

Министерство природных ресурсов  
и экологии Российской Федерации  
Федеральное агентство  
по недропользованию  
Федеральное государственное  
бюджетное учреждение  
«ВСЕРОССИЙСКИЙ  
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ  
ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ  
им. А.П. КАРПИНСКОГО»  
(ФГБУ «ВСЕГЕИ»)



Средний пр., 74, Санкт-Петербург, 199106  
Для телеграмм: Санкт-Петербург, ВСЕГЕИ  
Телефон: (812) 321-57-06  
факс: (812) 321-30-23  
E-mail: vsegei@vsegei.ru

ЦКП МИИ при ИГМ СО РАН

Реутскому В.Н.

« 28 » февраля 2019 г. № 03.2/ 617

Уважаемые коллеги!

Направляю Пояснительную записку к межлабораторному эксперименту (МСИ) проверки квалификации лаборатории при измерении смещения изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  и кислорода  $\delta^{18}\text{O}$  в пробах искусственных и природных объектов масс-спектрометрическим методом.

Ваш номер участника указан на титульном листе Пояснительной записки.  
Благодарю Вас за участие в эксперименте.

Приложение:

Пояснительная записка к межлабораторному эксперименту (МСИ) проверки квалификации лаборатории при измерении смещения изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  и кислорода  $\delta^{18}\text{O}$  в пробах искусственных и природных объектов масс-спектрометрическим методом на 10 листах.

Заместитель генерального директора –  
Руководитель лабораторно-аналитической службы

С.С. Шевченко

Исп: Беляева С.А. (812) 328-92-20

|                                                                                                                                                                           |     |          |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----------|
| Министерство науки и высшего образования<br>Российской Федерации                                                                                                          |     |          |
| Федеральное государственное бюджетное учреждение науки<br>Институт геологии и минералогии им. В.С. Соболева<br>Сибирского отделения Российской академии наук (ИГМ СО РАН) |     |          |
| « 26 »                                                                                                                                                                    | 03  | 20 19 г. |
| Индекс                                                                                                                                                                    | 187 |          |

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ «ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-  
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ГЕОЛОГИЧЕСКИЙ  
ИНСТИТУТ им. А.П.КАРПИНСКОГО» (ФГБУ «ВСЕГЕИ»)

Заместитель генерального директора-  
руководитель лабораторно-  
аналитической службы



**ПОЯНИТЕЛЬНАЯ ЗАПИСКА**

к межлабораторному эксперименту (МСИ)  
проверки квалификации лаборатории  
при измерении смещения изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  и кислорода  $\delta^{18}\text{O}$  в  
пробах искусственных и природных объектов  
масс - спектрометрическим методом

Экземпляр, принадлежащий участнику МСИ

номер участника МСИ: 2

Ведущий инженер научно-  
исследовательской лаборатории  
стандартных образцов и меж лабора-  
торных испытаний ФГУП «ВНИИМ  
им. Д.И. Менделеева»

 Н.И. Белугина

## **Содержание:**

|                                                                             |   |
|-----------------------------------------------------------------------------|---|
| 1. Описание МСИ                                                             | 3 |
| 2. Обработка результатов эксперимента                                       | 4 |
| 3. Оценка результатов участия в МСИ                                         | 5 |
| 4. Выводы                                                                   | 6 |
| 5. Сводные результаты участия в МСИ,<br>полученные участниками эксперимента | 6 |
| 6. Приложения                                                               | 7 |

## 1. Описание МСИ

1.1. Цель МСИ: Проверка квалификации лабораторий-участников эксперимента в соответствии с рекомендациями ГОСТ Р 50779.60-2017 (ИСО 13528:2015) «Статистические методы. Применение при проверке квалификации посредством межлабораторных испытаний» путем проведения измерения смещения изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  и кислорода  $\delta^{18}\text{O}$  в пробах искусственных и природных объектов масс - спектрометрическим методом.

1.2. Организатор межлабораторного эксперимента: ФГБУ «ВСЕГЕИ».

Межлабораторный эксперимент организован ФГБУ «ВСЕГЕИ», который, в связи с отсутствием Провайдеров проверки квалификации в области измерений смещений изотопного состава углерода и в целом изотопного анализа, самостоятельно разработал стратегию межлабораторного эксперимента, Программу проверки квалификации во исполнение требований п. 21.11.1 Критериев аккредитации, предоставил объекты исследования всем участникам на безвозмездной основе и несет ответственность за добросовестность при интерпретации результатов МСИ.

1.3. Условия участия в межлабораторном эксперименте:

- наличие аккредитации в области измерения смещения изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  и кислорода  $\delta^{18}\text{O}$  в пробах искусственных и природных объектов масс - спектрометрическим методом не требуется;
- выбор метода измерений (нормативного документа, содержащего правила исследований (испытаний) и измерений) и оборудования для достижения цели МСИ в данном эксперименте не регламентирован, каждый участник вправе использовать любой валидированный документ, внедренный в практику лаборатории, и использовать доступное оборудование (средства измерения - поверены).

1.4. Список участников эксперимента:

Центр изотопных исследований ФГБУ «ВСЕГЕИ»

- Контактное лицо: начальник центра изотопных исследований Сергеев С.А.  
Почтовый адрес: г. Санкт-Петербург, Средний пр., д. 74

Лаборатория изотопных методов Томского филиала Акционерного общества «Сибирский научно-исследовательский институт геологии, геофизики и минерального сырья» (ЛИМ ТФ Ф АО «СНИИГГиМС»).

- Контактное лицо: рук. - зав. лаб. к.хим.н. Падалко Н.Л.  
Почтовый адрес: г. Томск, пр. Фрунзе, 232

Центр коллективного пользования научным оборудованием для многоэлементного и изотопного анализа при Институте геологии и минералогии СО РАН (ЦКП МИИ при ИГМ СО РАН).

- Контактное лицо: рук. -д.г.-м.н. Реутский В.Н.  
Почтовый адрес: г. Новосибирск, пр. Академика Коптюга, дом 3



- 1.5. Описание измеряемых показателей и описание стандартных образцов импортного производства - проба полиэтилена, проба карбоната:

| <i>показатель</i>                                             | <i>наименование стандартного образца</i>                                                                                  |
|---------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1 смещение изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}$  | полиэтилен (IAEA-CH-7),<br>согласно каталога AQCS CATALOGUE 2000/2001<br>$\delta^{13}\text{C} = (-31.8 \pm 0.2) \text{‰}$ |
| 2 смещение изотопного состава углерода $\delta^{13}\text{C}$  | карбонат (КН 2),<br>изотопный стандарт известняка КН 2<br>$\delta^{13}\text{C} = (1.97 \pm 0.09) \text{‰}$                |
| 3 смещение изотопного состава кислорода $\delta^{18}\text{O}$ | $\delta^{18}\text{O} = (27.81 \pm 0.13) \text{‰}$                                                                         |

- 1.6. Оценка однородности и стабильности объекта не проводилась в связи с использованием стандартных образцов импортного производства (п. 1.5).
- 1.7. При этом учитывалось предположение, что сертифицированный стандартный образец известен участникам, поэтому истинное (сертифицированное) значение не учитывалось при обработке результатов.

