

УДК 543.062

Р.И. Иванен

ООО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург, Россия

СРАВНЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА – ОЦЕНКА ГРАНИЦ ПОГРЕШНОСТИ И РАСШИРЕННОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ

Приведены данные расчета границ погрешности и расширенной неопределенности по результатам межлабораторного эксперимента. Межлабораторный эксперимент проводился с использованием в качестве исследуемых образцов комплекта из шести государственных стандартных образцов. Были получены по пять независимых результатов анализа по каждому из шести уровней всех 18 элементов, представленных в стандартных образцах. Используемые государственные стандартные образцы являются стабильными и представляют собой синтезированную смесь оксидов кобальта и элементов-примесей, в виде порошка крупностью $\sim 0,1$ мм. Для расчёта статистических характеристик межлабораторного эксперимента была использована программа "Статистика".

Ключевые слова: границы погрешности результата анализа, расширенная неопределенность результата анализа, стандартное отклонение, условия повторяемости, условия воспроизводимости, опорное значение.

Введение

В деятельности аналитических, а также метрологических служб металлургических предприятий России в настоящее время появились проблемы использования новых международных метрологических стандартов и Руководств, наряду с хорошо изученными, вошедшими в практику повседневной деятельности метрологическими требованиями. Так, например, внедрение в России стандартов ИСО 5725 прошло без резких столкновений между метрологами. Указанные стандарты вошли в практику деятельности аналитических и метрологических служб. Но внедрение "Руководства по выражению неопределенности измерения" (Санкт-Петербург, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999 г.), а также "Руководства ЕВРАХИМ/ СИТАК "Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях" (Санкт-Петербург, ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 г.) проходит в условиях столкновения полярных мнений как отдельных метрологов, так и метрологических институтов.

Основной материал

В настоящем докладе сделана попытка показать на основе результатов реального межлабораторного эксперимента, с использованием в качестве образцов для исследования государственных стандартных образцов, простоту и надежность расчета расширенной неопределенности результатов анализа и сравнить полученные данные с результатами расчета доверительных границ погрешности тех же результатов анализа.

Метод измерения основан на возбуждении спектра в дуге постоянного тока с последующей реги-

страцией излучения спектральных линий. При проведении анализа используют зависимость интенсивностей спектральных линий элементов от их массовых долей в пробе. В спектрах проб или стандартных образцов измеряют интенсивности аналитических линий элементов и линий сравнения кобальта. Допускается вместо интенсивности линии сравнения использовать интенсивность неразложенного света и минимальное значение оптической плотности фона, измеренного рядом с аналитической линией. При фотографической регистрации спектра в спектрограммах проб и стандартных образцов измеряют почернения аналитических линий определяемых элементов и линий сравнения, выбирая степень ослабления с оптимальными значениями почернений. По измеренным значениям трех результатов интенсивностей вычисляют разности почернений и их средние арифметические значения для каждого стандартного образца и каждого единичного определения пробы. Перед вычислением среднего арифметического значения рекомендуется провести проверку пригодности результатов измерений интенсивностей. По вычисленным средним значениям разности почернений для стандартных образцов и соответствующим им значениям массовых долей определяемых элементов строят градуировочные графики. Для установления градуировочной зависимости рекомендуется использовать не менее четырех стандартных образцов, безусловно, не включенных в программу межлабораторного эксперимента. При работе на спектрометре с компьютером значения массовых долей элементов в градуировочных стандартных образцах и соответствующие им средние арифметические значения измерений интенсивностей аналитических линий определяемых элемен-

тов вводят в компьютерную систему, которая формирует уравнение градуировочной зависимости. Используются формулы:

$$\bar{y} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk} ; \quad (1)$$

$$S_{ij} = \frac{|y_{ij1} - y_{ij2}|}{\sqrt{2}} ; \quad (2)$$

$$S_{tdcp} = \frac{S_{ij}}{n_{ij}} ; \quad (3)$$

$$S_{td} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij}-1} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \bar{y})^2} ; \quad (4)$$

$$S_R^2 = S_{td}^2 + S_{tdcp}^2 ; \quad (5)$$

$$\delta^2 = (\mu - \bar{y})^2 ; \quad (6)$$

$$S_{\Sigma} = \sqrt{S_R^2 + \delta^2} ; \quad (7)$$

$$u_{(\mu)} = \frac{\Delta_{co}}{\sqrt{3}} ; \quad (8)$$

$$u_c = \sqrt{u_{(\mu)}^2 + S_R^2} ; \quad (9)$$

$$U = k \cdot u_c , \quad (10)$$

где S_{tdcp} – средняя оценка показателя прецизионности в условиях повторяемости; S_{td} – оценка показателя прецизионности в условиях промежуточной прецизионности; S_R – оценка показателя прецизионности в условиях воспроизводимости; μ – принятое опорное значение – аттестованное значение стандартного образца; \bar{y} – среднее значение результатов анализа по каждому уровню по всем лабораториям; S_{Σ} – оценка показателя точности; Δ_p – доверительные границы погрешности результата анализа при $P = 0,95$.

Получены данные (табл. 1) по результатам межлабораторного эксперимента, проведенного в соответствии с требованиями [1], из пяти источников. Данные проверены на наличие выбросов по критерию Кохрена [1]. Квазивыбросов и статистических выбросов не обнаружено. Затем данные были проверены по критерию Граббса [1], по схеме проверки на один выброс. Выбросов не обнаружено. Выполнена оценка систематической погрешности по [2]. Проведен расчёт границ погрешности по [1].

