

УДК 543.062

Р.И. Иванен

Институт Гипроникель, Санкт-Петербург, Россия

## ОЦЕНКА РАСШИРЕННОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ РЕЗУЛЬТАТОВ МЕЖЛАБОРАТОРНОГО ЭКСПЕРИМЕНТА ПО МЕТОДУ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА НИКЕЛЯ ПО ГОСТ 6012

Приведены данные расчета расширенной неопределенности результатов межлабораторного эксперимента по методу химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа никеля. Межлабораторный эксперимент проводился с использованием в качестве исследуемых образцов комплекта из шести государственных стандартных образцов никеля. Результаты межлабораторного эксперимента получены из пяти независимых источников. Используемые стандартные образцы представляют собой синтезированную смесь оксидов никеля в виде порошка крупностью ~ 0,1 мм. Для расчета статистических характеристик межлабораторного эксперимента была применена программа "Статистика".

**Ключевые слова:** результат анализа; расширенная неопределенность результата анализа; оценка стандартного отклонения; условия повторяемости; условия воспроизводимости; опорное значение.

### Введение

В настоящей работе сделана попытка показать на основе результатов реального межлабораторного эксперимента (МЛЭ), с использованием в качестве образцов для исследований государственных стандартных образцов (ГСО, CRM), простоту и надежность расчета расширенной неопределенности результатов анализа никеля.

### Основной материал

Атомно-эмиссионный спектральный метод измерения основан на возбуждении спектра в дуге постоянного тока с последующей регистрацией излучения спектральных линий. При проведении анализа используют зависимость интенсивностей излучения спектральных линий элементов от их массовых долей в пробе.

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 элементов вводят в компьютерную систему, которая формирует уравнение градуировочной зависимости. Например, в испытательной лаборатории (ИЛ) "Судоатомэнерготест" был использован при проведении МЛЭ спектрограф СТЭ-1 в комплексе с многоканальным анализатором эмиссионных спектров (МАЭС) на основе матричного фотоэлектронного детектора, генератор электрических разрядов "Везувий - 2" на твердотельной элементной базе с компьютерным управлением, в режиме дуги постоянного тока и программный пакет "Атом - 3".

Образцами для МЛЭ были выбраны государственные стандартные образцы – certified reference

material [1] оксида никеля ГСО 8776-2006. Выбором ГСО (CRM) в качестве образцов обеспечена прослеживаемость результатов анализа. В комплект ГСО 8776-2006 [2] входят шесть образцов (шесть или пять уровней) состава оксида никеля для 24 элементов примесей в никеле.

При проведении МЛЭ был использован порядок, регламентированный в ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 [3]. По каждому уровню 14 элементов-примесей комплекта ГСО 8776 по двум параллельным определениям были получены результаты анализа от 5 источников. Было проведено статистическое тестирование выбросов по критериям Кохрена и Граббса.

Вычислялась оценка стандартного отклонения в условиях повторяемости по формуле

$$S_{td} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_1 - y_2)^2} = \frac{y_1 - y_2}{\sqrt{2}} \quad (1)$$

На основе данных всех ИЛ было рассчитано  $S_{td-cp}$  повторяемости.

С использованием программы "Статистика" были получены оценки общего межлабораторного стандартного отклонения по всем пяти результатам анализа по каждому уровню  $S_{td-об}$ .

На основе расчета  $S_{td-cp}$  и  $S_{td-об}$  получены значения оценок стандартного отклонения в условиях воспроизводимости по формуле

$$S_R = \sqrt{S_{td-cp}^2 + S_{td-об}^2} \quad (2)$$

Расчет оценки систематической погрешности выполнен по формуле

$$S_{сист} = \bar{y} - \mu, \quad (3)$$

где  $\bar{y}$  – общее среднее значение всех результатов измерений, полученных от всех лабораторий на каждом уровне межлабораторного эксперимента;  $\mu$  – принятое опорное значение.

Доверительные границы погрешности были определены ранее в ГОСТ 6012-98 [4] по формуле

$$\Delta = K\sqrt{S_R^2 + S_{\text{сист}}^2} \quad (4)$$

где K – коэффициент, зависящий от соотношения случайной и систематической погрешности.

Расчет расширенной неопределенности основан на оценке стандартного отклонения воспроизводимости  $S_R$ , учитываемой как стандартная неопределенность, оцененная по методу A, в соответствии с требованиями [5, 6].

В бюджет неопределенности необходимо включить неопределенность от погрешности аттестованного значения стандартных образцов для равномерного закона распределения значений с симметричными границами, в соответствии с требованиями [7], по формуле

$$u(\mu) = \frac{\Delta_{\text{ср}}}{\sqrt{3}} \quad (5)$$

Суммарная неопределенность определяется по формуле

$$u_c = \sqrt{S_R^2 + u^2(\mu)} \quad (7)$$

Расширенная неопределенность равна

$$U = k \cdot u_c, \quad (8)$$

где k – коэффициент охвата, равный 2 при нормальном распределении результатов анализа.

Далее представлена таблица для возможного сравнения результатов расчета U и значения  $\Delta$ , в действующем ГОСТ 6012 [4] по 14 элементам-примесям в никеле: Al, Bi, Fe, Cd, Co, Si, Mg, Mn, Cu, Sn, Pb, Ag, P, Zn.

Таблица 1

Данные расчета расширенной неопределенности результатов анализа ГСО никеля и нормативы границ погрешности, установленные в действующем ГОСТ 6012

Элемент	$S_R$	$\Delta$	$u(\mu)$	$u_c$	U
1	2	3	4	5	6
Al ОКН-1	0,0000632	0,0001	0,00000547	0,0000534	0,0001068
ОКН-2	0,0000538		0,00000836	0,00006	0,000120
ОКН-3	0,000109	0,0003	0,00001414	0,00011	0,000220
ОКН-4	0,000120	0,0005	0,0000288	0,000121	0,000242
ОКН-5	0,000108	0,0009	0,0000577	0,000122	0,000244
Bi ОКН-1	0,00001		0,00000057	0,000001	0,000002
ОКН-2	0	0,00002	0,00000144	0,0000025	0,000005
ОКН-3	0,0000223	0,00004	0,00000289	0,0000203	0,0000406
ОКН-4	0,0000282	0,00007	0,0000055	0,0000268	0,0000536
ОКН-5	0,000223	0,00016	0,0000141	0,0000264	0,0000528
ОКН-6	0,000126	0,0003	0,0000288	0,000129	0,000258
Fe ОКН-1	0,000123	0,0004	0,0000577	0,0000697	0,000139
ОКН-2	0,000147		0,0000866	0,0001723	0,000344
ОКН-3	0,000782	0,0014	0,000144	0,000695	0,00139
ОКН-4	0,000489	0,002	0,000288	0,000568	0,001137
ОКН-5	0,00217		0,000866	0,002337	0,004673
ОКН-6	0,00224	0,009	0,00144	0,002668	0,005337
Cd ОКН-1	0,0000282	0,00004	0,00000289	0,000021	0,000042
ОКН-3	0,0000721	0,00016	0,0000141	0,000072	0,000144
ОКН-4	0,0001523	0,0003	0,0000282	0,000150	0,000300
ОКН-5	0,000238	0,0006	0,0000578	0,000245	0,000490
Co ОКН-1	0,000399	0,0012	0,000144	0,000424	0,000848
ОКН-2	0,000828	0,002	0,000288	0,000877	0,001754
ОКН-3	0,00239		0,000866	0,002735	0,005470
ОКН-4	0,00159	0,007	0,00144	0,002149	0,004298
ОКН-5	0,00423	0,013	0,00464	0,006628	0,013256
ОКН-6	0,00667	0,02	0,00577	0,008826	0,017652
Si ОКН-1	0,00012	0,0003	0,0000230	0,000109	0,000218
ОКН-2	0,000177	0,0005	0,0000288	0,000179	0,000359
ОКН-3	0,000193		0,0000866	0,000211	0,000422
ОКН-4	0,000402	0,002	0,000144	0,000426	0,000852
ОКН-5	0,00103	0,004	0,000285	0,001074	0,002148
ОКН-6	0,00229	0,007	0,000577	0,002363	0,004726
Mg ОКН-1	0,00005	0,0003	0,0000141	0,000052	0,000104
ОКН-2	0,00026	0,0005	0,0000288	0,000278	0,000556
ОКН-3	0,000407	0,0009	0,0000578	0,000411	0,000822
ОКН-4	0,000742	0,002	0,000144	0,000756	0,001513
ОКН-5	0,000791	0,004	0,000285	0,000843	0,001680
Mn ОКН-1	0,0000331	0,00009	0,00000547	0,0000336	0,0000675
ОКН-2	0,0000361	0,0002	0,0000141	0,0000387	0,0000774
ОКН-4	0,0000721	0,0003	0,0000288	0,0000776	0,0001552
ОКН-5	0,000219	0,0006	0,0000578	0,0002270	0,0004540
ОКН-6	0,000307		0,0000866	0,0003192	0,0006384
Cu ОКН-1	0,0000806	0,0004	0,0000288	0,0000856	0,0001712
ОКН-2	0,000170	0,0008	0,0000578	0,0001803	0,0003606
ОКН-3	0,000593	0,002	0,000144	0,0006105	0,0012211
ОКН-4	0,000853	0,003	0,000288	0,0009008	0,001801
ОКН-5	0,00178	0,006	0,000578	0,0018718	0,003743
ОКН-6	0,00211	0,014	0,00144	0,0025592	0,005118
Sn ОКН-1	0,0000141	0,00003	0,00000346	0,0000141	0,0000282
ОКН-3	0,0000360	0,00014	0,0000144	0,0000387	0,0000774
ОКН-4	0,0000707	0,0003	0,0000288	0,0000763	0,0001527

1	2	3	4	5	6
ОКН-5	0,000236	0,0005	0,0000578	0,0002435	0,0004870
РЬ ОКН-1	0,0000173	0,00003	0,00000289	0,0000153	0,0000306
ОКН-2	0,0000360		0,00000836	0,0000370	0,0000740
ОКН-3	0,0000360	0,00014	0,0000144	0,0000387	0,0000774
ОКН-5	0,0000943	0,0003	0,0000288	0,0000986	0,0001973
ОКН-6	0,000289	0,0005	0,0000578	0,0002955	0,0005910
Ag ОКН-1	0,00001	0,00002	0,00000145	0,00001	0,00002
ОКН-2	0,0000142	0,00004	0,00000289	0,000014	0,000028
ОКН-4	0,00005	0,00016	0,0000144	0,0000519	0,0001038
ОКН-5	0,0000768	0,0003	0,0000288	0,000082	0,000164
ОКН-6	0,000230		0,0000578	0,000237	0,000475
Р ОКН-1	0,0000173	0,00004	0,00000589	0,0000173	0,0000346
ОКН-2	0,0000282		0,00000836	0,0000294	0,0000589
ОКН-3	0,0000583	0,00016	0,0000144	0,00006	0,00012
ОКН-4	0,0000848	0,0003	0,0000288	0,0000896	0,000179
ОКН-5	0,000223	0,0006	0,0000578	0,0002311	0,0004622
ОКН-6	0,000331	0,0013	0,000144	0,000361	0,000722
Zn ОКН-1	0,0000316		0,00000289	0,0000316	0,0000632
ОКН-2	0,0000361	0,00008	0,00000836	0,0000370	0,0000740
ОКН-3	0,00005	0,00012	0,0000144	0,0000519	0,0001038
ОКН-5	0,0000721	0,0002	0,0000288	0,0000776	0,0001552
ОКН-6	0,000189	0,0004	0,0000578	0,0001983	0,0003966

### Выводы

Сравнение полученных результатов расчета расширенной неопределенности по данным МЛЭ и доверительных границ погрешности, в действующем ГОСТ 6012 показывает наличие некоторых расхождений между значениями  $U$  и  $\Delta$ . 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.

### Список литературы

1. ISO/IEC Guide 99:2007. International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM 2007). – Geneva, 2008.
2. Паспорт ГСО 8776-2006, Институт Гипроникель, Санкт-Петербург – Passport CRM 8776-2006. Institut Gipronickel. Saint-Petersburg.
3. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов изме-

рений. 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 the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method.

4. ГОСТ 6012- 98 Никель. Методы химико-атомно-эмиссионного спектрального анализа. – Минск, 1999.

5. РМГ 43 – 2001 ГСИ. Применение "Руководства по выражению неопределенности измерений".

6. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement (GUM), ISO. – Geneva, 1993. – Руководство по выражению неопределенности измерения: пер. с англ. – СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 1999.

7. EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement. LGC. 2000. – Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: пер. с англ. – 2-е издание. – СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002.

Поступила в редколлегию 22.07.2009

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

### ОО ІНКА РОЗШИРЕНОЇ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ РЕЗУЛЬТАТІВ МІЖЛАБОРАТОРНОГО ЕКСПЕРИМЕНТУ ЗА МЕТОДОМ СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛІЗУ НІКЕЛЮ ЗА ГОСТ 6012

Р.І. Іванен

Наведені дані розрахунку розширеної невизначеності результатів міжлабораторного експерименту за методом хіміко-атомно-емісійного спектрального аналізу нікелю. Міжлабораторний експеримент проводився з використанням в якості досліджуваних зразків комплекту з шістьох державних стандартних зразків нікелю. Результати міжлабораторного експерименту отримані з п'яти незалежних джерел. Використані стандартні зразки представляють собою синтезовану помісь окислів нікелю у вигляді порошку крупністю ~ 0,1 мм. Для розрахунку статистичних характеристик міжлабораторного експерименту була застосована програма «Статистика».

**Ключові слова:** результат аналізу; розширена невизначеність результату аналізу; оцінка стандартного відхилення; умови повторюваності; умови відтворення; опорне значення.

### ESTIMATION OF THE EXPANDED UNCERTAINTY OF RESULTS OF INTERLABORATORY EXPERIMENT ON THE METHOD OF THE SPECTRAL ANALYSIS OF NICKEL

R.I. Ivanen

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 ( CRM ) as examined samples. In fives independent results on each of six levels of all 14 elements represented in standard samples were got. Used state standard samples are stable synthetic mixtures of nickel 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:** result of the analysis, the expanded uncertainty of result of the analysis, estimation standard deviations, repeatability conditions, reproducibility conditions, reference value.