

РЕЗУЛЬТАТЫ ПЕРВЫХ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ СЛИЧИТЕЛЬНЫХ ИСПЫТАНИЙ УРАНОВЫХ КОНТРОЛЬНЫХ ОБРАЗЦОВ

Л.А. Карпюк, И.М. Максимова, Е.И. Жомова, В.Б. Горшков, В.В. Лесин

ОАО «ВНИИНМ», г. Москва

АННОТАЦИЯ

Межлабораторные сличительные испытания (МСИ) включают в себя организацию, проведение измерений и оценку их результатов на специально подобранных шифрованных образцах в нескольких лабораториях в соответствии с предварительно заданными условиями.

Организация и проведение МСИ состоит из нескольких этапов. В самом общем случае координатор МСИ создает контрольные образцы (КО) и рассылает их на предприятия – участники программы. Лаборатории данных предприятий проводят измерения образцов в соответствии с заданием на измерения и высылают результаты координатору. Координатор проводит анализ полученных результатов с применением различных статистических моделей. По результатам МСИ лабораториям предлагаются корректирующие действия для устранения выявленных систематических погрешностей и обеспечения единства измерений.

МСИ являются наиболее рациональным инструментом, позволяющим оценить достоверность результатов, полученных в каждой отдельной лаборатории, и дающим наглядное представление о реальной точности методик измерений в целом.

Целью данной работы являлось проведение межлабораторных измерений в нескольких лабораториях и оценка их результатов на специально подобранных шифрованных образцах ядерных материалов.

В данной программе МСИ приняли участие следующие предприятия отрасли: ОАО «МСЗ», ОАО «ЧМЗ», ОАО «НЗХК», ФГУП «ПО МАЯК», ФГУП «НИИ НПО Луч», ОАО «СХК», ОАО «АЭХК», ОАО «ППГХО», ОАО «ГХК», ФГУП «НПО Радиевый институт» и ОАО «ГНЦ НИИАР».

В программе были использованы два контрольных образца урана: диоксид урана (UO_2) для измерения изотопного состава урана и закись-окись урана (U_3O_8) для измерения массовой доли урана.

1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МАССОВОЙ ДОЛИ УРАНА

В программе МСИ по определению массовой доли урана в контрольном образце U_3O_8 приняли участие 23 лаборатории 12 предприятий Госкорпорации «Росатом». Если предприятие представляло несколько независимых результатов измерений, полученных в разных лабораториях или на разных участках в одной лаборатории, или разными

методами в одной лаборатории, или на разных приборах, то считается, что каждый независимый результат получен в отдельной лаборатории и ему присваивался свой код.

1.1. Контрольные образцы и методы измерения

Для измерения массовой доли урана в КО в программе МСИ использовалось шесть методов: гравиметрический метод с пероксидным осаждением, масс-спектрометрический метод с изотопным разбавлением, метод потенциометрического титрования по Дэвису-Грею, метод ферро-фосфатно-ванадатного титрования, спектрофотометрия с внутренней стандартизацией и объемный метод титрования по методу Дэвиса-Грэя. Преимущественно лаборатории использовали метод гравиметрии с пероксидным осаждением.

Аттестованное значение массовой доли урана в контрольном образце составляло 84,568% м.д. Интервальная оценка погрешности 0,028 % м.д. Стабильность аттестованного значения массовой доли урана обеспечивалась стабильностью физико-химической формы материала КО. Количество материала в экземплярах КО, предназначенное для получения каждого независимого результата, было достаточным для проведения восьми параллельных определений массовой доли урана (от 4,0 г до 7,6 г, в зависимости от метода измерения). Среднее арифметическое полученных результатов восьми параллельных определений представляло один независимый результат лаборатории. Дополнительно лаборатория сообщала погрешность использованной методики измерения или погрешность результата анализа.