Таблица 1

Расчёт границ погрешности по результатам МЛЭ для АЭС-метода с ДПТ по ГСО 8382 (в процентах)

Элемент	Аттестован. значение СО (μ)	S_{tdcp} (σ)	S_{td} (σ_L)	$S_R^2 = S_{tdcp}^2 + S_{td}^2$	$\mu - \bar{y}$	$\delta^2 = (\mu - \bar{y})^2$	$S_{\Sigma} = \sqrt{S_R^2 + \delta^2}$	$\Delta_p = k \cdot S_{\Sigma}$ $P = 0,95$, $k = 1,96$
Al ГСО1	0,005	0,00014	0,000186	$5,5 \cdot 10^{-8}$	0,00007	$4,9 \cdot 10^{-9}$	0,000244	0,00049
ГСО 2	0,01	0,00061	0,000110	$3,7 \cdot 10^{-7}$	0,00002	$4,0 \cdot 10^{-10}$	0,000608	0,0012
ГСО 3	0,03	0,00119	0,001853	$4,8 \cdot 10^{-6}$	0,00092	$8,5 \cdot 10^{-7}$	0,002366	0,0046
ГСО 4	0,08	0,00157	0,001673	$5,3 \cdot 10^{-6}$	0,0016	$2,6 \cdot 10^{-7}$	0,002810	0,0055
ГСО 5	0,1	0,00430	0,006285	$5,7 \cdot 10^{-5}$	0	0	0,00754	0,0147
ГСО 6	0,3	0,014	0,022249	$7 \cdot 10^{-4}$	0,017	$2,9 \cdot 10^{-4}$	0,031464	0,0616
Bi ГСО1	0,0001	0,00001	0,000013	$2,7 \cdot 10^{-10}$	0,000016	$2,6 \cdot 10^{-10}$	0,000019	0,000038
ГСО 2	0,0003	0,00002	0,000019	$7,6 \cdot 10^{-10}$	0,000008	$6,4 \cdot 10^{-11}$	0,000028	0,000054
ГСО 4	0,0005	0,00003	0,000015	$1,13 \cdot 10^{-9}$	0,000022	$4,8 \cdot 10^{-10}$	0,000039	0,000076
ГСО 6	0,001	0,00003	0,000030	$1,8 \cdot 10^{-9}$	0,000024	$5,8 \cdot 10^{-10}$	0,000048	0,000096
Fe ГСО1	0,05	0,00113	0,002439	$7,06 \cdot 10^{-6}$	0,0007	$4,9 \cdot 10^{-7}$	0,002747	0,00538
ГСО 2	0,1	0,00245	0,010188	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,0026	$6,8 \cdot 10^{-6}$	0,010334	0,0202
ГСО 3	0,2	0,00588	0,011402	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,004	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,013266	0,026
ГСО 5	0,6	0,01434	0,030822	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,01	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,034641	0,065
ГСО 6	0,8	0,02166	0,021909	$9,1 \cdot 10^{-4}$	0,014	$1,96 \cdot 10^{-4}$	0,033466	0,064
Cd ГСО1	0,0005	0,00003	0,000040	$2,5 \cdot 10^{-9}$	0,000016	$2,56 \cdot 10^{-10}$	0,000052	0,00010
ГСО 3	0,001	0,00005	0,000079	$8,7 \cdot 10^{-9}$	0,000006	$3,6 \cdot 10^{-11}$	0,000093	0,00018
ГСО 4	0,002	0,00022	0,000167	$7,6 \cdot 10^{-8}$	0,00006	$3,6 \cdot 10^{-9}$	0,000302	0,00059
ГСО 6	0,005	0,00025	0,000233	$1,2 \cdot 10^{-7}$	0,00003	$9,0 \cdot 10^{-10}$	0,000346	0,00067
Si ГСО 1	0,01	0,0010	0,000907	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,00038	$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,001392	0,0027
ГСО 2	0,03	0,00145	0,002490	$8,4 \cdot 10^{-6}$	0,0013	$1,69 \cdot 10^{-6}$	0,003178	0,0062
ГСО 3	0,05	0,00207	0,001432	$6,2 \cdot 10^{-6}$	0,0011	$1,21 \cdot 10^{-6}$	0,002720	0,0053
ГСО 4	0,08	0,00202	0,002793	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,0034	$1,16 \cdot 10^{-5}$	0,004857	0,0095
ГСО 6	0,3	0,01241	0,013038	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,003	$9,0 \cdot 10^{-6}$	0,017885	0,035
Mg ГСО1	0,0005	0,00004	0,000046	$3,7 \cdot 10^{-9}$	0,000048	$2,3 \cdot 10^{-9}$	0,000077	0,00015
ГСО 2	0,001	0,00005	0,000148	$2,5 \cdot 10^{-8}$	0,00003	$9,0 \cdot 10^{-10}$	0,000158	0,00031
ГСО 3	0,002	0,00009	0,000205	$4,9 \cdot 10^{-8}$	0,00008	$6,4 \cdot 10^{-9}$	0,000234	0,00046
ГСО 4	0,005	0,00007	0,000147	$2,7 \cdot 10^{-8}$	0,00016	$2,56 \cdot 10^{-8}$	0,000228	0,000446

