

форматах Word и/или PDF. Протоколы формируются на основе шаблонов в формате Word и пользователь может очень просто менять, добавлять любую информацию в шаблон. По окончании каждой поверки, выполненной с положительным результатом, связанные с ней данные хранятся в соответствующей базе данных. Пользователь имеет подробную документированную информацию о статусе поверки, ее истории.

АПК MultiTess поддерживает работу с мультиметрами как с автоматическим, так и с ручным переключением диапазонов.

Концепция АПК MultiTess позволяет исключить возможность влияния поверителем на настройки и поведение ПО. Пользователю-поверителю доступны только базовые настройки, не влияющие на результаты, так же имеется возможность смены пароля.

АПК MultiTess позволяет автоматизировать

- бюро приемки
- управление лабораторией
- контроль выполнения работ
- учет рабочего времени
- анализ деятельности загруженности
- рабочие места по поверке СИ и испытаниям оборудования
- составление протоколов и свидетельств

- учет рабочих мест, СИ
 - документооборот и хранение протоколов
 - учет образцов/СИ и выполненных работ
 Поверяемые параметры для мультиметров представлены в виде:

- Постоянное/переменное напряжение
- Постоянный/переменный ток
- Сопротивление
- Емкость
- Индуктивность
- Частота
- Температура

Подводя итог, рассмотрим преимущества использования автоматизированной поверки цифровых мультиметров:

- Значительное увеличение скорости поверки
- Электронное формирование и хранение протоколов
- Полное соблюдение методики поверки и объективность результатов измерений
- Уменьшение сроков окупаемости эталонов/СИ
- Возможность подключения к метрологической базе данных для обеспечения комплексной автоматизации в лаборатории.

УДК 006.91

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ ОТБОРА ПРОБ ПРИ ОЦЕНИВАНИИ НЕОПРЕДЕЛЁННОСТИ В ИЗМЕРЕНИЯХ

Клевитская Е.Д.¹, Демидов И.В.², Савкова Е.Н.¹

¹Белорусский национальный технический университет

²Белорусский государственный центр аккредитации
Минск, Республика Беларусь

В аналитической химии измерение подразумевает чаще всего процесс отбора и подготовки проб. Анализ пробы, отобранной некорректно, обязательно приведет к принятию на его основе неверных решений. Часто отбор проб производят не сотрудники лаборатории, что несет за собой потерю информации о процессе отбора. Существуют два основных подхода к оцениванию неопределённости, связанной с отбором проб: эмпирический и модельный.

Основной принцип эмпирического подхода – определение оценок правильности и прецизионности. Существуют пять способов его реализации: метод двойных проб, метод разных схем, метод совместных исследований, проверка квалификации при отборе проб и вариографический метод. Все они сводятся к тому, что производится многократный отбор проб и анализ при разных условиях, что учитывает варьирование влияющих факторов. Статистическая модель для описания соотношения между истинным и одним

измеренным значением концентрации аналита в одной пробе (составной или одиночной) выглядит следующим образом:

$$x = X_{true} + \varepsilon_{sampling} + \varepsilon_{analysis}, \quad (1)$$

где X_{true} – истинное значение концентрации аналита в целевом объекте [1], $\varepsilon_{sampling}$ – суммарная погрешность, обусловленная отбором пробы, $\varepsilon_{analysis}$ – суммарная погрешность анализа.

Дисперсия результата измерения для единичного целевого объекта, если источники дисперсии независимы, описывается уравнением:

$$\sigma_{meas}^2 = \sigma_{sampling}^2 + \sigma_{analysis}^2, \quad (2)$$

где $\sigma_{sampling}^2$ – дисперсия между пробами из одного целевого объекта (в большей мере обусловленная неоднородностью аналита), $\sigma_{analysis}^2$ – дисперсия результатов анализа одной пробы.

Если для аппроксимации использовать статистические оценки дисперсии s^2 получаем

$$s_{meas}^2 = s_{sampling}^2 + s_{analysis}^2. \quad (3)$$

Стандартную неопределенность u можно оценить через s_{meas} :

$$u = s_{meas} = \sqrt{s_{sampling}^2 + s_{analysis}^2}. \quad (4)$$

Дисперсию, связанную с физической подготовкой пробы можно выразить отдельным членом уравнения (4) или включить в дисперсию отбора пробы.