1.2. Обработка и анализ результатов определения массовой доли урана

В результате проведения МСИ было получено 23 независимых результата от 12 предприятий отрасли. После получения от лабораторий протоколов результатов измерений каждой лаборатории был присвоен кодовый номер. Коды лаборатории и все индивидуальные данные об участниках МСИ известны лишь минимальному числу специалистов координатора. Далее в тексте статьи представленные результаты измерений и показатели качества измерений будут соотноситься только с кодом лаборатории, но не с ее названием.

Результаты параллельных определений каждой лаборатории проверяли на наличие выбросов с использованием критерия Граббса (ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002). Если был обнаружен только один выброс, соответствующий результат измерения отбраковывали. При наличии двух выбросов никакие результаты не отбраковывались. Анализ показал наличие выбросов в результатах следующих лабораторий: в лаборатории №12 один выброс, в лаборатории №11 два выброса, в лаборатории №8 два выброса.

На рисунке 1 представлено статистическое распределение 23 результатов анализа (\bar{X}_i) с учетом заявленной лабораториями погрешности ($\pm \Delta$).

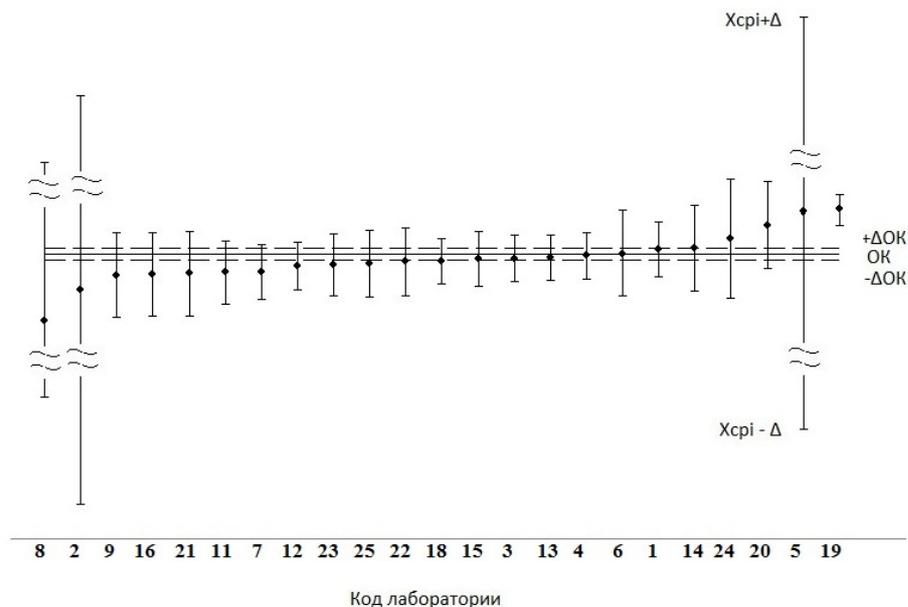


Рис. 1. Статистическое распределение результатов МСИ контрольного образца U_3O_8 (общая погрешность результата анализа)

На рисунке 1 приняты следующие обозначения:

$X_{срi} = \bar{X}_i$ - среднее значение (результат анализа) i -той лаборатории;

$\pm \Delta_i$ - общая погрешность среднего результата анализа, заявленная i -той лабораторией;

КО - аттестованное значение массовой доли урана в контрольном образце;

$\pm \Delta_{КО}$ - погрешность аттестованного значения массовой доли урана в контрольном образце.

Результаты всех лаборатории, за исключением лаборатории №19, удовлетворяют критерию:

$$|\bar{X}_i - КО| \leq \sqrt{\Delta_i^2 + \Delta_{КО}^2}$$

и, следовательно, могут считаться удовлетворительными в границах заявленных погрешностей.