Елемент	Аттестован. значення СО (μ)	$S_{td\ cp}$ (σ)	S_{id} (σL)	$S_R^2 =$ $= S_{td\ cp}^2 + S_{id}^2$	$\mu - \bar{y}$	$\delta^2 =$ $= (\mu - \bar{y})^2$	$S_\Sigma =$ $= \sqrt{S_R^2 + \delta^2}$	$\Delta_p = k \cdot S_\Sigma$ $P - 0,95,$ $k = 1,96$
ГСО 5	0,01	0,00061	0,001456	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,00008	$6,4 \cdot 10^{-9}$	0,001581	0,0031
Mn ГСО1	0,005	0,00018	0,000286	$1,14 \cdot 10^{-7}$	0,00008	$6,4 \cdot 10^{-9}$	0,000346	0,00067
ГСО 2	0,01	0,00049	0,0010	$1,44 \cdot 10^{-6}$	0,0001	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,001204	0,0024
ГСО 3	0,03	0,00115	0,001245	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,0008	$6,4 \cdot 10^{-7}$	0,001843	0,0036
ГСО 4	0,07	0,00105	0,003209	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,0024	$5,76 \cdot 10^{-6}$	0,004086	0,0080
ГСО 5	0,1	0,00368	0,010208	$1,14 \cdot 10^{-4}$	0,0072	$5,18 \cdot 10^{-5}$	0,012449	0,0244
ГСО 6	0,2	0,00342	0,011045	$1,33 \cdot 10^{-4}$	0,008	$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,014035	0,027
Cu ГСО1	0,005	0,00023	0,000416	$2,23 \cdot 10^{-7}$	0,00016	$2,56 \cdot 10^{-8}$	0,000497	0,00097
ГСО 2	0,01	0,00041	0,000921	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,00036	$1,29 \cdot 10^{-7}$	0,001135	0,00022
ГСО 3	0,02	0,00145	0,001095	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,0012	$1,44 \cdot 10^{-6}$	0,002177	0,0043
ГСО 4	0,03	0,00028	0,001565	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,002	$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,003872	0,0076
ГСО 6	0,1	0,00123	0,003347	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,0032	$1,02 \cdot 10^{-5}$	0,004771	0,0093
As ГСО1	0,0005	0,00002	0,000024	$9,8 \cdot 10^{-10}$	0,000008	$6,4 \cdot 10^{-11}$	0,000033	0,000065
ГСО 3	0,001	0,00010	0,000172	$3,9 \cdot 10^{-8}$	0,00007	$4,9 \cdot 10^{-9}$	0,000209	0,00040
ГСО 4	0,002	0,00011	0,000200	$5,2 \cdot 10^{-8}$	0,00007	$4,9 \cdot 10^{-9}$	0,000238	0,00047
ГСО 5	0,005	0,00023	0,000486	$2,9 \cdot 10^{-7}$	0,00007	$4,9 \cdot 10^{-9}$	0,000538	0,00105
ГСО 6	0,01	0,00038	0,002465	$6,24 \cdot 10^{-6}$	0,0012	$1,44 \cdot 10^{-6}$	0,002772	0,0054
Ni ГСО1	0,05	0,00193	0,002636	$1,16 \cdot 10^{-5}$	0,0023	$5,29 \cdot 10^{-6}$	0,004098	0,0080
ГСО 2	0,1	0,01134	0,015834	$3,79 \cdot 10^{-4}$	0,0058	$3,36 \cdot 10^{-5}$	0,020297	0,039
ГСО 3	0,2	0,00986	0,019402	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,004	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,019908	0,039
ГСО 5	0,5	0,01332	0,023038	$7 \cdot 10^{-4}$	0,008	$6,4 \cdot 10^{-5}$	0,027640	0,054
ГСО 6	1	0,02190	0,044385	$2,38 \cdot 10^{-3}$	0,002	$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,048785	0,095
Sn ГСО 1	0,0001	0,00001	0,000012	$2,4 \cdot 10^{-10}$	0,000001	$1,0 \cdot 10^{-12}$	0,000015	0,000029
ГСО 2	0,0003	0,00001	0,000027	$8,3 \cdot 10^{-10}$	0,000004	$1,6 \cdot 10^{-11}$	0,000028	0,000054
ГСО 3	0,0007	0,00002	0,000041	$2,0 \cdot 10^{-9}$	0,000022	$4,84 \cdot 10^{-10}$	0,000049	0,000096
ГСО 4	0,001	0,00004	0,000089	$9,5 \cdot 10^{-9}$	0,00006	$3,6 \cdot 10^{-9}$	0,000114	0,00022
ГСО 5	0,002	0,00008	0,000187	$4,14 \cdot 10^{-8}$	0,0001	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,000226	0,00044