В случае анализа нескольких целевых объектов модель нужно расширить:

$$x = X_{true} + \varepsilon_{target} + \varepsilon_{sampling} + \varepsilon_{analysis}. \quad (5)$$

где ε_{target} – это суммарная погрешность рассеяния концентрации между целевыми объектами и имеет дисперсию $\sigma^2_{between-target}$.

Пользуясь методами дисперсионного анализа ANOVA [2] получаем оценки дисперсий $\sigma^2_{between-target}$, $\sigma^2_{sampling}$ и $\sigma^2_{analysis}$. Неопределенность оценивается аналогично вышеописанному случаю с помощью уравнения (1):

$$\sigma_{total}^2 = \sigma^2_{between-target} + \sigma^2_{sampling} + \sigma^2_{analysis} \quad (6)$$

Для удобства на практике дисперсии заменяют их оценками и получают

$$s_{total}^2 = s^2_{between-target} + s^2_{sampling} + s^2_{analysis}. \quad (7)$$

Для аналитической химии наиболее простым для реализации является метод двойных проб. Один отборщик повторяет отбор небольшой части первичных проб (примерно 10 %, но не менее чем из восьми объектов). Если есть только один объект, то все восемь двойных проб отбираются непосредственно из него, но в этом случае оценка неопределенности будет описывать только этот объект. Обе повторные пробы подвергают физической подготовке и получают две отдельные тестовые пробы. Из каждой тесовой пробы получают по две тестовые порции и затем анонимно выполняют химический анализ в условиях сходимости.

Следует учесть, что данный «сбалансированный план» не учитывает какое-либо смещение, связанное с отбором проб. Если в прошлом лаборатория уже получала оценку аналитической части неопределенности измерения в другом эксперименте, то можно проверить, близка ли сходимость, полученная в этом эксперименте к сходимости, полученной ранее. Второй вариант – использовать оценку смещения, полученную с использованием стандартных образцов. Эту оценку затем можно объединить со сходимостью и получить неопределенность измерения. Случайную составляющую неопределенности можно оценить с помощью дисперсионного анализа ANOVA путем объединения двух оценок $s_{sampling}$ и $s_{analysis}$.

Расширенная неопределенность для доверительной вероятности 95% вычисляется по формуле:

$$U = 2s_{meas}. \quad (8)$$

U можно выразить как относительную расширенную неопределенность по отношению к полученному значению x в процентах:

$$U = 100 \frac{2s_{meas}}{x} \%. \quad (9)$$

Аналогично (9) можно выразить относительную расширенную неопределенность для отбора пробы и анализа по отдельности:

$$U = 100 \frac{2s_{sampling}}{x} \% \text{ и } U = 100 \frac{2s_{analysis}}{x} \%.$$

Исследования, проводимые в рамках системы менеджмента окружающей среды, показали, что составляющие неопределенности, связанные с различиями между операторами и разными схемами отбора зачастую намного меньше, чем составляющие, связанные с гомогенностью целевого объекта.

Используя метод двойных проб, мы получаем количественное подтверждение качества отбора проб, а не просто полагаемся на предположение о том, что при правильно проведенной схеме отбора пробы окажутся репрезентативными. Главным недостатком подхода – необязательности определения каких-либо отдельных составляющих неопределенности, что ведет к завышению оценки неопределенности, которая не характерна большинству измерений. Этот эффект может быть минимизирован применением робастной статистики. Модельный подход основан на заранее заданной модели. Важным элементом этого подхода является бюджет неопределенности, облегчающий учет составляющих, их анализ, позволяющий в дальнейшем осуществить менеджмент измерительного процесса в направлении повышения достоверности получаемых результатов. Для оценивания неопределенности, связанной с отбором проб было предложено применить теорию отбора проб – например, теоретическую модель Пьера Ги [3].

Большинство погрешностей отбора пробы связаны с неоднородностью природы материала (НП) и неоднородностью распределения (НР). По модели Ги полная погрешность измерения (GEE) складывается из двух составляющих:

$$GEE = TSE + TAE, \quad (10)$$

где TSE – суммарная погрешность отбора пробы, TAE – суммарная погрешность анализа.

$$TSE = (PSE + FSE + GSE) + (IDE + IXE + IPE) + SWE, \quad (11)$$

где PSE – погрешность выбора точки отбора, FSE – фундаментальная погрешность отбора пробы, GSE – погрешность группирования и сегрегации, IDE – погрешность границ инкремента, IXE – погрешность извлечения инкремента, IPE –

погрешность подготовки инкремента и пробы, SWE – погрешность присвоения веса.