## **2. Обработка результатов эксперимента**

- 2.1. Статистическая обработка проводилась ведущим инженером научно-исследовательской лаборатории стандартных образцов и межлабораторных испытаний ФГУП «Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И. Менделеева» Н.И. Белугиной в соответствии с ГОСТ Р 50779.60-2017 (ИСО 13528:2015) без использования специального программного обеспечения (за исключением Excel).
- Результаты измерений, полученные от участников, представлены в прил. 1.1.1-1.3.1. Номера Участников выбраны случайным образом, номер участника указан на титульном листе Пояснительной записки.
- 2.2. Приписанное значение установлено в качестве робастного среднего (С.1 приложения С ГОСТ Р 50779.60) при удовлетворении критерию неопределенности приписанного значения (п. 9.2.1 ГОСТ Р 50779.60) и сопоставления приписанного значения (п. 7.8 ГОСТ Р 50779.60) с независимым опорным значением, указанным в сопроводительных документах на стандартный образец (п. 7.4 ГОСТ Р 50779.60).
- Приписанные значения  $X$  и их стандартная неопределенность  $u_x$  приведены в прил. 1.1.1-1.3.1. Приписанное значение рассчитано как среднее арифметическое всех результатов, указанных участниками эксперимента, после чего приписанное значение и его стандартная неопределенность скорректированы с использованием робастного метода (анализа) в соответствии с ГОСТ Р 50779.60 (приложение D) с использованием робастного анализа (приложение С, С.3.1, алгоритм А). Применение робастного анализа обусловлено регламентацией только измеряемого показателя при свободе выбора участниками метода измерений для установленного измеряемого показателя (например, в соответствии с областью аккредитации, или иными причинами) и в связи с предположениями, указанными в п. 1.7.
- 2.3. Определение стандартного отклонения оценки компетентности:
- Оценка стандартного отклонения компетентности измерения смещения изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  и кислорода  $\delta^{18}\text{O}$  в пробах искусственных и природных объектов масс - спектрометрическим методом проведена в соответствии с п. 7.7 ГОСТ Р 50779.60 и п. 6.2 ГОСТ Р ИСО 5725-5.

Стандартное отклонение компетентности принято робастным стандартным отклонением результатов, указанных всеми участниками и вычисленным в соответствии с алгоритмом робастного анализа (ГОСТ Р 50779.60-2017, алгоритм А приложение С):

общее число данных  $p$  расположили в порядке возрастания:  $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_p$ .

робастное среднее и робастное стандартное отклонение этих данных обозначили как  $x^*$  и  $s^*$ .

рассчитали первоначальные значения для  $x^*$  и  $s^*$  как:

$$x^* = \text{медиана от } x_i (i = 1, 2, \dots, p) \quad s^* = 1,483 \cdot \text{медиана от } |x_i - x^*| (i = 1, 2, \dots, p)$$

корректировали значения  $x^*$  и  $s^*$  с использованием коэффициента  $\varphi = 1,5 \cdot s^*$

и для каждого  $x_i$  ( $i=1, 2, \dots, p$ ) вычислили:

$$x^* = \begin{cases} x^* - \varphi, & \text{если } x_i < x^* - \varphi \\ x^* + \varphi, & \text{если } x_i > x^* + \varphi \\ x_i, & \text{иное} \end{cases}$$

рассчитали новые значения  $x^*$  и  $s^*$  по формулам:

$$x^* = \sum_{i=1}^p x_i^* / p \quad s^* = 1,134 \sqrt{\sum_{i=1}^p (x_i^* - x^*)^2 / (p - 1)}$$

Оценку стандартной неопределенности приписанного значения определяли по формуле (п. 7.7.3 ГОСТ Р 50779.60):

$$u_x = 1,25 \frac{s^*}{\sqrt{p}}$$

значение коэффициента 1,25 выбрано на основе стандартного отклонения медианы или эффективности медианы как оценки среднего значения результата, описываемого нормальным распределением.

Для принятия решения о корректности применения робастного анализа проверяли выполнение условия приемлемости приписанного значения: полученное робастное среднее значение сопоставляли с сертифицированным значением стандартного образца п. 7.8 ГОСТ Р 50779.60 (сертифицированное значение СО и его погрешность приведены в п. 1.5 Пояснительной записки). В случае превышения разности  $|X^*_{\text{робастное}} - X_{\text{СО}}|$  удвоенной соответствующей неопределённости делали вывод о невозможности применения робастного среднего в качестве приписанного значения при оценке z-индекса данного показателя.

Результаты расчетов, приписанные (робастные) значения  $X^*$ , сертифицированные значения  $X_{\text{СО}}$  и их стандартные неопределенности, а также проверка выполнения условия приемлемости приписанного значения приведены в прил. 1.1.1 - 1.3.1.

### 3. Оценка результатов участия в МСИ

- 3.1. Оценку компетентности измерения смещения изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  и кислорода  $\delta^{18}\text{O}$  в пробах искусственных и природных объектов масс - спектрометрическим методом проводили в соответствии с п. 8.6 ГОСТ Р 50779.60 с использованием величины z-индекса., вычисленного по формуле:

$$z = \frac{X_i - X}{s^*}$$

Стандартные отклонения оценки компетентности ( $s^*$ ) для соответствующих показателей и оценки компетентности участников МСИ с использованием z-индекса приведены в прил. 1.1.1 – 1.3.1.

Интерпретация z-индекса в соответствии с п. 7.4.2 ГОСТ Р ИСО 13528:

| <i>z-индекс</i>                | <i>интерпретация z-индекса</i> | <i>оценка качества проведения испытания в лаборатории</i> |
|--------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------------------------------|
| $-2 \leq z \leq 2$             | ---                            | удовлетворительно                                         |
| $-3 \leq z < -2; 2 < z \leq 3$ | «предупреждающий сигнал»       | сомнительно                                               |
| $3 < z < -3$                   | «сигнал к действию»            | неудовлетворительно                                       |

### 3.2. Графическое представление результатов – диаграммы

Результаты, приведенные в прил. 1.1.1-1.3.1, также показаны в прил. 1.2.1-1.2.3, объединяющих z-индексы по каждому из показателей. На данных диаграммах по оси Y отложена величина z-индекса, по оси X – шифр Участника МСИ.

### 4. Сводные результаты участия в МСИ, полученные участниками эксперимента

| <i>номер участника</i> | <i>IAEA-CN-7</i>                           |                 |                                             | <i>КН 2</i>                                |                 |                                             |                                            |                 |                                             |
|------------------------|--------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------|---------------------------------------------|
|                        | <i><math>\delta^{13}\text{C}</math>, ‰</i> | <i>z-индекс</i> | <i>оценка качества проведения измерений</i> | <i><math>\delta^{13}\text{C}</math>, ‰</i> | <i>z-индекс</i> | <i>оценка качества проведения измерений</i> | <i><math>\delta^{18}\text{O}</math>, ‰</i> | <i>z-индекс</i> | <i>оценка качества проведения измерений</i> |
| 1                      | -31,85<br>(коррект)                        | 1,1             | удовл                                       | 2,03                                       | -1,2            | удовл                                       | 28,00                                      | 0               | удовл                                       |
| 2                      | -32,08                                     | 0               | удовл                                       | 2,10                                       | 0               | удовл                                       | 28,01                                      | 0,1             | удовл                                       |
| 3                      | -32,10                                     | -0,6            | удовл                                       | 2,10                                       | 0               | удовл                                       | 27,90                                      | -1,2            | удовл                                       |

### 5. Выводы

Все участники МСИ успешно справились с задачей измерения смещения изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  и кислорода  $\delta^{18}\text{O}$  в пробах искусственных и природных объектов масс - спектрометрическим методом.

## ***ПРИЛОЖЕНИЯ***

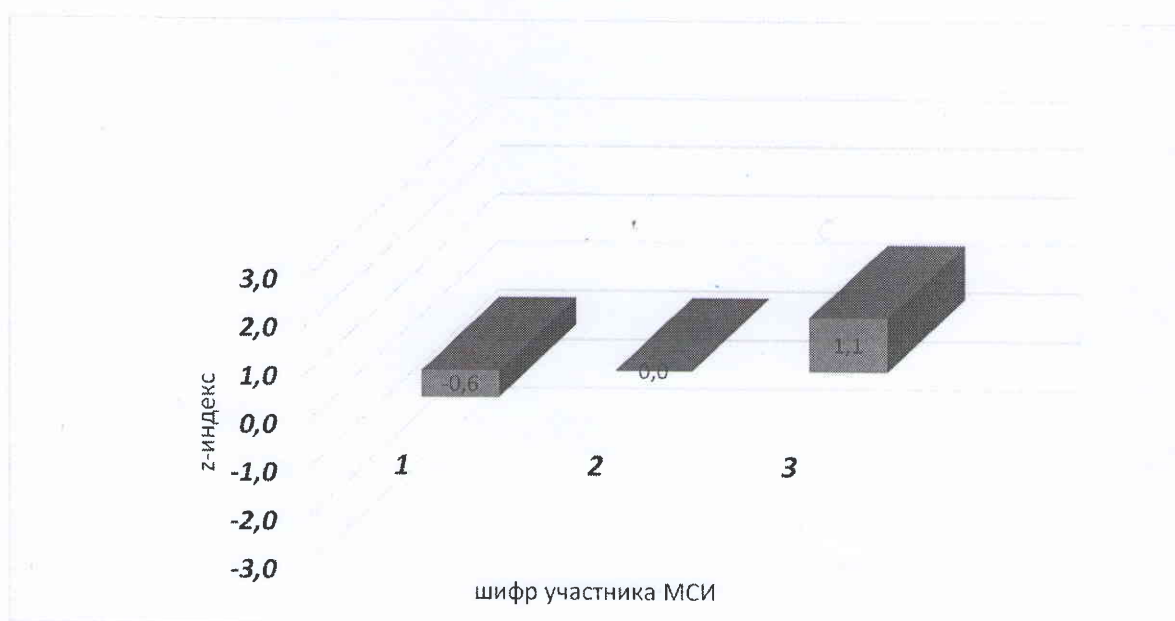


**Приложение 1.1.1. Стандартное отклонение проверки на качество проведения измерения смещения изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) в образце полиэтилена IAEA-CH-7**

| Шифр участника | $\bar{X}_i$ | Расчет робастного                                  |        | $\text{ABS}(\bar{X}_i - X^*)$ | $\bar{X}_i^*$ | $\bar{X}_i^* - X^*_{\text{робастное}}$ | z-индекс |
|----------------|-------------|----------------------------------------------------|--------|-------------------------------|---------------|----------------------------------------|----------|
| 3              | -32,10      | $X =$                                              | -32,01 | 0,02                          | -32,10        | -0,02                                  | -0,6     |
| 2              | -32,08      | $p_i =$                                            | 3      | 0,00                          | -32,08        | 0,00                                   | 0,0      |
| 1              | -31,85      | $X^* =$                                            | -32,08 | 0,23                          | -32,04        | 0,04                                   | 1,1      |
|                |             | $S^* =$                                            | 0,030  |                               |               |                                        |          |
|                |             | $\delta =$                                         | 0,04   |                               |               |                                        |          |
|                |             | $X^* - \delta =$                                   | -32,12 |                               |               |                                        |          |
|                |             | $X^* + \delta =$                                   | -32,04 |                               |               |                                        |          |
|                |             | $X^*_{\text{робастное}} =$                         | -32,08 |                               |               |                                        |          |
|                |             | $S^* =$                                            | 0,036  |                               |               |                                        |          |
|                |             | $u_x =$                                            | 0,03   |                               |               |                                        |          |
|                |             | $X_{\text{CO}} =$                                  | -31,80 |                               |               |                                        |          |
|                |             | $X^* - X_{\text{CO}} =$                            | 0,28   |                               |               |                                        |          |
|                |             | станд неопределенность ( $X^* - X_{\text{CO}}$ ) = | 0,20   |                               |               |                                        |          |
|                |             | удвоенная неопределенность =                       | 0,40   |                               |               |                                        |          |

0,28 < 0,40 - условие приемлемости  
приписанного значения соблюдается  
(п. 7.8 ГОСТ Р 50779.60)

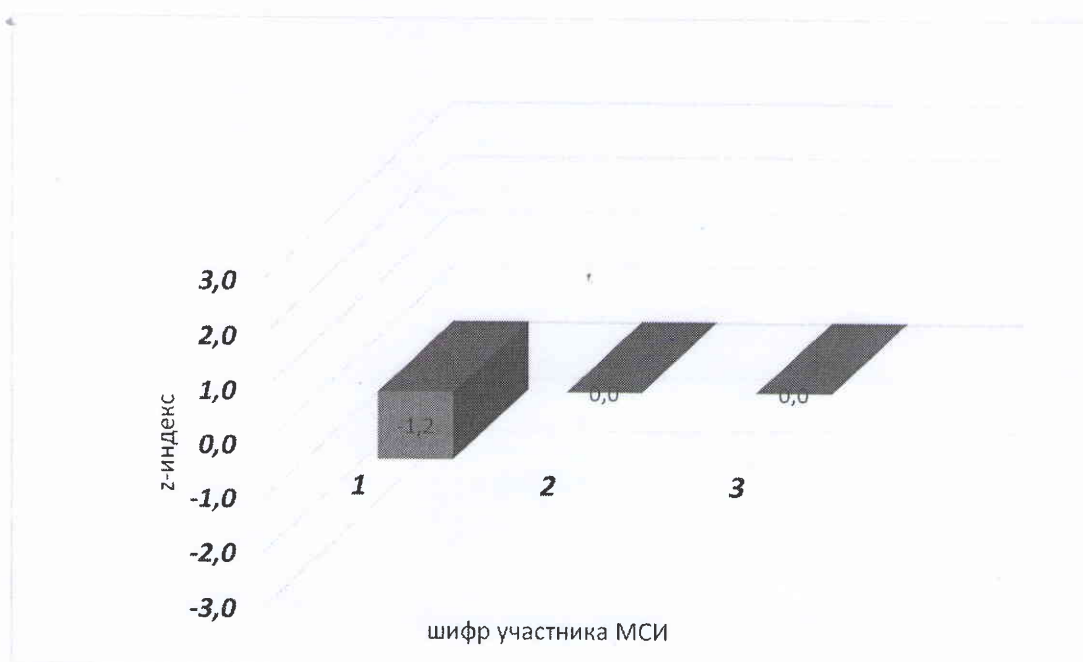
**Приложение 1.1.2. Диаграмма, визуально демонстрирующая качество проведения измерения смещения изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) в образце полиэтилена IAEA-CH-7**



**Приложение 1.2.1. Стандартное отклонение проверки на качество проведения измерения смещения изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) в образце известняка КН 2**

| Шифр участника | $\bar{X}_i$ | Расчет робастного                      |       | $\text{ABS}(\bar{X}_i - X^*)$                                                                                       | $\bar{X}_i^*$ | $\bar{X}_i^* - X^*_{\text{робастное}}$ | z-индекс |
|----------------|-------------|----------------------------------------|-------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|----------------------------------------|----------|
| 1              | 2,03        | $X =$                                  | 2,08  | 0,07                                                                                                                | 2,03          | -0,07                                  | -1,2     |
| 2              | 2,10        | $p_i =$                                | 3     | 0,00                                                                                                                | 2,10          | 0,00                                   | 0,0      |
| 3              | 2,10        | $X^* =$                                | 2,10  | 0,00                                                                                                                | 2,10          | 0,00                                   | 0,0      |
|                |             | $S^* =$                                | 0,052 | <div>0,13 &lt; 0,20 - условие приемлемости<br/>приписанного значения соблюдается<br/>(п. 7.8 ГОСТ Р 50779.60)</div> |               |                                        |          |
|                |             | $\delta =$                             | 0,1   |                                                                                                                     |               |                                        |          |
|                |             | $X^* - \delta =$                       | 2,02  |                                                                                                                     |               |                                        |          |
|                |             | $X^* + \delta =$                       | 2,18  |                                                                                                                     |               |                                        |          |
|                |             | $X^*_{\text{робастное}} =$             | 2,10  |                                                                                                                     |               |                                        |          |
|                |             | $S^* =$                                | 0,056 |                                                                                                                     |               |                                        |          |
|                |             | $u_x =$                                | 0,04  |                                                                                                                     |               |                                        |          |
|                |             | $X_{\text{CO}} =$                      | 1,97  |                                                                                                                     |               |                                        |          |
|                |             | $X^* - X_{\text{CO}} =$                | 0,13  |                                                                                                                     |               |                                        |          |
|                |             | станд неопределенность ( $X^* - X$ ) = | 0,10  |                                                                                                                     |               |                                        |          |
|                |             | удвоенная неопределенность =           | 0,20  |                                                                                                                     |               |                                        |          |