ГСО 6	0,003	0,00013	0,000196	$5,5 \cdot 10^{-8}$	0,00016	$2,56 \cdot 10^{-8}$	0,000283	0,00055
Pb ГСО1	0,0002	0,00001	0,000023	$6,3 \cdot 10^{-10}$	0,000002	$4,0 \cdot 10^{-12}$	0,000025	0,000049
ГСО 3	0,0005	0,00006	0,000089	$1,15 \cdot 10^{-8}$	0,000068	$4,62 \cdot 10^{-9}$	0,000109	0,000218
ГСО 5	0,001	0,00008	0,000112	$1,84 \cdot 10^{-8}$	0,00009	$8,1 \cdot 10^{-9}$	0,000150	0,00030
ГСО 6	0,002	0,00021	0,000245	$1,04 \cdot 10^{-7}$	0,0001	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,000300	0,00060
Sb ГСО 1	0,0002	0,00002	0,000023	$9,3 \cdot 10^{-10}$	0,000016	$2,56 \cdot 10^{-10}$	0,000034	0,000066
ГСО 3	0,0006	0,00003	0,000039	$2,4 \cdot 10^{-9}$	0,00002	$4,0 \cdot 10^{-10}$	0,000052	0,000102
ГСО 5	0,001	0,00006	0,000143	$2,36 \cdot 10^{-8}$	0,000046	$2,12 \cdot 10^{-9}$	0,000150	0,00030
ГСО 6	0,002	0,00005	0,000210	$4,65 \cdot 10^{-8}$	0,00012	$1,44 \cdot 10^{-8}$	0,000246	0,00048
P ГСО1	0,001	0,00009	0,000179	$4,01 \cdot 10^{-8}$	0,00013	$1,69 \cdot 10^{-8}$	0,000220	0,00044
ГСО 2	0,002	0,00011	0,000207	$5,5 \cdot 10^{-8}$	0,00014	$1,96 \cdot 10^{-8}$	0,000273	0,00053
ГСО 5	0,005	0,00020	0,000410	$2,1 \cdot 10^{-7}$	0,00021	$4,41 \cdot 10^{-8}$	0,000500	0,00098
Zn ГСО 1	0,0005	0,00004	0,000049	$4,0 \cdot 10^{-9}$	0,000024	$5,76 \cdot 10^{-10}$	0,000067	0,00013
ГСО 2	0,0008	0,00010	0,000140	$2,9 \cdot 10^{-8}$	0,000154	$2,37 \cdot 10^{-8}$	0,000229	0,00045
ГСО 4	0,002	0,00016	0,000197	$6,5 \cdot 10^{-8}$	0,00006	$3,6 \cdot 10^{-9}$	0,000267	0,00052
ГСО 6	0,005	0,00038	0,000453	$3,4 \cdot 10^{-7}$	0,00015	$2,25 \cdot 10^{-8}$	0,000604	0,00118
Ca ГСО 1	0,001	0,00008	0,000104	$1,74 \cdot 10^{-8}$	0,000024	$5,76 \cdot 10^{-10}$	0,000131	0,00026
ГСО 2	0,002	0,00017	0,000228	$8,1 \cdot 10^{-8}$	0,00008	$6,4 \cdot 10^{-9}$	0,000296	0,00058
ГСО 3	0,005	0,00033	0,000473	$3,2 \cdot 10^{-7}$	0,00013	$1,69 \cdot 10^{-8}$	0,000565	0,00113
ГСО 4	0,01	0,00063	0,000716	$9,1 \cdot 10^{-7}$	0,00006	$3,6 \cdot 10^{-9}$	0,000953	0,00186
ГСО 5	0,02	0,00202	0,002570	$1,06 \cdot 10^{-5}$	0,001	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,00340	0,0067
ГСО 6	0,05	0,00191	0,003389	$1,46 \cdot 10^{-5}$	0,0006	$3,6 \cdot 10^{-7}$	0,003860	0,0075
Cr ГСО 1	0,002	0,00012	0,000084	$2,71 \cdot 10^{-8}$	0,00002	$4,0 \cdot 10^{-10}$	0,000165	0,00032
ГСО 2	0,005	0,00026	0,000441	$2,57 \cdot 10^{-7}$	0,00045	$2,02 \cdot 10^{-7}$	0,00050	0,0010
ГСО 3	0,01	0,00072	0,001489	$2,72 \cdot 10^{-6}$	0,00092	$8,46 \cdot 10^{-7}$	0,001886	0,0037
ГСО 4	0,02	0,00121	0,001225	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,001	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0,001974	0,0039
ГСО 5	0,03	0,00143	0,003480	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,0009	$8,1 \cdot 10^{-7}$	0,003741	0,00733
ГСО 6	0,050	0,00150	0,001517	$4,8 \cdot 10^{-6}$	0,0006	$3,6 \cdot 10^{-7}$	0,002280	0,00446
Se ГСО 1	0,0003	0,00004	0,00007	$6,5 \cdot 10^{-9}$	0,00001	$1,0 \cdot 10^{-10}$	0,000081	0,00016
ГСО 4	0,0013	0,00011	0,00009	$2,01 \cdot 10^{-8}$	0,00001	$1,0 \cdot 10^{-10}$	0,000141	0,00028
ГСО 5	0,0023	0,00017	0,000190	$6,5 \cdot 10^{-8}$	0,0001	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,000273	0,00054
Se ГСО 6	0,0033	0,00020	0,000230	$9,3 \cdot 10^{-8}$	0,0001	$1,0 \cdot 10^{-8}$	0,000317	0,00062

При вычислении границ погрешности метода АЭС с ДПТ, путем применения статистических методов (методом А), получено значение величины оценки показателя прецизионности S_R в условиях

воспроизводимости (стандартное отклонение воспроизводимости) по [1] (табл. 2). Кроме S_R мы имеем возможность оценить методом В по [3] значение величины неопределенности стандартного

образца, являющегося объектом исследования. Значение Δ_{CO} – погрешность аттестованного значения CO мы берем из паспорта ГСО 8382.

Таблица 2

Расчёт расширенной неопределенности по результатам МЛЭ для АЭС-метода с ДПТ по ГСО 8382 (в процентах)

Элемент	Аттест. значение CO (μ)	$S_R^2 = S_{tdcp}^2 + S_{td}^2$	Δ_{CO}	$u^2(\mu) = \frac{\Delta_{CO}}{\sqrt{3}}$	$u_c^2 = S_R^2 + u^2(\mu)$	$u_c = \sqrt{S_R^2 + u^2(\mu)}$	$U = k \cdot u_c$ $k = 2$
Al ГСО1	0,005	$5,5 \cdot 10^{-8}$	0,00025	$2 \cdot 10^{-8}$	$7,5 \cdot 10^{-8}$	0,00027	0,00054
ГСО 2	0,01	$3,7 \cdot 10^{-7}$	0,0005	$8,35 \cdot 10^{-8}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	0,00067	0,00134
ГСО 3	0,03	$4,8 \cdot 10^{-6}$	0,0015	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$5,6 \cdot 10^{-6}$	0,00235	0,00470
ГСО 4	0,08	$5,3 \cdot 10^{-6}$	0,004	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,00325	0,00650
ГСО 5	0,1	$5,7 \cdot 10^{-5}$	0,005	$8,3 \cdot 10^{-6}$	$6,5 \cdot 10^{-5}$	0,00808	0,0161
ГСО 6	0,3	$7 \cdot 10^{-4}$	0,015	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$7,8 \cdot 10^{-4}$	0,0278	0,0556
Вi ГСО1	0,0001	$2,7 \cdot 10^{-10}$	0,000005	$8,35 \cdot 10^{-12}$	$2,8 \cdot 10^{-10}$	0,000016	0,000032
ГСО 2	0,0003	$7,6 \cdot 10^{-10}$	0,000015	$7,4 \cdot 10^{-11}$	$8,3 \cdot 10^{-10}$	0,000029	0,000058
ГСО 4	0,0005	$1,13 \cdot 10^{-9}$	0,000025	$2 \cdot 10^{-10}$	$1,3 \cdot 10^{-9}$	0,000036	0,000072
ГСО 6	0,001	$1,8 \cdot 10^{-9}$	0,00005	$8 \cdot 10^{-10}$	$2,6 \cdot 10^{-9}$	0,000050	0,00010
Fe ГСО1	0,05	$7,06 \cdot 10^{-6}$	0,0025	$2 \cdot 10^{-6}$	$9,06 \cdot 10^{-6}$	0,00301	0,0060
ГСО 2	0,1	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,005	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	0,01	0,02
ГСО 3	0,2	$1,6 \cdot 10^{-4}$	0,01	$3,3 \cdot 10^{-5}$	$1,93 \cdot 10^{-4}$	0,0139	0,0278
ГСО 5	0,6	$1,1 \cdot 10^{-3}$	0,03	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,0374	0,0748
ГСО 6	0,8	$9,1 \cdot 10^{-4}$	0,04	$5,3 \cdot 10^{-4}$	$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,0374	0,0748
Cd ГСО1	0,0005	$2,5 \cdot 10^{-9}$	0,000025	$2 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	0,000052	0,00010
ГСО 3	0,001	$8,7 \cdot 10^{-9}$	0,00005	$8 \cdot 10^{-10}$	$9,5 \cdot 10^{-9}$	0,000097	0,0002
ГСО 4	0,002	$7,6 \cdot 10^{-8}$	0,0001	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$7,9 \cdot 10^{-8}$	0,000281	0,00056
ГСО 6	0,005	$1,2 \cdot 10^{-7}$	0,00025	$2 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-7}$	0,000374	0,00075
Si ГСО 1	0,01	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,0005	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$1,8 \cdot 10^{-6}$	0,00134	0,00268
ГСО 2	0,03	$8,4 \cdot 10^{-6}$	0,0015	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$9,2 \cdot 10^{-6}$	0,003	0,006
ГСО 3	0,05	$6,2 \cdot 10^{-6}$	0,0025	$2 \cdot 10^{-6}$	$8,2 \cdot 10^{-6}$	0,0028	0,0056
ГСО 4	0,08	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,004	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,0041	0,0082
ГСО 6	0,3	$3,2 \cdot 10^{-4}$	0,015	$7,5 \cdot 10^{-5}$	$3,95 \cdot 10^{-4}$	0,0198	0,0396
