



ГОСУДАРСТВЕННАЯ КОРПОРАЦИЯ ПО АТОМНОЙ ЭНЕРГИИ «РОСАТОМ»
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ВЫСОКОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
ИНСТИТУТ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ
ИМЕНИ АКАДЕМИКА А. БОЧВАРА»
(АО «ВНИИНМ»)

УТВЕРЖДАЮ



Директор научно-исследовательского
метрологического отделения –
руководитель Провайдера МСИ
В.Б. Горшков
доказано 2022 г.

ОТЧЕТ №532/936-2022
О ПРОВЕДЕНИХ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СЛИЧИТЕЛЬНЫХ
ИСПЫТАНИЯХ ПО КОНТРОЛЮ КАЧЕСТВА ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ
КОНЦЕНТРАЦИИ УРАНА В АЗОТНОКИСЛЫХ РАСТВОРАХ
В ОРГАНИЗАЦИЯХ ГОСКОРПОРАЦИИ «РОСАТОМ»
ПО ПРОГРАММЕ П.МСИ.МКУ-532/033-2022

МОСКВА 2022

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	3
1 Изготовление и аттестация образцов для контроля.....	3
2 Анализ методов (методик) измерений и испытаний	4
3 Анализ результатов МСИ	6
4 Выводы.....	13
5 Контактные сведения о Провайдере МСИ	13
6 Конфиденциальность	14
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	14

ВВЕДЕНИЕ

Настоящий отчет составлен по итогам проведения межлабораторных сличительных испытаний (МСИ) в организациях атомной отрасли по измерениям объектов окружающей среды, радиационным измерениям, механическим испытаниям и измерениям делящихся материалов.

Целью межлабораторных сличительных испытаний являлась проверка качества измерений массовой концентрации урана общего в азотнокислых растворах.

В МСИ по контролю качества измерений массовой концентрации урана приняли участие 13 лабораторий организаций Госкорпорации «Росатом».

Межлабораторные сличения проведены в соответствии с программой П.МСИ.МКУ-532/033-2022. Для реализации Программы МСИ была выбрана параллельная схема проведения, при которой образцы рассылаются в лаборатории одновременно.

1 Изготовление и аттестация образцов для контроля

В качестве образцов для контроля (ОК) использовались два комплекта специально изготовленных образцов азотнокислого раствора урана. Требования к изготовлению, контролю качества, хранению изложены в ТЗ 505/532.063-2022.

Стабильность ОК была обеспечена природой используемого материала, гарантирующих неизменность метрологических характеристик за время проведения МСИ. Проверка ОК на межэкземплярную неоднородность не производилась, так как обеспечивалась процедурой приготовления ОК из одного раствора. Прослеживаемость аттестованного значения обеспечивалась применением государственного стандартного образца утвержденного типа (ГСО 8363-2003), калиброванных мер вместимости и своевременно поверенным измерительным оборудованием.

В качестве приписанного значения характеристик ОК и их неопределенности принимаются аттестованные значения массовых концентраций урана и их погрешности, составляющие (1000 ± 7) мг/дм³ – для первого комплекта ОК (ОК-1) и $(100,1 \pm 0,8)$ мг/дм³ – для второго (Отчет об изготовлении и метрологической аттестации образцов для контроля 505/532.913-2022 от 11.11.2022).

Материал ОК был расфасован в стеклянные запаянные ампулы объемом 20 см³. Каждая ампула была снабжена этикеткой, на которой указано наименование Программы МСИ, шифр ОК, объем ОК. Потребительская и транспортная тара обеспечивали условия, при которых сохраняется целостность упаковки и неизменность метрологических характеристик материала ОК. Хранение ОК и работа с ОК производится в соответствии с требованиями ОСПОРБ - 99/2010 и НРБ 99/2009. Транспортировка образцов с активностью до 10^3 Бк осуществляется без использования специальных мер безопасности.

