

УДК 531.083.8 (045)

ОЦЕНИВАНИЕ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ

Е. Володарский, доктор технических наук, профессор Национального технического университета Украины «Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского»,

Л. Кошечая, доктор технических наук, профессор Национального авиационного университета, г. Киев,

А. Гуржий, кандидат технических наук, доцент Национального университета биоресурсов и природопользования, г. Киев

Рассмотрены статистические принципы, способствующие пониманию и разработке надежных методов приписывания значений параметров стандартного образца, включая оценку связанной с ними неопределенности и установления их метрологической прослеживаемости.

We consider the statistical principles that promote understanding and the development of reliable methods for assigning values to the parameters of a standard sample, including the assessment of uncertainty associated with them and establishment their metrological traceability.

Ключевые слова: стандартный образец, аттестованное значение, однородность, стабильность, модель результата измерений, неопределенность аттестованного значения.

Keywords: a standard sample, certified value, homogeneity, stability, model of measurement results, the uncertainty of certified values.

Для того чтобы быть сопоставимыми внутри лаборатории, между лабораториями и во времени, измерения должны быть прослеживаемы к соответствующим опорным значениям. В соответствии с [1] для обеспечения прослеживаемости используются стандартные образцы (СО). Производство, характеристика (процедура определения значений свойств) и сертификация (аттестация) СО являются ключевой деятельностью в совершенствовании и поддержании всемирной когерентной системы измерений. Стандартные образцы играют ключевую роль в реализации концепции прослеживаемости результатов измерений в химии, биологии, физике и других областях науки, имеющих дело с материалами и/или образцами. СО предназначены для воспроизведения, хранения и передачи величин, характеризующих состав и свойства веществ (материалов) при калибровке, градуировке средств измерений (измерительных каналов), аттестации и контроле показателей точности методик измерений и испытаний, оценивании профессионального уровня лабораторий. Их используют для калибровки, контроля качества и валидации методик [2, 3], а также для приписывания значений другим материалам, которые, в свою очередь, также могут быть стандартными образцами. Лаборатории используют СО в качестве легкодоступных эталонов для установления прослеживаемости результатов своих измерений к международным эталонам, а также для поддержания или установления прослеживаемости к условным шкалам, таким как октановое число, шкалы твердости и pH. Некоторые чистые вещества также используются для поддержания международной температурной шкалы.



Е. Володарский



Л. Кошечая



А. Гуржий

В связи с изложенным выше представляет интерес разработка методов, которые приведут к установленным значениям параметров, имеющим прослеживаемость к соответствующим опорным значениям. В первую очередь представляют интерес методы оценивания однородности и стабильности СО.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Исследование однородности

Качество СО зависит, в первую очередь, от правильной оценки однородности партии. Теоретически материал считается идеально однородным относительно определенного характеристического параметра, если отсутствуют расхождения между значениями этого параметра, определенными для различных частей материала. Это определение можно распространить и на отдельные экземпляры СО. Однако, из-за неизбежного влияния случайных величин, на практике материал признается однородным, если это расхождение пренебрежимо мало по сравнению с составляющей неопределенности, полученной, например, в результате характеристики материала. Исследование однородности необходимо при выполнении сертификации (аттестации) партии для демонстрации достаточной однородности между экземплярами. Вопросы обеспечения качества имеют такое же важное значение, как и определение остаточной дисперсии между экземплярами, которая является составляющей частью неопределенности и подлежит включению в оценку неопределенности значения параметра СО. Даже если ожидается, что материал однородный, как в случае с растворами, оценка межэкземплярной неоднородности все равно необходима. При сертификации (аттестации) твердых СО, включая суспензии и осадки, необходимо предусмотреть исследование однородности внутри экземпляров для определения минимальной представительной пробы.

Для определения оптимального числа проб и числа параллельных измерений при исследовании однородности рекомендуются статистически обоснованные методы, в которых обычно учитывается невозможность обнаружения какой-либо неоднородности, например, из-за неопределенности измерений. Кроме того, число экземпляров зависит от размера партии, поскольку число проб, отобранных из партии, должно считаться представительным для всей партии. Это требование должно быть сопоставлено с неопределенностью измерений, являющейся (в условиях повторяемости) функцией стандартного отклонения повторяемости измерений. Число необхо-

димых дополнительных проб зависит преимущественно от исследования межэкземплярной однородности.

Таким образом, одной из составляющих, которые определяют точность и достоверность результатов испытаний или/и калибровки является прослеживаемость измерений до единиц СИ. Однако существуют случаи, особенно при аналитических измерениях, когда соответствующей измеряемой величине единицы СИ не существует. В этой связи СО должны иметь установленные метрологические характеристики:

- аттестованное значение;
- границу погрешности и/или расширенную неопределенность аттестованного значения СО.

Кроме того, выдвигаются соответствующие требования, связанные с областью применения СО, к однородности и стабильности по отношению к одному или нескольким определенным свойствам образцов материалов (веществ). Это позволяет использовать их в измерительном процессе, направленном на обеспечение прослеживаемости.

Отличительной особенностью при исследовании твердых материалов СО, включая суспензии и осадки, является необходимость оценивать также и внутриэкземплярные однородности.

Обобщенная модель аттестованного значения СО x_{CRM} имеет вид:

$$x_{CRM} = x_{char} + \delta_{bb} + \delta_{lts} + \delta_{sts} \quad (1)$$

где x_{char} – установленное значение аттестуемой характеристики экземпляра материала; δ_{bb} – погрешность, обусловленная рассеянием между экземплярами; δ_{lts} – погрешность от долгосрочной нестабильности; δ_{sts} – погрешность от краткосрочной нестабильности (обычно при транспортировке).

Модель единичного результата измерения параметра i -го экземпляра совокупности СО, воспроизводящего характерные свойства вещества, имеет вид:

$$x_{ij} = \mu + A_i + \varepsilon_{ij} \quad (2)$$

где μ – математическое ожидание характерного свойства вещества; A_i – отклонение воспроизводимого значения в i -м экземпляре СО от μ , характеризующее неоднородность между экземплярами стандартных образцов, полученных из одного и того же материала (вещества); ε_{ij} – реализация случайной погрешности измерения; j – текущий результат из выборки в n измерений [4].

Как видно из выражения (2), непосредственная оценка характеристики однородности СО невозможна, поскольку в этом случае отклонение A_i от математического ожидания μ смешивается со случайной составляющей погрешности измерения.

В соответствии с выражением (2) рассеивание получаемых результатов при исследовании i -го экземпляра составит:

$$\sigma_{(x_i)}^2 = \sigma_A^2 + \sigma_\varepsilon^2. \quad (3)$$

При исследовании совокупности СО в условиях повторяемости [5] можно считать, что $\sigma_{(\varepsilon_i)}^2 = \sigma_r^2$. Это рассеивание обусловлено только влиянием случайной величины. Тогда информацию о неоднородности СО будет нести дисперсия среднего результатов измерений характеристик n стандартных образцов:

$$\sigma^2(\bar{x}) = \sigma_A^2 + \sigma_r^2 / n. \quad (4)$$

Число проб, необходимых для определения однородности между экземплярами СО, обычно находится в пределах 10...30, но не менее 10.

Если субстанция, из которой изготавливается СО, является гомогенной, то число экземпляров (образцов), которые отбираются для исследования, практически не ограничено. Для раздельного оценивания влияния случайной погрешности измерения и неоднородности СО используется классический однофакторный дисперсионный анализ, структурная организация которого приведена на рисунке.

Случайным образом отобрано n экземпляров СО, характерные свойства каждого из которых были измерены m раз. Исходным является массив данных x_{ij} ($j = \overline{1, m}$) из $(n \times m)$ элементов, которые, как уже отмечалось, из-за влияния случайных величин и неоднородности СО будут рассеяны по отношению к центру:

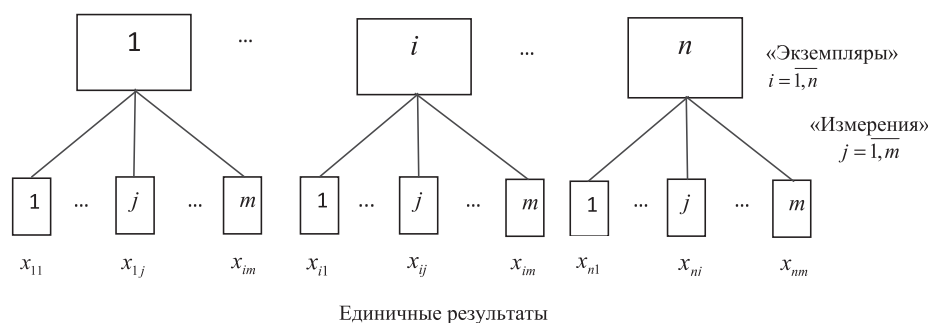
$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{n \cdot m} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m x_{ij}. \quad (5)$$

Аналитически это рассеивание записывается следующим образом:

$$SS = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (x_{ij} - \bar{\bar{x}})^2,$$

что может быть представлено в виде двух составляющих:

$$SS = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2, \quad (6)$$



Структурная организация однофакторного эксперимента
Structural organization of single-factor experiment

где $\bar{x}_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m x_{ij}$ – среднее результатов измерения характерного свойства i -го экземпляра СО.

Первое слагаемое в правой части выражения (6) определяется только влиянием случайной величины (случайной погрешности измерений), а второе – обусловлено и неоднородностью между экземплярами СО, и случайной погрешностью измерения.

Обозначим первое слагаемое Q_1 , а второе – Q_2 . Тогда отношения Q_1 к числу степеней свободы $\nu_{within} = n(m-1)$ и Q_2 к числу степеней свободы $\nu_{among} = (n-1)$ дадут оценки соответствующих дисперсий:

- внутриэкземплярного рассеивания MS_{within} ,
- между средними значениями результатов измерений характерных свойств СО в исследуемой совокупности MS_{among} .

Исходя из выражения (4), получим оценку дисперсии между экземплярами СО как

$$S_A^2 = (MS_{among} - MS_{within}) / n. \quad (7)$$

В рассматриваемом случае стандартное отклонение $S_{bb} = S_A$ представляет собой неопределенность u_{bb} воспроизведения совокупностью стандартных образцов аттестованного значения характерных свойств материала (вещества). Аттестованное значение характерного свойства определяется на основании выражения (5).

На практике встречаются случаи, когда нецелесообразно или есть ограничения (например, экономического характера) использования методики измерения с недостаточной повторяемостью. При этом оценка неопределенности воспроизведения характерных свойств СО u'_{bb} будет отличаться от значения S_{bb} рассеивания между СО. В этих случаях допускается использование альтернативного подхода к оценке неопределенности, который позволяет максимально оценить влияние повторяемости S_r методики измерения. Для этой цели в [4] предлагается использовать выражение

$$u'_{bb} = \sqrt{MS_{within} / n} \cdot \sqrt[4]{2 / \nu_{MS_{within}}},$$

где $\nu_{MS_{within}}$ – число степеней свободы повторяемости, установленной в методике измерений.

В идеальном случае СО должен быть охарактеризован в отношении степени неоднородности для каждой аттестуемой характеристики. Для СО, аттестуемых на относительно большое число параметров, оценка степени неоднородности для всех характеристик может быть нецелесообразной. На практике степень однородности таких СО может быть оценена только для определенных характеристик.

Исследование стабильности

Исследование стабильности проводится с целью определения остаточной степени нестабильности исходного материала СО после его приготовления или подтверждения стабильности образца. Даже «стабильные» материалы могут продемонстрировать нестабильность для одного или нескольких значений параметров. Стабильность материала аттестованного СО различают в условиях:

- ♦ хранения (долговременная стабильность);
- ♦ транспортирования (кратковременная стабильность).

Исследование стабильности требует большого числа экземпляров СО. Например, исследование долговременной стабильности, как правило, продолжается (24 – 36) месяцев и включает в себя по 5 – 6 экспериментов. Существуют два основных плана эксперимента для проведения исследований стабильности – классический и изохронный.

