

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2023-89-2-II-28-32>

ПЛАНИРОВАНИЕ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ЗАО «ИСО» И СТАТИСТИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

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

Закрытое акционерное общество «Институт стандартных образцов», Россия, 620057, г. Екатеринбург, ул. Ульяновская, д. 13а; * e-mail: iso@icrm-ekb.ru

Статья поступила 9 декабря 2022 г. Поступила после доработки 15 декабря 2022 г. Принята к публикации 28 декабря 2022 г.

ЗАО «ИСО» является ведущим производителем сертифицированных стандартных образцов (СО) материалов черной металлургии. Весь процесс выпуска СО от приобретения материала до оформления паспорта занимает около двух лет. Самый длительный этап производства СО — установление метрологических характеристик. Институт оценивает метрологические характеристики стандартных образцов, как правило, по результатам межлабораторного эксперимента (МЛЭ), но, кроме этого, использует метод сравнения. Институт организует МЛЭ, в котором участвует не менее 10 компетентных аналитических лабораторий, а также межлабораторные сравнительные испытания для проверки квалификации лабораторий. С 2017 г. ЗАО «ИСО» является аккредитованным провайдером межлабораторных сличительных испытаний и проводит установление метрологических характеристик стандартных образцов и проверку квалификации лабораторий в соответствии с разработанной Институтом оптимальной схемой.

Ключевые слова: стандартный образец; сертифицированный стандартный образец; СО; межлабораторный эксперимент; межлабораторные сравнительные (сличительные) испытания; провайдер; проверка квалификации; характеристика; метрологическая характеристика.

INTERLABORATORY EXPERIMENT DESIGN IN THE PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS (ICRM) AND STATISTICAL PROCESSING OF THE RESULTS OBTAINED

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

The Institute for Certified Reference Materials, 13-a, Ul'yankovskaya ul., Yekaterinburg, 620057, Russia; *e-mail: iso@icrm-ekb.ru

Received December 9, 2022. Revised December 15, 2022. Accepted December 28, 2022.

Institute for Certified Reference Materials (ICRM) is a leading manufacturer of certified reference materials (CRM) for ferrous metallurgy. The entire process of CRM production from the purchase of a material to the certificate issuance takes about two years. The determination of the metrological characteristics is the longest stage of CRM production. The metrological characteristics of reference materials, are evaluated, as a rule, according to the results of an interlaboratory experiment and, in addition, in combination with a comparison method. The interlaboratory experiment arranged by ICRM, involves at least 10 competent analytical laboratories. The interlaboratory comparative tests are also carried out to test the qualification of laboratories. Since 2017, ICRM has been accredited by the Federal Accreditation Service as a proficiency provider of interlaboratory comparison.

Keywords: reference material; certified reference material; interlaboratory experiment; interlaboratory comparison; provider; proficiency testing; characterization; metrological characteristic.

Введение

ЗАО «ИСО» является ведущим разработчиком стандартных образцов (СО) материалов черной металлургии.

Номенклатура выпускаемых Институтом сертифицированных стандартных образцов включа-

ет широкий круг материалов: сталь, чугун, сплавы на никелевой основе, рудные материалы, ферросплавы и лигатуры, шлаки, флюсы, огнеупоры, пылевывбросы металлургических агрегатов. За последние пять лет Институт расширил перечень выпускаемых СО. Были выпущены:

комплект СО бронз безоловянных (ИСО БР1 – ИСО БР4), СО массовой доли кислорода и серы в меди (ИСО 8-1), СО массовой доли водорода, кислорода, азота в материале на основе титана (ИСО 1-1, ИСО 1-2).

В табл. 1 приведены данные о количестве СО, выпущенных в 2018 – 2022 гг.

В 2022 г. наблюдается уменьшение количества выпущенных институтом образцов. Это связано с проведением в течение двух лет работ по выпуску набора СО сталей легированных (ИСО УГ141 – ИСО УГ146), в каждом образце которого аттестовано от 23 до 26 элементов.

Как правило, весь процесс выпуска СО от приобретения материала до оформления паспорта занимает около двух лет. Самый длительный этап производства СО — установление метрологических характеристик.

С 1963 г. Институт определяет метрологические характеристики СО, как правило, по результатам МЛЭ [1].

Межлабораторный эксперимент

В отсутствие эталона моля и достаточно надежных (и доступных) первичных методов химического анализа межлабораторный эксперимент (МЛЭ) является наиболее приемлемым способом установления метрологических характеристик стандартных образцов материалов металлургии

и химического производства. При установлении содержания элементов в таких сложных матрицах, как металлургические материалы, МЛЭ является самым распространенным способом аттестации СО, применяемым в отечественной и мировой практике [1, 2].

В МЛЭ, который организует Институт, участвует не менее 10 компетентных аналитических лабораторий.

Оценку компетентности лабораторий-соисполнителей МЛЭ Институт проводит на основе следующих данных:

сведения об опыте анализа материалов металлургического производства;

участие в межлабораторных сравнительных (сличительных) испытаниях (МСИ) материалов металлургического производства;

аккредитация на соответствие требованиям ГОСТ ISO/IEC 17025, ISO/IEC 17025:2017.

Определяющим фактором в признании компетентности лаборатории для участия в межлабораторном эксперименте являются результаты ее участия в программах проверки квалификации посредством МСИ любых провайдеров, в том числе и зарубежных.

Ежегодно в МЛЭ принимает участие около 60 лабораторий, в том числе, лаборатории ведущих предприятий черной металлургии и машиностроительного комплекса России, Казах-

Таблица 1. Стандартные образцы, разработанные ЗАО «ИСО» в 2018 – 2022 гг.

Table 1. Certified Reference Materials developed by ICRM in 2018 – 2022

Наименование материала СО	Количество СО за год				
	2018	2019	2020	2021	2022
Сталь нелегированная и низколегированная					
для химического анализа (стружка)	—	1	2	1	1
для спектрального анализа (монолит)	7	—	—	—	1
для анализа газообразующих примесей (цилиндры)	1	—	—	—	—
Сталь легированная					
для химического анализа (стружка)	1	—	—	—	—
для спектрального анализа (монолит)	—	6	4	5	6
для анализа газообразующих примесей (стружка)	1	—	—	—	—
Чугун					
для химического анализа (стружка)	—	—	1	—	—
для спектрального анализа (монолит)	2	5	5	6	—
Ферросплавы (порошок)	1	1	1	—	1
Сырье черной металлургии: руды, концентраты, агломераты, окатыши, кокс (порошок)	1	—	1	2	1
Шлаки (порошок)	1	1	1	—	—
Бронзы безоловянные (монолит)	2	2	—	—	—
Титан, титановый сплав (цилиндры)	—	—	—	2	—
Медь (пруток)	—	—	—	1	—
Общее количество СО	17	16	15	17	10

стана. До середины 2022 г. в МЛЭ также принимали участие лаборатории Польши, Германии, Украины.

В последние годы появились определенные сложности в привлечении необходимого количества лабораторий с соответствующей квалификацией. Этому способствуют такие факторы, как оптимизация на предприятиях (почти всегда сопровождающаяся сокращением численности персонала), предпочтение спектральных методов методам «мокрой» химии, затраты времени и ресурсов на поддержание системы менеджмента в лаборатории.

В связи с этим в последнее время ЗАО «ИСО» при необходимости приглашает для участия в МЛЭ лаборатории, которые не менее трех лет успешно участвовали в МСИ, организованных Институтом для проверки квалификации.

Межлабораторные сравнительные (сличительные) испытания

Впоследствии ЗАО «ИСО» стало проводить межлабораторные сравнительные испытания не только в целях установления метрологических характеристик СО (МЛЭ), но и для проверки квалификации лабораторий.

История проведения проверок квалификации лабораторий в черной металлургии началась с 1981 г. с внедрения Институтом внешнего контроля качества работы аналитических лабораторий [3 – 7].

В 2004 г. ЗАО «ИСО» было признано Федеральным агентством по техническому регулированию и метрологии в качестве координатора МСИ, в августе 2011 г. — в качестве провайдера проверок квалификации лабораторий (в соответствии с требованиями международного стандарта ISO/IEC 17043:2010). С 2017 г. ЗАО «ИСО» аккредитовано Федеральной службой по аккредитации в качестве провайдера межлабораторных сличительных испытаний (уникальный номер записи в реестре аккредитованных лиц — RA.RU.430194).

В табл. 2 приведено общее количество лабораторий, принимавших участие в МСИ, органи-

зуемых в целях аттестации СО и проверки квалификации лабораторий в 2018 – 2022 гг.

Полученные всеми участниками МСИ результаты оценивают в соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17043–2013, ГОСТ Р 50779.60–2017 с использованием Z-индекса:

$$Z = \frac{x - X}{\sigma},$$

где x — результат участника; X — приписанное значение; σ — стандартное отклонение для оценки квалификации.

Z-индекс является наиболее распространенным у провайдеров показателем, применяемым для интерпретации результатов участников [8 – 11].

В качестве стандартного отклонения для оценки квалификации Институт использует нормированное значение показателя воспроизводимости для химических и спектральных методов анализа, регламентированное ГОСТ Р 54569–2011, М 20–2010 [12]. В случае отсутствия соответствующих норм в данных документах провайдер может использовать показатель воспроизводимости, который установлен в нормативном документе, регламентирующем методики (методы) измерений, либо среднеквадратическое отклонение воспроизводимости, установленное по результатам МСИ.

Следует отметить, что количество лабораторий, принимающих участие в МСИ с использованием спектральных методов и методов «мокрой» химии различается примерно в два раза (рисунк).

Оценивание метрологических характеристик стандартных образцов материалов металлургического производства

Для установления метрологических характеристик СО ЗАО «ИСО» использует следующие способы: 1) характеристика измеряемой величины, определяемой независимо от метода с использованием двух или более методов с демонст-

Таблица 2. Количество лабораторий, принимавших участие в МСИ в 2018 – 2022 гг.

Table 2. The number of laboratories participating in interlaboratory comparison in 2018 – 2022

Страны, принимавшие участие в МСИ	Количество лабораторий за год				
	2018	2019	2020	2021	2022
Российская Федерация	103	97	112	105	101
Украина	4	4	4	3	4
Казахстан	6	5	5	5	6
ФРГ	—	1	1	1	1
Польша	1	1	1	1	1

рируемой точностью в одной или нескольких компетентных лабораториях — межлабораторный эксперимент; 2) передача значения от сертифицированного СО (ССО) к кандидату СО, выполняемая с использованием одной или нескольких методик измерений в одной лаборатории — метод сравнения. В ЗАО «ИСО» создан банк так называемых СО «высшей точности», от которых происходит передача значения. При этом установленное значение аттестуемой характеристики СО дополнительно проходит испытание не менее чем в четырех лабораториях научно-исследовательских и промышленных организаций, т.е. сопоставление с результатами МЛЭ.

При МЛЭ аттестованное значение массовой доли элемента A и его стандартную неопределенность $u_c(A)$ чаще всего рассчитывают по формулам:

$$A = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \bar{c}_i,$$

$$u_c(A) = \sqrt{\frac{\sigma_R^2}{N} + u_h^2} \text{ или } u_c(A) = \sqrt{\frac{S_R^2}{N} + u_h^2},$$

где $\bar{c}_i$ — средний результат i -й лаборатории ($i = 1, N$); N — число средних результатов; σ_R — нормированное значение показателя воспроизводимости; S_R — среднее квадратическое отклонение воспроизводимости, установленное по результатам аттестационного анализа; u_h — стандартная неопределенность от неоднородности материала СО.