2 Анализ методов (методик) измерений и испытаний

Для проведения измерений могли быть использованы любые методики измерений. В перечень используемых методик вошли:

- Методика измерений изотопного состава и содержания урана в технологических растворах методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой М Ж.2.0180-2019, рсФР.31.2020.0213;
- ОИ 001.913-2020. Технологические растворы. Методика измерений массовой концентрации урана методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой;
- ОИ 001.693-2010. Уран. Титrimетрическая бихроматная методика выполнения измерений массовой концентрации в технологических растворах;

- МВИ 38-004-2016. Технологические растворы. Твердые и жидкые урансодержащие обороты. Ферро-фосфатно-ванадатный метод измерения урана с применением автоматического титратора;
- СТК-109-2019. Уран. Методика ферро-фосфатно-ванадатного измерения в технологических продуктах;
- ОИ 001.446-98. Уран. Методика ферро-фосфатно-ванадатного измерения в технологических продуктах;
- И.ЦЗЛ.МИ.304-2021. Методика измерений массовой концентрации урана фотометрическим методом;
- И.ЦЗЛ.МИ.223-2022. Инструкция. Уран, плутоний. Методика измерений массовой концентрации урана и плутония в растворах на комплексном денситометре HKED;
- Р НИО-5-413-19. Методика измерений массовой концентрации урана в урансодержащих растворах методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно связанный плазмой;
- ОИ 001.817-2015. Урана гексафторид гидролизованный и технологические растворы. МВИ измерения массовой концентрации урана методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой;
- ОИ 001.698-2010. Растворы технологические и масла. Методика выполнения измерений содержания урана с арсеназо III;
- ОИ 001.669-2008. Уран. Фотометрическая методика измерения в технологических продуктах РХЗ;
- ОИ 001.903-2020 Растворы технологические. Методика измерения массовой концентрации урана методом Девиса-Грея;
- ОИ 001.886-2020 Растворы технологические. Методика измерения массовой концентрации урана спектрофотометрическим методом.

При анализе методик было установлено, что все методики аттестованы, содержат метрологические характеристики и могут быть использованы для проведения измерений в соответствии с приказом ГК «Росатом» от

31.10.2013 №1/10-НПА «Об утверждении метрологических требований к измерениям, эталонам единиц величин, стандартным образцам, средствам измерений, их составным частям, программному обеспечению, методикам (методам) измерений, применяемым в области использования атомной энергии».

3 Анализ результатов МСИ

Оценка характеристик функционирования по E_n -индексу

Обработка полученных результатов производилась в соответствии с требованиями и с использованием алгоритмов, описанных в ГОСТ Р 50779.60-2017.

Для каждой лаборатории рассчитывалась величина критерия (E_n) по формуле:

$$(E_n)_i = \frac{x - X_i}{\sqrt{U_x^2 + U_X^2}}, \quad (1)$$

где X_i – результат измерения i -ой лаборатории;

x – приписанное значение ОК;

U_x – заявленное i -й лабораторией значение расширенной неопределенности результата измерения, соответствующее погрешности результата при доверительной вероятности $P=0,95$;

U_X – расширенная неопределенность приписанного значения ОК, соответствующая погрешности результата при доверительной вероятности $P=0,95$.

Если выполняется неравенство $| (E_n)_i | \leq 1$, результат i -той лаборатории считается удовлетворительным в границах заявленных погрешностей (неопределенностей).

Если $|E_n| > 1$, результат i -той лаборатории считается неудовлетворительным.

Результаты расчета E_n представлены в таблицах 1-2.