При классическом исследовании стабильности характеристики отдельных проб, изготовленных в одно и то же время (то есть в виде партии) при одинаковых условиях, измеряют через определенные промежутки времени. В этом случае измерения проводят в условиях внутрилабораторной воспроизводимости, что приводит к относительно высокой неопределенности, поскольку имеет место нестабильность измерительной системы.

Изохронное исследование стабильности предполагает выполнение исследований в одно и то же время, а не в течение всего исследования стабильности, как это имеет место при классическом подходе. Такое исследование позволяет проводить измерения в условиях повторяемости, то есть с использованием одной градуировки в течение одной серии измерений. Изохронный подход уменьшает разброс точек во времени, улучшая таким образом «разрешение» исследования стабильности. Как следствие, изохронное исследование обычно приводит к меньшей

неопределенности, чем классическое, в силу того, что повторяемость меньше, чем внутрилабораторная воспроизводимость измерений. Преимущество этого вида плана заключается в возможности определения условий, при которых не происходит ухудшения свойств или происходит не с такой скоростью, как при условиях, выбранных для хранения. Изохронный план предназначен специально для аттестации партии, поскольку его нельзя использовать при аттестации отдельного экземпляра. Оба плана эксперимента подходят для исследования долговременной и кратковременной стабильности.

Долговременная стабильность касается остаточной нестабильности значений параметров СО при заданных условиях хранения. Поэтому важно определить эти условия и исследовать стабильность материала в них. Исходная температура должна быть выбрана таким образом, чтобы практически исключить нестабильность материала, обусловленную этой температурой. Многие биологические и природные СО проявляют некоторую степень нестабильности, несмотря на установление оптимальных условий хранения.

Кратковременная стабильность зависит от условий транспортирования и не должна превышать нестабильность хранения этого образца. Кратковременная стабильность поэтому рассматривается как составляющая неопределенности только в тех случаях, когда транспортирование СО влияет на стабильность материала больше, чем условия хранения. Исследование кратковременной стабильности обычно проводят при разных температурах, для того чтобы изучить влияние различных температур на параметры материала. Температура образцов может изменяться во время транспортирования от минус 50 до плюс 70 °С в зависимости от вида упаковки и способа транспортирования. На основе изученных влияний можно определить условия транспортирования.

Для исследования кратковременной стабильности проводят 3 – 5 отдельных экспериментов в течение двух недель [4]. При определении стабильности СО предпочтительно работать в условиях повторяемости, в противном случае стандартная неопределенность, обусловленная нестабильностью, будет увеличена из-за влияния условий промежуточной прецизионности [6].

При незначительной нестабильности подходящей моделью является линейная аппроксимация. Для других моделей оценка проводится аналогично с использованием F -критерия при испытаниях тренда на значимость.

Исследование стабильности включает следующие составляющие неопределенности:

- * повторяемость измерений;
- * нестабильность материала;
- * нестабильность измерительной системы (в классическом плане эксперимента);
- * факторы воспроизводимости (например, оператор, оборудование), включая градуировку (в классическом плане эксперимента);
- * межэкземплярная однородность.

Из этого перечня видно, что там, где возможно, следует использовать изохронный, а не классический план эксперимента, поскольку он уменьшает число составляющих, которые необходимо рассмотреть. В типичном изохронном исследовании стабильности остаются только три составляющих неопределенности, которые можно разделить с помощью полного двухфакторного анализа дисперсии.

В большинстве случаев затруднительно сформировать физическую или химическую модель, описывающую механизм нестабильности исходного материала стандартного образца. Поэтому в качестве эмпирической модели принимают прямолинейную зависимость:

$$Y = b_0 + b_1 X, \quad (8)$$

где b_0 – значение параметра СО при его аттестации, ($t = 0$); b_1 – коэффициент, показывающий изменение этого параметра во времени (при хранении).

По результатам исследований определяются оценки коэффициентов уравнения линейной регрессии. Исходя из корреляционной зависимости [7], оценка коэффициента b_1 рассчитывается следующим образом:

$$\hat{b}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})(y_i - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n (t_i - \bar{t})^2}, \quad (9)$$

где n – число точек на временной оси (интервал между исследованиями/точками должен быть одинаковым); $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$ – среднее значение параметра за время исследования; $\bar{t} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n t_i$ – значение, соответствующее среднему временному интервалу исследования.

