

■ РАЗРАБОТКА, ПРОИЗВОДСТВО СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ / DEVELOPMENT AND PRODUCTION OF REFERENCE MATERIALS

DOI: 10.20915/2077-1177-2019-15-2-25-38

УДК 006.9:53.089.68: 543.24

ОЦЕНКА КАЧЕСТВА ПОДГОТОВКИ МАТЕРИАЛА СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦОВ ТВЕРДЫХ ВЛАЖНЫХ ВЕЩЕСТВ

© С. В. Медведевских, М. Ю. Медведевских, М. П. Крашенинина

ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии» (ФГУП «УНИИМ»),
г. Екатеринбург, Российская Федерация
e-mail: krasheninina_m@uniim.ru, Researcher ID: B-8302–2019Поступила в редакцию 24 апреля 2019 г., после доработки – 30 мая 2019 г.
Принята к публикации – 2 июня 2019 г.

В данной статье рассмотрены модели случайного параметра и случайного блуждания как альтернативные подходы для оценивания среднего квадратического отклонения от неоднородности при оценивании метрологических характеристик стандартных образцов, а также для контроля качества пробоподготовки твердых влажных веществ.

Описано поведение основных статистических критериев: общего среднего, стандартного отклонения, стандартного отклонения среднего и функции автокорреляции – как для реальных экспериментальных данных, так и для теоретических результатов измерений, которые смоделированы по методу Монте Карло, для модели случайного параметра и случайного блуждания. Показана необходимость дополнительных обоснований применений метода ANOVA для оценки среднего квадратического отклонения от неоднородности для материалов, чьи основные статистические критерии попадают под модель случайного блуждания.

Ключевые слова: стандартные образцы, качество подготовки материалов стандартных образцов, оценка неоднородности твердых влажных веществ, метод Монте Карло, метод ANOVA, ГЭТ 173-2017, модель случайного блуждания

Ссылка при цитировании:Медведевских С. В., Медведевских М. Ю., Крашенинина М. П. Оценка качества подготовки материала стандартных образцов твердых влажных веществ // Стандартные образцы. 2019. Т. 15. № 2. С. 25–38. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-25-38>.**For citation:**Medvedevskikh S. V., Medvedevskikh M. Yu., Krasheninina M. P. Quality assessment of the preparation of reference materials of moist solid substances. Reference materials. 2019; 15 (2): 25–38. <https://doi.org/10.20915/2077-1177-2019-15-2-25-38>.

* Материалы данной статьи переведены на английский язык и опубликованы в сборнике «Reference Materials in Measurement and Technology», издательство Springer (In Russ.).

QUALITY ASSESSMENT OF THE PREPARATION OF REFERENCE MATERIALS OF MOIST SOLID SUBSTANCES

Sergej V. Medvedevskikh, Maria Yu. Medvedevskikh, Maria P. Krasheninina

Ural Research Institute for Metrology (UNIIM), Ekaterinburg, Russia
Researcher ID: B-8302-2019 e-mail: krasheninina_m@uniim.ru

Received – 24 April, 2019. Revised – 30 May, 2019.
Accepted for publication – 2 June, 2019.

Abstract. In this article considers the models of random parameter and random walk as alternative approaches for estimating the mean standard deviation associated with heterogeneity during both the evaluation of the metrological characteristics of reference materials, the quality control of samples prepared from moist solid substances. For the random parameter and random walk models, the behaviour of the basic statistical criteria is described, including the overall mean, standard deviation, standard deviation of the mean and function, obtained both for real experimental data and theoretical measurement results simulated according to the Monte Carlo method. It is shown that the application of the ANOVA method for evaluating the standard deviation associated with heterogeneity should be additionally validated for the materials, whose basic statistical criteria fall under the random walk model.

Keywords: certified reference material, processing quality of certified reference material, homogeneity study of moist solid substances, Monte Carlo method, ANOVA method, GET 173-2017, random walk model

Введение

Необходимым условием разработки стандартных образцов (СО) является оценивание стандартного отклонения от неоднородности материалов-кандидатов в СО. Руководство ISO Guide 35:2017 «Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability» [1] при оценках однородности стандартных образцов рекомендует при обработке результатов измерений применять методы дисперсионного анализа ANOVA, предусматривающих наличие многократных результатов анализа одной и той же пробы исследуемого вещества и позволяющих по отдельности оценить дисперсии, обусловленные неоднородностью вещества и ошибками измерений. Однако при использовании разрушающих структуру вещества методов анализа, в частности определение массовой доли воды в твердых веществах и материалах [2–3], возможно получение только единичных (однократных) измерений характеристик состава. Применение ANOVA в этом случае требует дополнительных обоснований. Зачастую такие методы применяют при определении массовой доли влаги в твердых сыпучих материалах [4–6]. Массовая доля влаги является одним из наиболее неравномерно распределенных по объему

показателей, поэтому выбрана для исследования особенностей подготовки материалов стандартных образцов (СО) твердых веществ.