Таблица 1 – Результаты расчета E_n при определении массовой концентрации урана для (1000 ± 7) мг/дм³

Шифр лаборатории	Шифр номера измерений	Приписанное значение, мг/дм ³	Расширенная неопределенность приписанного значения, мг/дм ³	Результат измерения лаборатории, мг/дм ³	Погрешность (неопределенность) результата лаборатории, мг/дм ³	E_n	Вывод по E_n	
							Следует учесть	Вывод
1	1	1000	7	968	22	1,39	неудовлетворительно	
2	2	1000	7	1039	67	0,57	удовлетворительно	
2	3	1000	7	1037	67	0,55	удовлетворительно	
3	4	1000	7	1003	190	0,016	удовлетворительно	
4	5	1000	7	1012	192	0,062	удовлетворительно	
5	6	1000	7	1003	191	0,016	удовлетворительно	
5	7	1000	7	1000	220	0,00	удовлетворительно	
5	8	1000	7	1001	190	0,0053	удовлетворительно	
5	9	1000	7	1000	220	0	удовлетворительно	
5	10	1000	7	1000	220	0	удовлетворительно	
6	11	1000	7	1000	90	0	удовлетворительно	
6	12	1000	7	970	70	0,43	удовлетворительно	
8	13	1000	7	1004	25	0,15	удовлетворительно	
10	14	1000	7	994	11	0,46	удовлетворительно	
10	15	1000	7	994	11	0,46	удовлетворительно	
11	16	1000	7	1001,8	220,4	0,0082	удовлетворительно	
11	17	1000	7	994,75	179,1	0,029	удовлетворительно	
12	18	1000	7	1002	190	0,011	удовлетворительно	
13	19	1000	7	1080	60	1,32	неудовлетворительно	

По итогам измерений ОК с приписанным значением (1000 ± 7) мг/дм³ получено 2 неудовлетворительных по E_n -индексу результата измерений (номер 1 и 19), что составляет 10,5% предоставленных результатов.

Таблица 2 – Результаты расчета E_n при определении массовой концентрации урана для $(100,1 \pm 0,8)$ мг/дм³

								Вывод по E_n	
Шифр лаборатории	Шифр номера измерений	Присданное значение, мг/дм ³	Расширенная неопределенность присданного значения, мг/дм ³	Результат измерения лаборатории, мг/дм ³	Погрешность (неопределенность) результата лаборатории, мг/дм ³	E_n			
1	1	100,1	0,8	96,8	2	1,53	неудовлетворительно		
2	2	100,1	0,8	91	7	1,29	неудовлетворительно		
3	3	100,1	0,8	94	22	0,28	удовлетворительно		
4	4	100,1	0,8	90	21	0,48	удовлетворительно		
5	5	100,1	0,8	100	23	0,0043	удовлетворительно		
5	6	100,1	0,8	100	23	0,0043	удовлетворительно		
5	7	100,1	0,8	100	23	0,0043	удовлетворительно		
5	8	100,1	0,8	100	23	0,0043	удовлетворительно		
5	9	100,1	0,8	100	23	0,0043	удовлетворительно		
6	10	100,1	0,8	99	9	0,12	удовлетворительно		
7	11	100,1	0,8	101	8	0,11	удовлетворительно		
8	12	100,1	0,8	100	2,5	0,038	удовлетворительно		
9	13	100,1	0,8	100	9	0,011	удовлетворительно		
9	14	100,1	0,8	100	9	0,011	удовлетворительно		
9	15	100,1	0,8	98	5	0,41	удовлетворительно		
9	16	100,1	0,8	97	5	0,61	удовлетворительно		
9	17	100,1	0,8	100	9	0,011	удовлетворительно		
10	18	100,1	0,8	102	6	0,31	удовлетворительно		
10	19	100,1	0,8	101	6	0,15	удовлетворительно		
10	20	100,1	0,8	103	6	0,48	удовлетворительно		
11	21	100,1	0,8	98,02	23,6	0,088	удовлетворительно		
12	22	100,1	0,8	101	22	0,041	удовлетворительно		
13	23	100,1	0,8	101	9	0,10	удовлетворительно		

По итогам измерений ОК с присанным значением $(100,1 \pm 0,8)$ мг/дм³ получено 2 неудовлетворительных по E_n -индексу результата измерений (Номер 1 и 2), что составляет 9% предоставленных результатов. При этом измеритель, представивший результат 1, также неудовлетворительно измерил ОК-1, а измеритель, представивший результат 2, измерил ОК-1 удовлетворительно.

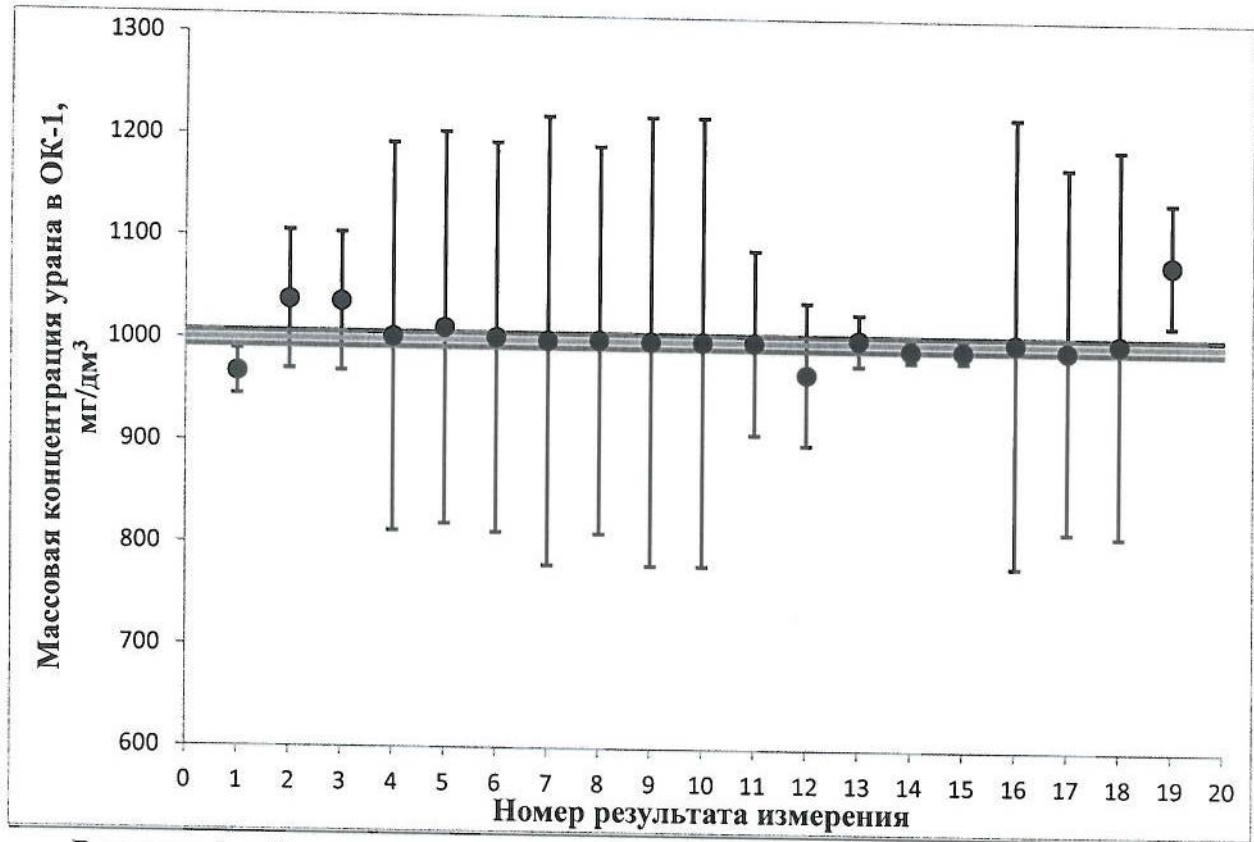


Рисунок 1 – Результаты измерений массовой концентрации урана при
приписанном значении ОК (1000 ± 7) мг/дм³