Из представленных результатов видно, что наибольшей погрешностью, существенно превышающей погрешности остальных результатов, обладают результаты лабораторий 2, 5 и 8, которые получены с использованием методов объемного титрования (методика ферро-фосфатно-ванадатного определения урана и объемный метод титрования по Дэвису-Грею). Данные методики применяется для определения урана в жидких и твердых технологических продуктах и отходах. Следует рассмотреть вопрос о проведении переаттестации данных методик с целью уточнения их характеристик погрешности.

На рисунке 2 представлены результаты определения массовой доли урана с учетом только случайной составляющей погрешности (ϵ).

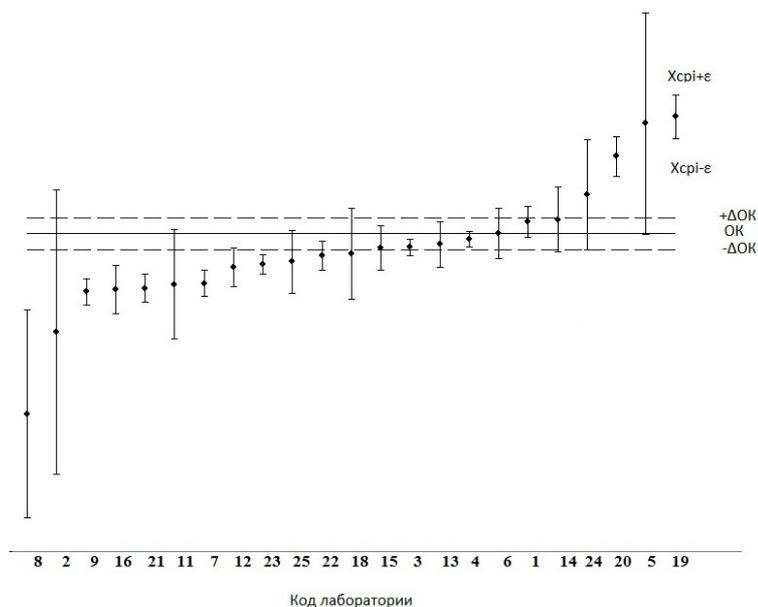


Рис. 2. Статистическое распределение результатов МСИ контрольного образца U_3O_8 (случайная составляющая погрешности результата анализа)

Для лабораторий 7, 8, 9, 16, 19, 20, 21 и 23 на фоне случайной составляющей погрешности результата обнаруживается систематический сдвиг, для определения причин которого лабораториям необходимо провести серию измерений с использованием стандартных образцов.

Дополнительно все результаты были проанализированы с точки зрения межлабораторной и внутрिलाбораторной совместимости в ряду результатов с использованием статистических критериев Манделя.

На рисунке 3 представлена оценка качества результатов лабораторий по параметру межлабораторной совместимости.

