

СООМЕТ 672/RU/15

**ПИЛОТНЫЕ СЛИЧЕНИЯ В ОБЛАСТИ ИЗМЕРЕНИЯ
МАССОВОЙ ДОЛИ ЖЕЛЕЗА В ЧИСТОМ ЖЕЛЕЗЕ**

Название и аббревиатура НМИ (координатор сличения):

Федеральное государственное унитарное предприятие
«Уральский научно-исследовательский институт метрологии»
(ФГУП «УНИИМ»), г. Екатеринбург, Россия.
Почтовый адрес: 620000, Россия г. Екатеринбург, Красноармейская, 4

Лаборатория пилот: Лаборатория метрологического обеспечения nanoиндустрии, спектральных методов анализа и стандартных образцов (251)

Зав. лабораторией 251 Собина Егор Павлович

Телефон: (343) 217-29-25

E-mail: 251@uniim.ru

Название и аббревиатура НМИ (участники сличений):

Республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт метрологии», РУП «БелГИМ», г. Минск, Республика Беларусь

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений», ФГУП «ВНИИОФИ», г. Москва, Россия

Государственное предприятие «Всеукраинский государственный центр стандартизации, метрологии, сертификации и защиты прав потребителей», ГП «Укрметртестстандарт», г. Киев, Украина

Федеральное государственное унитарное предприятие «Уральский научно-исследовательский институт метрологии», ФГУП «УНИИМ», г. Екатеринбург, Россия

Екатеринбург

2018

РЕФЕРАТ

Настоящий отчет подготовлен по результатам измерений, проведенных в рамках пилотных сличений в области измерения массовой доли железа в чистом железе (тема КОOMET № 672/RU/15).

В отчёте приведены результаты измерений, значения расширенной неопределённости и иная информация, представленная лабораториями – участниками сличения.

СОДЕРЖАНИЕ

1 Введение	4
2 Участники сличений.....	5
3 Организация сличений	6
4 Описание методики выполнения измерений	7
5 Результаты сличений	9
6 Обработка результатов и обсуждение	13
Заключение	25

1 Введение

Проект заключается в определении чистоты металлического железа путем измерения массовой доли основного вещества в Национальных метрологических институтах – участниках настоящего сличения (далее - НМИ).

Достоверность измерений массовой доли железа и примесей в железе имеет большое значение не только в области аналитической химии с точки зрения создания стандартных образцов (СО) состава железа и эталонов сравнения в виде высокочистых веществ, но и во многих областях промышленности, поскольку применение железа по сути повсеместное явление.

Цель пилотного сличения: сравнение результатов измерений массовой доли железа в железе, полученных высокоточными методами, реализованными в НМИ.

2 Участники сличений

Таблица 1 – Участники пилотных сличений

№	НМИ	Адрес	Аббревиатура участника	Ответственное лицо	Телефон, факс, электронная почта
1	Республиканское унитарное предприятие «Белорусский государственный институт метрологии»	220053, Республика Беларусь, г. Минск, Старовиленский тракт, 93	БелГИМ	Матусевич Жанна Леонидовна, ведущий инженер отдела испытаний пищевой и сельскохозяйственной продукции	Тел.: +375 17 233 62 70, e-mail: mac@belgim.by coomet@belgim.by
2	Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт оптико-физических измерений»	119361, Россия, г. Москва, ул. Озерная, 46	ВНИИОФИ	Муравская Наталья Павловна, зам. директора по качеству, Иванов Александр Вячеславович, начальник отдела испытаний и сертификации Д-4, Ермакова Янина Игоревна, научный сотрудник	Тел.: +7 495 437 33 56, e-mail: myravskaya@vniiofi.ru Тел.: +7 495 437 34 77, e-mail: ivanov@vniiofi.ru Тел.: +7 495 437 32 02, e-mail: ermakova@vniiofi.ru
3	Государственное предприятие «Всеукраинский государственный научно-производственный центр стандартизации, метрологии, сертификации и защиты прав потребителей»	03143 Украина г. Киев, ул. Метрологическая, 4	Укрметртест стандарт	Глебов Андрей Борисович, директор научно-производственного института измерений состава, свойств и количества веществ и материалов и оценки соответствия средств измерительной техники (институт № 2)	Тел.: +38044 526 11 72, e-mail: glebov@ukrcsm.kiev.ua
4	Федеральное государственное унитарное предприятие «Уральский научно-исследовательский институт метрологии»	620000, Россия, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4	УНИИМ 1 УНИИМ 2 ¹	Зыскин Вениамин Михайлович, ведущий инженер лаб. 223 Собина Егор Павлович, зав. лаборатории спектральных методов анализа и стандартных образцов (251) - координатор сличения	Тел.: +7 343 217 29 28 e-mail: zyskinvm@uniim.ru Тел.: +7 343 217 29 25, e-mail: 251@uniim.ru

¹ Представлены независимые результаты полученные прямым и косвенным способами соответственно

3 Организация сличений

Образец для сличения подготовил ФГУП «УНИИМ».

Образец представляет собой пластинки железа общей массой (20 ± 1) г.

Образец был упакован в полиэтиленовый пакет с zip-lock замком. Пакет имеет этикетку с темой КООМЕТ, названием образца, его номером, массой и датой упаковки.

Химический состав образца по сертификату производителя приведен в таблице 2.

Таблица 2 – Химический состав образца для сличений

Элемент	Ba	Cr	Mn	Na	Pd	Pt	Sn	Ti	W	Zn
Массовая доля, ppm	0.3	1.4	11.2	5.5	2.7	10.2	10.7	0.4	9.1	35.9

Схема проведения сличений: параллельная.

К образцу, используемому в сличениях, предъявляют следующие специальные требования:

- перед измерением необходимо очистить поверхность образца, например, подвергнуть травлению, которое должно проводиться в чистом помещении в условиях чистого воздуха с применением кислот высокой чистоты и деионизированной воды с удельным сопротивлением 18,2 МОм/см (при температуре 25 °С);

- масса навески для проведения измерений варьируется от 0,2 до 1 г в зависимости от метода измерений и массовой доли определяемого элемента в железе.

График проведения измерений сличений приведен ниже.

Подготовка и отправка образцов: август - ноябрь 2015 г.

Выполнение измерений: январь – апрель 2016 г.

Крайний срок получения отчета: 15 октября 2016 г.

Оформление отчета А по результатам сличения: май – июль 2017 г.

Обсуждение отчета А, оформление отчета Б: июнь – февраль 2017 г.