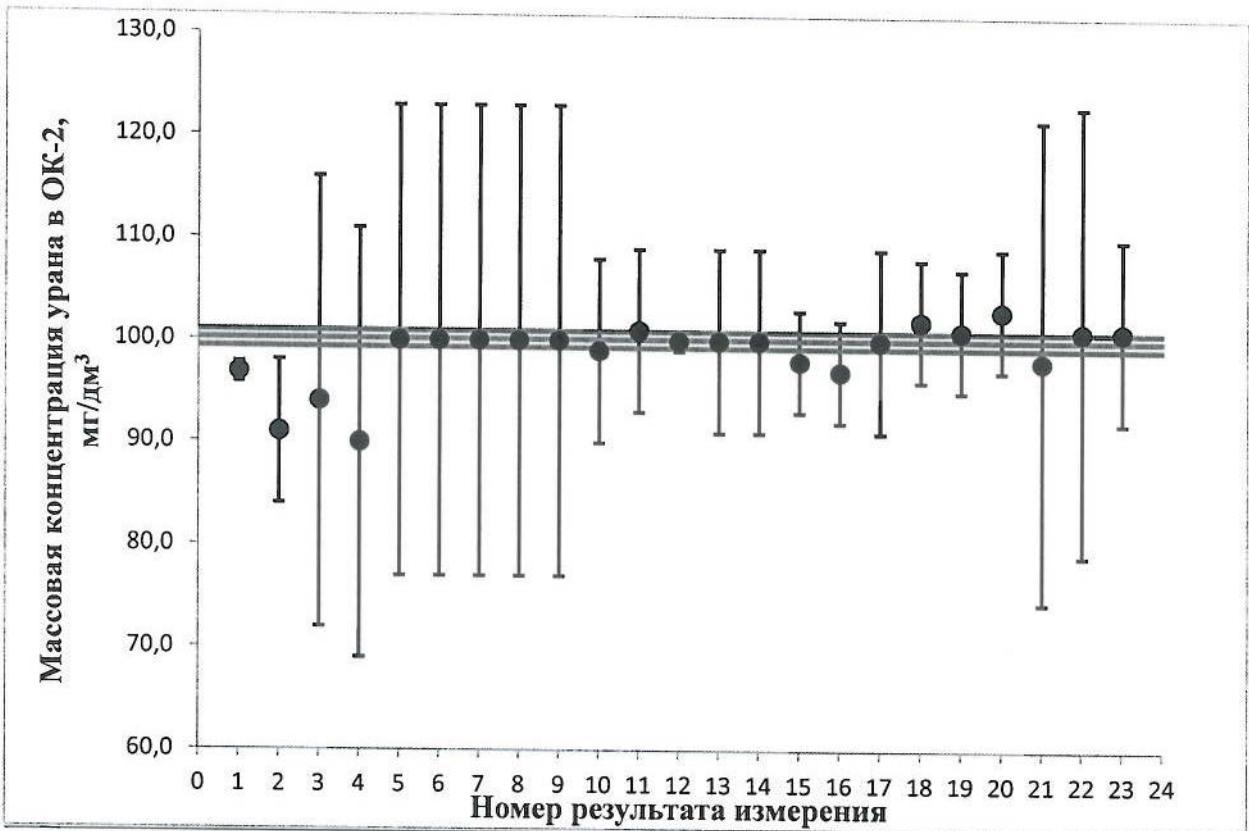


Рисунок 2 – Результаты измерений массовой концентрации урана при
приписанном значении ОК ($100,1 \pm 0,8$) мг/дм³

На рисунках 1-2 представлены диаграммы, являющиеся графическим отображением оценки результата лаборатории по E_n -индексу. На диаграммах каждый результат представлен с указанием расширенной неопределенности (погрешности) результата измерений, указанной лабораторией.

Центральной линией на диаграммах обозначено приписанное значение ОК. Интервал, ограниченный красными линиями, – границы расширенной неопределенности приписанного значения ОК. Результаты измерений, которые удовлетворяют значению критерия $|E_n| \leq 1$, считаются удовлетворительными в границах заявленных неопределенностей (погрешностей).

