

ПРИМЕНЕНИЕ СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ПРЕДПРИЯТИЙ

В.В. Степановских, И.М. Кузьмин

ЗАО Институт стандартных образцов

620219, г. Екатеринбург, ГСП-784, пр. Ленина, 101, корп. 2

Степановских Валерий Васильевич - заместитель директора по сертификации, главный метролог ЗАО "Институт стандартных образцов", кандидат технических наук. Область научных интересов: метрологическое обеспечение количественного химического анализа материалов металлургического производства, нормирование точности анализа, аккредитация аналитических лабораторий.

Кузьмин Игорь Михайлович - директор ЗАО "Института стандартных образцов", кандидат экономических наук. Область научных интересов: системный подход к формированию отраслевой номенклатуры стандартных образцов и их применение в заводских лабораториях. Автор более 70 научных работ.

Роль стандартных образцов (СО) в аналитической практике трудно переоценить. Эффективность метрологического контроля, а в итоге – достоверность получаемых результатов напрямую связаны с уровнем обеспечения лаборатории СО. Важное значение имеет и обоснованность методических приемов (способов) применения СО.

Лаборатории, контролирующие химический состав материалов черной металлургии, наиболее полно обеспечены СО. Ведущим производителем СО состава в этой области является Институт стандартных образцов. Систему СО, созданную институтом, можно определить как совокупность взаимосвязанных образцовых мер состава, совместно используемых в аналитических лабораториях для достижения требуемой точности результатов количественного химического анализа (КХА) материалов черной металлургии [1].

Одним из направлений деятельности института является разработка и внедрение в практику аналитических лабораторий комплекса методик поведения метрологического контроля на базе применения СО, необходимого и достаточного для обеспечения достоверности результатов измерений [2].

В соответствии с РД 50-674-88 метрологический контроль КХА проводят путем:

- внутрилабораторного оперативного контроля точности по процедуре, регламентированной в методике анализа;
- внутрилабораторного статистического контроля точности по процедуре, регламентированной в отраслевых нормативных документах по контролю точности результатов анализа;
- внешнего контроля качества работы аналитических лабораторий по процедуре, регламентированной в отраслевых нормативных документах по контролю точности результатов КХА и документах Госстандарта по государственному надзору за состоянием метрологического обеспечения КХА.

К указанным задачам метрологического контроля необходимо добавить еще одну – аттестацию методик КХА, как важнейшего объекта метрологического контроля.

Основной областью применения СО является оперативный контроль точности результатов количественного химического анализа. В общем случае содержание оперативного контроля заключается в "установлении факта нахождения (или ненахождения) измерительного процесса в данный момент времени в подконтрольном состоянии и представляет собой комплексную оперативную "поверку" методики КХА"

[3]. Погрешность результатов анализа контролируемых проб, получаемых оператором одновременно с воспроизведением аттестованных характеристик СО, признается соответствующей установленным требованиям при условии, что в ходе оперативного контроля подтверждена подконтрольность измерительного процесса.

Современный типовой алгоритм оперативного контроля, включаемый во все стандартизованные или аттестованные химические методики анализа черных металлов, содержит следующие указания¹:

- С целью контроля погрешности результата анализа испытуемого образца не реже одного раза в смену в тех же условиях проводят анализ СО в двух навесках. Для контроля выбирают СО с общим химическим составом, соответствующим требованиям НД на методы анализа данного элемента.

- Массовую долю элемента в пробе и СО определяют в двух параллельных навесках. За результат анализа пробы или СО принимают среднее арифметическое значение параллельных определений, с учетом среднего арифметического контрольного (холостого) опыта.

Погрешность результата анализа не превышает предела Δ ($P=0.95$)² при выполнении следующих условий:

- Расхождение между результатами параллельных определений не должно превышать допускаемое значение d_2 ³.

- Воспроизведенное в стандартном образце значение массовой доли элемента не должно отличаться от аттестованного более чем на допускаемое значение δ (при доверительной вероятности 0,85), приведенное в соответствующей МВИ⁴.

При невыполнении одного из вышеизложенных условий проводят повторный анализ. Если и при повторном анализе требования к точности получаемых результатов не выполняются, то результаты анализа признают неверными, анализ прекращают до выявления и устранения причин, вызвавших нарушение нормального хода анализа.

Типовой алгоритм метрологического контроля спектральных методов анализа отличается

от вышеописанного и предусматривает градуировку фотоэлектрической установки с помощью СО, аттестованных в соответствии с ГОСТ 8.315, оперативный контроль сходимости, контроль стабильности градуировочных характеристик, контроль воспроизводимости и правильности результатов анализа⁵.

При применении современного аналитического оборудования градуировку нельзя в полной мере отнести к оперативной процедуре – проводя первичную градуировку прибора, периодически выполняют, как правило, только по мере необходимости. Первичная градуировка требует больших затрат времени и предполагает использование большого количества образцов для градуировки.

Значительную роль при проведении градуировки играет адекватность образцов для градуировки производственным пробам. При централизованном выпуске ГСО невозможно учесть все применяемые способы отбора и подготовки проб. Как правило, ГСО изготавливают методом горячего проката, поэтому имеется определенная доля риска получения недостоверных результатов при анализе, например, литых проб. С учетом этого ГОСТ 18895 допускает применение для градуировки однородных проб, проанализированных аттестованными методиками химического анализа. В черной металлургии для градуировки широко поменяются СО предприятия (СОП), изготовленные по той же технологии, что анализируемые в лаборатории производственные пробы.