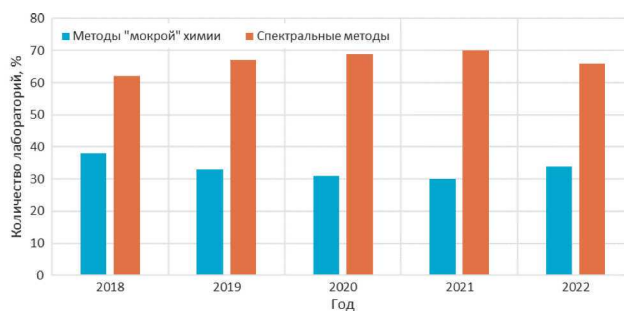
При применении метода сравнения аттестованное значение массовой доли элемента A и его стандартную неопределенность $u_c(A)$ вычисляют по формулам:

$$A = A_{CRM} + \bar{d}, \quad u_c(A) = \sqrt{u_{CRM}^2 + u_{\bar{d}}^2 + u_h^2},$$

где A_{CRM} и u_{CRM} — аттестованное значение массовой доли элемента в сертифицированном СО, использованном в методе сравнения, и его стандартная неопределенность; $\bar{d}$ и $u_{\bar{d}}$ — среднее значение разностей между результатами определения массовой доли элемента в сертифицированном и аттестуемом СО и его стандартная неопределенность; u_h — стандартная неопределенность от неоднородности материала СО.

Есть некоторые особенности МЛЭ, проводимого Институтом в целях установления метрологических характеристик СО.

1. При организации МЛЭ Институт отправляет лабораториям-соисполнителям стандартные образцы производства ЗАО «ИСО», близкие по составу и матрице к аттестуемому СО (кандидату СО) для контроля правильности (оперативного



Количество участников, принимавших участие в МСИ методами «мокрой» химии и спектральными методами в 2018 – 2022 гг.

The number of participants of the interlaboratory comparison by “wet” chemistry and spectral methods in 2018 – 2022

контроля), результаты которого оценивают в процессе статистической обработки результатов, представленных лабораторией.

2. При проведении МЛЭ ЗАО «ИСО» запрашивает у каждой лаборатории большее количество результатов измерений, чем предусмотрено большинством стандартизованных/аттестованных методик измерений. Это позволяет накапливать статистическую информацию, которая впоследствии может быть использована для уточнения норм количественного анализа и оптимизации схемы установления метрологических характеристик СО.

3. Результаты измерений, полученные от лабораторий, проходят статистическую обработку, которая, как правило, включает: оценку приемлемости результатов измерений, полученных в условиях повторяемости и внутрилабораторной прецизионности; проверку наличия выбросов; проверку гипотезы о нормальном распределении средних результатов измерений; проверку гипотезы о равенстве выборочной дисперсии и нормированного значения показателя воспроизводимости.

Стоит отметить, что при проведении МЛЭ в целях определения метрологических характеристик СО нормируются и обеспечиваются более жесткие требования к точности полученных результатов, чем принято в химическом анализе материалов черной металлургии [7].

Когда это технически возможно, ЗАО «ИСО» использует методы классической «мокрой» химии, традиционно считающиеся более точными, чем методы спектрального анализа, для характеристики выпускаемых СО независимо от их предполагаемой конечной формы.

Заключение

Таким образом, Институт разработал сначала оптимальную схему установления метрологиче-

ских характеристик стандартных образцов, а затем и проверки квалификации лабораторий.

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. Луценко А. Н., Летов А. Ф., Карачевцев Ф. Н. Проблемные вопросы разработки стандартных образцов состава и свойств материалов авиационного назначения / Стандартные образцы. 2016. № 4. С. 31 – 41.
DOI: 10.20915/2077-1177-2016-0-4-31-41
3. Плинер Ю. Л., Соколова И. В., Василевская Л. В. и др. Метрологическое обеспечение контроля состава материалов черной металлургии: Справочник. — М.: Металлургия, 1981. — 248 с.
4. Плинер Ю. Л., Винник В. И., Семенко Н. Г. и др. Метрологическое обеспечение контроля состава материалов черной металлургии: Справочник. 2-е изд., перераб. и доп. — М.: Металлургия, 1988. — 288 с.
5. 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.
6. Плинер Ю. Л., Кузьмин И. М. Метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции. — М.: Металлургия, 1989. — 216 с.
7. Плинер Ю. Л., Кузьмин И. М., Пырина М. П., Степановских В. В. Точность аналитического контроля черных металлов. — М.: Металлургия, 1994. — 256 с.
8. Шохина О. С., Сергеева А. С., Крашенинина М. П. Опыт проведения межлабораторных сличительных испытаний по определению показателей качества лекарственных средств и фармацевтических субстанций / Аналитика. 2018. Т. 8. № 6(43). С. 544 – 550.
DOI: 10.22184/2227-572X.2018.08.6.544.550
9. Богумска И., Степановских В. В., Колпакова Е. К. Участие российских лабораторий в Чешской программе проверки квалификации лабораторий металлургического анализа / Стандартные образцы. 2011. № 4. С. 57 – 63.
10. Ожогина Е. Г., Лебедева М. И., Горбатова Е. А. Межлабораторные сравнительные испытания в минералогических работах / Стандартные образцы. 2017. Т. 13. № 2. С. 37 – 47.
DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-2-37-47
11. Адлер Ю. П., Бутрамова А. С., Шпер В. Л. Оценивание в эпоху перемен: стоит ли меняться? Часть 2. Анализ результатов межлабораторных сравнительных испытаний / Контроль качества продукции. 2019. № 10. С. 27 – 35.
12. Рекомендация М 20–2010. Нормы точности количественного химического анализа материалов черной металлургии. —

Екатеринбург: ЗАО «Институт стандартных образцов», 2010. — 42 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 / Standart. Obraztsy. 2012. N 4. P 5 – 16 [in Russian].
2. Lutsenko A. N., Letov A. F., Karachevtsev F. N. Problematic issues of the development of reference materials of composition and properties for aircraft industry / Standart. Obraztsy. 2016. N 4. P 31 – 41 [in Russian].
DOI: 10.20915/2077-1177-2016-0-4-31-41
3. Pliner Yu. L., Sokolova I. V., Vasilevskaya L. V., et al. Metrological assurance of composition control of ferrous metallurgy materials: Handbook. — Moscow: Metallurgiya, 1981. — 248 p. [in Russian].
4. Pliner Yu. L., Vinnik V. I., Semenko N. G., et al. Metrological assurance of composition control of ferrous metallurgy materials. Handbook. 2nd edition. — Moscow: Metallurgiya, 1988. — 288 p. [in Russian].
5. MU MO 14-1-9-88. Methodical instructions. Statistical quality control of analytical laboratories of enterprises and organizations of ferrous metallurgy. — Sverdlovsk: Institut standartnykh obraztsov TsNIICHM, 1988. — 12 p. [in Russian].
6. Pliner Yu. L., Kuzmin I. M. Metrological problems of analytical control the of the metal products quality. — Moscow: Metallurgiya, 1989. — 216 p. [in Russian].
7. Pliner Yu. L., Kuzmin I. M., Pyrina M. P., Stepanovskikh V. V. Analytical control accuracy of ferrous metals. — Moscow: Metallurgiya, 1994. — 256 p. [in Russian].
8. Shokhina O. S., Sergeeva A. S., Krasheninina M. P. Experience of interlaboratory comparisons on determination of quality indicators for medicines and pharmaceutical substances / Analytics. 2018. Vol. 8. N 6(43). P 544 – 550 [in Russian].
DOI: 10.22184/2227-572X.2018.08.6.544.550
9. Bogumska I., Stepanovskikh V. V., Kolpakova E. K. Participation of Russian laboratories in Czech proficiency testing scheme for metallurgical analysis laboratories / Standart. Obraztsy. 2011. N 4. P 57 – 63 [in Russian].
10. Ozhogina E. G., Lebedeva M. I., Gorbatova E. A. Interlaboratory comparison tests in mineralogical works / Standartnye Obraztsy. 2017. Vol. 13. N 2. P 37 – 47 [in Russian].
DOI: 10.20915/2077-1177-2017-13-2-37-47
11. Adler Yu. P., Butram'eva A. S., Shper V. L. Assessment in an era of changes: is there any use to change? Part 2. Analysis of the results of interlaboratory comparisons / Kontrol' Kach. Prod. 2019. N 10. P 27 – 35 [in Russian].
12. Recommendation M 20–2010. Standards of accuracy of quantitative chemical analysis of materials of ferrous metallurgy. — Yekaterinburg: ZAO "Institut standartnykh obraztsov", 2010. — 42 p. [in Russian].