УДК 681.2.088

А.М. Коцюба

Украинский научно-исследовательский и учебный центра стандартизации, сертификации и качества (УкрНИУЦ), Киев

ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАННЯ ЗА РЕЗУЛЬТАТАМИ КОНТРОЛЬНИХ ВИМІРЮВАНЬ З ВИКОРИСТАННЯМ СТАНДАРТНИХ ЗРАЗКІВ

Розглядається оцінювання невизначеності вимірювання за даними контрольних вимірювань з використанням стандартних зразків.

невизначеність вимірювання, стандартні зразки, розширена невизначеність

Вступ

Згідно з вимогами ISO/IEC 17025 [1] випробувальні та калібрувальні лабораторії повинні мати та застосовувати процедури оцінювання невизначеності вимірювання, тобто оцінювати точність отриманих ними результатів. Алгоритми такого оцінювання відомі і регламентовані низкою документів [2 – 4]. Однак в ряді випадків, в тому числі і під час кількісного хімічного аналізу, застосування цих алгоритмів є доволі складною і трудомісткою операцією. Зупинимося лише на двох аспектах проблеми:

1. Під час оцінювання на одному із етапів необхідно ідентифікувати джерела, котрі дають помітний вклад в невизначеність вимірювання. Ця задача не є простою, оскільки не має однозначного алгоритму свого розв’язання і тому потребує застосування не лише певних знань та досвіду, а і, як сказано в [2], інтуїції. По-перше, для її коректного вирішення необхідно детально знати вимірювальну процедуру та розбиратися в фізиці і хімії процесів, які мають місце під час проведення вимірювань. Крім того, необхідно володіти певними метрологічними знаннями. Беручи до уваги, що найчастіше в штаті випробувальних лабораторій немає метрологів, доводиться залучати фахівців із інших підрозділів або і організацій, що створює певні незручності. По-друге, завжди є небезпека не помітити якесь значиме джерело невизначеності, що практично знецінить проведену роботу.

2. Повна ідентифікація усіх помітних джерел невизначеності ще не гарантує безпроблемного оцінювання, так як найчастіше для тих чи інших джерел відсутня вихідна інформація для розрахунку. Тобто лабораторія постає перед потребою спеціальних досліджень, що є доволі нетривіальною з технічної і затратною з економічної точок зору задачею.

Разом з тим, за вимогами п. 5.9 [1] лабораторії повинні впровадити процедури контролю вірогідності випробувань (чи калібрувань), які вони проводять. Один із методів цього – контроль з використанням стандартних зразків. Зважаючи на обставину, що стандартні зразки – задоволення не із дешевих, бажано з максимальною ефективністю використовувати інформацію про вимірювальну процедуру, яку можна одержати за даними контролю. Одним із варіантів підвищення ефективності застосування стандартних зразків є використання отриманих під час реалізації процедур контролю даних для оцінювання невизначеності вимірювання. Розробка і аналіз алгоритму такого оцінювання і є **метою цієї роботи**.

Статистична модель

Як правило, процедура контролю вірогідності результатів із застосуванням стандартних зразків (СЗ) полягає в періодичному визначенні атестованої характеристики СЗ за методикою, контроль якої здійснюється, з метою подальшого аналізу для виявлення існуючих чи потенціальних невідповідностей у вимірювальній процедурі.

Сукупність результатів спостережень одного вимірювання у відповідності з прийнятою в [5] термінологією будемо називати базовим елементом. Для їх нумерації використовуємо індекс j. Якщо було проведено N вимірювань, то всього будемо мати N базових елементів ($j = \overline{1, N}$). Кожне вимірювання передбачає одержання n результатів спостережень у відповідності з вимогами методики (в більшості випадків n = 2, тобто за результат кожного вимірювання приймається середнє із двох спостережень (паралельних визначень)). Розглянемо випадок $n \geq 2$. Порядковий номер результату спостереження будемо позначати через i ($i = \overline{1, n}$), результат i-го спостереження j-го базового елементу – x_{ji} . Таким чином, для оцінювання невизначеності вимірювання маємо:

