в них были близки к ожидаемым значениям массовых долей элементов в объектах контроля.

9.3.2 Устанавливают время измерения 20 с и режим измерений «Стали».

9.3.3 ГСО размещают вплотную к измерительной камере анализатора и проводят измерение в соответствии с Руководством пользователя и Руководством по эксплуатации анализатора [8–10]. Обработка полученного спектра проводится автоматически, и на дисплей компьютера выводится таблица с рассчитанными значениями массовых долей элементов в ГСО. При необходимости на дисплей можно вывести спектр исследуемого образца.

Для каждого ГСО проводят по три параллельных определения. Измеренные значения массовой доли каждого элемента (C_1, C_2, C_3, %) записывают в рабочий журнал.

9.3.4 Относительное расхождение между максимальным (C_{max}, %) и минимальным (C_{min}, %) результатами измерений массовой доли элемента в ГСО не должно превышать норматива контроля α:

$$\frac{C_{max} - C_{min}}{\bar{C}} \cdot 100 \leq \alpha, \qquad (1)$$

где $\bar{C}$ – среднее арифметическое значение измеренной массовой доли элемента в ГСО, %, рассчитываемое по формуле

$$\bar{C} = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{3}; \qquad (2)$$

α – норматив контроля, равный значению $r_{\text{З,отн}}$ для соответствующего диапазона измерений массовой доли, %, приведенному в таблице 2.

Относительное расхождение между средним арифметическим значением измеренной массовой доли элемента в ГСО ($\bar{C}$, %) и аттестованным значением массовой доли этого элемента в ГСО ($C_{\text{АЗ}}$, %) не должно превышать норматива контроля β:

$$\frac{|\bar{C} - C_{\text{АЗ}}|}{C_{\text{АЗ}}} \cdot 100 \leq \beta, \qquad (3)$$

где β – норматив контроля, %, равный значению ±δ соответствующего диапазона измерений массовой доли %, приведенному в таблице 2.

При невыполнении условия (1) или (3) повторяют измерения массовых долей элементов в ГСО по п. 9.3.3.

При повторном невыполнении условия (1) или (3) измерения прекращают, выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

9.3.5 Периодичность процедуры контроля стабильности градуировочной характеристики анализатора устанавливают в документах лаборатории.

10 Порядок выполнения измерений

10.1 При удовлетворительных результатах контроля стабильности градуировочной характеристики проводят анализ исследуемого объекта контроля аналогично п. 9.3.2–9.3.3.

10.2 Для каждого объекта контроля проводят трехкратные измерения и получают три результата единичного анализа (параллельных определений) для каждого элемента, X_1, X_2 и X_3, %.

11 Обработка результатов измерений

11.1 Рассчитывают относительное расхождение между результатами трех параллельных определений массовой доли элемента в объекте контроля r', %:

$$r' = \frac{X_{max} - X_{min}}{\bar{X}} \cdot 100, \qquad (4)$$

где X_{max} и X_{min} – максимальный и минимальный из трех результатов параллельных определений массовой доли элемента в объекте контроля соответственно, %;

$\bar{X}$ – среднее арифметическое значение массовой доли элемента в объекте контроля, %, рассчитанное по формуле

$$\overline{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3}{3}. \qquad (5)$$

Рассчитанное значение r' не должно превышать предела повторяемости $r_{3,отн}$, %, приведенного в таблице 2:

$$r' \leq r_{3,отн}. \qquad (6)$$

При выполнении этого условия за результат измерений принимают среднее арифметическое значение $\overline{X}$.

11.2 Если условие (6) не выполняется, то выясняют причины превышения, устраняют их и повторяют измерение.

12 Оформление результатов измерений

12.1 Результаты измерений оформляют в соответствии с требованиями, установленными в организации. Отчетный документ должен содержать необходимую информацию о проведении измерений, в том числе сведения об объекте контроля, результат измерений с указанием границ его погрешности, ссылку на настоящую методику измерений, описание любых отклонений от нормы, замеченных при проведении анализа.

12.2 Допустимо представлять результат в виде

$$(\overline{X} \pm \Delta)\ \%,\ \text{при}\ P = 0{,}95,$$

где $\Delta = \mathbf{0,01} \cdot \boldsymbol{\delta} \cdot \overline{X}$ – значение границ абсолютной погрешности измерений, %;

δ – значение границ относительной погрешности измерений массовой доли элемента, ±δ, %. Значения ±δ приведены в таблице 2.

12.3 Числовое значение результата измерений должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и значение границ абсолютной погрешности.

13 Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в разных лабораториях

13.1 Приемлемость результатов, полученных в разных лабораториях, проверяется при необходимости, например, при возникновении разногласий между лабораториями, или в процессе сличения результатов.

13.2 Относительное расхождение между результатами измерений, полученными в двух лабораториях, не должно превышать предела воспроизводимости $R_{отн}$. При выполнении этого условия приемлемы оба результата измерений, и в качестве окончательного может быть использовано их среднее арифметическое значение. Значение предела воспроизводимости приведено в таблице 2.

При превышении предела воспроизводимости могут быть использованы методы оценки приемлемости результатов анализа согласно разделу 5 ГОСТ Р ИСО 5725-6.

14 Контроль точности результатов измерений

14.1 Контроль качества результатов измерений при реализации методики в лаборатории предусматривает:

- оперативный контроль процедуры измерений на основе контроля повторяемости результатов параллельных определений, внутрилабораторной прецизионности и точности результатов измерений;
- контроль стабильности результатов измерений.

14.2 Контроль повторяемости результатов параллельных определений проводят в соответствии с п. 11.1 настоящей методики.

14.3 Контроль внутрилабораторной прецизионности проводят с использованием рабочих проб сталей или ГСО состава сталей по п. 4.3.

Выполняют измерения массовой доли элемента в одной и той же пробе в условиях внутрилабораторной прецизионности (при варьировании факторов «оператор, время, калибровка»). Результат контрольной процедуры признают удовлетворительным при выполнении следующего условия:

$$\frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\bar{X}_1 + \bar{X}_2} \cdot 200 \leq R_{\text{л,отн}}, \qquad (7)$$

где $\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$ – результаты измерений массовой доли элемента, полученные в условиях внутрилабораторной прецизионности, %;

$R_{\text{л,отн}}$ – значение предела внутрилабораторной прецизионности, %, установленное в лаборатории при верификации методики измерений.

При невыполнении условия (7) контрольную процедуру повторяют. При повторном невыполнении выясняют причины, приводящие к неудовлетворительным результатам, и устраняют их.

14.4 Оперативный контроль точности проводят с использованием ГСО состава сталей, анализируя ГСО как пробу.

Результаты контроля признают удовлетворительными, если абсолютное значение разности результата измерения $\overline{X}$, %, и аттестованного значения $C_{\text{ат}}$, %, не превышает норматива контроля K, %, т.е. если выполняется условие:

$$|\overline{X} - C_{\text{ат}}| \leq K. \qquad (8)$$

Норматив контроля K рассчитывается по формуле

$$K = \Delta, \qquad (9)$$

где $\Delta = 0{,}01 \cdot \delta \cdot C_{\text{ат}}$ – значение границ абсолютной погрешности результатов измерений по настоящей методике, %;

δ – значение границ относительной погрешности измерений массовой доли элемента, соответствующее значению $C_{\text{ат}}$, $\pm\delta$, %. Значения $\pm\delta$ приведены в таблице 2.

14.5 Периодичность контроля точности результатов измерений, реализуемые процедуры контроля стабильности результатов измерений и формы регистрации их результатов приводят в документах лаборатории.

Библиография

[1] РМГ 61–2010 Государственная система обеспечения единства измерений. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки

[2] РМГ 76–2014 Государственная система обеспечения единства измерений. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

[3] СП 2.6.1.2612–10 Основные санитарные правила обеспечения радиационной безопасности (ОСПОРБ-99/2010)

[4] Санитарные правила и нормативы СанПиН 2.6.1.2523-09 «Нормы радиационной безопасности НРБ-99/2009»

[5] СанПиН 2.6.4115–25 «Санитарно-эпидемиологические требования в области радиационной безопасности населения при обращении источников ионизирующего излучения»

[6] Приказ Министерства энергетики РФ от 12.08.2022 № 811 «Об утверждении Правил технической эксплуатации электроустановок потребителей электрической энергии»

[7] Приказ Министерства труда и социальной защиты РФ от 15.12.2020 № 903н «Об утверждении Правил по охране труда при эксплуатации электроустановок»

[8] ЛПКН 14.00.00.000 РП «Анализатор рентгенофлуоресцентный портативный «МетЭксперт». Руководство пользователя»

[9] ЛПКН 33.00.00.000 РЭ «Анализатор рентгенофлуоресцентный МетЭксперт-Т. Руководство по эксплуатации»

[10] ЛПКН 29.00.00.000 РП «Анализатор рентгенофлуоресцентный энергодисперсионный модернизированный АДК ПРИЗМА-М. Руководство пользователя».