Если результаты измерений x_i получены для проб материала СО, отобранных последовательно во времени из общего объема материала, выбранного для характеристики СО, то их можно моделировать в виде некоторой случайной числовой последовательности – в общем случае нестационарной, для которой определены и существуют математическое ожидание, дисперсия и автокорреляционная функция. В этом случае для характеристики СО на основе обработки экспериментальных данных $x_i, i = \overline{1, N}$ можно использовать известные методы теории случайных процессов и методы последовательного статистического анализа.

В настоящей работе для случая СО массовой доли влаги в твердых веществах, характеризующихся с помощью термогравиметрического метода, для принятия предварительных решений о качестве пробоподготовки и оценивания характеристик неоднородности рассмотрены модели случайного параметра (нормальное распределение, с выявляемым влияющим фактором, результаты измерений независимы) и случайного

блуждания (нормальное распределение с выявляемым влияющим фактором, результаты измерений зависимы) [7–9].

Теоретическая часть

Модель влажного дисперсного вещества при последовательном отборе проб из одной емкости

Пусть имеется емкость влажного твердого вещества объемом $V(\text{м}^3)$ и массой $M(\text{кг})$. Из этой емкости последовательно во времени отбираются пробы вещества одинаковой массой $m(\text{кг})$ с массовой долей воды $x = m_w/m, \text{кг}/\text{кг}, m_w$ – масса воды в пробе вещества, кг . Количество проб ограничено, и их суммарная масса меньше всей массы вещества в емкости M .

Массовая доля воды в каждой пробе вещества измеряется разрушающим пробу вещества методом в общем случае с неизвестной неопределенностью.

Результаты измерений массовой доли воды в пробах могут быть использованы для следующих целей.

1. Оценка массовой доли воды в веществе массой M .
2. Оценка массовой доли воды в веществе, оставшейся в емкости после отбора проб.
3. Оценка степени однородности отобранных проб по массовой доле воды.
4. Оценка качества процесса подготовки и отбора проб.
5. Оценка воспроизводимости процесса отбора и подготовки проб (качества методики отбора и подготовки проб).
6. Оценка неопределенностей, связанных с неоднородностью проб и ошибками (error) измерений.

Для построения статистической модели, описывающей распределение воды по объему вещества V и процессов пробоотбора и пробоподготовки, будем считать, что вещество в емкости можно разбить на объемы V_i с массой $m_i = m$, такие, что $\sum_{i=1}^N m_i = Nm = M$

с массовой долей воды в объеме $V_i: x_i = m_{wi}/m$, где m_{wi} – масса воды в i -объеме влажного вещества.

Тогда массовая доля воды массы M

$$\bar{x}_N = \frac{m_w}{M} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i, \quad (1)$$

где $\sum_{i=1}^N m_{wi} = m_w$.

При этом неоднородность по массовой доле воды между пробами вещества объемами $V_i, i = 1, N$ можно характеризовать дисперсией от неоднородности

$$\sigma_H^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x}_N)^2. \quad (2)$$

Согласно [10], при отборе n – проб вещества, где $n \leq N$, оценить значение величины \bar{x}_N можно так

$$\hat{\bar{x}}_N(n) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \hat{x}_i, \quad (3)$$

$$D\hat{\bar{x}}_N(n) = \left(1 - \frac{n}{N}\right) \frac{Dx}{n}, \quad (4)$$

где $Dx = 1/(n-1) \sum_{i=1}^n (\hat{x}_i - \hat{\bar{x}}_N(n))^2$, \hat{x}_i – результаты измерений величин x_i в общем случае с неизвестными

неопределенностями $u(x_i), i = \overline{1, n}$.

Если величины x_i независимы и нормально распределены и доступны многократные независимые измерения величин $x_i, i = \overline{1, n}$ с одинаковой неопределенностью $u(x)$, то для оценки величин σ_H и $u(x)$ в [10] предлагается применение метода ANOVA.