**Приложение 1.2.2. Диаграмма, визуально демонстрирующая качество проведения измерения смещения изотопного состава углерода  $\delta^{13}\text{C}$  (‰) в образце известняка КН 2**



**Приложение 1.3.1. Стандартное отклонение проверки на качество проведения измерения смещения изотопного состава кислорода  $\delta^{18}\text{O}$  (‰) в образце известняка КН 2**

| Шифр участника | $\bar{X}_{\text{ср } i}$ | Расчет робастного                    |       | $\text{ABS}(\bar{X}_{\text{ср } i} - X^*)$                                                                                     | $\bar{X}_{\text{ср } i}^*$ | $\bar{X}_{\text{ср } i}^* - X^*_{\text{робастное}}$ | z-индекс |
|----------------|--------------------------|--------------------------------------|-------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|-----------------------------------------------------|----------|
| 3              | 27,90                    | X=                                   | 27,97 | 0,10                                                                                                                           | 27,90                      | -0,10                                               | -1,2     |
| 1              | 28,00                    | $p_i =$                              | 3     | 0,00                                                                                                                           | 28,00                      | 0,00                                                | 0,0      |
| 2              | 28,01                    | $X^* =$                              | 28,00 | 0,01                                                                                                                           | 28,01                      | 0,01                                                | 0,1      |
|                |                          | $S^* =$                              | 0,074 | <div> <math>0,19 &lt; 0,29</math> - условие приемлемости приписанного значения соблюдается<br/>(п. 7.8 ГОСТ Р 50779.60) </div> |                            |                                                     |          |
|                |                          | $\delta =$                           | 0,1   |                                                                                                                                |                            |                                                     |          |
|                |                          | $X^* - \delta =$                     | 27,89 |                                                                                                                                |                            |                                                     |          |
|                |                          | $X^* + \delta =$                     | 28,11 |                                                                                                                                |                            |                                                     |          |
|                |                          | $X^*_{\text{робастное}} =$           | 28,00 |                                                                                                                                |                            |                                                     |          |
|                |                          | $S^* =$                              | 0,081 |                                                                                                                                |                            |                                                     |          |
|                |                          | $u_x =$                              | 0,06  |                                                                                                                                |                            |                                                     |          |
|                |                          | $X_{\text{CO}} =$                    | 27,81 |                                                                                                                                |                            |                                                     |          |
|                |                          | $X^* - X_{\text{CO}} =$              | 0,19  |                                                                                                                                |                            |                                                     |          |
|                |                          | станд неопределенность $(X^* - X) =$ | 0,14  |                                                                                                                                |                            |                                                     |          |
|                |                          | удвоенная неопределенность $=$       | 0,29  |                                                                                                                                |                            |                                                     |          |

**Приложение 1.3.2. Диаграмма, визуально демонстрирующая качество проведения измерения смещения изотопного состава кислорода  $\delta^{18}\text{O}$  (‰) в образце известняка КН 2**