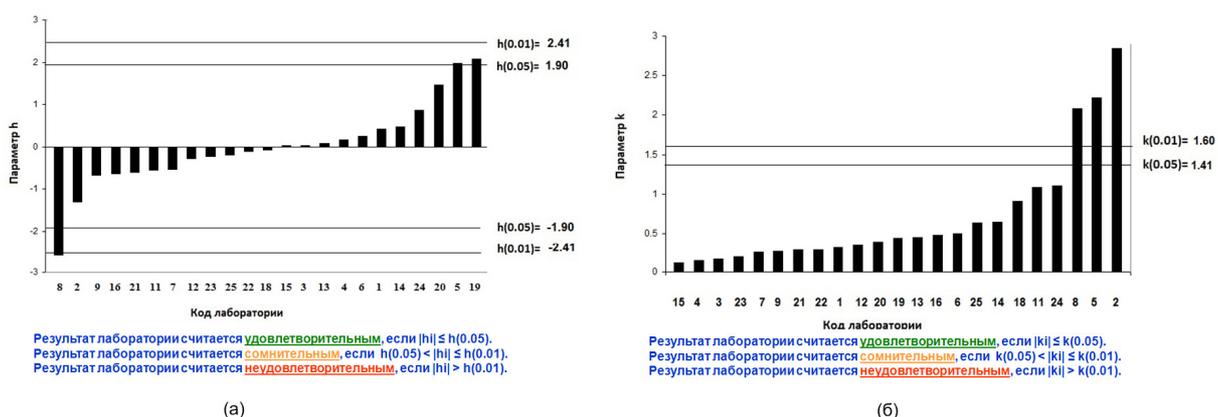


Рис.3. Распределение параметра межлабораторной совместимости h (а);
распределение параметра внутрिलाбораторной совместимости k (б)

Следует заметить, что в результатах расчета параметра h нет перевеса в сторону

положительных или отрицательных значений, что свидетельствует об отсутствии единой систематической погрешности в результатах лабораторий.

Результат лаборатории 8 является неудовлетворительным с точки зрения совместимости с общим рядом остальных результатов по параметру h . Результаты лаборатории 5 и 19 – сомнительными.

Таким образом, результат лаборатории 8 может рассматриваться как статистический выброс. Но при этом следует рассмотреть данный факт в привязке к используемому методу анализа. Результат 8 получен по объемному методу определения урана в технологических пробах, приписанные характеристики погрешности которого значительно превышают характеристики других методов. Результат 5 также отличается высоким значением параметра h . Он получен с использованием ферро-фосфатно-вандатного метода, приписанные характеристики погрешности которого тоже высоки. Поэтому в условиях неравноточности методов, принявших участие в программе МСИ, однозначного вывода о статистическом выбросе результатов 8 и 5 сделать нельзя.

Результат лаборатории №19 был сильно завышен относительно КО, имел максимальное значение из всех полученных результатов. Высокое значение параметра h также свидетельствует о наличии систематического сдвига в результатах лаборатории.

Анализ результатов расчета параметра k показал, что результаты лабораторий 8, 2 и 5 являются неудовлетворительным из-за несовместимости с общим рядом остальных результатов, что подтверждает сделанные ранее выводы.

Таким образом, проведенный анализ показал, что все лаборатории, за исключением №19, успешно прошли испытания и получили удовлетворительные результаты в границах заявленных погрешностей. В результатах лабораторий № 8, 9, 16, 19, 20, 21 возможно наличие систематического сдвига. Результаты лабораторий № 5 и 19 рассматриваются как сомнительные, а лаборатории № 8 как неудовлетворительный с точки зрения совместимости с общим рядом остальных результатов по параметру межлабораторной совместимости. Результаты лабораторий 2, 5 и 8 являются неудовлетворительным из-за несовместимости с общим рядом остальных результатов по параметру внутрилабораторной совместимости. Однако в условиях неравноточности методов, принявших участие в программе МСИ, однозначного вывода о статистическом выбросе результатов 8 и 5 сделать нельзя.

2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОТОПНОГО СОСТАВА УРАНА

К выполнению программы МСИ контрольного образца UO_2 в качестве лабораторий были привлечены аналитические лаборатории девяти предприятий Госкорпорации «Росатом».

Межлабораторный эксперимент по определению изотопного состава урана реализовался по схеме с одним КО и повторными (параллельными) измерениями.

2.1. Контрольные образцы и методы измерения

В качестве исходного материала для изготовления и аттестации КО использован диоксид урана (UO_2). Материал представляет собой мелкодисперсный порошок диоксида урана ядерного керамического сорта. Обогащение по изотопу уран-235 – 4,4 %. Материал изготовлен одной партией, поэтому однородность материала по изотопному составу урана обеспечена технологией изготовления.

Аттестованное значение атомных отношений изотопов в контрольном образце приведено в таблице.