В связи с переносом сроков представления результатов измерений с 15 апреля 2016 г. на 15 октября (по просьбе участников) скорректированы сроки оформления отчета А и отчета В:

Оформление отчета А по результатам сличения: май 2018 г.

Обсуждение отчета А, оформление отчета Б: декабрь 2018 г.

4 Описание методики выполнения измерений

Предполагалось использование первичных высокоточных методов (кулонометрия с контролируемым потенциалом, кулонометрическое титрование, электрогравиметрия) для измерения массовой доли железа и ИСП масс-спектрометрии – для определения примесей.

Не запрещалось использование других высокоточных методов измерений, предполагающих проведение измерений по принципу: 100 % минус сумма примесей. Каждый участник использовал подходящий высокоточный метод измерения, стандартные образцы с метрологической прослеживаемостью и аппаратуру, применяемую Национальными Метрологическими Институтами (НМИ).

При определении содержания железа косвенными методами рекомендовалось оценивать полный примесный состав для повышения точности определения массовой доли железа.

Оборудование, методы измерений, используемые для определения массовой доли металлов и способы приготовления градуировочных растворов сведены в таблицу 4 и представлены на рисунке 1.

4.1 Оборудование для измерения:

1. Атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП):
 - а) iCAP 6500 DUO (Укрметртестстандарт)
2. Масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП):
 - а) Agilent 7500a (БелГИМ)
 - б) NexION-300D (УНИИМ-2)
3. Атомно-абсорбционный спектрометр с электротермической атомизацией:
 - а) Квант-Z-ЭТА (ВНИИОФИ)
 - б) Varian AA280Z (ВНИИОФИ)
4. Потенциостат-интегратор кулонометрический П-100, реализующий первичный метод кулонометрии с контролируемым потенциалом (ККП) (УНИИМ 1)
5. Анализатор газов ELTRA «ONH-2000» (УНИИМ 2)
6. Анализатор серы и углерода CS-230 (УНИИМ 2)
7. Анализатор углерода АН 160 (Укрметртестстандарт)
8. Анализатор кислорода и азота ТС-436 (Укрметртестстандарт)

4.2 Метод измерения:

1. Атомно-абсорбционная спектрометрия с электротермической атомизацией (ААС ЭТА)
2. Атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (АЭС ИСП)
3. Масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (МС ИСП)
4. Кулонометрия с контролируемым потенциалом (ККП)
5. Метод восстановительного плавления в потоке инертного газа-носителя для Н, N, О и сжигание в токе кислорода для С и S (газообразующие элементы – ГЭ)
6. Кулонометрическое титрование для определения углерода (КТ)

4.3 Предварительная подготовка пробы:

В специальном оборудовании для пробоподготовки не было необходимости, все участники использовали для растворения образцов азотную кислоту.

4.4 Способ измерения массовой доли железа:

а) косвенный по разности (100 % минус сумма примесей):

- 1 Градуировочная характеристика, построенная с использованием СО состава растворов металлов с известным (приписанным) содержанием элемента и последовательным разбавлением (ГР).
- 2 Градуировочная характеристика, построенная с использованием СО состава мультиэлементных растворов и раствора внутреннего стандарта с добавлением раствора матричных элементов (имитация матричного раствора) и последовательным разбавлением (МГР+ ВС).
- 3 Градуировочная характеристика, построенная методом стандартных добавок с использованием СО состава растворов ионов металлов с известным (приписанным) содержанием элемента (МСД).
- 4 Кулонометрическое титрование для определения углерода (КТ)

б) прямой первичный

- 1 Прямое измерение количества электричества, затраченного на электропревращение основного компонента и расчет массовой доли железа в катанке по закону Фарадея (ИКЭ).

Таблица 4 – Методы, использованные для измерений

Аббревиатура НМИ	Метод измерения	Способ измерения
БелГИМ	МС ИСП	Косвенный: МГР+ ВС
ВНИИОФИ	ААС ЭТА	Косвенный: ГР
Укрметртестстандарт	АЭС ИСП, ГЭ, КТ	Косвенный: ГР
УНИИМ 1	ККП	Прямой: ИКЭ
УНИИМ 2	МС ИСП, ГЭ	Косвенный: МСД