Оценка результатов исследования по Z-индексу

Вторым критерием оценки качества результатов измерений, проведенных лабораторией, является Z-индекс.

На основе результатов измерений вычисляется значение Z-индекса для каждого полученного от лаборатории результата измерений по формуле:

$$Z = \frac{X - C}{\sigma(\Delta_D)}, \quad (2)$$

где X – результат измерений;

C – приписанное значение ОК для определяемого показателя;

$\sigma(\Delta_D)$ – среднее квадратическое отклонение погрешности, установленной для методики измерений, равное $\Delta/2$ (РМГ-103-2010 ГСИ).

Заключение о качестве результатов измерений контролируемого объекта по каждому определяемому показателю делали на основе сравнения значения $|Z|$ с установленными нормативами контроля:

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

- при $|Z| \leq 3$ качество результатов измерений признают сомнительным и подлежащим дополнительной проверке;
- при $|Z| > 3$ качество результатов измерений признают неудовлетворительным.

Результаты расчета Z-индекса представлены в таблицах 3-4.

Таблица 3 – Результаты расчета Z-индекса при определении массовой концентрации урана для (1000 ± 7) мг/дм³

Шифр лаборатории	Шифр номера измерений	Приписанное значение, мг/дм ³	Расширенная неопределенность приписанного значения, мг/дм ³	Результат измерения лаборатории, мг/дм ³	Погрешность (неопределенность) результата лаборатории, мг/дм ³	Z	Вывод по Z
1	1	1000	7	968	22	2,91	сомнительно
2	2	1000	7	1039	67	1,15	удовлетворительно
2	3	1000	7	1037	67	1,10	удовлетворительно
3	4	1000	7	1003	190	0,032	удовлетворительно
4	5	1000	7	1012	192	0,13	удовлетворительно
5	6	1000	7	1003	191	0,031	удовлетворительно
5	7	1000	7	1000	220	0	удовлетворительно
5	8	1000	7	1001	190	0,011	удовлетворительно
5	9	1000	7	1000	220	0	удовлетворительно
5	10	1000	7	1000	220	0	удовлетворительно
6	11	1000	7	1000	90	0	удовлетворительно
6	12	1000	7	970	70	0,86	удовлетворительно
8	13	1000	7	1004	25	0,32	удовлетворительно
10	14	1000	7	994	11	1,09	удовлетворительно
10	15	1000	7	994	11	1,09	удовлетворительно
11	16	1000	7	1001,8	220,4	0,016	удовлетворительно
11	17	1000	7	994,75	179,1	0,059	удовлетворительно
12	18	1000	7	1002	190	0,021	удовлетворительно
13	19	1000	7	1080	60	2,67	сомнительно

По итогам измерений ОК с приписанным значением (1000 ± 7) мг/дм³ получено 2 сомнительных по Z-индексу результата (номер 1 и 19), являющийся также неудовлетворительными по статистическому критерию.

Таблица 4 – Результаты расчета Z-индекса при определении массовой концентрации урана для ($100,1\pm0,8$) мг/дм³

Шифр лаборатории	Шифр номера измерений	Приписанное значение, мг/дм ³	Расширенная неопределенность приписанного значения, мг/дм ³	Результат измерения лаборатории, мг/дм ³	Погрешность (неопределенность) результата лаборатории, мг/дм ³	Z	Вывод по Z
1	1	100,1	0,8	96,8	2	3,30	неудовлетворительно
2	2	100,1	0,8	91	7	2,60	сомнительно
3	3	100,1	0,8	94	22	0,55	удовлетворительно
4	4	100,1	0,8	90	21	0,96	удовлетворительно
5	5	100,1	0,8	100	23	0,0087	удовлетворительно
5	6	100,1	0,8	100	23	0,0087	удовлетворительно
5	7	100,1	0,8	100	23	0,0087	удовлетворительно
5	8	100,1	0,8	100	23	0,0087	удовлетворительно
5	9	100,1	0,8	100	23	0,0087	удовлетворительно
6	10	100,1	0,8	99	9	0,24	удовлетворительно
7	11	100,1	0,8	101	8	0,23	удовлетворительно
8	12	100,1	0,8	100	2,5	0,080	удовлетворительно
9	13	100,1	0,8	100	9	0,022	удовлетворительно
9	14	100,1	0,8	100	9	0,022	удовлетворительно
9	15	100,1	0,8	98	5	0,84	удовлетворительно
9	16	100,1	0,8	97	5	1,24	удовлетворительно
9	17	100,1	0,8	100	9	0,022	удовлетворительно
10	18	100,1	0,8	102	6	0,63	удовлетворительно
10	19	100,1	0,8	101	6	0,30	удовлетворительно
10	20	100,1	0,8	103	6	0,97	удовлетворительно
11	21	100,1	0,8	98,02	23,6	0,18	удовлетворительно
12	22	100,1	0,8	101	22	0,082	удовлетворительно
13	24	100,1	0,8	101	9	0,20	удовлетворительно

По итогам измерений ОК с приписанным значением ($100,1\pm0,8$) мг/дм³ получен 1 сомнительный (номер 2) и один неудовлетворительны (номер 1) по Z-индексу результат. При этом неудовлетворительный результат измерения

номер 1 является неудовлетворительным по статистическому критерию, и сомнительный результат номер 2 является также неудовлетворительным.

В целом результаты расчета Z-индекса коррелируют с анализом статистического критерия.

4 Выводы

По результатам проведения межлабораторных сличительных испытаний по контролю качества измерений массовой концентрации урана можно сделать ряд выводов:

- 3 лаборатории из 12 участвовавших в МСИ получили неудовлетворительные результаты, при этом одна из этих лабораторий удовлетворительно измерила массовую концентрацию урана в ОК с приписанным значением (1000 ± 7) мг/дм³, а другая удовлетворительно измерила массовую концентрацию урана в ОК с приписанным значением $(100,1\pm0,8)$ мг/дм³;
- при измерении ОК с приписанным значением $(100,1\pm0,8)$ мг/дм³ выявлено 9% неудовлетворительных результатов;
- при измерении ОК с приписанным значением (1000 ± 7) мг/дм³ выявлено 10,5% неудовлетворительных результатов.

5 Контактные сведения о Провайдере МСИ

Провайдер МСИ (АО «ВНИИНМ»), аккредитованный в национальной системе аккредитации (уникальный номер записи в реестре аккредитованных лиц RA.RU.430166).

Контактная информация: 123060, Москва, АО «ВНИИНМ»; тел./факс: 8 (499) 190-23-25.

Руководитель провайдера МСИ – директор научно-исследовательского метрологического отделения АО «ВНИИНМ» Горшков В.Б.

Координатор программы – начальник лаборатории метрологического обеспечения аналитического контроля АО «ВНИИНМ» Максимова И.М.

6 Конфиденциальность

Конфиденциальность результатов проведения проверок квалификации обеспечивается в соответствии с РК-505-3-2021, разработанным провайдером МСИ АО «ВНИИНМ» во исполнение требований п.4.10 ГОСТ ISO/IEC 17043-2013.

На основании заявления о конфиденциальности идентификация участников и результаты проведенной программы проверки квалификации известны лишь ограниченному кругу персонала Провайдера (директору отделения, начальнику СП, проводящего МСИ, и координатору) и предоставляются лабораториям-участникам.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных МСИ всем участникам были выданы свидетельства об участии.

Все свидетельства в качестве приложения содержат заключения с указанием критериев оценки результатов измерений.

Начальник лаборатории
метрологического обеспечения
аналитического контроля –
координатор МСИ, к.х.н.

И.М. Максимова

Ведущий инженер-технолог лаборатории

Е.Е. Лебенкова

Конец отчета