Модель результата измерений массовой доли воды \hat{x}_{ij} будет иметь вид

$$\hat{x}_{ij} = \bar{x}_N + \delta_{Hi} + \varepsilon_{ij}, \quad (5)$$

где δ_{Hi} – случайная величина, которая характеризует случайный разброс значений массовой доли воды между пробами; $\forall i, j: E(\delta_{Hi}) = 0; D(\delta_{Hi}) = \sigma_H^2; \text{cov}(\delta_{Hi}, \delta_{Hj}) = 0$; при $i \neq j; \varepsilon_{ij}$ – случайная величина, характеризующая ошибки измерений; $\forall i, j: E(\varepsilon_{ij}) = 0; D(\varepsilon_{ij}) = \sigma_\varepsilon^2 = u^2(x); \forall i, i', j, j': \text{cov}(\varepsilon_{ij}, \varepsilon_{i'j'}) = 0$, при $i \neq i', j \neq j'; \text{cov}(\delta_i, \varepsilon_{ij}) = 0, E(\delta_{Hi}) = 0; E(\cdot), D(\cdot), \text{cov}(\cdot, \cdot)$ обозначают математическое ожидание, дисперсию и корреляцию случайных величин соответственно; $i, i' = \overline{1, n}, j, j' = \overline{1, J}, J$ – число измерений величин x_i .

В данной работе рассматривается случай, когда число анализируемых проб $n = N$, каждая проба анализируется один раз. Значение N точно неизвестно. В этом случае в рамках подхода [1] невозможно оценить по отдельности значения величин σ_H и $u(x)$.

Однако если величины x_i и \hat{x}_i представить в виде

$$x_i = \bar{x}_N + \delta_{Hi}, \quad (6)$$

$$\hat{x}_i = x_i + \varepsilon_i, \quad (7)$$

то при выполнении для модели (6)–(7) условий применимости ANOVA при $J = 1$, указанных в настоящей работе для модели (5), можно показать, что оценкой величины \bar{x}_N будет оценка, полученная по формуле (3) с дисперсией

$$D\hat{x}_N(n) = \sigma_H^2 + \frac{1}{n} \sigma_\varepsilon^2. \quad (8)$$

Иногда [2] модель (6)–(7) называют моделью случайного параметра [11].

Если N неизвестно, то дисперсию величины $\hat{x}_N(n)$ можно оценить по результатам измерений – \hat{x}_i , в виде:

$$D\hat{x}_N(n) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{i=1}^n (\hat{x}_N(n) - \hat{x}_i)^2. \quad \text{Уравнение (8)}$$

можно рассматривать как уравнение линейной регрессии относительно неизвестных коэффициентов σ_H^2 и σ_ε^2 в виде

$$Dx(j) = \sigma_\varepsilon^2 + j \cdot \sigma_H^2, \quad (9)$$

где $Dx(j) = \frac{1}{j-1} \sum_{k=1}^j (\bar{x}_j - x_k)^2$ – текущая дисперсия,

$\bar{x}_j = \frac{1}{j} \sum_{k=1}^j x_k$ – текущее среднее, $j = \overline{2, n}$. Может ока-

заться, что значение величины, полученное по (9), велико и не устраивает экспериментатора.

Тогда перед отбором проб из емкости вещество в емкости стараются механически усреднить по показателю массовой доли воды в веществе путем перемешивания.

В дальнейшем для построения статистической модели, описывающей изменения величин x_i после перемешивания вещества будем считать, что выполняются следующие предположения.

1. Вещество представляет собой макроскопическую систему, которая состоит из частиц твердого вещества, образующих пористую или дисперсную твердую основу; молекул воды, находящихся внутри и на поверхности твердой основы в виде жидкости, льда или пара или входящих в состав твердой основы в структурно-связанном (гидратированном) виде, если вещество твердой основы представляет собой кристаллогидрат; других отличных от воды компонентов состава влажного твердого вещества, находящихся внутри и на поверхности твердой основы в виде жидкости, газа или растворенной в воде, находящейся внутри или на поверхности твердой основы. Это означает, что данная модель исключает из рассмотрения влажные вещества в виде газов, органических жидкостей и суспензий и предполагает постоянство химического состава влажного твердого вещества. При этом имеет место термодинамический предельный период, то есть система макроскопическая, и ее можно характеризовать средними значениями микроскопических плотностей числа частиц системы.

2. Объект измерения – влажное твердое вещество объемом $V(t)$ и массой $m(t)$ в момент времени измерения $t \in [t_0, T]$, – период времени измерений, который находится в равновесном состоянии, наступившем в результате необратимых процессов, протекавших в процессе образования или производства твердого вещества. Это означает, что в веществе в момент времени t отсутствуют химические реакции и градиенты средних значений плотностей (концентраций), парциальных давлений жидкостей и газов, входящих в состав влажного твердого вещества, температуры вещества. То есть можно считать, что, $t \gg t_p$ где t_p – время релаксаций объекта измерений к равновесному состоянию.