Mg ГСО1	0,0005	$3,7 \cdot 10^{-9}$	0,000025	$2 \cdot 10^{-10}$	$3,9 \cdot 10^{-9}$	0,000062	0,000124
ГСО 2	0,001	$2,5 \cdot 10^{-8}$	0,00005	$8 \cdot 10^{-10}$	$2,5 \cdot 10^{-8}$	0,000158	0,000306
ГСО 3	0,002	$4,9 \cdot 10^{-8}$	0,0001	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$5,2 \cdot 10^{-8}$	0,000228	0,000456
ГСО 4	0,005	$2,7 \cdot 10^{-8}$	0,00025	$2 \cdot 10^{-8}$	$4,7 \cdot 10^{-8}$	0,000216	0,00043
ГСО 5	0,01	$2,5 \cdot 10^{-6}$	0,0005	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$2,6 \cdot 10^{-6}$	0,0016	0,0032
Mn ГСО1	0,005	$1,14 \cdot 10^{-7}$	0,00025	$2 \cdot 10^{-8}$	$1,34 \cdot 10^{-7}$	0,000366	0,0007
ГСО 2	0,01	$1,44 \cdot 10^{-6}$	0,0005	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$1,5 \cdot 10^{-6}$	0,0012	0,0024
ГСО 3	0,03	$2,8 \cdot 10^{-6}$	0,0015	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$3,5 \cdot 10^{-6}$	0,00187	0,0037
ГСО 4	0,07	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,004	$5,3 \cdot 10^{-6}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,004	0,008
ГСО 5	0,1	$1,14 \cdot 10^{-4}$	0,005	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,0109	0,021
ГСО 6	0,2	$1,33 \cdot 10^{-4}$	0,01	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	0,0128	0,025
Cu ГСО1	0,005	$2,23 \cdot 10^{-7}$	0,00025	$2 \cdot 10^{-8}$	$2,4 \cdot 10^{-7}$	0,00049	0,00098
ГСО 2	0,01	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,0005	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$1,1 \cdot 10^{-6}$	0,001	0,002
ГСО 3	0,02	$3,3 \cdot 10^{-6}$	0,001	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	0,0018	0,0036
ГСО 4	0,03	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,0015	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	0,0033	0,0066
ГСО 6	0,1	$1,2 \cdot 10^{-5}$	0,005	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-5}$	0,0044	0,0088
As ГСО1	0,0005	$9,8 \cdot 10^{-10}$	0,000005	$8 \cdot 10^{-10}$	$1,78 \cdot 10^{-9}$	0,000042	0,000084
ГСО 3	0,001	$3,9 \cdot 10^{-8}$	0,000005	$8 \cdot 10^{-10}$	$3,9 \cdot 10^{-8}$	0,000197	0,000394
ГСО 4	0,002	$5,2 \cdot 10^{-8}$	0,0001	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$5,5 \cdot 10^{-8}$	0,00023	0,00046
ГСО 5	0,005	$2,9 \cdot 10^{-7}$	0,00025	$2 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-7}$	0,00056	0,00111
ГСО 6	0,01	$6,24 \cdot 10^{-6}$	0,0005	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$6,32 \cdot 10^{-6}$	0,0025	0,0050
Ni ГСО1	0,05	$1,16 \cdot 10^{-5}$	0,0025	$2 \cdot 10^{-6}$	$1,36 \cdot 10^{-5}$	0,0036	0,0072
ГСО 2	0,1	$3,79 \cdot 10^{-4}$	0,005	$8,1 \cdot 10^{-6}$	$3,87 \cdot 10^{-4}$	0,0196	0,0393
ГСО 3	0,2	$3,7 \cdot 10^{-4}$	0,01	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$4,02 \cdot 10^{-4}$	0,0200	0,0400
ГСО 5	0,5	$7 \cdot 10^{-4}$	0,025	$2 \cdot 10^{-4}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	0,03	0,06
ГСО 6	1	$2,38 \cdot 10^{-3}$	0,05	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$3,21 \cdot 10^{-3}$	0,056	0,113
Sn ГСО 1	0,0001	$2,4 \cdot 10^{-10}$	0,000005	$8,4 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-10}$	0,0000154	0,000030
ГСО 2	0,0003	$8,3 \cdot 10^{-10}$	0,000015	$7,5 \cdot 10^{-11}$	$9,05 \cdot 10^{-10}$	0,00003	0,00006
ГСО 3	0,0007	$2,0 \cdot 10^{-9}$	0,00004	$5,3 \cdot 10^{-10}$	$2,53 \cdot 10^{-9}$	0,000050	0,00010
ГСО 4	0,001	$9,5 \cdot 10^{-9}$	0,00005	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$1,03 \cdot 10^{-8}$	0,00010	0,00020
ГСО 5	0,002	$4,14 \cdot 10^{-8}$	0,0001	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$4,47 \cdot 10^{-8}$	0,00021	0,00042

Элемент	Аттест. значение CO (μ)	$S_R^2 = S_{\text{tdcp}}^2 + S_{\text{td}}^2$	Δ_{CO}	$u^2(\mu) = \frac{\Delta_{\text{CO}}}{\sqrt{3}}$	$u_c^2 = S_R^2 + u^2(\mu)$	$u_c = \sqrt{S_R^2 + u^2(\mu)}$	$U = k \cdot u_c$ $k = 2$
ГСО 6	0,003	$5,5 \cdot 10^{-8}$	0,00015	$7,5 \cdot 10^{-9}$	$6,22 \cdot 10^{-8}$	0,000249	0,000498
Pb ГСО1	0,0002	$6,3 \cdot 10^{-10}$	0,000013	$5,6 \cdot 10^{-11}$	$6,86 \cdot 10^{-10}$	0,000026	0,000052
ГСО 3	0,0005	$1,15 \cdot 10^{-8}$	0,000025	$2 \cdot 10^{-10}$	$1,17 \cdot 10^{-8}$	0,000108	0,00021
ГСО 5	0,001	$1,84 \cdot 10^{-8}$	0,00005	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$1,92 \cdot 10^{-8}$	0,000138	0,000277
ГСО 6	0,002	$1,04 \cdot 10^{-7}$	0,0001	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$1,07 \cdot 10^{-7}$	0,000327	0,00065
Sb ГСО 1	0,0002	$9,3 \cdot 10^{-10}$	0,00003	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$1,23 \cdot 10^{-9}$	0,000035	0,00007
ГСО 3	0,0006	$2,4 \cdot 10^{-9}$	0,00003	$3,0 \cdot 10^{-10}$	$2,7 \cdot 10^{-9}$	0,000052	0,000103
ГСО 5	0,001	$2,36 \cdot 10^{-8}$	0,00005	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$2,44 \cdot 10^{-8}$	0,000156	0,000312
ГСО 6	0,002	$4,65 \cdot 10^{-8}$	0,0001	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$4,98 \cdot 10^{-8}$	0,000223	0,000446
P ГСО1	0,001	$4,01 \cdot 10^{-8}$	0,00005	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$4,09 \cdot 10^{-8}$	0,00020	0,00040
ГСО 2	0,002	$5,5 \cdot 10^{-8}$	0,0001	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$5,83 \cdot 10^{-8}$	0,00024	0,00048
ГСО 5	0,005	$2,1 \cdot 10^{-7}$	0,00025	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,3 \cdot 10^{-7}$	0,000479	0,00096
Zn ГСО 1	0,0005	$4,0 \cdot 10^{-9}$	0,000025	$2,0 \cdot 10^{-10}$	$4,2 \cdot 10^{-9}$	0,000064	0,00013
ГСО 2	0,0008	$2,9 \cdot 10^{-8}$	0,00004	$5,3 \cdot 10^{-10}$	$2,95 \cdot 10^{-8}$	0,000171	0,000343
ГСО 4	0,002	$6,5 \cdot 10^{-8}$	0,0001	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$6,83 \cdot 10^{-8}$	0,000261	0,000522
ГСО 6	0,005	$3,4 \cdot 10^{-7}$	0,00025	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$3,60 \cdot 10^{-7}$	0,000604	0,001208
Ca ГСО 1	0,001	$1,74 \cdot 10^{-8}$	0,00005	$8,4 \cdot 10^{-10}$	$1,82 \cdot 10^{-8}$	0,000134	0,000269
ГСО 2	0,002	$8,1 \cdot 10^{-8}$	0,0001	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$8,43 \cdot 10^{-8}$	0,000290	0,000580
ГСО 3	0,005	$3,2 \cdot 10^{-7}$	0,00025	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$3,4 \cdot 10^{-7}$	0,00058	0,00116
ГСО 4	0,01	$9,1 \cdot 10^{-7}$	0,0005	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$9,94 \cdot 10^{-7}$	0,000998	0,00199
ГСО 5	0,02	$1,06 \cdot 10^{-5}$	0,001	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$1,09 \cdot 10^{-5}$	0,0033	0,0066
ГСО 6	0,05	$1,46 \cdot 10^{-5}$	0,0025	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$1,66 \cdot 10^{-5}$	0,00407	0,00814
Cr ГСО 1	0,002	$2,71 \cdot 10^{-8}$	0,0001	$3,3 \cdot 10^{-9}$	$3,03 \cdot 10^{-8}$	0,000174	0,000348
ГСО 2	0,005	$2,30 \cdot 10^{-7}$	0,00025	$2,0 \cdot 10^{-8}$	$2,50 \cdot 10^{-7}$	0,00050	0,0010
ГСО 3	0,01	$2,72 \cdot 10^{-6}$	0,0005	$8,4 \cdot 10^{-8}$	$2,80 \cdot 10^{-6}$	0,00167	0,00334
ГСО 4	0,02	$2,9 \cdot 10^{-6}$	0,001	$3,3 \cdot 10^{-7}$	$3,23 \cdot 10^{-6}$	0,00179	0,00359
ГСО 5	0,03	$1,4 \cdot 10^{-5}$	0,0015	$7,5 \cdot 10^{-7}$	$1,47 \cdot 10^{-5}$	0,00383	0,00766
ГСО 6	0,050	$4,8 \cdot 10^{-6}$	0,0025	$2,0 \cdot 10^{-6}$	$6,8 \cdot 10^{-6}$	0,00260	0,0052
Se ГСО 1	0,0003	$6,5 \cdot 10^{-9}$	0,00003	$2,9 \cdot 10^{-10}$	$6,79 \cdot 10^{-9}$	0,000082	0,000164
ГСО 4	0,0013	$2,01 \cdot 10^{-8}$	0,00007	$1,6 \cdot 10^{-9}$	$2,17 \cdot 10^{-8}$	0,000147	0,000294
ГСО 5	0,0023	$6,5 \cdot 10^{-8}$	0,00012	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$6,98 \cdot 10^{-8}$	0,000264	0,000528
Se ГСО 6	0,0033	$9,3 \cdot 10^{-8}$	0,00017	$9,6 \cdot 10^{-9}$	$1,03 \cdot 10^{-7}$	0,00032	0,00064

Неопределенность типа В стандартного образца – эта величина является неисключенной систематической погрешностью (НСП) с границами $\pm \Delta_{\text{CO}}$, и её неопределенность вычисляется по формуле:

$$u_{\mu} = \frac{\Delta_{\text{CO}}}{\alpha_i},$$

где α_i – коэффициент, соответствующий принятому закону распределения внутри границ НСП.

Мы принимаем равномерный закон распределения, для которого $\alpha_i = \sqrt{3}$ (в [3] указанное распределение определено как прямоугольное).

Суммарная стандартная неопределенность u_c рассчитывается по правилу суммирования

$$u_c(y) = \sqrt{\sum c_i^2 \cdot u^2(x_i)},$$

где c_i – коэффициент чувствительности, в тех случаях, когда неопределенность параметра выражается непосредственно в единицах y , коэффициент чувствительности равен 1,0 [3].

Расширенную неопределенность получают умножением суммарной неопределенности на коэффициент охвата k . Расширенная неопределенность

нужна для того, чтобы указать интервал, в котором, как ожидается, заключена большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине. Для большинства применений, учитывая требуемый уровень достоверности, рекомендуется, чтобы k было равно 2.

В табл. 2 S_R – оценка стандартного отклонения воспроизводимости; Δ_{CO} – погрешность аттестованного значения стандартного образца; $u(\mu)$ – неопределенность стандартного образца, вычисленная по методу В; u_c – суммарная неопределенность результата анализа; U – расширенная неопределенность результата анализа.

Сравнение полученных результатов расчёта расширенной неопределенности и расчёта границ погрешности по данным межлабораторного эксперимента показывает незначительные расхождения между значениями U и Δ_p . Общая оценка результатов расчёта: из 86 рассмотренных параллельно результатов в 8 значения совпали; в 37 рассмотренных параллельно результатах расхождение составляет менее 5%, в остальных менее 10%. Некоторые

результати потребують коментарів, так наприклад: результати по As ГСО 1 – $U = 0,000084\%$, $\Delta_p = 0,000065\%$, расхождение результатов расчета вызвано взаимной компенсацией отклонений при вычислении среднего значения по всем источникам $\mu - \bar{y}$. Результат по Cu ГСО 3 – $U = 0,0036\%$, $\Delta_p = 0,0043\%$ – расхождение результатов расчета вызвано накоплением отклонений от опорного значения и, следовательно, увеличением величины u . Такой же результат мы имеем по Zn ГСО 2 – $U = 0,00343\%$, $\Delta_p = 0,00045\%$, расхождение результатов расчета вызвано накоплением отклонений от опорного значения. Данные расчетов подтверждают стабильность нормативов контроля, рассчитанных с помощью параметра – расширенная неопределенность, и, в конечном итоге, – независимость устанавливаемых по данным расчетов расширенной неопределенности нормативов контроля от совпадения или несовпадения отдельных результатов анализа.

Выводы

1. Результаты межлабораторного эксперимента по оценке точности метода измерений, в том числе прецизионности и правильности, на основе использования государственных стандартных образцов оксида кобальта в качестве испытуемых материалов, показали отсутствие статистических выбросов и квазивыбросов по критериям Кохрена и Граббса и дали возможность рассчитать доверительные границы погрешности результата измерений и расширенную неопределенность результата измерений.

2. Сравнение значений величин расчёта расширенной неопределенности результатов измерений по атомно-эмиссионному спектральному методу с дугой постоянного тока в качестве источника возбуждения спектра и границ погрешности результатов измерений показывают простоту и надежность расчёта показателя точности метода в виде расширенной неопределенности результатов измерений.

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. ISO 5725 -2: 1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 2. Basic method for determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method». ISO, Geneva. 1994.
2. ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений. ISO 5725 – 4: 1994 Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Part 4. Basic methods for the determination of the trueness of a standard measurement method. Geneva. 1994
3. EURACHEM/ CITAC Guide: Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Second Edition. LGC. 2000. Руководство ЕВРАХИМ/ СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 2-ое издание. 2000. Пер. с англ. – С.-Пб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. – 149 с.

Поступила в редколлегию 11.04.2008

Рецензент: д-р техн. наук, проф. И.П. Захаров, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков.

ПОРІВНЯННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ МІЖЛАБОРАТОРНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ – ОЦІНЮВАННЯ ГРАНИЦЬ ПОХИБКИ ТА РОЗШИРЕНОЇ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ

Іванен Р.І.

Наведені дані розрахунку похибки та розширеної невизначеності за результатами міжлабораторного експерименту. Міжлабораторний експеримент здійснювався з використанням в якості досліджуваних зразків комплексу з шістьох державних стандартних зразків. Було отримано по п'ять незалежних результатів аналізу по кожному з шістьох рівнів усіх 18 елементів в стандартних зразках. Використані державні стандартні зразки є стабільними та являють собою синтезовану суміш оксидів кобальту та елементів-домішок у вигляді порошку крупністю біля 0,1 мм. Для розрахунку статистичних характеристик міжлабораторного експерименту була використана програма «Статистика».

Ключові слова: межі похибки результату аналізу, розширена невизначеність результату аналізу, стандартне відхилення, умови повторюваності, умови відтворюваності, опорне значення.

THE INTERLABORATORY EXPERIMENT RESULTS COMPARISON – ESTIMATION CONFIDENCE LIMIT ERROR AND EXPANDED UNCERTAINTY

Ivanen R.I.

The data of confidence limit error and expanded uncertainty calculation on the basis of the interlaboratory experiment results are given. The interlaboratory experiment was carried out by using of the set of six state standard samples as examined samples. In fives independent results on each of six levels of all 18 elements represented in standard samples were got. Used state standard samples are stable synthetic mixtures of cobalt oxides and elements-dashes, a powder of size 0,1 mm. The program STATISTICA was used for the calculations of statistical descriptions of the interlaboratory experiment.

Keywords: error range of result of the analysis, expanded uncertainty of result of the analysis, standard deviation, conditions of repeatability, conditions of reproducibility, reference value.