а) $N \cdot n$ значень x_{ji} (N базових елементів, кожен із яких містить по n результатів спостережень);

б) інформація про стандартний зразок, наведена в свідоцтві про атестацію чи сертифікаті, – атестоване значення x_0, похибка або невизначеність атестованого значення. Для однозначності приймемо, що наводиться розширена невизначеність U_{CO} з рівнем довіри $p = 0{,}95$;

в) інформація про вимірювальну процедуру – час вимірювань, оператор (чи група операторів), обладнання, умови проведення вимірювань тощо.

Результат кожного спостереження є сумою трьох складових [5]:

$$x_{ji} = x_0 + B_j + e_{ji},$$

де B_j – систематичне зміщення результатів спостережень j-го вимірювання відносно опорного значення, тобто відносно x_0. Значення B_j постійне в межах базового елементу, оскільки всі його результати спостереження отримують за умов збіжності; e_{ji} – випадкове зміщення результату спостереження. Фактично e_{ji} – класична випадкова похибка результату спостереження, тобто центрована випадкова величина з нульовим математичним сподіванням.

Якщо врахувати, що за результат вимірювання y_j приймається середнє із n результатів спостережень, то

$$y_j = \frac{1}{n}\cdot\sum_{i=1}^{n} x_{ji} = \frac{1}{n}\cdot\sum_{i=1}^{n} x_0 + \frac{1}{n}\cdot\sum_{i=1}^{n} B_j + \frac{1}{n}\cdot\sum_{i=1}^{n} e_{ji}.$$

Таким чином, одержимо

$$y_j = x_0 + B_j + e_j, \quad (1)$$

де

$$e_j = \frac{1}{n}\cdot\sum_{i=1}^{n} e_{ji}. \quad (2)$$

Залежність (1) є вихідною для розрахунку невизначеності вимірювання.

Оцінювання невизначеності вимірювання

Оцінювання невизначеності проведемо у відповідності зі стандартною процедурою [2 – 4].

Етап 1. На цьому етапі встановлюється вид залежності вихідної величини від вхідних.

Оскільки в нашому випадку вид залежності, що пов'язує вихідну та вхідні величини (залежність (1)), вже встановлений, перейдемо до етапу 2.

Етап 2. Оцінимо значення вхідних величин. Так як значення величини x_0 відоме, а математичне сподівання величини e_j дорівнює нулю, залишається оцінити величину очікуваного зміщення B. Для цього спочатку знайдемо оцінки B_j за формулою:

$$B_j = y_j - x_0 = \frac{1}{n}\cdot\sum_{i=1}^{n} x_{ji} - x_0.$$

Тоді $B = \overline{B} = \frac{1}{N}\cdot\sum_{j=1}^{N} B_j = \frac{1}{N}\cdot\sum_{j=1}^{N} y_j - x_0 = \overline{\overline{x}} - x_0,$

де $\overline{\overline{x}} = \frac{1}{N\cdot n}\cdot\sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{n} x_{ji}$ – спільне середнє, розраховане за результатами спостережень всіх базових елементів.

Етап 3. Оцінимо стандартні невизначеності вхідних величин залежності (1), тобто $u(x_0)$, $u(B_j)$, $u(e_j)$.

Значення $u(x_0)$ знайдемо виходячи з того, що величина U_{CO} для рівня довіри $p = 0{,}95$ розраховується як добуток стандартної невизначеності величини x_0 на коефіцієнт охоплення, рівний 2 [4, 6]. Таким чином

$$u(x_0) = \frac{1}{2}\cdot U_{CO}.$$

Число ступенів свободи цієї оцінки дорівнює нескінченності, оскільки вона одержана за типом В. Інші стандартні невизначеності будуть розраховані за типом А.