3. Объект измерения представляет собой квазизамкнутую систему, находящуюся в тепловом и материальном контакте с окружающей средой атмосферного воздуха, градиенты средних значений параметров которой (температуры, давления, влажности) отсутствуют за период времени измерений T и период подготовки к измерениям τ . Материальный обмен осуществляется только за счет обмена молекулами воды в виде пара. Это означает, что в периоды времени T и τ масса сухой основы влажного твердого вещества считается постоянной неслучайной величиной, а масса воды может быть случайной величиной за счет наличия термодинамических флуктуаций, обусловленных материальным обменом с окружающей средой. Это в свою очередь предполагает малые значения флуктуаций величин параметров окружающей среды и массы воды в твердом веществе по сравнению с их средними значениями за периоды времени T и τ , но сравнимые по величине с ошибками измерений. При этом T и τ должны быть много больше времени корреляций – быстрых изменений величин, приводящих систему в состояние квазиравновесия.

4. Объект измерения – влажное твердое вещество, представляет собой пространственно квазиоднородную систему с характерным макроскопическим размером $L \gg r_c$, где r_c – радиус корреляций микроскопических плотностей числа частиц в системе. Это означает, что макроскопическую систему частиц, из которых состоит объект измерений, можно разбить на квазизамкнутые, в общем случае внутренне-пространственно неоднородные макроскопические подсистемы объемом V_γ с характерным размером $L_\gamma: r_c \ll L_\gamma < L$, где средние значения плотностей числа частиц вещества будут мало отличаться от средних значений плотностей числа частиц вещества объема V за период времени T_γ . Это означает, что по ограниченному числу измерений массовой доли влаги в каждой из таких подсистем $x(V_\gamma, T_\gamma)$ можно оценить значение массовой доли влаги в системе

в целом. Кроме того, возможна, технически осуществима и подконтрольна процедура отбора таких подсистем из системы объема V , когда малые относительные отклонения параметров пробоотбора могут приводить лишь к малым отклонениям величин $x(V_p, T_p)$.

5. Допускается, что каждую подсистему частиц вещества объемом V_p под воздействием внешних факторов можно превратить в пространственно-однородную систему с массами $m_i = m$ и объемами $V_i = V_p \leq V_p$ с характерным размером $L_p: r_c \ll L_p \leq L_p < L$, значение плотностей частиц вещества в которой будут мало отличаться от значений в объеме V_p .

Это означает возможность, техническую реализуемость и подконтрольность процедур подготовки однородной системы частиц вещества объемом V_p из объема вещества V_p , за период времени T_p , когда малые относительные отклонения параметров пробоподготовки будут приводить к малым отклонениям значения массовой доли влаги в веществе $x(V_p, T_p)$, а сама пробоподготовка будет обеспечивать малость отклонений значения величины $x(V_p, T_p)$ от значения величины $x(V_p, T_p)$.

Далее возможно получить результаты измерения массовой доли воды $\hat{x}_p, i = 1, n < N$, для каждой из отобранных проб вещества, подвергшихся преобразованию при пробоотборе и пробоподготовке и в общем случае не полностью перекрывающих заданный объем вещества $V(t)$.

Из предположений и допущений 4–5 следует, что поведение массовой доли воды в разных объемах вещества, отобранных и подготовленных для оценки величины массовой доли воды заданного объема и массы, в том числе в разное время, обусловлено аналогичным поведением макроскопических величин плотности сухой основы, пористости и степени заполнения пор влажного сухого вещества.

Тогда массовую долю воды в пробах вещества после однократного перемешивания – $x_{mi}, i = 1, N$ – можно представить в линейном виде

$$x_{mi} = \sum_{j=1}^N \beta_{ij} x_j, \quad (10)$$

где β_{ij} – коэффициенты, которые при $i \neq j$ характеризуют долю вещества из i -пробы, переданную после перемешивания в j -объем вещества, – доля вещества, оставшаяся в объеме вещества в емкости после перемешивания; $i, j = 1, N$. Величины $x_{mi}, i = 1, N$, образуют конечное множество значений массовой доли воды в емкости после перемешивания в объемах V_i .

Значения коэффициентов β_{ij} в общем случае неизвестны, но если перемешивание происходит без потери воды в веществе, то выполняется

$$\bar{x}_{mN} = 1/N \sum_{i=1}^N x_{mi} = \bar{x}_N, \text{ и можно показать, что } \sum_{i=1}^N \beta_{ij} = \sum_{j=1}^N \beta_{ij} = 1; 1/N \sum_{i,j=1}^N \beta_{ij} = 1. \text{ Отметим, что из (10) с учетом (6) и равенства } (1 - \beta_{ii}) = \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^N \beta_{ij} \text{ можно получить, что } \forall i = 1, N$$

$$x_{mi} = \beta_{ii} x_i + (1 - \beta_{ii}) \bar{x}_N + \gamma_{mi}(\delta_H), \quad (11)$$

где $\gamma_{mi}(\delta_H) \equiv \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta_{Hj} \beta_{ij}$ – случайные величины с мате-

матическим ожиданием $E(\gamma_{mi}(\delta_H)) = 0$.