В качестве оперативной процедуры при спектральном анализе выступает контроль стабильности градуировочных характеристик с применением СО или производственных проб, который выполняют не реже одного раза в смену. При невыполнении нормативов контроля осуществляют восстановление градуировочной характеристики.

Контроль правильности результатов спектрального анализа проводят выборочным сравнением результатов спектрального анализа проб с результатами химического анализа, выполняемого стандартизованными или аттестованными методиками. В этом случае приме-

¹ См., например, ГОСТ 28473–90. Чугун, сталь, ферросплавы, хром, марганец металлические. Общие требования к методам анализа.

² Погрешность результата измерений для доверительной вероятности 0,95, приведенная в МВИ.

³ Норматив оперативного контроля составляющей случайной составляющей погрешности (сходимости) для доверительной вероятности 0,95.

⁴ Норматив контроля точности обозначен символом δ в стандартах на МВИ и аттестованных ранее методиках. В настоящее время рекомендуется обозначать его K_T .

⁵ ГОСТ 18895–97. Сталь. Метод фотоэлектрического спектрального анализа.

няемая процедура контроля представляет собой статистический анализ данных и позволяет выявить погрешности градуировки. ГОСТ 18895 допускает выполнение оперативного контроля правильности спектральным методом с применением СОП, однако образцы должны быть полностью адекватны производственным пробам.

Аналитические лаборатории черной металлургии проводят разработку СОП с 1982 г. под руководством Института стандартных образцов. Разработка и аттестация СОП регламентирована отраслевыми методическими указаниями МУ МО 14-1-4-90 [4]. Методика установления аттестуемых характеристик СОП предусматривает передачу информации о химическом составе от соответствующих ГСО при одновременном анализе ГСО и СОП химической методикой, что обеспечивает достоверность результатов аттестации и их прослеживаемость. СОП, применяемые при контроле продукции, проходят метрологическую экспертизу в Институте стандартных образцов и регистрируются в отраслевом реестре. В настоящее время в реестре зарегистрировано свыше 11 тысяч СОП. Подавляющее число СОП разработано для градуировки и контроля точности спектральных методов анализа.

Процедура контроля точности с применением СО представляет собой "комплектную поверку" всех звеньев измерительного процесса. В случае соответствия метрологических характеристик полученных результатов нормативам контроля дополнительный контроль отдельных этапов, средств измерений, вспомогательного оборудования, реактивов и т.д. представляется излишним. Впервые эти положения прозвучали в РД 50-674-88 относительно необязательности поверки НСИ универсального назначения при их подконтрольности по процедуре оперативного контроля, регламентированной в МВИ. Позже появилось письмо Госстандарта от 31.03.89 № 10/51-286, уточняющее порядок контроля. Институтом стандартных образцов с учетом этих положений разработаны отраслевые методические указания по аттестации МВИ – МУ МО 14-1-3-90 [5] и методика контроля химических реактивов М 11-90 [6].

Важное значение имеют СО при организации внешнего контроля качества работы аналитических лабораторий. Однородность, стабильность, достоверность аттестованных метрологических характеристик СО делают их незаменимым средством для проведения меж-

лабораторных круговых испытаний, которое широко применяется в мировой аналитической практике. Институт стандартных образцов регулярно проводит межлабораторные эксперименты по установлению химического состава СО, оценивая полученные лабораториями данные как результаты внешнего контроля качества работы этих лабораторий. В 1997 г. институтом было аттестовано 898 характеристик в 46 ГСО, в круговых испытаниях которых приняли участие 67 лабораторий.

Результаты межлабораторных экспериментов и данные аккредитации аналитических лабораторий свидетельствуют об эффективности системы метрологического обеспечения количественного анализа материалов черной металлургии на базе применения СО.

Система СО состава материалов черной металлургии позволяет обеспечить контроль качества аналитических измерений большинства материалов черной металлургии. Сложность разработки и изготовления СО, адекватных реально контролируемым в других областях пробам веществ и материалов, приводит к появлению и применению в аналитических измерениях имитаторов СО – аттестованных смесей. Во многих случаях измерения производятся вообще без применения СО с периодическим контролем составляющих погрешности другими методами, например методом добавок, методом варьирования навески пробы (или ее аликвоты) и др. Не секрет, что эффективность контроля погрешности при этом значительно снижается.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кузьмин И.М., Плинер Ю.Л. Система стандартных образцов состава материалов черной металлургии. //Аналитика и контроль. 1997. № 2. С. 41-43.
2. Плинер Ю.Л., Кузьмин И.М.. Метрологические проблемы аналитического контроля качества металлопродукции. М.: Металлургия. 1989. 216 с.
3. Филимонов Л.Н. // Заводская лаборатория. 1990. Т. 56, № 11. С. 11-16.
4. Разработка и утверждение стандартных образцов предприятий. МУ МО 14-1-4-90. Свердловск: ИСО ЦНИИЧМ, 1990.
5. Аттестация нестандартизованных методик количественного химического анализа. МУ МО 14-1-3-90. Свердловск: ИСО ЦНИИЧМ, 1990.
6. Методика контроля химических реактивов на базе применения стандартных образцов. М 11-90. Свердловск: ИСО ЦНИИЧМ, 1990.