$u(B_j)$ може бути одержана як статистична оцінка за значеннями B_j всіх базових елементів

$$u(B_J) \approx S_B = \sqrt{\frac{1}{N-1}\cdot\sum_{j=1}^{N}\left(B_j - \overline{B}\right)^2} = \sqrt{\frac{1}{N-1}\cdot\sum_{j=1}^{N}\left(y_j - \overline{\overline{x}}\right)^2}.$$

Число ступенів свободи величини S_B рівне $N-1$.

$u(e_j)$ оцінимо також статистичним шляхом. Спочатку розрахуємо статистичну оцінку дисперсії величини e_{ji} кожного базового елементу

$$S_j^2(e_{ji}) = \frac{1}{n-1}\cdot\sum_{i=1}^{n}\left(x_{ji} - \overline{x}_j\right)^2.$$

Усереднивши за всіма базовими елементами, одержимо

$$\overline{S^2(e_{ji})} = \frac{1}{N}\cdot\sum_{j=1}^{N} S_j^2(e_{ji}) = \frac{1}{N\cdot(n-1)}\cdot\sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\left(x_{ji} - \overline{x}_j\right)^2.$$

Число ступенів свободи цієї оцінки – $N\cdot(n-1)$.

З урахуванням (2) матимемо

$$u(e_j) = \sqrt{\frac{1}{n}\cdot\overline{S^2(e_{ji})}} = \sqrt{\frac{1}{N\cdot n\cdot(n-1)}\cdot\sum_{j=1}^{N}\sum_{i=1}^{n}\left(x_{ji} - \overline{x}_j\right)^2}.$$

Етап 4. Оцінимо сумарну стандартну невизначеність результату вимірювання, виходячи із загальної формули при відсутності кореляції між вхідними величинами. Враховуючи, що всі коефіцієнти впливу дорівнюють 1, одержимо

$$u_c(y_j) = \sqrt{u^2(x_0) + u^2(B_j) + u^2(e_j)} = \sqrt{\frac{1}{4}\cdot U_{CO}^2 + S_B^2 + \frac{1}{n}\cdot\overline{S^2(e_{ji})}}.$$

Етап 5. Розширену невизначеність можна знайти за формулою

$$U_p = t_S(p, \nu_{еф.})\cdot u_c(y_j),$$

де $t_S(p, \nu_{еф.})$ – коефіцієнт Ст'юдента для рівня довіри p і числа ефективних ступенів свободи $\nu_{еф.}$, яке оцінюється за формулою Велча-Саттерсвейта [2]:

$$\nu_{\text{эф.}} = u_c^4\left(y_j\right) \Bigg/ \left(\frac{1}{N-1} \cdot S_B^4 + \frac{1}{n^2 \cdot N \cdot (n-1)} \cdot \left(\overline{S^2\left(e_{ji}\right)} \right)^2 \right).$$

Наведені розрахунки спираються на припущення, що всі базові елементи є вибірками із однієї генеральної сукупності. Ці припущення цілком виправдані, адже контроль вірогідності результатів проводиться з метою забезпечення стабільності процесів вимірювання, що при неминучій мінливості результатів передбачає незмінність закону розподілу результатів та його параметрів, таких як математичне сподівання та дисперсія. Втім, під час оцінювання невизначеності вони потребують перевірки. Для цього спочатку за критерієм Кохрена перевіряються на однорідність $S_j^2\left(e_{ji}\right)$. У випадку, якщо буде виявлено, що для k-го базового елементу $S_k^2\left(e_{ki}\right)$ значимо відрізняється від інших $S_j^2\left(e_{ji}\right)$, цей базовий елемент потрібно вилучити із розгляду. Після цього необхідно перевірити на однорідність y_j, наприклад, за критерієм Грабса, і поступити аналогічно.