Таблица

Аттестованные значения атомных отношений изотопов урана в КО

Отношение изотопов	Атомное отношение изотопов, отн. единицы	Погрешность атомного отношения изотопов, отн. единицы
U^{234}/U^{238}	0,00041107	0,00000168
U^{235}/U^{238}	0,04660659	0,00004696
U^{236}/U^{238}	0,00000190	0,00000008

На всех предприятиях измерения изотопного состава КО урана проводилось с использованием масс-спектрометрии.

2.2. Обработка и анализ результатов определения изотопного состава урана

Результаты параллельных определений каждой лаборатории проверяли на наличие выбросов с использованием критерия Граббса [1]. Анализ показал наличие одного выброса в результатах лаборатории 4 при определении изотопного отношения U^{236}/U^{238} .

На рисунках 4-5 представлено статистическое распределение результатов анализа (\bar{X}_i) с учетом заявленной лабораториями погрешности ($\pm \Delta$).

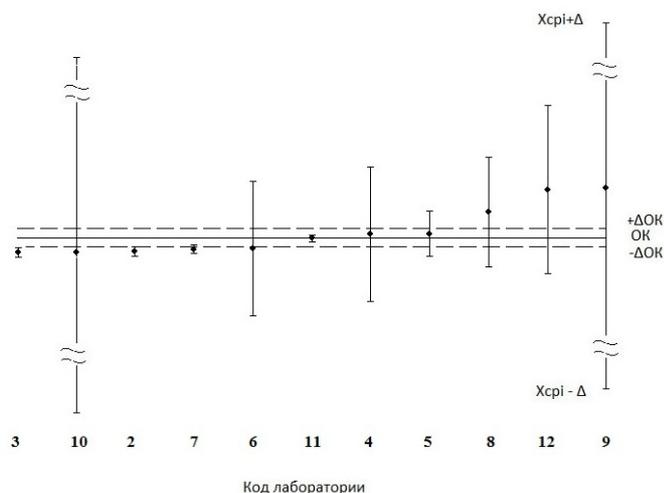


Рис. 4. Статистическое распределение результатов МСИ контрольного образца U^{234}/U^{238} (общая погрешность результатов анализа)

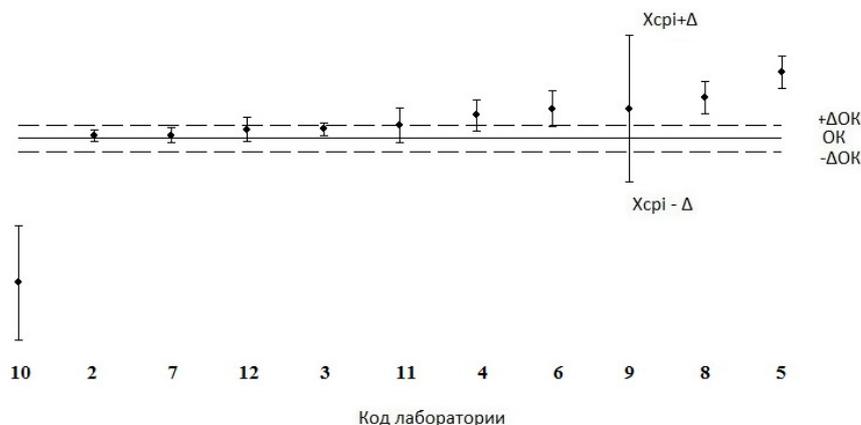


Рис. 5. Статистическое распределение результатов МСИ контрольного образца U^{235}/U^{238} (общая погрешность результатов анализа)

На основании анализа диаграмм был сделан вывод, что все лаборатории успешно провели измерения изотопного отношения U^{234}/U^{238} и получили удовлетворительные результаты в границах заявленных погрешностей. Оценка качества измерений отношения U^{235}/U^{238} с использованием опорного значения КО показала, что результаты определения отношения U^{235}/U^{238} лабораторий 5,8 и 10 являются неудовлетворительными.

Далее проводилась проверка условия удовлетворения результатов определений более жесткому критерию, который учитывает только разброс параллельных определений. Данному критерию не удовлетворяли следующие результаты: U^{234}/U^{238} - № 3,10,2,9; U^{235}/U^{238} - № 4,5,6,8,9 и 10; U^{236}/U^{238} - № 2,4,5,6 и 11.

На рисунке 6 представлено статистическое распределение результатов МСИ контрольного образца U^{236}/U^{238} с учетом случайной составляющей погрешности.

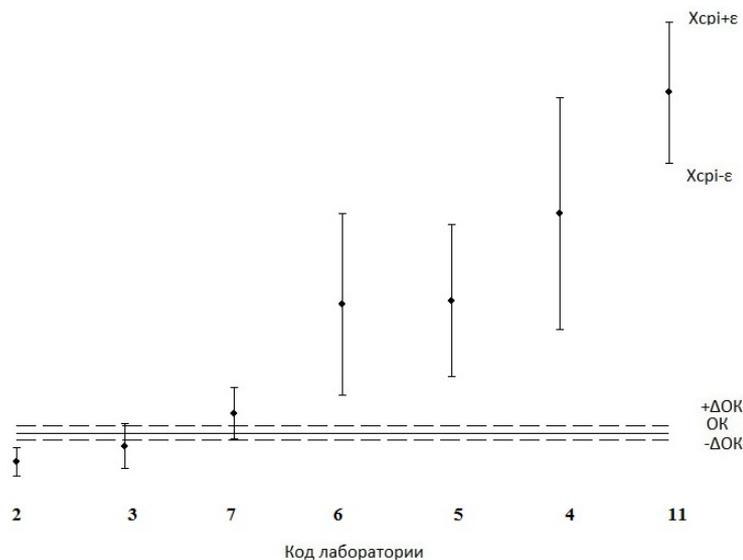


Рис. 6. Статистическое распределение результатов МСИ контрольного образца U^{236}/U^{238}

Учитывая тот факт, что методы измерения изотопных отношений являются практически полностью инструментальными, т.е. субъективный фактор оператора (как, например, в мокрой химии) играет незначительную роль, полученные результаты являются свидетельством наличия систематических сдвигов результатов вышеупомянутых лабораторий (тенденция к завышению).

Проведенный анализ показал, что изотопное отношение U^{234}/U^{238} было успешно определено всеми лабораториями, однако в результатах лабораторий 2,3, 9 и 10 было обнаружено наличие систематического сдвига.

Результаты определения отношения U^{235}/U^{238} лабораториями 5,8 и 10 не попали в интервал ($KO-\Delta ko$; $KO+\Delta ko$) и, следовательно, не могут считаться удовлетворительными в границах заявленных погрешностей. Все остальные лаборатории успешно прошли испытания. Для большинства лабораторий наблюдается тенденция к завышению результатов измерений, что заставляет предположить возможность наличия систематического сдвига. Проведение серии измерений стандартных образцов изотопного состава урана в каждой из лабораторий с последующим анализом полученных результатов позволит выяснить причину выявленных расхождений и устранить их.

При определении изотопного отношения U^{236}/U^{238} только лаборатории 3 и 7 дали удовлетворительные результаты в границах заявленных погрешностей.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведение данной программы МСИ позволило получить информацию о качестве измерений массовой доли урана и изотопного состава урана в лабораториях предприятия отрасли.

В ряде лабораторий обнаружены проблемы с качеством измерений. В связи с этим необходимо продолжить работы с целью выявления причин неудовлетворительных результатов и разработке мер по их устранению.

Сравнение значений заявленных лабораториями характеристик погрешности с фактически полученными при измерениях выявило в некоторых случаях необходимость переаттестации используемых методик измерений.

Первый круг МСИ показал эффективность их проведения в целях выявления проблем с качеством измерений в лабораториях. Для поддержания необходимого качества измерений следует организовать проведение МСИ на регулярной основе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений.