

К ВОПРОСУ О МЕТРОЛОГИЧЕСКОЙ АТТЕСТАЦИИ МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ ВЛАЖНОСТИ ТЕРМОГРАВИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

С.В. Медведевских

620219, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, 4
Уральский НИИ метрологии

Влагометрия твердых веществ является одной из областей количественного химического анализа, однако до сих пор не имеет достаточного обоснования и методической проработки выбора и нормирования показателей точности измерений влажности термогравиметрическими способами (далее ТГ-способ), выбора режимов измерений. Рассмотрение источников погрешностей ТГ-способов уже проводилось, например, в работах /1,2/, но не обеспечивало необходимого их анализа. В данной статье делается попытка более полного и последовательного их рассмотрения, с точки зрения разработки единого (универсального) подхода к установлению оптимальных параметров режимов сушки и обеспечению достоверности измерений влажности любых твердых веществ, а также рассматривается вопрос об оценке оптимального числа измерений при проведении метрологической аттестации методик выполнения измерений (далее - МВИ) влажности.

Погрешность измерений на ТГ - установках формируется совместным влиянием инструментальных параметров установки, особенностей методики выполнения измерений, объекта измерений /2/ и действий оператора.

Влияние ТГ - установки обусловлено влиянием на задаваемые характеристики параметров режима измерений технических характеристик блоков, входящих в состав установки. Например нестабильностью температуры в измерительной камере установки; нестабильностью остаточного давления в измерительной камере вакуумно-тепловой установки и потока воздуха в воздушном сушильном шкафу; погрешностью взвешивания и регистрации температуры.

Характером МВИ определяются: степень извлечения воды из анализируемой пробы вещества, количество отличных от воды летучих компонентов, испарившихся из пробы вместе с водой.

От методики отбора и подготовки проб зависит вклад в погрешность измерений влаж-

ности за счет неоднородности состава и свойств анализируемого вещества /3/.

При подходе к оценке погрешностей измерений тех или иных физических величин часто предполагается, что можно оценить (разделить) вклады в погрешность измерений от средства измерений и от МВИ /2/.

В случае измерения влажности твердых веществ ТГ-способами, разделить погрешности установки и соответствующей МВИ крайне

затруднительно. Это объясняется несколькими причинами.

Во влагометрии отсутствует эталон влажности и стандартных образцов (СО) состава. ТГ-способы являются разрушающими. Поэтому на ТГ - установке одну навеску вещества можно анализировать только один раз при реализации одного набора значений влияющих факторов установки. Оценить влияние на результат измерения другого такого набора можно, только используя в качестве объекта измерений новую навеску вещества. Кроме того, во влагометрии не работает в полной мере и метод добавок /5/, из-за того, что нет возможности готовить навески вещества с заранее известной влажностью.

Таким образом для оценки погрешности измерений влажности на ТГ-установках в полном объеме необходимо: 1) оценивать влияние неоднородности навесок вещества; 2) оценивать влияние факторов установки в процессе измерения; 3) учитывать вклад в результат измерений отличных от воды летучих компонентов состава вещества и воды с различными уровнями энергии связи со скелетом (матрицей) вещества. Ни один из существующих методов оценки погрешности измерений состава вещества для решения этой задачи влагометрии не пригоден.

До сих пор оценку измерений влажности на ТГ-установках проводили согласно /6/. Составляющие неисключенной систематической погрешности (НСП) оценивали методом регрес-

МЕДВЕДЕВСКИХ СЕРГЕЙ ВИКТОРОВИЧ
Заведующий лабораторией сертификации
веществ и материалов Уральского НИИ
метрологии.
Направление деятельности:
метрологическое обеспечение
влагометрии, термогравиметрии твердых веществ
и материалов.

сионного анализа, составляя статистические зависимости между результатами измерений влажности и значениями различных влияющих факторов. Основной недостаток такого подхода заключается даже не в том, что он имеет приближенный характер, связанный с использованием эмпирических моделей процесса измерений, а в том, что оценка погрешности, получаемая в рамках этого подхода, имеет совсем другой смысл, чем тот, который ей приписывают. Это не оценка НСП установки, МВИ или собственно результата измерений. Действительно, не функция влияния (то есть функция отклонений результатов измерений от истинного значения в зависимости от значений влияющих факторов), как это делается для оценки НСП МВИ состава с использованием CO_2 , а пытаемся найти зависимость между измеряемым значением влажности и параметрами МВИ. Затем, относительные измерения влажности определяем по границам возможных изменений параметров МВИ, и принимаем эти изменения за составляющие НСП, которые на самом деле таковыми не являются, хотя бы по тому, что нельзя сделать однозначного вывода о том, какой причиной обусловлены эти измерения. Так, с одной стороны, они могут быть связаны с неоднородностью (или другими влияющими факторами) навесок вещества, использованных для построения этой зависимости, с другой стороны - вариацией всех влияющих факторов установки.

В этой связи примечателен пример установки высшей точности (УВТ) зерна и зернопродуктов, хранящейся в УНИИМ.

При первичной аттестации этой установки ее погрешность устанавливали согласно /6/. Получили следующие результаты: средне-квадратическое отклонение (СКО) - 0,02; суммарное СКО (комбинация НСП и СКО) - 0,07. Между тем при последующих измерениях на УВТ в течении всех лет ее эксплуатации результаты измерений имели СКО, не превышающее 0,02. То есть ни разу не наблюдалось увеличение разброса результатов наблюдений влажности за счет факторов, влияние которых оценивалось согласно /6/.

В силу ранее изложенного можно предположить, что этот факт связан с тем, что влияющие факторы УВТ дали свой вклад уже в величину СКО, равную 0,02. Тогда оценка их влияния по величине НСП никакой дополнительной информации о погрешности УВТ не дает и естественно никак не будет отражаться в реальных результатах измерений.

В работе /3/ был предложен другой подход к оценке погрешности измерений влажности твердых веществ на ТГ - установках. В дальнейшем этот подход был развит в работах /7,8,9/.

Пусть анализируемое вещество не имеет в своем составе отличных от воды летучих компонентов. Тогда, как свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные, процесс сушки характеризуется тем, что наблюдается так называемый выход кривой сушки на постоянную массу. То есть процесс извлечения воды из вещества прекращается через

некоторое время t_c (в дальнейшем время сушки).

Величина t_c зависит от температуры сушки T_c и теплофизических параметров вещества. Отметим, что с физической точки зрения время сушки t_c рассматривают как время в течении которого, при данной температуре T_c и давлении в измерительном канале ТГ - установки, устанавливается термодинамическое равновесие между анализируемой навеской вещества и окружающей средой.

Казалось бы, если время сушки выбрать достаточным для того, чтобы компенсировать влияние неустойчивости воздействия ТГ - установки на вещество, то можно НСП, связанные с влияющими факторами установки, исключить.

Однако, из-за того, что вода в веществе может находиться в различных формах связи, нельзя ограничиваться при выборе параметров режима измерений только времени сушки.

Действительно, возможна ситуация, когда температура сушки близка к температуре структурной неустойчивости вещества (то есть к температуре при которой из вещества начинает десорбировать вода с большей энергией связи, нежели при меньших значениях температуры). Тогда случайный разброс температуры может привести к извлечению из вещества воды с разной энергией связи. При этом могут появиться различные систематические сдвиги в результатах измерений и увеличиться их разброс.

Примером такой ситуации могут служить проведенные автором совместно с Гипронеи-металлургия исследования по анализу процесса вакуумно-тепловой сушки вермикулита /3/. Поэтому при выборе параметров режима измерения, температуру сушки нужно выбирать таким образом, чтобы ее значение не лежало вблизи температуры структурной неустойчивости вещества в пределах случайного разброса температуры сушки вещества, обусловленного неустойчивостью ее поддержания в измерительном канале ТГ - установки. В дальнейшем, выбранную по этому признаку температуру будем называть температурой сушки - T_c .

Итак, если либо по априорным данным о составе вещества, либо в результате экспериментов установлено, что при данном режиме сушки вещества в ТГ - установке из него испаряется только вода, выбором времени и температуры сушки по изложенным ранее принципам можно исключить необходимость проведения специальных экспериментов по оценке влияния ТГ - установки на результаты измерений. То есть в данном случае можно считать, что величина НСП за счет неустойчивости характеристик ТГ - установки статистически незначимо отличается от нуля, а погрешность измерения влажности данного вещества на ТГ - установке целиком определяется ее случайной составляющей.

Отметим несколько особенностей изложенного подхода к оценке погрешности измерений влажности на ТГ - установках.

1. Нельзя с определенностью утверждать, что соответствующим выбором параметров режи-

ма измерений можно полностью исключить влияние ТГ - установки на результаты измерения влажности. Влияющие факторы ТГ - установки очевидно дают свой вклад в величину случайной составляющей погрешности. Определенно можно утверждать только об исключении влияния ТГ - установки на величину НСП.

2. Для реализации данного подхода необходимо использовать навески одинаковой влажности (точнее с малым разбросом). Это ставит задачу подготовки, хранения проб одинаковой влажности и проверки этого условия при проведении экспериментов по оценке параметров режима измерений. Некоторые рекомендации по решению этой задачи будут даны далее.

3. При данном подходе остается неопределенность в оценке погрешности из-за возможного недоизвлечения из вещества воды в некотором диапазоне энергий связи. Поэтому ноль влажности, определяемый по принципу выхода кривой сушки на постоянную массу, условный и может иметь свой уровень для каждого конкретного вещества. Заметим, что согласно /10/, этот ноль наиболее целесообразно выбирать с учетом характера распределения воды по энергиям связи с веществом.

4. При наличии в составе вещества отличных от воды летучих компонентов в случае использования ТГ - установки на верхних уровнях систем контроля влажности, оценку погрешности измерений целесообразно производить с использованием стандартных методов измерений или пользоваться специальными МВИ, позволяющими при каждом измерении оценивать вклад отличных от воды летучих компонентов.

5. Поскольку реальные вещества - объекты влагометрии - с течением времени подвержены изменчивости из-за колебаний параметров технологических режимов их производства и переработки, то для оценки погрешности измерений влажности необходимо использовать их представительные выборки и периодически контролировать оптимальность выбранных по ограниченной выборке параметров режима измерений. С другой стороны для обеспечения качества измерений влажности на ТГ - установках в силу достаточной общности предложений о процессе сушки может быть применен для случая измерения влажности любых твердых веществ из известных в настоящее время ТГ - методом.

Для реализации этого подхода можно использовать план экспериментов по схеме однофакторного дисперсионного анализа /8/. При этом возникает вопрос об обеспечении представительности выборки в экспериментах по оценке оптимальных параметров режима и погрешности измеренной влажности ТГ - способом, то есть вопрос о числе наблюдений.

Число наблюдений - это характеристика необходимая для того, чтобы результирующая статистическая процедура имела заданную точность или чувствительность /11/.

С точки зрения теории проверки статистических гипотез, используемой в алгоритмах МА МВИ в /8/, это означает, что вероятности ошибок первого и второго рода не должны

превышать некоторых заданных границ, например α и $1-\beta$, так что рассматриваемые критерии должны удовлетворять условиям /11/:

$$E\theta \varphi(x) \leq \alpha \text{ при } \theta \in \Omega_n \quad (1)$$

$$E\theta \varphi(x) \leq \beta \text{ при } \theta \in \Omega_k$$

где θ - некоторый параметр распределения $P_\theta(x)$ случайной величины x , $\theta \in \Omega$ (Ω - пространство векторов);

$E\theta \varphi(x)$ - вероятность отвергнуть гипотезу H ;

$\Omega_n \in \Omega$ - подмножество параметров θ при которых гипотеза верна;

$\Omega_k \in \Omega$ - подмножество параметров θ , соответствующих классу альтернатив K и H .

Известный метод решения задачи выбора оптимального числа наблюдений в метрологической практике состоит в использовании алгоритмов последовательного анализа /11/ и приведен, например в /12/. При таком подходе число наблюдений определяется путем проведения последовательного эксперимента, когда область принятия решения о справедливости статистической гипотезы разбивается на три части: принятия гипотезы; отвержения гипотезы; продолжения эксперимента, и, следовательно, число n не является заданным. Это затрудняет использование методов последовательного анализа при МА МВИ влажности ТГ-способом, так как в данном случае число наблюдений, проводимых при одинаковых условиях, жестко задано и определяется числом навесок, одновременно высушиваемых в нагревательной камере соответствующих СИ, а также из-за ограниченного времени хранения образцов вещества данной влажности.

Другой метод решения задачи выбора числа наблюдений при проверке статистических гипотез связан с непосредственным расчетом вероятности ошибки II - рода по известной функции распределения результатов наблюдений, параметрами которой являются n и α .

В приложении к метрологии этот метод использован, например, в /13,14/. Рассмотрим возможность его применения при МА МВИ влажности ТГ-способом.

Согласно /8/ при МА МВИ влажности ТГ-способом на первом этапе МА необходимо разработать методику подготовки одинаковых групп навесок вещества. В дальнейшем по этой методике подготавливают группы навесок и сравниваются результаты измерения влажности групп при различных значения параметров МВИ. Сравнение производят путем проверки статистической гипотезы о наличии эффекта от изменения параметра режима измерения. При этом из-за неоднородности навесок вещества по составу и свойствам размеры эффектов являются случайными величинами. (Действительно эффект связан с изменением влажности вещества, от пробы которого при повторении эксперимента (наблюдения влажности) берется новая часть (навеска): поэтому при данном значении параметра МВИ эффект не остается постоянным). Тогда согласно /11/ результат наблюдения влажности j - навески из i - группы (при i - значении параметра

МВИ) можно представить в виде:

$$\begin{aligned} W_{ij} &= W + \Delta_{Ai} + \Delta_{ij}^0, \\ i &= \overline{1, m}; j = \overline{1, n}, \\ \text{или} & \\ W_{ij} &= \tilde{W}_i + \Delta_{ij}^0; \tilde{W}_i = M(W_{ij}); W = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \tilde{W}_i \end{aligned} \quad (2)$$

где W - общая средняя влажность всех анализируемых навесок;

Δ_{Ai} - вариация общей средней, обусловленная влиянием параметра A_i МВИ при его i -значении;

Δ_{ij}^0 - случайная составляющая погрешности наблюдения.

Следуя /11/, математические ожидания величин Δ_{Ai} включим в W и будем считать, что ΔA и Δ^0 независимы и $\Delta_A = N(0, \sigma_A^2), \Delta^0 = N(0, \sigma^2)$. Тогда гипотеза об отсутствии эффекта при изменении параметра A (то есть гипотеза о том, что равны нулю) будет иметь вид /11/:

$$H: \sigma_A^2 = 0$$

Эту гипотезу можно рассматривать как предельный случай гипотезы

$$H(\Delta_0): \frac{\sigma_A^2}{\sigma^2} \leq \Delta_0 \quad (3)$$

о том, что эффект от изменения параметра МВИ мал по сравнению с неоднородностью вещества внутри группы навесок. Использованный в /11/ критерий отклоняет гипотезу /12/ когда

$$F = \frac{1}{(1+n\Delta_0)} \frac{S_A^2}{S^2} > F_0 \quad (4)$$

где F_0 - квантиль F -распределения с $(m-1)$ и $(n-1)$ степенями свободы и уровнем значимости α ;

$$\begin{aligned} S_A^2 &= \frac{n}{m-1} \sum_{i=1}^m (W_i - W)^2; S^2 = \frac{\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n (W_{ij} - W_i)^2}{m(n-1)}, \\ W_i &= \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n W_{ij}; W = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m W_i \end{aligned}$$

Мощность критерия (4) при альтернативном значении параметра - Δ вычисляется через F -распределение по формуле /11/

$$\beta_n(\Delta) = \int_{\frac{1+n\Delta_0}{1+n\Delta} F_0}^{\infty} F_{m-1, (n-1)m}(x) dx \quad (5)$$

где $F_{m-1, (n-1)m}(x)$ - плотность F -распределения.

Таким образом по выражению (5) можно рассчитать вероятность ошибки II-рода - $1 - \beta_n(\Delta)$ при проверке гипотезы (3), при заданных значениях $m, n, \alpha, \Delta_0, \Delta$. Осталась нерешенной задача определения величин Δ_0 и Δ . В /13/ Δ_0 и Δ выбирают путем нормирования их значений. Однако, в рассматриваемом случае МА МВИ влажности такое нормирование не

возможно обосновать. Поэтому подход, используемый в /13/, в данной ситуации становится неприемлемым.

Здесь можно предложить следующее.

Как известно /11/, если функция мощности $E0\phi(x)$ непрерывна и $\alpha < \beta$, то (1) не может выполняться для множеств Ω_n и Ω_k , которые соприкасаются. Эта математическая трудность связана отчасти с тем фактом, что разделение значений параметра на два класса Ω_n и Ω_k , которым соответствуют два различных решения, часто оказывается не резким. Между значениями, для которых одно или другое решение очевидно правильно, могут лежать другие, для которых относительные преимущества и недостатки принятия и отклонения гипотезы приближенно уравниваются. То есть Ω разбивается на сумму трех множеств:

$$\Omega = \Omega_I + \Omega_k + \Omega_n,$$

где Ω_I - обозначает зону безразличия, Ω_k - класс значений параметра, отличающихся от постулированной гипотезы так сильно, что ложное принятие H является серьезной ошибкой, вероятность которой не должна превышать $1-\beta$.

Для рассматриваемого случая МА МВИ влажности:

$$\Omega_1 = \{\theta: \theta \leq \Delta_0\}; \Omega_2 = \{\theta: \Delta_0 \leq \theta \leq \Delta\}; \Omega_3 = \{\theta: \theta \geq \Delta\}$$

Будем считать, что результаты измерения влажности, полученные при различных значениях определяемого параметра МВИ, систематически значимо отличаются друг от друга, когда разница между ними превышает их случайный разброс, обусловленный неоднородностью вещества, зависящей от качества пробоподготовки.

В качестве характеристики неоднородности можно использовать величину $\frac{\sigma_H^2}{\sigma^2}$, кото-

рую можно оценить по экспериментальным получаемым при проверке качества пробоподготовки, проводимой по алгоритму, изложенному в /8/. Тогда значение Δ можно оценить так /11/:

$$\Delta = \frac{1}{n} \left(\frac{S_A^2}{F_0' S^2} - 1 \right) \quad (6)$$

где F_0' - квантиль F -распределения $(m'-1)$ и $m'(n'-1)$ степенями свободы и уровнем значимости $1-\alpha$;

m' - число групп из n' навесок каждая, используемых для проверки качества пробоподготовки;

$S_A'^2$ и S'^2 - вычисляются аналогично как S_A^2 и S^2 в (4).

Величину Δ_0 , рассматривая как предельный случай, можно положить равной нулю.

К сожалению оценить или нормировать ее значение при МА МВИ влажности пока не представляется возможным.

Таким образом, согласно /11/ алгоритм определения числа « n » будет состоять в следующем. Задаются вероятности ошибок α и $1-\beta$. Число « n » определяется как наименьшее n ,

при котором $\beta n(\Delta) \geq \beta$. Величина $\beta n(\Delta)$ при данных l и Δ рассчитывается по формуле (5), а значение по формуле (6).

В заключение несколько замечаний.

Величина Δ_i формируется не только за счет изменения параметров МВИ, но и за счет неоднородности вещества по влажности между группами навесок. Поэтому результаты, получаемые по критерию (4), справедливы в предложении о том, что пробоподготовка удовлетворяет условиям, изложенным в /8/. При проведении экспериментов по определению параметров МВИ проверить качество приготовленных для анализа навесок вещества можно лишь опосредованно, проверяя гипотезу о равенстве внутригрупповых дисперсий результатов наблюдения влажности. Проверить гипотезу о влиянии неоднородности на межгрупповую дисперсию в рамках подхода, развитого в /8/ невозможно в силу ранее изложенного (т.е. Δ_i дают вклады и неоднородность и изменение параметров МВИ, оценить величины которых по отдельности в данном случае не удастся). В такой ситуации остается неопределенность в результатах проверки гипотез по критерию (4) при оценке параметров МВИ, обусловленная неконтролируемым влиянием оператора на качество пробоподготовки. Рекомендуется, чтобы МА МВИ проводили опытные высококвалифицированные операторы.

Указанный недостаток обсуждаемого подхода к МА МВИ может привести в конечном счете к увеличению случайной погрешности наблюдения влажности (Δ^0) по аттестованной МВИ за счет неконтролируемого увеличения степени неопределенности оценок параметров МВИ.

Этого недостатка можно избежать, если определять параметры МВИ по схеме классификаций по подчиненности /11/. Эксперимент будет заключаться в том, что при каждом значении изменяемого параметра МВИ анализируется влажность нескольких групп навесок вещества.

В этом случае результат наблюдения влажности - W_{ijk} , полученный при анализе k - навески из j - группы при i - значении параметра МВИ, можно представить в виде

$$W_{ijk} = W + \Delta_{.i} + \Delta_{.ij} + \Delta_{ijk}^0$$

$$i = \overline{1, l}; j = \overline{1, m}; k = \overline{1, n}; \text{ или } W_{ijk} = \overline{W}_{ij} + \Delta_{ijk}^0; \quad (7)$$

$$W = \frac{1}{l \cdot m} \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m \overline{W}_{ij}; \overline{W}_{ij} = M(W_{ijk})$$

где W - общая средняя влажность всех анализируемых навесок;

$\Delta_{.i}$ - вариация общей средней, обусловленная влиянием параметра МВИ - A_i при его i - значении;

$\Delta_{.ij}$ - вариация общей средней, обусловленная неоднородностью по влажности между группами навесок;

Δ^0_{ijk} - случайная составляющая погрешности наблюдения.

Если повторить рассуждения, проведенные ранее при обсуждении эффекта ΔA в выражении (2), то можно сделать вывод о

случайной природе эффектов ΔA и ΔH . Согласно /11/, будем предполагать, что величины ΔA , ΔH , Δ^0 независимы и нормально распределены с нулевыми средними и дисперсиями, равными соответственно $\sigma_A^2, \sigma_H^2, \sigma^2$.

Тогда можно проверить гипотезы /11/:

$$H_1: \sigma_A^2 / (\sigma^2 + n\sigma_B^2) \leq \Delta_0 \quad (8)$$

$$H_2: \sigma_B^2 / \sigma^2 \leq \Delta_0 \quad (9)$$

которые устанавливают, что один или другой фактор меньше влияет на результаты наблюдений влажности. Используемые в /11/ критерии для проверки гипотез H_1 и H_2 при сделанных предложениях отклоняют гипотезу H_1 , если

$$F_1 = \frac{1}{1 + m \cdot n \Delta_0} \frac{S_A^{*2}}{S_H^{*2}} > F_{01} \quad (10)$$

и H_2 - если

$$F_2 = \frac{1}{1 + n \Delta_0} \frac{S_H^{*2}}{S^2} > F_{02} \quad (11)$$

где F_{01} - квантиль F -распределения с $(l-1)$ и $(m-1)l$ степенями свободы и уровнем значимости α ;

F_{02} - квантиль F -распределения с $(m-1)l$ и $(n-1)lm$ степенями свободы и уровнем значимости α ;

$$S_A^{*2} = \frac{m \cdot n}{l-1} \sum_{i=1}^l (W_i - W)^2;$$

$$S_H^{*2} = \frac{n}{l(m-1)} \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n (W_{jk} - W_j)^2;$$

$$S^2 = \frac{1}{l \cdot m(n-1)} \sum_{i=1}^l \sum_{j=1}^m \sum_{k=1}^n (W_{ijk} - W_{ij})^2;$$

$$W_j = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n W_{jk};$$

$$W_i = \frac{1}{m} \sum_{j=1}^m W_{ij};$$

$$W = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l W_i;$$

Мощность критерия (10) при альтернативном значении Δ вычисляется по формуле:

$$\beta_{n1}(\Delta) = \int_{\frac{1 + m \cdot n \Delta_0}{1 + m \cdot n \Delta}}^{\infty} F_{(l-1), (m-1)l}(x) dx \quad (12)$$

Мощность критерия (11) при альтернативном значении Δ вычисляется по формуле:

$$\beta_{n2}(\Delta) = \int_{\frac{1 + n \Delta_0}{1 + n \Delta}}^{\infty} F_{(m-1)l, (n-1)lm}(x) dx \quad (13)$$

В формулах (12) и (13) $F_{l-1, l(m-1)}(x)$ и $F_{(m-1)l, (n-1)lm}(x)$ плотности F -распределения.

Величину Δ можно определять по соотношению (6), а величину Δ_0 положить равной нулю.

Алгоритм использования подхода на основе классификации по подчиненности состоит в следующем.

На этапе проверки качества пробоподготовки по формуле (6) вычисляется значение Δ . Задаются вероятности ошибок I- и II- родов α и $1-\beta$. Используя выражения (12), (13) определяются наименьшие m и n , начиная с которых $\beta n1(\Delta) \geq \beta$ и $\beta n2(\Delta) \geq \beta$. По критериям (10), (11) проверяя гипотезы $H1$ и $H2$.

Если гипотезы $H1$ и $H2$ не отвергаются, то качество пробоподготовки можно считать удовлетворительным, а влияние изменения параметра A МВИ на результаты наблюдения влажности можно считать статистически незначимыми в пределах разброса результатов наблюдения влажности, обусловленного неоднородностью навесок вещества, при данном качестве пробоподготовки (Δ).

Если гипотеза $H1$ отвергается, а $H2$ не отвергается, то качество пробоподготовки удовлетворительно, а влияние эффекта A статистически значимо.

Если гипотезы $H1$ и $H2$ отвергаются (или только $H2$ отвергается), то качество пробоподготовки нельзя считать удовлетворительным и эксперименты по определению параметра МВИ следует повторить.

Таким образом предложенный подход к МА МВИ по схеме классификаций по подчиненности позволяет при определении параметров МВИ одновременно контролировать качество пробоподготовки.

Отметим следующие обстоятельства.

Если бы метод анализа влажности был неразрушающим, то подхода по схеме классификации по подчиненности очевидно не потребовалось бы.

Размеры эффектов Δn зависят не только от степени однородности вещества, но и от случайных погрешностей самого СИ, на котором реализуется аттестуемая МВИ (например, для вакуумно-тепловых установок эта погрешность связана с погрешностью задания температуры сушки (от сушки к сушке) и уровня вакуумирования и с колебаниями их значений от заданных процессе измерения влажности (сушки вещества). Это с одной стороны служит основанием для одновременной аттестации СИ и МВИ влажности данного вещества, если аттестация МВИ проводится на этом СИ. С другой стороны оценку параметра Δ нужно проводить только на аттестованных для данного вещества СИ по аттестованным МВИ, то есть Δ оценивается на УВТ для воспроизведения и передачи размера единицы влажности твердых веществ. Размеры эффектов Δn определяются также и влиянием оператора. С учетом этого можно утверждать, что схема классификаций по подчиненности позволяет при определении экспериментов или что то же самое контролировать правильность выполнения измерений.

Выбор при проведении МА МВИ схемы однофакторного дисперсионного анализа или схемы классификаций по подчиненности можно производить в каждом конкретном случае из соображений наибольшего технико-экономического эффекта от затрат на проведение МА МВИ.

Выбор величин α и β производится исходя

из опыта эксплуатации СИ, реализующих ТГ-способы.

Предложенный подход был использован при аттестации МВИ влажности более чем для 40 различных веществ и материалов различными ТГ-способами (воздушно-тепловым, вакуумно-тепловым, способом СВЧ- и ИК-сушки).

Литература

1. Романов В.Г. Проверка влагомеров твердых веществ. - М.: Издательство стандартов, 1983.
2. Разработка методов и исходных средств измерения влажности зерна и других сельскохозяйственных продуктов: Отчет о НИР/СФ ВНИИМ; Руководитель В.П.Иванов. - Свердловск, 1982.
3. Разработка методик выполнения измерения влажности твердых веществ вакуумно-тепловым методом. Отчет о НИР ВНИСМО, Руководитель В.П.Иванов. - Свердловск, 1987.
4. Бурдун Г.Д., Марков Б.Н., Основы метрологии. - М.: Изд-во стандартов, 1972.
5. Чарыков А.К., Осипов И.Н. Метрологическое обоснование оценки правильности измерений в отсутствии стандартных образцов. Ж. Аналит.Химия - 1983, т. 28, вып.3, с.556.
6. ГОСТ 8.207-76 ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения.
7. Разработка методических основ метрологического обеспечения контроля влажности больших масс твердых веществ в технологических потоках их производства и переработки: Отчет о НИР/ВНИИМСО; Руководитель С.В.Медведевских. - Свердловск, 1987.
8. Разработка рекомендаций по планированию и обработке результатов экспериментов при аттестации методик, градуировке и испытаниях средств измерений МВИ влажности твердых веществ. Отчет о НИР/ВНИИМСО; Руководитель С.В. Медведевских. - Свердловск, 1987.
9. Обработка результатов измерений содержания воды в твердых веществах. Методические рекомендации. (брошюра под общей ред. В.П.Иванова). - Свердловск: УРО АН СССР, 1988.
10. Иванов В.П., Медведевских С.В., О воспроизведении единицы влажности твердых веществ. - Измерительная техника. - N 5 1990. С.59-60
11. Леман Э. Проверка статистических гипотез. - М.: Наука, 1979
12. МУ МО 14-1-3-79. Методические указания «Метрологическое обеспечение эксплуатации нестандартизованных средств измерений химического состава материалов черной металлургии на базе применения стандартных образцов. - Свердловск, 1979.
13. МИ 187-, 188-86. Методические указания. Достоверность и требования к методикам поверки средств измерений.
14. ГОСТ 8.531 85 «ГСИ. Однородность стандартных образцов состава дисперсных материалов. Методика выполнения измерений». - М.: Изд-во стандартов, 1985.

* * * * *