Рассмотрим поведение уравнения (11) в двух крайних случаях. При идеальном перемешивании

$$\beta_{ii} = \beta_{ij} = \frac{1}{N} \forall i = 1, N \text{ будет выполняться } x_{mi} = \bar{x}_N.$$

При малых отклонениях – $\delta(\beta_{ij}), E(\delta(\beta_{ij})) = 0$, значе-

ний β_{ij} от значения $\beta_0 = 1/N$ из (11) с учетом (6) получим,

$$x_{mi} = \beta_0 x_i + (1 - \beta_0) \bar{x}_N + \gamma_{mi}(\delta_H, \beta_0), \quad (12)$$

где $\gamma_{mi}(\delta_H, \beta_0) \equiv \bar{x}_N \delta(\beta_{ii}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta_{Hj} \delta(\beta_{ij})$ – случайные величины с математическим ожиданием

$$E(\gamma_{mi}(\delta_H, \beta_0)) = 0; E(x_{mi}) = \bar{x}_N. \text{ То есть } \bar{x}_{mn} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_{mj}$$

можно считать оценкой \bar{x}_N , где число отобранных после однократного перемешивания проб $n = N$.

В другом крайнем случае эффект перемешивания отсутствует. Тогда $\beta_{ii} = \beta = 1, \beta_{ij} = 0$, при $i \neq j$ и $x_{mi} = x_i$. Если эффекты перемешивания малы, то $\beta_{ii} = 1 + \delta(\beta_{ii}), \beta_{ij} = \delta(\beta_{ij})$ при $i \neq j, E(\delta(\beta_{ij})) = 0$, то (11) можно представить в виде

$$x_{mi} = x_i + \gamma_{mi}(\delta_H, \beta), \quad (13)$$

где $\gamma_{mi}(\delta_H, \beta) \equiv \bar{x}_N \delta(\beta_{ii}) + \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N \delta_{Hj} \delta(\beta_{ij})$ – случайные величины с математическим ожиданием $E(\gamma_{mi}(\delta_H, \beta)) = 0$.

В этом случае расхождения в массовой доле воды в пробах могут увеличиваться. Это случай, когда перемешивание может увеличивать дисперсию от неоднородности проб σ_H^2 .

В рассматриваемом в данной работе случае пробы отбираются последовательно и перед каждым отбором происходит однократное перемешивание. Отбирается только одна проба из одного и того же места в емкости, массой $m_k = m$, где номер k обозначает месторасположение в емкости отбираемой пробы объемом V_k . Всего отбирают $L = N$ проб. Таким образом, получают последовательность $\{x(t_l)\}_{l=1, \dots, L}$, где $x(t_l) \equiv x_k(t_l)$, $t_0 < t_1 < \dots < t_L$, представляющую из себя временной ряд. После измерения массовой доли воды в каждой пробе получают последовательность результатов измерений $\{\hat{x}(t_l)\}_{l=1, \dots, L}$. Уравнение (10) в этом случае можно переписать в виде

$$x(t_l) = \sum_{j=1}^{N-l+1} \beta_{kj}(t_l) x_j(t_{l-1}), \quad (14)$$

где $x_j(t_{l-1})$ – конечное множество значений массовой доли воды в емкости после $(l-1)$ -го перемешивания в объемах V_j . Для номера k всегда выполняется условие $1 \leq k \leq N-l+1$. Условия нормировки в (14)

$$\sum_{i=1}^{N-l+1} \beta_{ij} = \sum_{j=1}^{N-l+1} \beta_{ij} = 1 \text{ и } 1/(N-l+1) \sum_{i,j=1}^{N-l+1} \beta_{ij}(t_l) = 1.$$

В дальнейшем будем считать, что процесс перемешивания и отбора проб вещества из емкости воспроизводится. Тогда выполняется $\forall l = \overline{1, L}$, $\beta_{ij}(t_l) = \beta_{ij} + \delta(\beta_{ij}(t_l))$ и $\forall k$, $1 \leq k \leq N-l+1$, $\beta_{kk} = \beta + \delta(\beta_{kk}(t_l))$, $E(\delta(\beta_{ij}(t_l))) = 0$. С учетом того, что рассматриваемая процедура перемешивания вещества в емкости и отбора проб направлена на получение однородных проб, обработка результатов измерений массовой доли воды в которых будет обеспечивать достижение целей поставленных в начале настоящей работы, будем предполагать, что модель (6) – (7) в этом случае можно представить в виде

$$x(t_l) \equiv x_k(t_l) = \bar{x}_N + \delta_{Hk}(t_l), \quad (15)$$

$$\hat{x}(t_l) \equiv \hat{x}_k(t_l) = x_k(t_l) + \varepsilon_k(t_l). \quad (16)$$

Математические ожидания случайных величин $\delta_{Hk}(t_l)$ и $\varepsilon_k(t_l)$ считаются равными нулю.

Тогда из (14) с учетом (15), (16) в предположении о воспроизводимости процесса перемешивания и отбора проб и следуя рассуждениям при получении формулы (11) из (14) можно получить

$$\hat{x}(t_l) = \beta x(t_{l-1}) + (1 - \beta) \bar{x}_N + \gamma(t_l, \delta_H, \delta_\beta, \varepsilon), \quad (17)$$

где $\gamma(t_l, \delta_H, \delta_\beta, \varepsilon)$ – случайная величина, обусловленная неоднородностью вещества по массовой доле воды, случайными отклонениями процесса перемешивания и отбора проб вещества из емкости от установленных

экспериментатором условий, ошибками измерений, с математическим ожиданием $E(\gamma(t_l, \delta_H, \delta_\beta, \varepsilon)) = 0$.

В общем случае выражение (17) является моделью авторегрессии 1-го порядка со смещением. Поэтому для проверки статистической гипотезы о стационарности последовательности $\{\hat{x}(t_l)\}_{l=1, \dots, L}$ можно использовать тест Дики-Фуллера [12] в общей версии в предположении, что $\forall l = \overline{1, L}$, $\Delta t_l = t_l - t_{l-1} = \Delta t$.

Если гипотеза о стационарности последовательности $\{\hat{x}(l)\}_{l=1, \dots, L}$ подтверждается и тренд отсутствует, то определив длину корреляций между $\hat{x}(t_l)$, можно воспользоваться для оценки σ_H и σ_ε выражением (9).

В этом случае величина $\bar{x}_L = \frac{1}{L} \sum_{j=1}^L \hat{x}(t_j)$ является оценкой величины \bar{x}_N .

Если гипотеза о стационарности последовательности $\{\hat{x}(l)\}_{l=1, \dots, L}$ не подтверждается, то качество пробоподготовки (перемешивания) и пробоотбора нельзя признать удовлетворительным. Однако даже в этом случае, если последовательность $\{\hat{x}(l)\}_{l=1, \dots, L}$ можно описать **моделью случайного блуждания** [11], когда в формуле (17) значение $\beta = 1$, то при использовании выборочных значений вариограммы для временного ряда $\{\hat{x}(l)\}_{l=1, \dots, L}$ можно оценить по отдельности σ_H и σ_ε . Этот случай соответствует рассмотренному ранее случаю, когда эффект уменьшения значения σ_H после перемешивания может отсутствовать. С другой стороны, в зависимости от задач экспериментатора оценки σ_H и σ_ε , получаемые в рамках модели (18), (19), могут оказаться полезными. Кроме того, полученные данные могут быть использованы для установления оптимального числа параллельных измерений.

Основное отличие модели случайного параметра от модели случайного блуждания состоит в том, что измеряемая величина (x_i) зависит от предыдущего результата, а дисперсия от неоднородности (D_H) рассчитывается с помощью структурной функции Колмогорова.

Изучение поведения основных статистических критериев проведено моделированием процесса измерений с помощью метода Монте Карло [13]: возможные процессы измерений (а), вид одного из возможных процессов и его общее среднее (б), стандартное отклонение и стандартное отклонение среднего (в), функции автокорреляции (г) для нормального распределения, модели случайного параметра и модели случайного блуждания – представлено на рис. 1. Рис. 1 показывает, что для нормального распределения результаты измерений случайны, стандартное отклонение от неоднородности отсутствует, стан-

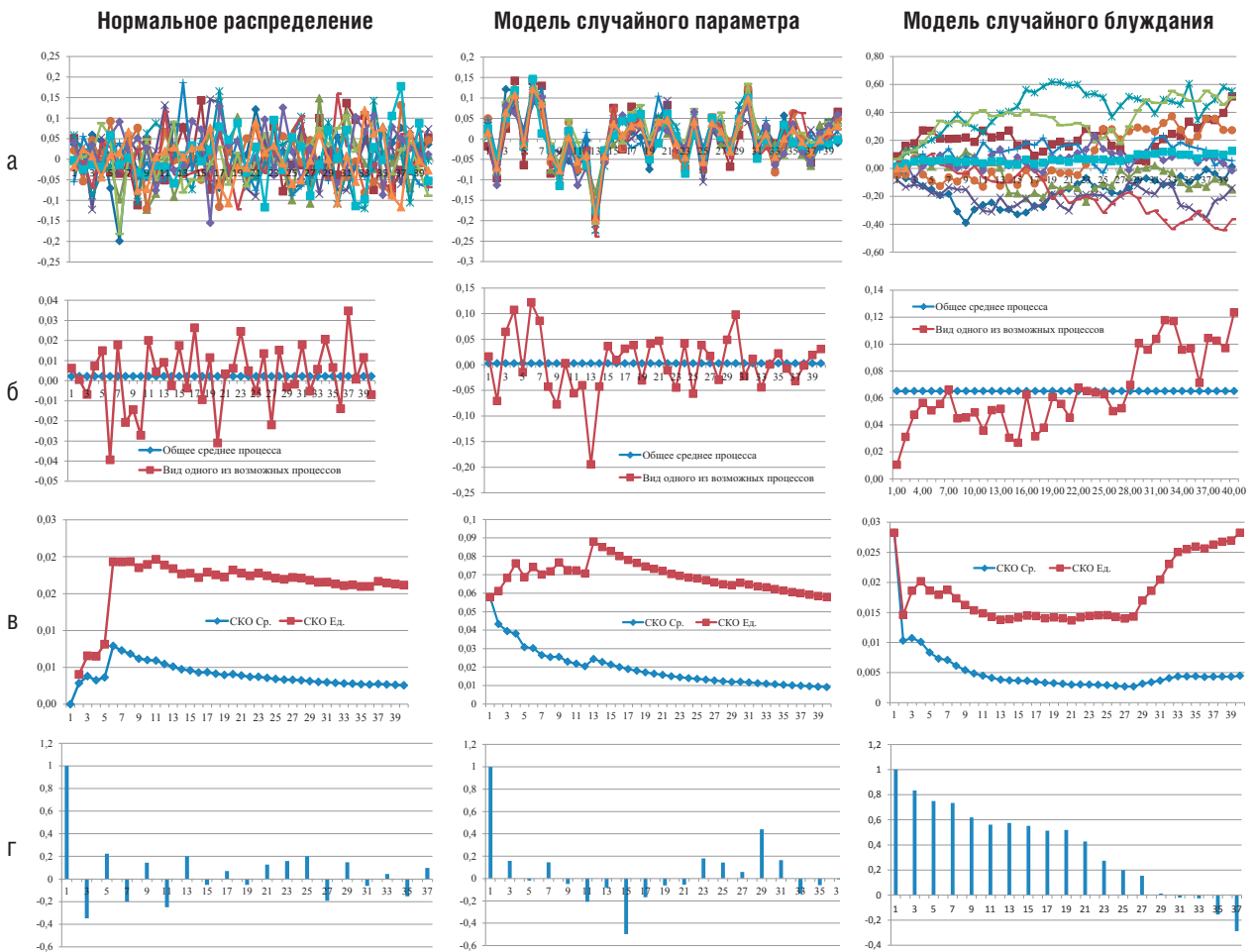


Рис. 1. Иллюстрация процесса обработки и интерпретации результатов измерений массовой доли воды, описываемых предложенными моделями

Fig. 1. Processing and interpretation of measurement results of the water mass fraction, described by the proposed models

дартное отклонение единичного результата измерений достаточно стабильно, стандартное отклонение среднего уменьшается с увеличением числа результатов измерений, тенденция для автокорреляционной функции отсутствует. Для модели случайного параметра характерно аналогичное поведение основных статистических критериев за исключением наличия влияющего фактора в виде дисперсии от неоднородности, в то время как для модели случайного блуждания отмечается увеличение стандартного отклонения единичного результата измерений, наличие тенденции для функции автокорреляции, т. е. зависимость результатов измерений.

По завершении теоретических и модельных исследований изучено поведение рассмотренных моделей на результатах реальных экспериментальных данных при измерении массовой доли воды.

Оборудование

В настоящей работе с целью опробования рассмотренных моделей на практике (случай СО массовой доли влаги в твердых веществах) для принятия предварительных решений о качестве пробоподготовки и оценке стандартного отклонения от неоднородности привлечен ГЭТ 173-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах [14] (далее – ГЭТ 173).

ГЭТ 173 состоит из двух измерительных блоков.

Эталонный комплекс, реализующий термогравиметрический метод определения массовой доли воды в составе:

– эталонная установка на основе воздушно-тепловой сушилки для воспроизведения единицы массовой доли воды;

–эталонная установка на основе вакуумно-тепловой сушки для воспроизведения единицы массовой доли воды;

–эталонная установка на основе сушки в токе инертного газа для воспроизведения единицы массовой доли воды.

Эталонный комплекс, реализующий физико-химические методы определения воды в составе:

–эталонная установка на основе кулонометрического титрования по методу Карла Фишера с печью для воспроизведения единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды;

–эталонная установка на основе волюмометрического титрования по методу Карла Фишера для воспроизведения единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды;

–эталонная установка на основе высокотемпературной кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора для воспроизведения единицы массовой доли воды;

–эталонная установка на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием, реализующая методы ТГА/ДСК MS.