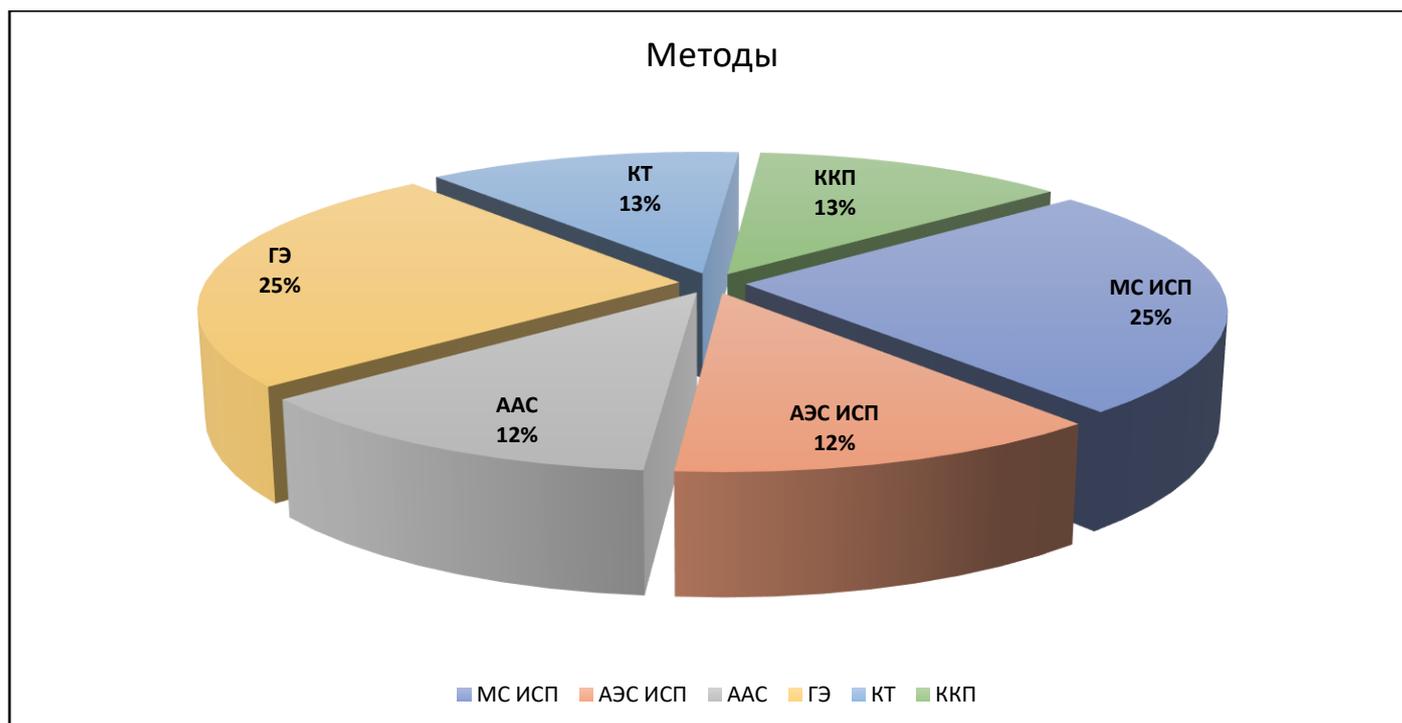


Рисунок 1 – Методы, используемые участниками сличения для измерения массовой доли элементов

Масс-спектрометрия с ИСП – БелГИМ, УНИИМ 2; атомная абсорбция с ЭТА – ВНИИОФИ; атомная эмиссия с ИСП – Укрметртестстандарт; кулонометрия ($E = \text{const}$) – УНИИМ 1; анализ газообразующих элементов – УНИИМ 2, Укрметртестстандарт.

5 Результаты измерений

Из пяти участников сличений четверо представили результаты, полученные косвенным способом. Общая оценка представленных результатов приведена в таблице 5.

Таблица 5 – Результаты измерений массовой доли железа

Участник	Результат измерений массовой доли железа, %	Расширенная неопределенность результата измерений при $k=2$, %	Количество определенных примесей	Количество обнаруженных примесей
УНИИМ-1	99.966	0,040	-	-
УНИИМ-2	99.964	0,003	91	14
БелГИМ	99.99951	0,00012	58	8
Укрметртестстандарт	99,930	0,006	26	19
ВНИИОФИ	99,9882	0,0026	11	11

Таким образом представленные результаты можно охарактеризовать следующим образом:

УНИИМ-1. Представлены результаты измерений массовой доли железа прямым способом.

УНИИМ-2. Представлены результаты измерений 91 примеси, в том числе учтено теоретически возможное содержание 13 элементов (благородные газы, радиоактивные и рассеянные элементы) в виде пределов обнаружения, как и возможное содержание 64 примесей которые по результатам измерений обнаружены не были.

БелГИМ. Представлены результаты измерений 58 примеси из которых только обнаруженные 8 участвовали в формировании конечного результата измерений.

Укрметртестстандарт. Представлены результаты измерений 26 примеси из которых 7 даны в виде пределов обнаружения. По всей видимости при расчете результата измерений массовой доли железа значения пределов обнаружения не принимались во внимание в то время как для оценки расширенной неопределенности в бюджет включены значения $1/2$ от каждого предела обнаружения.

ВНИИОФИ. Представлены результаты измерений массовой доли железа в виде среднего пяти параллельных определений, каждое из которых получено как 100% минус сумма 11 примесей. При этом результаты измерений отдельных примесей в отчете представлены в неявном виде, т.е. известен только их перечень и связанная с этими измерениями неопределенность. Характерные результаты измерений массовых долей примесей и связанные с этими результатами неопределенности были представлены участником позднее.

Результаты измерений массовых долей примесей в железе, полученные участниками, X , и значения расширенных неопределенностей, $U (k=2)$, приведены в таблице 6 в том виде в котором были представлены.

Таблица 6 – Результаты измерений массовых долей примесей (ppm)

Элемент	УНИИМ-2		БелГИМ		Укрметртест-стандарт		ВНИИОФИ	
	X	U (k=2)	X	U (k=2)	X	U (k=2)	X	U (k=2)
Ac	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Ag	0.001	0.001	0.005	-	11.0	1.1	-	-
Al	0.276	0.062	0.21	-	1.0	0.1	-	-
Ar	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
As	2.94	0.55	0.018	-	3.0	1.5	-	-
At	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Au	0.01	0.01	0.008	-	-	-	-	-
B	0.2	0.2	0.082	-	3.0	1.5	-	-
Ba	0.1	0.1	0.044	-	-	-	-	-
Be	0.01	0.01	0.004	-	-	-	-	-
Bi	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Br	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-
C	1.0	1.0	-	-	310	50	-	-
Ca	2.5	2.5	0.81	-	10.0	1.0	-	-
Cd	0.001	0.001	0.008	-	2.0	0.2	-	-
Ce	0.002	0.002	0.002	-	-	-	-	-
Cl	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Co	9.6	1.3	1.82	0.54	11.0	1.1	23.00	6.51
Cr	3.9	1.2	0.06	-	3.0	0.3	6.51	4.64
Cs	0.003	0.003	0.001	-	-	-	-	-
Cu	1.1	0.2	0.196	0.063	24.0	2.4	5.87	0.39
Dy	0.002	0.002	0.006	-	-	-	-	-
Er	0.002	0.002	0.004	-	-	-	-	-
Eu	0.002	0.002	0.003	-	-	-	-	-
F	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Fe	-	-	-	-	-	-	-	-
Fr	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Ga	0.1	0.1	0.090	0.054	-	-	-	-
Gd	0.002	0.002	0.009	-	-	-	-	-
Ge	0.03	0.03	-	-	-	-	-	-
H	4.6	1.6	-	-	-	-	-	-
He	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Hf	0.004	0.004	0.001	-	-	-	-	-
Hg	0.02	0.02	-	-	-	-	-	-
Ho	0.002	0.002	0.002	-	-	-	-	-
I	1.0	1.0	-	-	-	-	-	-
In	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Ir	0.002	0.002	0.003	-	-	-	-	-
K	1.0	1.0	-	-	-	-	15.00	5.59
Kr	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
La	0.002	0.002	0.002	-	-	-	-	-
Li	0.003	0.003	-	-	-	-	-	-
Lu	0.002	0.002	0.002	-	-	-	-	-
Mg	0.1	0.1	0.04	-	-	-	1.22	0.82
Mn	11.7	2.5	1.68	0.30	9.0	0.9	2.17	0.35
Mo	1.25	0.25	0.34	0.12	2.0	0.2	-	-
N	30.8	10.6	-	-	12.0	8.0	-	-
Na	2.0	2.0	0.68	-	-	-	6.60	2.93
Nb	0.005	0.005	0.019	0.009	-	-	-	-
Nd	0.002	0.002	0.009	-	-	-	-	-

Ne	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Ni	5.63	0.97	0.62	0.16	3.0	1.5	13.2	2.1
O	219.7	22.5	-	-	160	32	-	-
Os	0.002	0.002	0.009	-	-	-	-	-
P	1.0	1.0	1.16	-	6.0	0.6	-	-
Pa	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Pb	0.001	0.001	0.095	-	17.0	1.7	0.578	0.009
Pd	0.01	0.01	0.004	-	-	-	-	-
Pm	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Po	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Pr	0.002	0.002	0.002	-	-	-	-	-
Pt	0.01	0.01	0.005	-	-	-	-	-
Ra	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Rb	0.01	0.01	0.003	-	-	-	-	-
Re	0.002	0.002	0.004	-	-	-	-	-
Rh	0.004	0.004	0.002	-	-	-	-	-
Rn	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Ru	0.001	0.001	0.004	-	-	-	-	-
S	31.0	10.7	-	-	8.0	0.8	-	-
Sb	0.001	0.001	0.106	0.055	3.0	1.5	-	-
Sc	0.02	0.02	-	-	-	-	-	-
Se	0.1	0.1	0.094	-	-	-	-	-
Si	1.0	1.0	3.45	-	41.0	4.1	35.00	23.50
Sm	0.002	0.002	0.010	-	-	-	-	-
Sn	0.001	0.001	0.68	-	24.0	2.4	-	-
Sr	0.003	0.003	0.004	-	-	-	-	-
Ta	0.002	0.002	0.010	-	-	-	-	-
Tb	0.002	0.002	-	-	-	-	-	-
Tc	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Te	0.050	0.050	0.005	-	-	-	-	-
Th	0.010	0.010	-	-	-	-	-	-
Ti	0.50	0.02	0.026	-	5.0	0.5	-	-
Tl	0.001	0.001	0.010	-	-	-	-	-
Tm	0.002	0.002	0.001	-	-	-	-	-
U	0.002	0.002	0.018	-	-	-	-	-
V	0.2	0.2	0.002	-	3.0	1.5	-	-
W	1.0	1.0	0.011	-	3.0	1.5	-	-
Xe	0.001	0.001	-	-	-	-	-	-
Y	0.002	0.002	-	-	-	-	-	-
Yb	0.002	0.002	0.007	-	-	-	-	-
Zn	34.7	9.6	0.75	-	23.0	2.3	11.20	4.98
Zr	0.004	0.004	0.003	-	17.0	1.7	-	-

Жирным шрифтом выделены результаты измерений массовой доли обнаруженных примесей.

6 Обработка результатов и обсуждение

6.1 Предварительные замечания

Оценка данных результатов сличения должна была выполняться в соответствии с документом СОOMET R/GM/19:2008 «Рекомендация КОOMET. Руководство по оцениванию данных дополнительных сличений КОOMET» [1], согласно техническому протоколу 672/RU/15.

Процедуры, изложенные в данном Руководстве, применимы для оценки данных сличений КОOMET, когда выполняются следующие условия:

- транспортируемый образец является стабильным;
- каждый национальный институт, участвующий в пилотных сличениях, представляет результаты измерения и соответствующую суммарную стандартную неопределенность, а также бюджет неопределенности.

- распределение Гаусса может быть приписано измеряемой величине для каждого НМИ.

В качестве «опорного» значения в данном случае принимается средневзвешенное значение всех результатов измерений, которое рассчитывается по формуле:

$$y = \frac{x_1/u^2(x_1) + \dots + x_N/u^2(x_N)}{1/u^2(x_1) + \dots + 1/u^2(x_N)}, \quad (1)$$

где x_i – результат измерения (среднеарифметическое значение) массовой доли железа, полученный i -м НМИ;

$u(x_i)$ – суммарная стандартная неопределенность результата измерения i -го НМИ;

N – количество результатов измерений (участников сличений).

Стандартную неопределенность средневзвешенного значения $u(y)$ рассчитывают по формуле:

$$\frac{1}{u^2(y)} = \frac{1}{u^2(x_1)} + \dots + \frac{1}{u^2(x_N)}, \quad (2)$$

где $u(y)$ – стандартная неопределенность средневзвешенного значения массовой доли железа.

Однако, предварительные оценки экспериментальных данных, представленных участниками, показали, что применение описанной процедуры расчета встретило определенные трудности в силу ряда обстоятельств:

1. Из пяти участников сличений один (УНИИМ-1) использовал первичный метод (кулонометрия с контролируемым потенциалом) для прямого измерения массовой доли железа; остальные участники проводили измерения по принципу: 100 % минус сумма примесей, с использованием различных методов (МС ИСП, ААС ЭТА, АЭС ИСП) для определения примесного состава, что привело к широкому диапазону заявленных значений стандартной неопределенности.

2. Существенным оказалось число примесей, определенных участниками: от 11 (ВНИИОФИ) до 91 (УНИИМ-2), что повлияло на значения массовой доли железа и стандартной неопределенности при расчетах по принципу: 100 % минус сумма примесей.

3. Участники сличений не имели данных по неопределенности от неоднородности материала, оценить ее по полученным данным не представлялось возможным, поскольку для ряда примесей результаты измерений оказались несогласованными, а фактический разброс значений на порядок превышал значения заявленных расширенных неопределенностей.

Было принято решение, учитывая вышеизложенное, использовать для расчета результатов сличений подход, описанный в отчете В лаборатории-пилота Федерального института исследований и испытаний материалов (Federal Institute for Materials Research and Testing, BAM) о результатах пилотных сличений по чистоте цинка CCQM-P149 [2].

6.2 Оценка результатов сличений

Для выбора «опорного» значения были рассчитаны стандартные неопределенности для среднего арифметического и медиана результатов, согласно следующим формулам [3,4]

$$u_{Mean} = \sqrt{\frac{(n-1)}{(n-3)} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}}}, \quad (3)$$

$$u_{Median}^2 = \frac{\pi}{2n} \cdot \hat{\sigma}^2, \quad \hat{\sigma} = 1.483 \text{med}(|d_i|), \quad d_i = \omega_i - \text{med}(\omega), \quad (4)$$

где S – стандартное отклонение;

n – количество результатов измерений (участников сличений).

В качестве «опорного» значения была принята медиана, рассчитанная по всем результатам измерений.

Наиболее важным для каждого отдельного результата измерения является совместимость с «опорным» значением. Согласно VIM 3 [5], результаты измерений совместимы, если модуль разности между результатом и «опорным» значением меньше стандартной неопределенности этой разности, умноженной на коэффициент охвата. При коэффициенте охвата $k = 2$ расчет проводили по формуле

$$|\omega_i - \omega_{ref}| < 2 \cdot \sqrt{u_i^2 + u_{ref}^2}, \quad (5)$$

где ω_i – результат измерения массовой доли железа, полученный i -м НМИ, %;

ω_{ref} – «опорное» значение массовой доли железа, полученное в сличениях, %;

u_i – суммарная стандартная неопределенность результата измерения i -го НМИ, %;

u_{ref} – суммарная стандартная неопределенность «опорного» значения, %.

Очевидно, что совместимость с «опорным» значением соответствует понятию «степень эквивалентности» (DoE), которая применяется для ключевых сличений.

Результаты определения массовой доли железа в железе приведены в таблице 7.

Таблица 7 – Результаты оценки совместимости

Аббревиатура НМИ	Массовая доля ω (Cu), %				di , %	U(di), % ($2 \cdot \sqrt{u_i^2 + u_{ref}^2}$)	Результат
	Значение	u_c	k	U			
Укрметртест-стандарт	99.930	0.003	2	0.006	0.03600	0.03739	+
УНИИМ2	99.9636	0.0015	2	0.0029	0.00240	0.03702	+
УНИИМ	99.966	0.020	2	0.040	0.00000	0.05442	+
ВНИИОФИ	99.9882	0.0013	2	0.0026	0.02220	0.03699	+
БелГИМ	99.99951	0.00006	2	0.00012	0.03351	0.03691	+
Медиана	99.966	0.018	2	0.037	Опорное значение		
Среднее	99.969	0.017	2	0.034			

Таблица 7 была составлена следующим образом:

- результаты перечислены в порядке возрастания,
- результаты и неопределенности были взяты из докладов участников,
- если были приведены только расширенные неопределенности, стандартная неопределенность была рассчитана с использованием указанного коэффициента охвата,
- если были приведены только стандартные неопределенности, расширенная неопределенность была рассчитана с использованием коэффициента охвата $k = 2$.

Согласованность также видна на рисунке 2, где все представленные результаты отображены вместе с «опорным» значением.

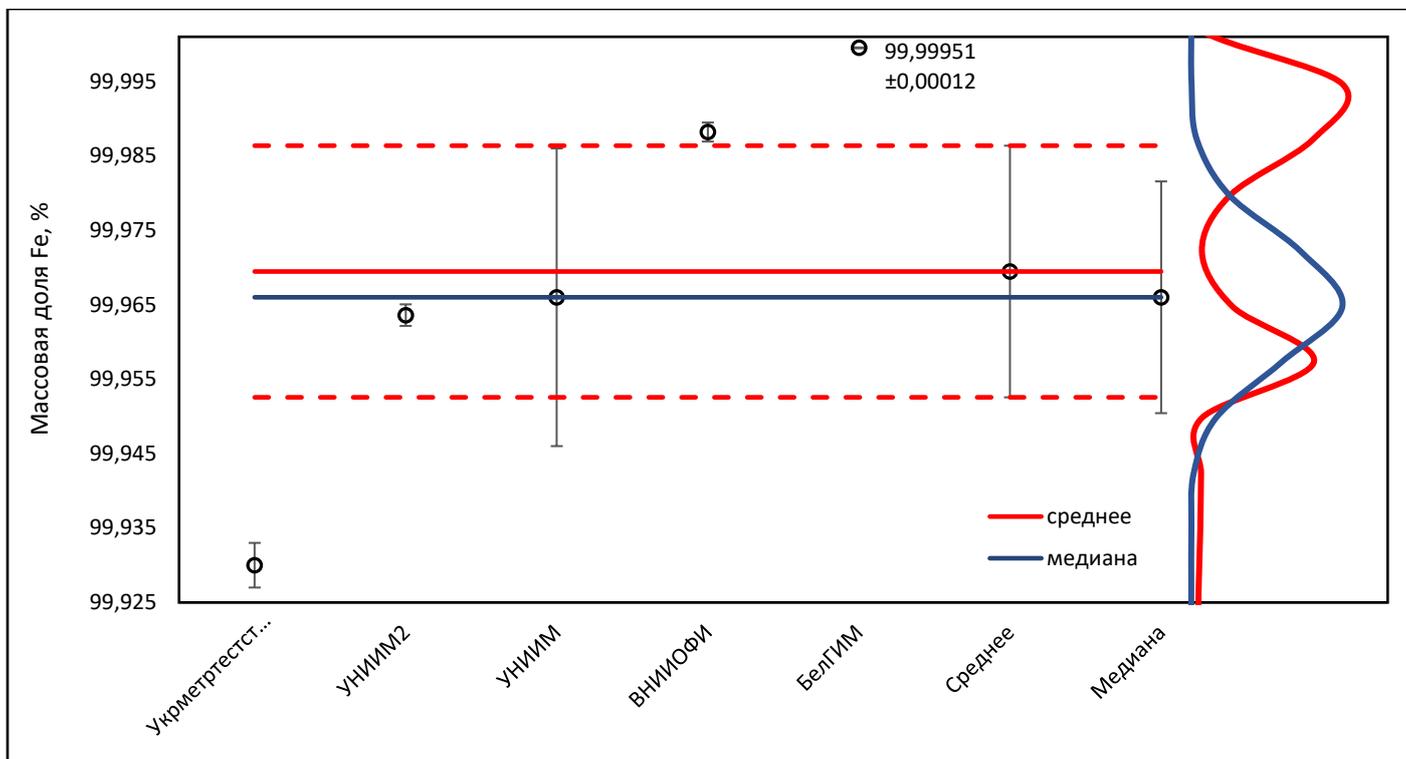


Рисунок 2 – Результаты измерений массовой доли железа

Все результаты, представленные в таблице 7, подтвердили заявленную массовую долю железа в железе > 99,9 %. Размах результатов, рассчитанный как относительное стандартное отклонение, составляет 0,012 %. Представленные результаты показывают согласованность при оценке чистоты железа.

6.3 Сравнение индивидуальных результатов для основных примесей

Данные по массовой доле всех примесей, определенных участниками сличений, и значения расширенной неопределенности приведены в таблице 6. Ниже приведены данные по массовым долям основных примесей, определенных всеми участниками, значениям стандартных неопределенностей, а также данные для расчета совместимости индивидуальных результатов измерений для каждой примеси с медианой, выбранной в качестве «опорного значения». При этом только УНИИМ и Укрметртестстандарт представили результаты измерений массовой доли кислорода, который является наиболее существенным примесным компонентом.

Расчет совместимости в случае примесей проводили по формуле (5), критерий совместимости:

$$d_i < U(d_i), \text{ где } d_i = \omega_i - \omega_{ref} \quad U(d_i) = 2 \cdot \sqrt{u_i^2 + u_{ref}^2} .$$

Медиана и среднее арифметическое имеют свои преимущества и недостатки для установления опорного значения. Для наборов данных, близких к идеальным, разница вряд ли будет ощутимой. При

наличии асимметричных распределений медиана является более надежной и соответствующая неопределенность меньше, чем неопределенность среднего значения. Как правило, медиана является более устойчивой по отношению к противоречивым результатам измерений или асимметричным распределениям, чем среднее арифметическое.

6.3.1 Массовая доля кобальта в железе

Таблица 8 – Результаты измерений содержания кобальта в железе

№	НМИ	Массовая доля кобальта, $w(\text{Fe})$, мг/кг	Стандартная неопределенность		d_i , мг/кг	$U(d_i)$, мг/кг	Совместимость
			u_c , мг/кг	u_c , %			
1	БелГИМ	1.820	0.27	14.8	8.4800	7.650	-
2	УНИИМ2	9.600	0.6500	6.8	0.7000	7.741	+
3	Укр-метрест-стандарт	11.0	0.55	5.0	0.7000	7.709	+
4	ВНИИОФИ	23	3.255	14.2	12.7000	10.030	-
Среднее		11.4	4.4	38.5			
Медиана		10.3	4.7	45.6			

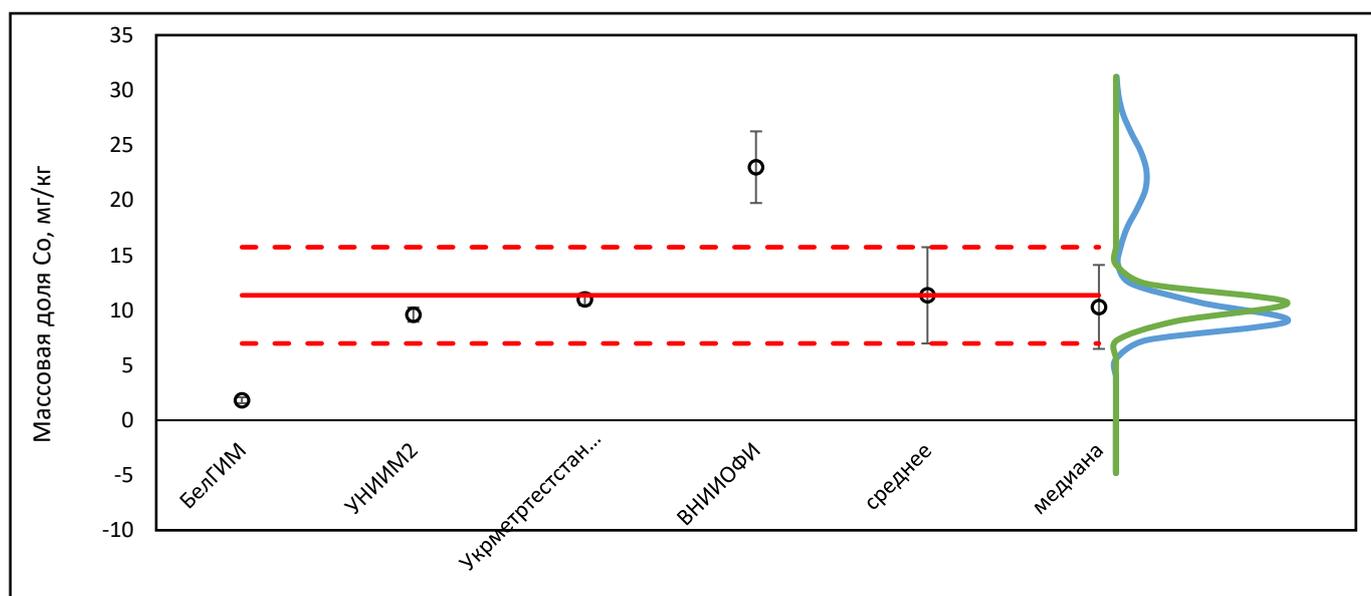


Рисунок 3 – Результаты измерений содержания кобальта в железе

6.3.2 Массовая доля меди в железе

Таблица 9 – Результаты измерений содержания меди в железе

№	НМИ	Массовая доля меди, $w(\text{Fe})$, мг/кг	Стандартная неопределенность		d_i , мг/кг	$U(d_i)$, мг/кг	Совместимость
			u_c , мг/кг	u_c , %			
1	БелГИМ	0.196	0.032	16.1	3.2890	4.717	+

2	УНИИМ2	1.100	0.1000	9.1	2.3850	4.721	+
3	ВНИИОФИ	5.87	0.195	3.3	2.3850	4.732	+
4	Укрметртест-стандарт	24.2	1.2	5.0	20.7150	5.292	-
Среднее		7.8	5.6	71.4			
Медиана		3.5	6.0	171.8			

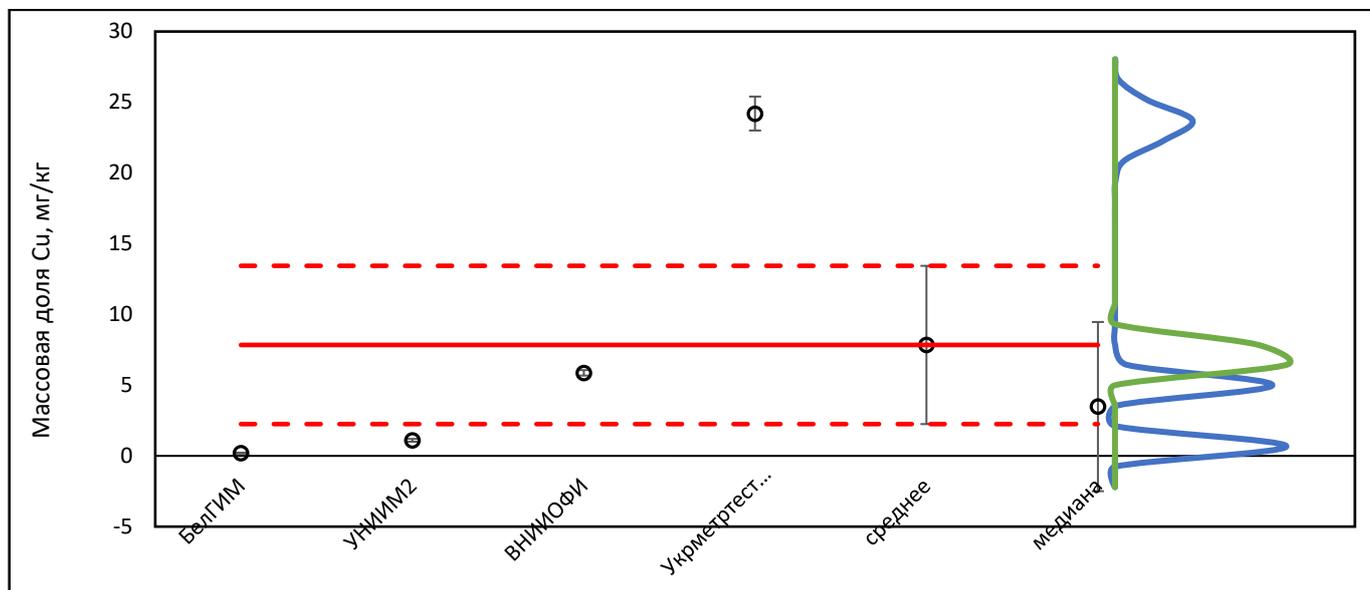


Рисунок 4 – Результаты измерений содержания меди в железе

6.3.3 Массовая доля свинца в железе

Таблица 10 – Результаты измерений содержания марганца в железе

№	НМИ	Массовая доля марганца, $w(\text{Fe})$, мг/кг	Стандартная неопределенность		d_i , мг/кг	$U(d_i)$, мг/кг	Совместимость
			u_c , мг/кг	u_c , %			
1	БелГИМ	1.68	0.15	8.9	3.9050	6.092	+
2	ВНИИОФИ	2.17	0.175	8.1	3.4150	6.095	+
3	Укрметртест-стандарт	9	0.45	5.0	3.4150	6.151	+
4	УНИИМ2	11.7	1.25	10.7	6.1150	6.578	+
Среднее		6.1	2.5	40.7			
Медиана		5.6	3.5	62.7			

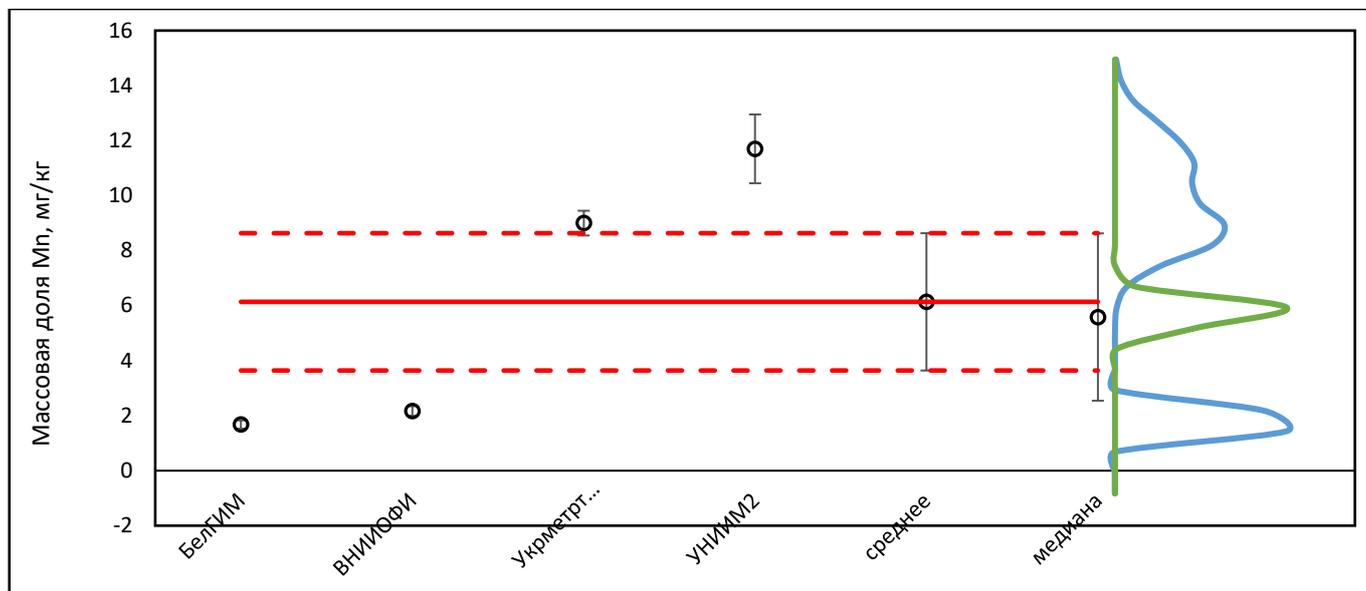


Рисунок 5 – Результаты измерений содержания марганца в железе

6.4 Основные выводы

На основе изложенного выше можно сделать несколько выводов:

1 Анализ результатов, представленных на рисунке 2, показывает, что не во всех случаях существует перекрытие между отдельными результатами, что косвенным образом свидетельствует о потенциальной недооценке неопределенности измерений. Тем не менее, обработка результатов показала, что среднее арифметическое и медиана результатов различаются мало, следовательно, все представленные результаты хорошо совместимы с «опорным значением» и достоверно характеризуют чистоту реального образца железа.

2 Результат измерений массовой доли железа БелГИМа несколько завышен по сравнению с «опорным значением» ввиду того что не проведены измерения массовой доли газообразующих компонентов (суммарное среднее содержание кислорода, серы и азота составляет 230 ppm). Кроме того, результаты измерений обнаруженных примесей так же во всех случаях ниже чем у других участников.

3 Результат измерений массовой доли железа ВНИИОФИ так же несколько завышен ввиду того, что не проведены измерения массовой доли газообразующих компонентов.

4 Результат измерений массовой доли железа Укрметртестстандарта несколько занижен по сравнению с «опорным значением» по всей видимости из-за того, что было обнаружено высокое содержание углерода, который скорее всего остался на поверхности образца и к реальному положению вещей не имеет отношения.