Наведений алгоритм оцінювання невизначеності вимірювання має ряд переваг в порівнянні із традиційним. По-перше, не потрібно під час оцінювання ідентифікувати джерела невизначеності, що убезпечує від ризику не помітити джерело, яке дає помітний вклад. По-друге, немає необхідності проводити будь-які додаткові дослідження, оскільки використовуються фактично архівні дані. І по-третє, що дуже важливо, оцінювання невизначеності можна повністю автоматизувати, наприклад, в редакторі електронних таблиць Microsoft Excel, в програмних пакетах Mathcad чи Mathlab.

Із недоліків слід відмітити той факт, що оцінене значення невизначеності може бути приписане лише результатам, одержаним за методикою, які лежать в деякому околі величини x_0. Наскільки далеко поширюється цей окіл, в загальному випадку невідомо. Однак детальний розгляд цього питання виходить за межі даної роботи. Також слід відмітити, що під час контрольних вимірювань стандартний зразок може не проходити всіх етапів підготовки до вимірювання як звичайні зразки, а ці етапи можуть бути джерелом невизначеності. Ще одним додатковим джерелом невизначеності може бути різниця між матрицями СЗ та робочих зразків. Якщо ці джерела дають помітний вклад в невизначеність, їх потрібно врахувати додатково.

Наостанок зупинимося на величині зміщення B. В концепції похибки вимірювання у випадку значимості зміщення в результат або вводиться поправка, або величина зміщення додається до довірчих границь похибки, що призводить до несиметричного відносно нуля довірчого інтервалу похибки. Однак розширена невизначеність на відміну від довірчих границь похибки задається одним додатнім числом. Додавання зміщення до розширеної невизначеності призвело б або до невиправдано широкого інтервалу навколо результату вимірювання, який визначається розширеною невизначеністю, або до необґрунтованого заниження у випадку від'ємного зміщення. Якщо перше небажано із-за можливих матеріальних втрат, то другий варіант в принципі неприйнятний, так як створює неправильне враження про високу точність. Більше того, якщо величина зміщення від'ємна і за модулем перевищує значення розширеної невизначеності, то буде одержана від'ємна невизначеність, що само по собі не має змісту. В той же час, якщо цього не передбачає методика, лабораторія не буде вносити поправку в результат на величину зміщення. Це означає, що в разі значимості його якимсь чином необхідно врахувати в невизначеності. Наприклад, перевести його в стандартну невизначеність шляхом використання рівномірного розподілу. Однак це знову призведе до завищення інтервалу невизначеності навколо результату. Та й обґрунтованість такого переведення не зовсім зрозуміла. Більш прийнятним видається інший варіант, а саме, у випадку значимості зміщення вказувати його разом з невизначеністю. Звичайно, в такому випадку це потрібно враховувати під час побудови інтервалу невизначеності навколо результату шляхом переносу його центру на величину, яка рівна зміщенню, але протилежна за знаком.

Висновки

Розроблений алгоритм оцінювання невизначеності вимірювання за результатами внутрішньолабораторного контролю з використанням стандартних зразків, застосування якого не потребує від персоналу лабораторій спеціальних знань в галузі метрології та математичної статистики. Показані його переваги в порівнянні з традиційними алгоритмами, зокрема, відсутність потреби в ідентифікації джерел невизначеності та можливість практично повної автоматизації процесу оцінювання невизначеності вимірювання.

Список літератури

1. *ISO/IEC 17025-2005. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories.*
2. *Guide to the Expression of the Uncertainty in Measurement: First Edition. – ISO, Switzerland. 1993.*
3. *EURACHEM. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement: 2nd Edition. – Laboratory of the Government Chemist, London .– 2000.*
4. *EA-4/02. Expression of the Uncertainty in Measurements in Calibration.*
5. *ГОСТ ISO 5725-1 – 2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения.*
6. *ILAC G9: 2005. Guidelines for the Selection and Use of Reference Materials.*

Надійшла до редколегії 30.04.2007

Рецензент: д-р техн. наук, проф. І.В. Руженцев, Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків.