

УДК 543.42

Ф.Н. Карачевцев¹, А.Ф. Летов¹, А.В. Славин¹

НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И СПОСОБЫ ЕЕ ОЦЕНКИ

DOI: 10.18577/2307-6046-2021-0-8-84-91

Приведено объяснение отличия неопределенности от погрешности результатов измерений, которое состоит в подходе к их оценке. Стандартную и расширенную неопределенность оценивают, учитывая неопределенности при каждой операции по передаче размера физической величины от эталона (стандартного образца) к средству измерений и при проведении измерений. Погрешность оценивают на основании дисперсии результатов конечного измерения. Представлены способы оценивания неопределенности результатов измерений в зависимости от имеющихся в нормативном документе метрологических характеристик методик измерений, таких как показатели и пределы повторяемости и воспроизводимости.

Ключевые слова: метрология, неопределенность, погрешность, воспроизводимость, повторяемость, стандартная неопределенность, расширенная неопределенность.

F.N. Karachevtsev¹, A.F. Letov¹, A.V. Slavin¹

UNCERTAINTY OF THE MEASUREMENTS RESULTS OF THE CHEMICAL COMPOSITION AND ITS METHODS ASSESSMENT

An explanation of the difference between the uncertainty and the error of the measurement results, which is in the approach to their assessment, is given. The standard and expanded uncertainty are estimated taking into account the uncertainty at each operation to transfer the size of a physical quantity from a standard (standard sample) to a measuring instrument and during measurements. The error is estimated based on the variance of the final measurement. Methods for evaluating the uncertainty of measurement results are given depending on regulatory documents, metrological characteristics, measurement methods, such as indicators and limits of repeatability and reproducibility.

Keywords: metrology, uncertainty, error, reproducibility, repeatability, standard uncertainty, expanded uncertainty.

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

Введение

За последние годы термины и определения в метрологии претерпели существенные изменения. Погрешностью 20 лет назад называли то, что в настоящее время с точки зрения физического смысла больше подходит под термин неопределенности измерений [1, 2]. Однако отождествлять полностью эти два понятия неверно. Так в чем же отличие привычной (классической) погрешности измерений от неопределенности измерений?

В классической метрологии погрешность измерений обычно выражалась границами доверительного интервала, рассчитанного на основании дисперсии результатов

измерений, наибольшего и наименьшего значений интервала, в котором с заданной вероятностью находится искомое (истинное) значение результата измерений, т. е. погрешность измерений оценивали непосредственно по результатам данных измерений, а именно по дисперсии результатов. При этом не учитывали составляющие «погрешности» от «погрешностей» аттестованного значения стандартного образца или градуировочной зависимости.

В ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002 [3] приведены термины и определения в области метрологии, но понятие «погрешность» встречается только в определении систематической погрешности. Таким образом, в настоящее время считают, что погрешность результата измерений вызвана несовершенством процедуры измерений и включает систематическую и случайную составляющие. Случайную погрешность можно уменьшить, увеличив число наблюдений. Систематическую погрешность можно уменьшить, введя поправку или поправочный коэффициент.

Понятие «неопределенность» появилось более 40 лет назад. Неопределенность, а также связанные с ней величины (стандартная неопределенность, расширенная неопределенность и т. д.) широко используются при представлении результатов измерений. В соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 (п. 7.6.3) [4] «...лаборатория, выполняющая испытания, должна оценивать неопределенность измерений». Информация о неопределенности может присутствовать в протоколах испытаний, если это имеет отношение к достоверности или применению результатов испытаний, а также если этого требует заказчик или неопределенность измерений влияет на соответствие установленному пределу (п. 7.8.3.1).

Термин «неопределенность» приведен в Рекомендациях по межгосударственной стандартизации РМГ 43–2001 [5]. Неопределенность измерений (от англ. uncertainty of measurement) – параметр, связанный с результатом измерений и характеризующий рассеяние значений, которые можно приписать измеряемой величине. В пункте 4.8.2 также указано, что в качестве исходных данных для вычисления неопределенности используют:

- данные предшествующих измерений величин, входящих в уравнение измерения; сведения о виде распределения вероятностей;
- данные, основанные на опыте исследователя или общих знаниях о поведении и свойствах соответствующих приборов и материалов;
- неопределенности констант и справочных данных;
- данные поверки, калибровки, сведения изготовителя о приборе и т. п.

Затем, учитывая источник исходных данных и используя формулы из РМГ 43–2001 [5] и Рекомендаций по метрологии Р 50.2.038 [6], проводят суммирование всех вкладов в неопределенность измерений и рассчитывают стандартную неопределенность.

Таким образом, неопределенность измерения увеличивается при каждой операции по передаче размера физической величины от эталона (стандартного образца) к средству измерений и при проведении измерений. Полученный (оцененный) в данном случае интервал содержит измеряемую величину. Именно в подходе к оценке и состоит основное отличие неопределенности от погрешности.

Помимо требования ГОСТ ISO/IEC 17025–2019 (п. 7.6.3) [4], что «...лаборатория, выполняющая испытания, должна оценивать неопределенность измерений», количественная оценка неопределенности измерений крайне важна при контроле и обеспечении качества продукции в промышленности [7–11], проведении испытаний на соответствие исследуемого материала требованиям нормативной документации, поверке аналитического оборудования, проведении исследований и разработок методик измерений.

Данная работа выполнена в рамках реализации комплексной научной проблемы 2.1. «Фундаментально-ориентированные исследования» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [12].

Материалы и методы

Исследования методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой проводили на оптико-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой ICP OES 730 ES фирмы Varian по методикам измерений МИ 1.2.051–2013 и МИ 1.2.064–2014. Исследования методом спектрального анализа осуществляли на оптико-эмиссионном спектрометре Magellan Q8 в соответствии с ГОСТ 7728–79.

Объектами исследования являлись материалы сплавов ЖС32-ВИ, МЛ5 и Д16.

Результаты и обсуждение

При анализе химического состава материала измеряемой величиной является концентрация, или массовая (молярная) доля, определяемого элемента (компонента). Поэтому неопределенность измерения химического состава материалов – это параметр, характеризующий диапазон значений результатов измерений концентрации (массовой доли) элементов (компонентов), полученный на основании измерительной информации.

Параметрами неопределенности могут быть стандартное отклонение (или кратная ему величина) и ширина доверительного интервала.

Источниками неопределенности могут являться пробоотбор, исходные эталоны и стандартные образцы, применяемые методики и оборудование, окружающая среда, свойства и состояние объекта испытания или калибровки, а также обслуживающий персонал.

В настоящее время в испытательных лабораториях используют нормативные документы, относящиеся к национальным и межгосударственным стандартам. Наряду с этим применяются методики измерений, разработанные в соответствии с ГОСТ 8.563–2009 [13], аттестованные в аккредитованных на данный вид деятельности организациях, подведомственных Росстандарту, и внесенные в Федеральный реестр.

Неопределенность измерений, получаемая с использованием аттестованных методов (методик) измерений, рассчитывается на основании нормативов контроля точности методик, представленных в данных МИ.

При измерении массовой доли элементов, у которых значения неопределенности измерений представлены в таблицах с нормативами контроля точности (расширенная неопределенность при доверительной вероятности $P = 0,95$) [14–16], расчет неопределенности измерений проводят следующим образом.

Для полученного в результате испытаний по данной методике значения массовой доли элемента находят интервал, к которому принадлежит данное значение и соответствующие этому интервалу значения расширенной неопределенности U с коэффициентом охвата k , равным 2. Расчет U для промежуточных значений массовой доли элементов проводят методом линейной интерполяции по формуле

$$U_X = U_H + \frac{(U_B - U_H)}{(C_B - C_H)} \cdot (X - C_H),$$

где U_X – значение показателя расширенной неопределенности для результата анализа X , %; U_H , U_B – значения показателей расширенной неопределенности, соответствующие нижней и верхней границам интервала массовых долей определяемого элемента, в котором находится результат анализа, %; C_H , C_B – нижняя и верхняя границы интервала массовых долей определяемых элементов, в котором находится результат анализа, %.

Результаты испытаний с расширенной неопределенностью записываются в таблицу, образец которой представлен далее.

Таблица результатов испытаний химического состава образцов сплава АВС

Шифр образца	Массовая доля элементов, % (по массе)				
	Элемент О	Элемент 1	Элемент 2	...	Элемент N
Образец 1	Основа	$X_{11} \pm U_{11}^*$	$X_{21} \pm U_{21}^*$...	$X_{N1} \pm U_{N1}^*$
Образец 2	Основа	$X_{12} \pm U_{12}^*$	$X_{22} \pm U_{22}^*$...	$X_{N2} \pm U_{N2}^*$

* Представленная неопределенность – расширенная неопределенность, вычисленная с коэффициентом охвата, равным 2, что дает уровень доверия ~95 %.

Пример 1

По результатам испытаний химического состава образца из жаропрочного никелевого сплава ЖС32-ВИ (плавка 20ГР-14В) методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой по аттестованной МИ получены следующие значения массовой доли элементов, % (по массе): 4,96 хром (Cr); 1,17 молибден (Mo); 1,57 ниобий (Nb).

Расчитывают значения расширенной неопределенности (при доверительной вероятности $P = 0,95$) для данных элементов.

Поскольку значение массовой доли хрома 4,96 % (по массе) находится в интервале между 2 и 5 % (по массе), в таблице метрологических характеристик методики измерений находят строки со значениями массовых долей для хрома 2 и 5 % (по массе). Например, для массовой доли хрома 2 % (по массе) расширенная неопределенность при $k = 2$ составляет 0,043 %, а для массовой доли 5 % (по массе): $U = 0,09$ %. Поэтому расчет значения расширенной неопределенности измерений для хрома проводят методом экстраполяции:

$$U = 0,043 + \frac{(0,09 - 0,043)}{(5 - 2)} \cdot (4,96 - 2) = 0,0894 \%$$

После округления до второго знака после запятой получают значение расширенной неопределенности, равное 0,09 %.

Для молибдена значение массовой доли 1,17 % (по массе) находится в интервале между 0,6 и 2,0 % (по массе), поэтому в таблице метрологических характеристик методики измерений находят строки со значениями массовых долей для молибдена 0,6 и 2,0 % (по массе). Так, для массовой доли молибдена 0,6 % (по массе) расширенная неопределенность при $k = 2$ составляет 0,015 %, а для массовой доли 2,0 % (по массе): $U = 0,039$ %. Расчет значения расширенной неопределенности проводят методом экстраполяции:

$$U = 0,015 + \frac{(0,039 - 0,015)}{(2 - 0,6)} \cdot (1,17 - 0,6) = 0,0248 \%$$

После округления до второго знака после запятой получают значение расширенной неопределенности для молибдена, равное 0,02 %.

Аналогичный расчет для ниобия: значение массовой доли 1,57 % (по массе) находится в интервале между 1 и 3 % (по массе), поэтому в таблице метрологических характеристик методики измерений находят строки со значениями массовой доли для ниобия 1 и 3 % (по массе). Так, для массовой доли ниобия 1 % (по массе) расширенная неопределенность при $k = 2$ составляет 0,016 %, а для массовой доли 3 % (по массе): $U = 0,049$ %. Расчет значения расширенной неопределенности проводят методом экстраполяции:

$$U = 0,016 + \frac{(0,049 - 0,016)}{(3 - 1)} \cdot (1,57 - 1) = 0,0254 \%$$

После округления до второго знака после запятой получают значение расширенной неопределенности для ниобия, равное 0,03 %.

Таким образом, сводная таблица результатов испытаний будет выглядеть следующим образом.

Результаты испытаний химического состава образца из сплава ЖС32-ВИ

Шифр образца	Массовая доля элементов, % (по массе)				
	Ni	Cr	Mo	...	Nb
Плавка 20TP-14B	Основа	4,96±0,09*	1,17±0,02*	...	1,57±0,03*
По ТУ 1-92-177-91	Основа	4,50–5,30	0,90–1,30	...	1,40–1,80

* Представленная неопределенность – расширенная неопределенность, вычисленная с коэффициентом охвата, равным 2, что дает уровень доверия ~95 %.

Для методик измерений массовой доли элементов, у которых в таблицах наряду с показателями точности имеется показатель воспроизводимости (относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости σ_R , %), расчет расширенной неопределенности (при доверительной вероятности $P = 0,95$) проводят следующим образом.

Полученные по результатам испытаний по данной методике значения массовой доли элементов X умножаются на коэффициент охвата ($k = 2$) и на относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости, а затем это произведение делится на 100:

$$U = \frac{X \cdot k \cdot \sigma_R}{100}.$$

Пример 2

По результатам испытаний химического состава образца (шифр 13829) алюминиевого сплава Д16 методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой по методикам измерений МИ 1.2.051–2013 и МИ 1.2.064–2014 получены следующие значения массовой доли элементов, % (по массе): 4,31 медь (Cu); 0,58 марганец (Mn); 0,027 железо (Fe).

Расчитывают значения расширенной неопределенности измерений для данных элементов.

Поскольку значение массовой доли меди 4,31 % (по массе) находится (по МИ 1.2.051–2013) в интервале от >0,2 до 10 % (по массе), относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости для этого интервала составляет 1 %. Значение расширенной неопределенности для полученного результата измерений составляет

$$U = \frac{4,31 \cdot 2 \cdot 1}{100} = 0,0862 \text{ \%}.$$

С учетом округления до второго знака после запятой получают 0,09 %.

Аналогично для марганца по МИ 1.2.051–2013 находят интервал и соответствующее ему значение относительного среднее квадратического отклонения воспроизводимости, равное 1,5 %, и получают значение расширенной неопределенности

$$U = \frac{0,58 \cdot 2 \cdot 1,5}{100} = 0,0174 \text{ \%},$$

после округления которого до второй цифры после запятой получают 0,02 %.

Для железа результат измерения, полученный по МИ 1.2.064–2014, попадает в интервал от >0,01 до 0,1 %. Для данного интервала относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости равно 3,5 %.

Тогда значение расширенной неопределенности для железа составит

$$U = \frac{0,027 \cdot 2 \cdot 3,5}{100} = 0,00189 \%,$$

после округления которой до третьей цифры после запятой получают 0,002 %.

Таким образом, сводная таблица результатов испытаний будет выглядеть следующим образом.

Результаты испытаний химического состава образца из алюминиевого сплава Д16

Шифр образца	Массовая доля элементов, % (по массе)			
	Al	Cu	Mn	Fe
13829	Основа	4,31±0,09*	0,58±0,02*	0,027±0,002*

* Представленная неопределенность – расширенная неопределенность, вычисленная с коэффициентом охвата, равным 2, что дает уровень доверия ~95 %.

Для нормативной документации на методы измерений массовой доли элементов спектральным методом с фотоэлектрической регистрацией спектра, имеющей только сведения о показателях (пределах) повторяемости и воспроизводимости, которые приведены в относительных единицах, расчеты расширенной неопределенности (при доверительной вероятности $P = 0,95$) проводят следующим образом.

Значение массовой доли элемента в образце X , вычисленное по N параллельным определениям (обычно для спектрального анализа N равно 4 или 5), в % (по массе), умножается на коэффициент охвата ($k = 2$) и на относительное среднее квадратическое отклонение воспроизводимости S_a , а затем это произведение делится на корень квадратный из числа параллельных определений N , по которым вычислен результат анализа:

$$U = \frac{X \cdot k \cdot S_a}{\sqrt{N}}.$$

Пример 3

По результатам анализа пробы магниевое сплава МЛ15, выполненного по ГОСТ 7728–79 [17] спектральным методом, получены следующие значения массовой доли элементов, % (по массе): 8,54 алюминий (Al); 0,45 марганец (Mn); 0,25 цинк (Zn), рассчитанные по результатам пяти параллельных измерений.

Расчитывают значения расширенной неопределенности измерений для данных элементов.

Для алюминия при значении его массовой доли 8,54 % (по массе) значение относительного среднее квадратического отклонения воспроизводимости, представленное в ГОСТ 7728–79, составляет 0,03.

Тогда расширенная неопределенность для алюминия будет равна

$$U = \frac{8,54 \cdot 2 \cdot 0,03}{\sqrt{5}} = 0,2291 \approx 0,23.$$

Для марганца при значении его массовой доли 0,45 % (по массе) значение относительного среднее квадратического отклонения воспроизводимости, представленное в ГОСТ 7728–79, составляет 0,05.

Тогда расширенная неопределенность для марганца будет равна

$$U = \frac{0,45 \cdot 2 \cdot 0,05}{\sqrt{5}} = 0,0201 \approx 0,02.$$

Для цинка при значении его массовой доли 0,25 % (по массе) значение относительного среднее квадратического отклонения воспроизводимости, представленное в ГОСТ 7728–79, составляет 0,05.

Тогда расширенная неопределенность для цинка будет равна

$$U = \frac{0,25 \cdot 2 \cdot 0,05}{\sqrt{5}} = 0,01767 \approx 0,0111 \approx 0,01.$$

Таким образом, сводная таблица результатов испытаний будет выглядеть следующим образом.

Результаты испытаний химического состава образца из магниевого сплава МЛ5

Шифр образца	Массовая доля элементов, % (по массе)			
	Mg	Al	Mn	Zn
1123	Основа	8,54±0,23*	0,45±0,02*	0,25±0,01*

* Представленная неопределенность – расширенная неопределенность, вычисленная с коэффициентом охвата, равным 2, что дает уровень доверия ~95 %.

Заключения

Главное отличие неопределенности от погрешности результатов измерений состоит в подходе к их оценке. Стандартную и расширенную неопределенность оценивают, учитывая неопределенности при каждой операции по передаче размера физической величины от эталона (стандартного образца) к средству измерений и при проведении измерений. Погрешность оценивают на основании дисперсии результатов конечного измерения.

В зависимости от имеющихся в нормативном документе метрологических характеристик методики измерений, таких как показатели и пределы повторяемости и воспроизводимости, возможно оценить стандартную и расширенную неопределенность результатов измерений.

Таким образом, проведение количественной оценки неопределенности результатов измерений в практике лабораторий, выполняющих испытания для определения химического состава материалов, не представляет существенных трудностей. Однако переход от представления в протоколах испытаний значений погрешности к значениям неопределенности требует настойчивой и систематической работы по проведению расчетов значений неопределенности для различных материалов и методик измерений.

Библиографический список

1. Дворкин В.И., Болдырев И.В. Понятие неопределенности и его использование в лабораторной практике // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72. № 4. С. 55–61.
2. Кузнецов В.П. Сопоставительный анализ погрешности и неопределенности измерений // Измерительная техника. 2003. № 8. С. 21–27.
3. ГОСТ Р ИСО 5725-1–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Основные положения и определения. М.: Изд-во стандартов, 2002. 32 с.
4. ГОСТ ISO/IEC 17025–2019. Межгосударственный стандарт. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий. М.: Стандартиформ, 2019. 26 с.
5. РМГ 43–2001. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений». М.: Изд-во стандартов, 2003. 24 с.
6. Р 50.2.038–2004. Рекомендации по метрологии. ГСОЕИ. Измерения прямые однократные. Оценивание погрешностей и неопределенности результата измерений. М.: Стандартиформ, 2005. 7 с.
7. Каблов Е.Н., Чабина Е.Б., Морозов Г.А., Муравская Н.П. Оценка соответствия новых материалов с использованием СО и МИ высокого уровня // Компетентность. 2017. № 2. С. 40–46.
8. Луценко А.Н., Перов Н.С., Чабина Е.Б. Новые этапы развития Испытательного центра // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 460–468. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-460-468.

9. Карпов Ю.А., Барановская В.Б. Аналитический контроль – неотъемлемая часть диагностики материалов // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2017. Т. 83. № 1-1. С. 5–12.
10. Базылева О.А., Оспенникова О.Г., Аргинбаева Э.Г., Летникова Е.Ю., Шестаков А.В. Тенденции развития интерметаллидных сплавов на основе никеля // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 104–115. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-104-115.
11. Каблов Е.Н., Сидоров В.В., Каблов Д.Е., Мин П.Г. Металлургические основы обеспечения высокого качества монокристаллических жаропрочных никелевых сплавов // Авиационные материалы и технологии. 2017. № S. С. 55–71. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-55-71.
12. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
13. ГОСТ 8.563–2009. Методики (методы) измерений. М.: Изд-во стандартов, 2009. 32 с.
14. Дворецков Р.М., Барановская В.Б., Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф. Определение редкоземельных металлов в магниевых сплавах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой // Измерительная техника. 2019. № 4. С. 62–66.
15. Дворецков Р.М., Петров П.С., Орлов Г.В., Карачевцев Ф.Н., Летов А.Ф. Стандартные образцы новых марок жаропрочных никелевых сплавов и их применение для спектрального анализа // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 11. С. 15–22.
16. Алексеев А.В., Якимович П.В., Кваченок И.К. Определение примесей в никеле методом ИСП-МС // Труды ВИАМ. 2020. № 2 (86). Ст. 11. URL: <http://www.viam-works.ru> (дата обращения: 21.06.2021). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-2-101-108.
17. ГОСТ 7728–79. Сплавы магниевые. Методы спектрального анализа. М.: Изд-во стандартов, 1998. 12 с.