Полагая что основные выводы верны, можно представить несколько иную картину чем на рисунке 2 если скорректировать результаты участников в соответствии с выводами 2-4. Тогда к результату Укрметртестстандарта целесообразно добавить 0,031 % углерода, а из результатов ВНИИОФИ и

БелГИМ вычесть суммарное содержание азота, кислорода, серы и водорода равное 0,0286 % с увеличением расширенной неопределенности на соответственную величину:

Таблица 11 – Исправленные результаты

Аббревиатура НМИ	Массовая доля ω (Cu), %				di , %	U(di), % ($2 \cdot \sqrt{u_i^2 + u_{ref}^2}$)	Результат
	Значение	u_c	k	U			
Укрметртестстандарт	99.961	0.003	2	0.0060	0.0032	0.0083	+
УНИИМ2	99.9636	0.0015	2	0.0029	0.0006	0.0064	+
ВНИИОФИ	99.9645	0.002	2	0.004	0.0048	0.0068	+
УНИИМ	99.966	0.020	2	0.040	0.0018	0.0404	+
БелГИМ	99.974	0.002	2	0.004	0.0067	0.0070	+
Среднее	99.964	0.003	2	0.006			
Медиана	99.964	0.002	2	0.004			

В этом случае показательно уменьшение расширенной неопределенности опорного значения практически в 6 раз, и тот факт, что опорное значение в таблице 7 и медиана в таблице 11 совместимы в рамках своих неопределенностей может подтверждать правильность сделанных выводов.

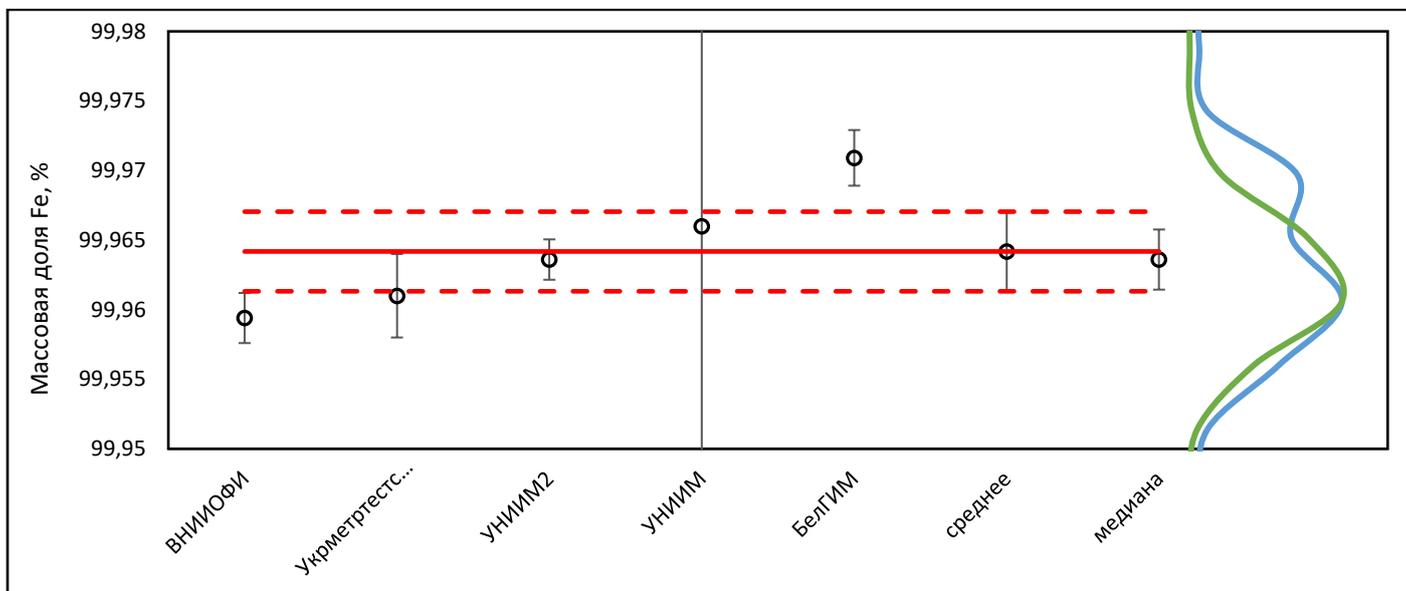


Рисунок 6 – Исправленные результаты

Заключение

Участники сличений – ФГУП «УНИИМ» (Россия), ФГУП «ВНИИОФИ» (Россия), РУП «БелГИМ» (Республика Беларусь), ГП «Укрметртестстандарт» (Украина), подтвердили заявленные диапазоны измерений массовой доли железа в железе.

Пилотные сличения 672/RU/15 продемонстрировали возможности определения чистоты высокочистых металлов в том случае, когда отсутствуют трудности, связанные с процессом разложения образца. Сопоставимость и точность результатов измерений участников установлена, для большинства представленных результатов может быть достигнута стандартная неопределенность от 10 % до 50 %. Однако, не смотря на хорошую согласованность результатов между 4 НМИ при оценке чистоты железа, существуют возможности для повышения качества таких сличений:

- необходимо привлекать большее число НМИ к сличениям;
- представляется целесообразным совместное применение прямых высокоточных методов и косвенных с числом определяемых примесей более 80 (по принципу 100 % минус сумма примесей) для достоверной характеристики материалов двумя способами;
- должны быть улучшены измерительные возможности для определения неметаллических и газообразующих примесей в металлах, существенным образом влияющих на конечный результат, и точность определения примесей. Менее чистые металлы содержат более высокие массовые доли определенных примесей, что требует более точной количественной оценки этих примесей, так как неопределенность измерения при больших массовых долях отдельных примесей играет гораздо большую роль.

БИБЛИОГРАФИЯ

- 1 СООМЕТ R/GM/19:2008 «Руководство по оцениванию данных дополнительных сличений КООМЕТ»
- 2 CCQM-P149 Purity determination of zinc to be used as primary standard for zinc determination
- 3 JCGM 101:2008: Evaluation of measurement data — Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” — Propagation of distributions using a Monte Carlo method
- 4 CCQM/13-22: CCQM Guidance note: Estimation of a consensus KCRV and associated Degrees of Equivalence, Version: 10,2013-04-12
- 5 International Vocabulary of Metrology – Basic and General Concepts and Associated Terms VIM, 3rd edition, JCGM 200:2008, <http://www.bipm.org/en/publications/guides/vim.html> also ISO Guide 99-12:2007