Отрезок, отсекаемый прямой линией регрессии на оси ординат, находится из выражения (8) при известных значениях \bar{y} и \bar{t} :

$$\hat{b}_0 = \bar{y} - \hat{b}_1 \bar{t}.$$

Рассеяние экспериментальных данных y_i по отношению к значениям, вычисляемым на основании линии регрессии, определяется из выражения:

$$S^2 = \sum_{i=1}^n \left[y_i - (\hat{b}_0 + \hat{b}_1 \bar{t}) \right]^2 / (n-2).$$

Располагая значениями \hat{b}_1 и S^2 можно, используя коэффициент Стьюдента, определить статистическую значимость оценки \hat{b}_1 . Для этого выдвигается нулевая гипотеза $H_0: b_1 = 0$ и рассчитывается коэффициент Стьюдента для уровня статистической значимости $\alpha = 0,05$ и числа степеней свободы $\nu = n - 2$:

$$t_p = |\hat{b}_1| / S,$$

значение которого сравнивается с $t_{кр(0,05, n-2)}$. Если $t_p < t_{кр(0,05, n-2)}$, то с вероятностью 0,95 можно утверждать, что рассеяние значений y_i обусловлено влиянием случайной величины, и нестабильностью материала можно пренебречь. В противном случае неопределенность, обусловленную нестабильностью, необходимо учитывать в суммарной неопределенности аттестованного значения СО, используя полученную регрессионную зависимость, подставляя в нее дискретные значения t , для которых оценивается неопределенность.

Основная проблема исследований стабильности заключается в том, что теоретически они объясняют прошлое значение стабильности. Некоторые виды ухудшения параметров и другие причины нестабильности развиваются очень медленно и постепенно, но во многих случаях происходят и резкие изменения в параметрах, практически прекращающие в какой-то момент срок годности СО. Все эти механизмы непредсказуемы, и поэтому необходим мониторинг стабильности. Мониторинг обычно проводят с использованием классического плана эксперимента. Это связано с тем, что изохронный план предоставляет данные только в конце исследования стабильности, в то время как важно иметь информацию в течение срока годности СО.

Если исследование стабильности проходит при разных температурах, то часто оценка, полученная для исходной температуры, будет наилучшей, поскольку для этой температуры допускается, что материал первоначально стабилен. Если при какой-либо температуре материал становится нестабильным, то изменения в этом материале могут повлиять на полученную оценку S_{bb} .

Исследования стабильности выполняют не только для оценки неопределенности измерений, связанной с нестабильностью материала, но также для обеспечения надлежащих условий хранения и транспортирования. При этом предполагается, что однородность и стабильность материала независимы друг от друга. Часто это справедливо, но бывают случаи значительной неоднородности между экзем-

плярами. К тому же стабільність матеріала буде також відличатися від екземпляра до екземпляру, поскільки вона (наряду з іншими факторами) залежить від його складу. Присутність визначеного дестабілізуючого компонента в матеріалі впливає на однорідність всієї партії і може стати причиною для кореляції між однорідністю і нестабільністю. Таку можливість необхідно враховувати, для чого необхідно проводити додаткові дослідження.


ВИВОДИ

Неоднорідність матеріала, з якого виготовляються СО, передбачає розсіювання між-

ду значеннями характерних властивостей, вироблених окремими екземплярами, тобто до невизначеності приписаного значення. Застосування однокритеріального дисперсійного аналізу дозволяє, виходячи з моделі значення, виробленого окремим екземпляром СО, оцінити цю складову невизначеності.

Іншою переважаючою складовою є довготривала нестабільність характеристик СО. Знаходження коефіцієнтів рівняння регресії в часовій області дозволяє врахувати зміну характеристик СО в часі і оцінити сумарну стандартну невизначеність для будь-якого моменту дослідження.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ / REFERENCES

1. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій: (ISO/IEC 17025:2001, IDT): ДСТУ ISO/IEC 17025:2006. – [Чинний від 2006-01-01]. – К.: Держспоживстандарт України (Zagalnyi vimogi do kompetentnosti viprobuvalnykh ta kalibruvalnykh laboratoriy: (ISO/IEC 17025:2001, IDT): DSTU ISO/IEC 17025:2006. – [Chinniy vid 2006-01-01]. – К.: Derzhspozhivstandart Ukraini), 2006. – 32 с./s. – (Національний стандарт України) (Natsionalnyi standart Ukraini).
2. Стандартні зразки. Зміст сертифікатів і етикеток: (ISO Guide 31:2000, IDT): ДСТУ-Н ISO Guide 31:2008. – [Чинний від 2010-01-01]. – (Державний стандарт України) (Standartni zrazki. Zmist sertifikativ i etiketok: (ISO Guide 31:2000, IDT): DSTU-N ISO Guide 31:2008. – [Chinniy vid 2010-01-01]. – (Derzhavnyi standart Ukraini)).
3. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения: ГОСТ 8.315-91. – [Чинний від 1998-07-01]. – (Міждержавний стандарт) (Standartnaye obraztsy sostava i svoystv veshchestv i materialov. Osnovnyye polozheniya: GOST 8.315-91. – [Chinniy vid 1998-07-01]. – (Mizhderzhavnyi standart)).
4. Атестація стандартних зразків. Загальні та статистичні принципи: (ISO Guide 35:1989, IDT): ДСТУ-Н ISO/IEC Guide 35:2006 – (Державний стандарт України) (Atestatsiya standartnykh zrazkiv. Zagalnyi ta statistichni printsipi: (ISO Guide 35:1989, IDT): DSTU-N ISO/IEC Guide 35:2006 – (Derzhavnyi standart Ukraini)).
5. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 2. Основний метод визначення повторюваності та відтворюваності стандартного методу вимірювань: (ISO/IEC 5725-2:1994, IDT): ДСТУ ГОСТ ISO 5725-2:2005. – [Чинний від 2006-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України (Tochnisty (pravilnyisty i pretsizyynyisty) metodiv ta rezulytativ vimiryuvannya. Chastina 2. Osnovniy metod viznachennya povtoryuvanosti ta vidtvoryuvanosti standartnogo metodu vimiryuvannya: (ISO/IEC 5725-2:1994, IDT): DSTU GOST ISO 5725-2:2005. – [Chinniy vid 2006-07-01]. – К.: Derzhspozhivstandart Ukraini), 2006. – 48 с./s. – (Національний стандарт України) (Natsionalnyi standart Ukraini).
6. Точність (правильність і прецизійність) методів та результатів вимірювання. Частина 3. Проміжні показники прецизійності стандартного методу вимірювання: (ISO/IEC 5725-3:1994, IDT): ДСТУ ГОСТ ISO 5725-3:2005. – [Чинний від 2006-07-01]. – К.: Держспоживстандарт України (Tochnisty (pravilnyisty i pretsizyynyisty) metodiv ta rezulytativ vimiryuvannya. Chastina 3. Promizhni pokazniki pretsizyynosti standartnogo metodu vimiryuvannya: (ISO/IEC 5725-3:1994, IDT): DSTU GOST ISO 5725-3:2005. – [Chinniy vid 2006-07-01]. – К.: Derzhspozhivstandart Ukraini), 2006. – 29 с./s. – (Національний стандарт України) (Natsionalnyi standart Ukraini).
7. Володарський Є.Т. Статистичне опрацювання даних: [навч. посіб.] /Є.Т. Володарський, Л.О. Кошева. – К.: Книжкове видавництво НАУ (Volodarsykyi Є.Т. Statistichne opratsuvannya danih: [navch. posib.] /Є.Т. Volodarsykyi, L.O. Kosheva. – К.: Knizhkove vidavnistvo NAU), 2008. – 308 с./s. 

Отримано / received: 08.01.2016.

Стаття рекомендована до публікації д.т.н. В.Б. Большаковым (Україна).

D. Sc. (Techn.) V.B. Bolshakov, Ukraine, recommended this article to be published