IDE , IXE , IPE и SWE – это погрешности некорректного отбора пробы, некоторые из них можно отнести к грубым промахам по GUM [4], поэтому их не следует включать в оценку неопределенности. Для их исключения следует помнить, что эти погрешности создают смещение отбора пробы, которое ведет к увеличению дисперсии непредсказуемым способом. Лучший способ их исключить – это поддерживать измерительное оборудование, методики отбора проб и анализа, а также персонал на должном уровне.

Если погрешности от некорректного отбора пробы устранены, то оставшиеся погрешности можно смоделировать для дальнейшего оценивания неопределенности.

FSE – зависит от числа критических частиц в пробах. Для однородных газов и жидкостей эта погрешность крайне мала, однако для твердых веществ, порошков и дисперсных материалов она может быть очень большой. Если физическая подготовка пробы проведена корректно, то FSE можно использовать для оценивания составляющих дисперсии, возникающих на этапах подготовки. Если предполагаем число критических частиц в пробе можно оценить функцией размера пробы, то можно использовать

биномиальное распределение или распределение Пуассона как модели отбора пробы. В случае отсутствия такой информации требуется предварительное детальное исследование минерального состава, размера зерен и формы существования аналита в материале. Это относится к недостатку модельного подхода, так как он требует оценок или идеализированных допущений относительно восьми типов погрешности отбора проб.

Вывод: эмпирические методы являются применимыми для разных материалов, их реализация требует меньше затрат. Модельные подходы дают более детальную оценку известных источников неопределенности и подходят для применения в течение длительного времени в рутинной деятельности лаборатории.

1. Report of the 4th Asian Mathematical Conference (AMC 2005)/ Mathematical Medley. Volume 32, №2 December 2005, pp. 25-26.
2. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. 2nd edition. EURACHEM. LGC, 2000. – 120 p.
3. Pitard F F (1993) Pierre Gy's Sampling Theory and Sampling Practice. CRC Press, Boca Raton, 2nd edition.
4. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement. Geneva (2nd printing, 1995).

УДК 535.5

МЕТОДОЛОГИЧЕСКИЕ НАПРАВЛЕНИЯ НЕТРАДИЦИОННОЙ ЭЛЛИПСОМЕТРИИ

Скалацкая И.Е.

Санкт-Петербургский горный университет
Санкт-Петербург, Российская Федерация

Эллипсометрия – высокочувствительный прецизионный поляризационно-оптический метод исследования поверхностей и границ раздела различных сред (твердых, жидких, газообразных), основанный на изучении изменения состояния поляризации света после взаимодействия его с поверхностью границ раздела этих сред.

Хотя указанные изменения можно наблюдать как в отраженном, так и в проходящем свете, в большинстве случаев изучается поляризация отраженного света. Поэтому обычно в эллипсометрии подразумевают изучение изменений поляризации света при отражении.

Основное уравнение эллипсометрии связывает все компоненты поля:

$$(E_{отр}^{(p)}/E_{пад}^{(p)})/(E_{отр}^{(s)}/E_{пад}^{(s)}) = R^p/R^s = F(\lambda, \varphi; d, n, k). \quad (1)$$

В зависимости от математической модели исследуемой оптической системы, с которой поляризованный свет испытывает взаимодействие, функция $F(\lambda, \varphi; d, n, k)$ в (1) может быть выражена не только через классические коэффициенты Френеля для идеальных границ, но и

через их более сложную комбинацию так называемых обобщенных комплексных коэффициентов R^p, R^s Френеля, которая сводится в комплексных переменных к стандартному виду модуля $|F|$ и аргумента (Δ) , и на опыте непосредственно определяется с помощью эллипсометрических приборов в угловых поляризационно-оптических параметрах $\Psi(\lambda, \varphi)$ и $\Delta(\lambda, \varphi)$:

$$F = |F| \exp\{i \arg(F)\} = \text{tg}(\Psi) \exp\{i\Delta\}. \quad (2)$$

Функции Ψ - Δ (2) это амплитудно-фазовые параметрами светового поля [1].

В методе эллипсометрических 0-измерений используется классическая схема скрещенных поляризаторов при косом падении коллимированного пучка света ($\lambda=632.8$ нм) на объект исследования (ОИ).

Эллипсометрия обладает существенными преимуществами перед другими методами, поскольку для исследования свойств тонких пленок и граничных слоев этот поляризационно – оптический метод не требует специальной подготовки поверхности, позволяет вести наблюдения за поверхностями при различных