

УДК 539.089.68:006.354

Л.В. Осипова, О.В. Семенова, С.Г. Нежиховская, Е.В. Осипов

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева, Санкт-Петербург, Россия

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ В ЛАБОРАТОРИЯХ С АТТЕСТАЦИЕЙ СТАНДАРТНОГО ОБРАЗЦА СОСТАВА ЗОЛОТОСЕРЕБРЯНОЙ РУДЫ

Представлены методика и результаты межлабораторных сравнительных испытаний, позволивших оценить качество измерений в 18 лабораториях, анализирующих золотосеребряную руду, а также аттестовать стандартные образцы состава.

Ключевые слова: проверка квалификации, межлабораторные сравнительные испытания, золотосеребряная руда, стандартный образец состава, неопределённость.

Введение

Распространённый способ независимой оценки качества измерений в лаборатории заключается в проведении межлабораторных сравнительных испытаний (МСИ) [1]. Если количество участвующих лабораторий равно или более 10, и имеется достаточное количество однородного и стабильного материала, то возникает возможность использовать полученные результаты для аттестации стандартных образцов [2].

Именно такая ситуация возникла при оценке качества измерений (проверке квалификации) 18 лабораторий, специализирующихся в области испытаний горных пород и руд, содержащих благородные и тяжёлые металлы.

МСИ были проведены в III-IV квартале 2011г. Координатором являлся ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева».

В МСИ участвовали лаборатории из разных регионов, относящиеся к разным ведомствам: 10 пробирно-аналитических лабораторий золоторудных предприятий и 8 химико-аналитических лабораторий. 17 лабораторий аккредитованы в системе СААЛ.

Программа МСИ предусматривала определение участниками 7 характерных компонентов золотосеребряной руды (золота, серебра, свинца, меди, цинка, марганца, железа) в пяти точках типичного интервала значений их массовой доли. Опорные значения и стандартные отклонения для оценки качества измерений предполагалось установить по данным участников, после чего вычислить Z-индексы. Целевая неопределённость аттестованных значений стандартных образцов (U_n в последнем столбце табл. 6) была определена с учётом требований к средствам контроля точности результатов количественного химического анализа, указанных в отраслевом стандарте [3].

Основной материал

Подготовка образцов для МСИ. Образцы для МСИ были подготовлены одним из участников – Пробирно-аналитической лабораторией ЗАО «Серебро Магадана» Исходным материалом для образцов послужила золотосеребряная руда, которая была отобрана на различных месторождениях. При подготовке образцов использовали процедуры сушки, дробления, измельчения, усреднения [4]. Было подготовлено 5 образцов руды разного состава, каждый массой 100 кг: РЗС-01, РЗС-02, РЗС-03, РЗС-05, РЗС-08. Размер зёрен у всех образцов не превышал 0,100 мм.

Оценку неоднородности гомогенизированных образцов проводили по компонентам-индикаторам в соответствии с [5]. В качестве компонентов-индикаторов для РЗС-01, РЗС-02, РЗС-03, РЗС-05 были выбраны золото и серебро, для РЗС-08 из-за низкого содержания золота (менее 0,1 г/т) – серебро и свинец.

От каждого образца случайным образом были отобраны 20 проб ($N = 20$) массой не менее 300 г, каждая из которых была проанализирована 4 раза в условиях повторяемости ($J = 4$) на содержание компонентов-индикаторов. Анализ проводился по аттестованным методикам МА ИАЦ 43-2004и НСАМ № 155-ХС-1. При этом во всех случаях указанное в методиках СКО повторяемости результатов параллельных определений не превышало $0,4 U_n$ *.

При обработке полученных данных для каждого компонента-индикатора вычисляли следующие параметры:

– средние арифметические значения массовой доли компонента-индикатора (в %) для каждой n-ой пробы

$$\bar{X}_n = \sum_{j=1}^J X_{nj} / J, \quad (1)$$

где j – номер определения;

– суммы квадратов отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы

$$SS_e = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J (X_{nj} - \bar{X}_n)^2; \quad (2)$$

– средние арифметические значения всех $N \cdot J$ результатов

$$\bar{X} = \sum_{n=1}^N \sum_{j=1}^J X_{nj} / (N \cdot J); \quad (3)$$

– суммы квадратов отклонений средних арифметических для каждой пробы от среднего арифметического всех результатов

$$SS_H = J \cdot \sum_{n=1}^N (\bar{X}_n - \bar{X})^2; \quad (4)$$

– средний квадрат отклонений результатов измерений от средних значений для каждой пробы

$$\overline{SS}_e = SS_e / [N \cdot (J - 1)]; \quad (5)$$

– средние квадраты отклонений результатов между пробами

$$\overline{SS}_H = SS_H / (N - 1); \quad (6)$$

– характеристику неоднородности

$$S_H = [(\overline{SS}_H - \overline{SS}_e) / J]^{0,5}; \quad (7)$$

– относительную характеристику неоднородности (в долях единицы)

$$V_n = S_H / \bar{X}; \quad (8)$$

– среднюю относительную характеристику неоднородности для двух компонентов-индикаторов

$$\overline{V}_H = \sum_{i=1}^I V_{Hi} / I. \quad (9)$$

Характеристику неоднородности, компонента, не являющегося индикатором, вычисляли по формуле:

$$S_H = \overline{V}_H \cdot A, \quad (10)$$

где A – принятое значение массовой доли компонента, не являющегося индикатором, %; V_H – средняя относительная характеристика неоднородности для двух компонентов-индикаторов (в долях единицы).

Результаты оценивания характеристики неоднородности для образца РЗС-01 приведены в табл. 1.

Измерения в лабораториях-участниках МСИ.

Лабораториям было предоставлено по 250 г каждого из 5-и образцов (РЗС-01, РЗС-02, РЗС-03, РЗС-05, РЗС-08) и предложено проанализировать их в условиях повторяемости на содержание золота и серебра пробирным методом, железа, марганца, меди, свинца и цинка – атомно-абсорбционным методом. При этом, каждый участник МСИ, ориентируясь на свои собственные возможности, мог ограничить количество определяемых компонентов. Участники МСИ должны были представить протокол, содержащий

результаты измерений (анализов) с указанием результатов параллельных определений, а также информацию о применённых методиках и средствах измерений.

Таблица 1
Оценка неоднородности образца РЗС-01

Компонент	Массовая доля компонента, %	S_n , %	V_n , доля единицы
Золото (индикатор)	1,4	0,021	0,015
Серебро (индикатор)	166	3	0,018
Железо	0,35	0,006	0,017*
Марганец	0,26	0,004	0,017*
Медь	0,0028	0,0001	0,017*
Свинец	0,0086	0,0001	0,017*
Цинк	0,0064	0,0001	0,017*

• указано значение V_H

Представленные участниками данные протоколы были подвергнуты первичной экспертизе на предмет правильности выполнения требований программы МСИ и формы представления результатов.

По результатам экспертизы все представленные данные были признаны пригодными для дальнейшей статистической обработки.

Статистическая обработка данных. Для статистической обработки данных использовали алгоритм робастной статистики [2]:

– результаты измерений X_i , представленные лабораториями-участниками, располагали по возрастанию в ряд

$$X_1 \leq X_2 \leq \dots \leq X_i \leq \dots \leq X_N, \quad (11)$$

где i – номер результата в упорядоченном ряду; N – общее количество представленных результатов;

– вычисляли медиану результатов по формуле:

$$\tilde{X} = \text{med}(X_i) = X_{N/2} + X_{N/2+1} / 2 -$$

для четных N или

$$\tilde{X} = \text{med}(X_i) = X_{(N+1)/2} -$$

для нечетных N ;

(12)

– вычисляли абсолютные отклонения результатов измерений от медианы d_{0i} , по формуле

$$d_{0i} = |X_i - \tilde{X}|; \quad (13)$$

– вычисляли медиану абсолютных ненулевых отклонений MAD_0 по формулам, аналогичным (12);

– вычисляли значение критического отклонения результатов от медианы C_k по формуле

$$C_k = 3 \cdot MAD_0. \quad (14)$$

В тех случаях, когда выполнялось условие

$d0_i \leq C_k$, дальнішу обробку результатів проводили наступними образом:

– за прийняте опорне значення масової доли визначаємого компонента приймали середнєарифметическое ряда (1), визначенне по формуле

$$\bar{A} = (1/N) \cdot \sum_{i=1}^N X_i ; \quad (15)$$

– визисляли абсолютні відхилення результатів вимірювань $d1_i$, від середнєарифметического;

– визисляли медіану абсолютних ненулевих відхилень MAD1 по формуле, аналогічній (12);

– визисляли стандартне відхилення результатів $S_{\bar{A}}$ по формуле

$$S_{\bar{A}} = 1,48 \cdot MAD1 . \quad (16)$$

В случает невыполнения условия $d0_i \leq C_k$ за прийняте опорне значення \bar{A} приймали середнє вивешенне ряда (1), визначенне по формуле

$$\tilde{A} = (1/W) \cdot \sum_{i=1}^N W_i \cdot X_i , \quad (17)$$

где W – сума весових коефіцієнтів W_i .

Весові коефіцієнти визисляли наступним образом:

– для каждого результата X_i визисляли нормированное відхилення від медіани Y_i , по формуле

$$Y_i = d0_i / (5,2 \cdot MAD0) , \quad (18)$$

где величины $d0_i$, и MAD0 визислены по формулам (12) и (13);

– весові коефіцієнти W_i в зависимости от значений Y_i визисляли по формуле

$$W_i = (1 - Y_i^2)^2 \quad \text{– для } Y_i < 1 \text{ или} \\ W_i = 0 \quad \text{– для } Y_i \geq 1; \quad (19)$$

– визисляли абсолютні відхилення результатів вимірювань від середнєвивешенного $d2_i$ по формуле

$$d2_i = |X_i - \tilde{A}| \quad (20)$$

и медіану абсолютних ненулевих відхилень MAD2 по формулам, аналогічним (12);

– визисляли стандартне відхилення результатів $S_{\bar{A}}$ по формуле

$$S_{\bar{A}} = 1,48 \cdot MAD2 . \quad (21)$$

В табл. 2 и 3 представлены (в качестве примера) результаты расчетов для двух компонентов в образце РЗС-01.

Оценка качества измерений. Значение Z-индекса визислялось для каждого результата измерений, полученного от лаборатории-участника МСИ по формуле [6]:

$$Z = (X - A) / S_A , \quad (22)$$

где X – результат измерений (среднее арифметическое результатов параллельных определений, признанных приемлемыми), представленный участником.

Заклучение о качестве результатов измерений по каждому определяемому компоненту в каждом образце было сделано на основе сравнения значения $|Z|$ с установленными нормативами:

Таблица 2

Массовая доля золота (г/т) в образце РЗС-01

№	X_i , г/т	$d0_i$, г/т	$d1_i$, г/т
1	1,32	0,17	0,14
2	1,38	0,11	0,08
3	1,38	0,11	0,08
4	1,41	0,08	0,05
5	1,42	0,07	0,04
6	1,49	0	0,03
7	1,50	0,01	0,04
8	1,50	0,01	0,04
9	1,50	0,01	0,04
10	1,55	0,06	0,09
11	1,60	0,11	0,14
med(Xi)= 1,49 г/т			
MAD0 = 0,075 г/т			
MAD1 = 0,05 г/т			
A= 1,46 г/т			
S _т = 0,07 г/т			

Таблица 3

Массовая доля марганца(%) в образце РЗС-0.1

№	X_i , %	$d0_i$, %	Y_i	W_i	$d2_i$, %
1	0,22	0,04	0,77	0,166	0,04
2	0,23	0,03	0,58	0,44	0,03
3	0,24	0,02	0,38	0,732	0,02
4	0,25	0,01	0,19	0,929	0,01
5	0,258	0,002	0,04	0,997	0,002
6	0,26	0	0	0	0
7	0,26	0	0	0	0
8	0,27	0,01	0,19	0,929	0,01
9	0,27	0,01	0,19	0,929	0,01
10	0,27	0,01	0,19	0,929	0,01
11	0,28	0,02	0,38	0,732	0,02
med(Xi)=0,26 %					
MAD0 =0,01 %					
MAD2 =0,01 %					
A= 0,26 %					
S _т =0,015 %					

– при $|Z| \leq 2$ качество результатов измерений признавалось удовлетворительным;

– при $2 < |Z| \leq 3$ качество результатов признавалось сомнительным и подлежащим дополнительной проверке;

– при $|Z| > 3$ качество результатов измерений признавалось неудовлетворительным.

Пример оценивания качества результатов измерений для образца РЗС-01 (содержание золота), приведен в табл. 4.

Из представленных участниками 422 результатов неудовлетворительными ($|Z| > 3$) оказались 8.

Номера участников, получивших неудовлетворительные результаты, приведены в табл. 5.

Таблица 4

Оценка качества результатов массовой доли золота по Z-индексу для образца РЗС-01

№ лаборатории	X, г/г	Принятое опорное значение A, г/г	Станд. отклонение результатов S _Г , г/г	Оценка качества результатов по Z-индексу	
				Значение Z-индекса	Заключение
1	1,60	1,46	0,07	2	Удовл.
2	1,55	1,46	0,07	1,3	Удовл.
3	1,49	1,46	0,07	0,4	Удовл.
5	1,42	1,46	0,07	-0,6	Удовл.
6	1,50	1,46	0,07	0,6	Удовл.
7	1,41	1,46	0,07	-0,7	Удовл.
8	1,50	1,46	0,07	0,6	Удовл.
9	1,32	1,46	0,07	-2	Удовл.
10	1,50	1,46	0,07	0,6	Удовл.
13	1,38	1,46	0,07	-1,1	Удовл.
14	1,38	1,46	0,07	-1,1	Удовл.

Таблица 5

Неудовлетворительные результаты измерений отдельных компонентов в образцах

Неуд. результ.	РЗС-01	РЗС-02	РЗС-03	РЗС-05	РЗС-08
Золото			уч. №8		
Серебро			уч. №3		
Железо					
Марганец					
Медь		уч. №11		уч. №11	уч. №11
Свинец	уч. №9	уч. №9			
Цинк				уч. №13	

Для участников № 9 и № 11 дополнительно была проведена проверка наличия систематического сдвига в результатах измерений по показателю Z_c:

$$Z_c = \sum_{i=1}^m Z_i / \sqrt{m}, \quad (23)$$

где Z_i – Z – индекс, рассчитанный по формуле (22) для i-го результата, i = 1, ..., m; m – общее число результатов для данного определяемого компонента, полученных в ИЛ.

Заключение о наличии систематического сдвига делали на основе сравнения значения |Z_c| с установленными нормативами [1]:

- при |Z_c| ≤ 2 систематический сдвиг отсутствует;
- при 2 < |Z_c| ≤ 3 подвергали сомнению отсутствие систематического сдвига;

– при |Z_c| > 3 признавали наличие систематического сдвига.

Для участника № 9 Z_c-индекс составил
 $Z_c = (3,4+5+3+0,7+0,3) / \sqrt{5} = 5,5$.

Для участника № 11:

$$Z_c = (6+1+5,3+11) / \sqrt{4} = 11,7.$$

Лабораториям № 9 и № 11 было рекомендовано выявить и устранить причину систематического сдвига.

Установление метрологических характеристик стандартных образцов. Для установления метрологических характеристик образцов были использованы представленные участниками результаты измерений за исключением 8-и неудовлетворительных результатов. Аттестованное значение массовой доли определяемых компонентов образцов было установлено как среднее арифметическое представленных результатов измерений по формуле (15) и средневзвешенное – по формуле (17).

Расширенная неопределенность аттестованного значения определяемых компонентов была вычислена по формуле:

$$U_{ат} = k \cdot \left(u_{\bar{A}}^2 + u_n^2 \right)^{0,5} = 2 \cdot \left(S_{\bar{A}}^2 + S_n^2 \right)^{0,5}, \quad (24)$$

где $u_{\bar{A}} = S_{\bar{A}}$ – стандартная неопределенность, обусловленная разбросом результатов, полученных лабораториями; $u_n = S_n$ – стандартная неопределенность, обусловленная неоднородностью.

Применение данной формулы требует двух пояснений.

1). Коэффициент охвата k зависит от принятого уровня доверия и числа эффективных степеней свободы. Для всех образцов и компонентов значение k, найденное по [7] для уровня доверия 0,95, находится в интервале от 2,0 до 2,2. Принято: k = 2.

2). Неопределенность, обусловленная неоднородностью, проявляется в разбросе результатов, полученных участниками МСИ. Вместе с тем в ряде случаев u_n сопоставимо и даже больше $u_{\bar{A}}$ (табл. 5). В связи с этим, был принят «осторожный подход», предусматривающий суммирование составляющих. Он приводит к несколько завышенной оценке расширенной неопределенности, однако последняя не превосходит целевую неопределенность, т.е. отвечает критерию цели.

В табл. 6 представлены результаты расчетов для образца РЗС-01.

Аттестованные по результатам МСИ стандартные образцы были зарегистрированы в реестре Эталонных материалов ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева». Их предполагается использовать при проверке квалификации пробирно-аналитических лабораторий, не участвовавших в МСИ. Стандартные образцы доступны для лабораторий, разрабатывающих методики количественного химического анализа золотосеребряных руд и/или оценивающих их пригодность, а также для лабораторий, подтверждающих правильность измерений при внутрилабораторном контроле.

Таблиця 6
Результати расчётов для образца РЗС-01

Компонент	Массовая доля компонента, Г **	$u_{\bar{A}}$	u_n	Uат (при коэфф. охвата k=2)	U_n *
Золото	1,46 г/т	0,05	0,02	0,06	0,4
Серебро	167 г/т	5	3	6	12
Железо	0,35 %	0,05	0,006	0,05	0,05
Марганец	0,260 %	0,010	0,004	0,010	0,021
Медь	0,0028 %	0,0003	0,0001	0,0003	0,0008
Свинец	0,0086 %	0,0007	0,0001	0,0007	0,003
Цинк	0,0064 %	0,0004	0,0001	0,0004	0,0017

* – целевая неопределенность; ** – аттестованное значение

Список литературы

1. Р 50.2.011-2005 «Проверка квалификации испытательных (измерительных) лабораторий, осуществляющих испытания веществ, материалов и объектов окружающей среды (по составу и физико-химическим свойствам), посредством межлабораторных сличений».

2. ГОСТ 8.532-2002 «ГСИ. Стандартные образцы состава веществ и материалов. Межлабораторная методологическая аттестация. Содержание и порядок проведения работ».

3. ОСТ 41-08-268-04 Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Отраслевые стандартные образцы элементного состава твердых негорючих полезных ископаемых и горных пород. Разработка, аттестация, утверждение (признание), регистрация, выпуск, применение.

4. ОСТ 41-08-249-85 Стандарт отрасли. Управление качеством аналитических работ. Подготовка проб и организация выполнения количественного анализа в лабораториях Мингео СССР.

5. ГОСТ 8.531-2002 «ГСИ. Стандартные образцы состава монолитных и дисперсных материалов. Способы оценивания однородности».

6. ISO/IEC 17043:2010 „Conformity assessment General – requirements for proficiency testing“.

7. Р 50.2.058-2007 «ГСИ. Оценивание неопределенностей аттестованных значений стандартных образцов».

Поступила в редколлегию 17.01.2012

Рецензент: д-р техн. наук, проф. И.В. Руженцев, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков, Украина.

ОЦІНКА ЯКОСТІ ВИМІРЮВАНЬ В ЛАБОРАТОРІЯХ З АТЕСТАЦІЄЮ СТАНДАРТНОГО ЗРАЗКА СКЛАДУ ЗОЛОТОСРІБНОЇ РУДИ

Л.В. Осипова, О.В. Семенова, С.Г. Нежиховська, Є.В. Осипов

Представлені методика і результати міжлабораторних порівняльних випробувань, що дозволили оцінити якість вимірювань в 18 лабораторіях, що аналізують золотосрібну руду, а також атестувати стандартні зразки складу.

Ключові слова: перевірка кваліфікації, міжлабораторні порівняльні випробування, золотосрібна руда, стандартний зразок складу, невизначеність.

ESTIMATION OF QUALITY OF MEASUREMENTS IN LABORATORIES WITH ATTESTATION OF STANDARD STANDARD OF COMPOSITION OF GOLD-SILVER ORE

L.V. Osipova, O.V. Semenova, S.G. Nezhikhovskaya, E.V. Osipov

A method and results of interalpha comparative tests, allowing to estimate quality of measurements in 18 laboratories, analysing gold-silver ore is presented, and also to attest the standard standards of composition.

Keywords: verification of qualification, interalpha comparative tests, gold-silver ore, standard standard of composition, vagueness.