Общий вид эталонных установок из состава ГЭТ 173 приведен на рис. 2.

Метрологические характеристики ГЭТ 173-2017 представлены в табл. 1.

Экспериментальная часть

В качестве экспериментальных данных использовались результаты измерений массовой доли воды для следующих проб: модельная проба, представляющая собой бюкс с водой дистиллированной, молоко сухое, уголь и муку пшеничную.

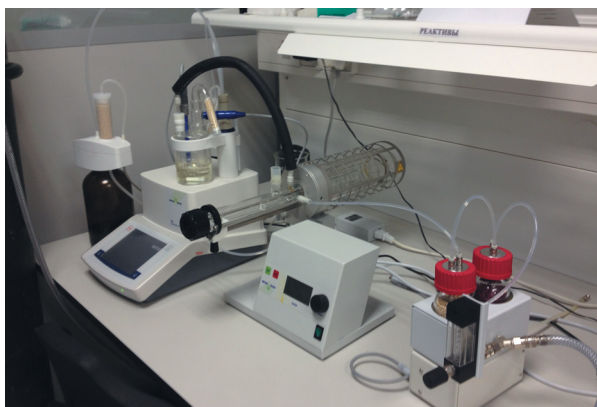
Для каждой из проб была получена серия результатов измерений массовой доли воды на эталонной установке на основе воздушно-тепловой сушки. Результаты



а



б



в



г

Рис. 2. Общий вид ГЭТ 173-2017

Fig. 2. GET 173–2017: how it generally looks

а –эталонный комплекс, реализующий термогравиметрический метод; б – эталонная установка на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием; в-эталонная установка на основе кулонометрического титрования по методу Карла Фишера с печью; г – эталонная установка на основе высокотемпературной кулонометрии в тонкой пленке пентоксида фосфора.

Таблица 1. Метрологические характеристики ГЭТ 173-2017 Государственный первичный эталон единиц массовой доли, массовой (молярной) концентрации воды в твердых и жидких веществах и материалах
Table 1. Metrological characteristics of the GET 173-2017 State primary standard of units of mass fraction, mass (molar) concentration of water in solid and liquid substances and materials

Наименование характеристики	Диапазон	U_{A_0}	U_{B_0}	S_0	θ_0
Массовая доля воды, %	0,001–0,1	3,0–0,6	2,0–0,6	3,0–0,6	4,0–1,2
	0,1–100,0	0,6–0,01	0,6–0,015	0,6–0,01	1,5–0,04
Массовая концентрация воды, кг/м ³	0,05–1,0	3,0–0,6	2,0–0,6	3,0–0,6	3,0–1,2
	1,0–900	0,6–0,01	0,6–0,2	0,6–0,01	1,5–0,5
Молярная концентрация воды, моль/дм ³	2,0·10 ⁻³ –0,05	3,0–0,6	2,0–0,6	3,0–0,6	3,2–1,2
	0,05–55,5	0,6–0,2	0,6–0,2	0,6–0,2	1,2–0,4

Обозначения, принятые в таблице:
 S_0 – относительное среднее квадратическое отклонение результата измерений,
 θ_0 – относительная неисключенная систематическая погрешность,
 U_{A_0} – относительная стандартная неопределенность типа А,
 U_{B_0} – относительная стандартная неопределенность типа В.

измерений были получены последовательно единообразным способом: проба подвергалась перемешиванию, навеска отбиралась из центра материала пробы. Режимы сушки приведены в табл. 2.

Результаты и обсуждение

На рис. 3 и 4 представлены результаты обработки экспериментальных данных при определении массовой доли воды в пробах модельного вещества, молока сухого, угля и муки пшеничной (а – результаты измерений и их средние значения; б – поведение стандартного отклонения, стандартного отклонения среднего; в – вид автокорреляционной функции).

Предварительный анализ зависимостей на рисунке 3 и 4 показывает, что последовательности результатов анализа модельного вещества и молока сухого можно описать моделью случайного параметра, последовательности результатов анализа муки пшеничной и угля бурого – моделью случайного блуждания.

Дополнительно с целью проверки адекватности оценки стандартного отклонения от неоднородности и стандартного отклонения применяемого метода измерений для результатов измерений, которые могут быть описаны рассматриваемыми моделями, было проведено моделирование результатов измерений массовой доли воды по методу Монте Карло [13]. Задаваемые параметры при моделировании, а также полученные оценки СКО от неоднородности и СКО метода представлены в табл. 3.

Из полученных данных показано (рис. 1, 4), что в случае наличия эффектов, описываемых моделью случайного блуждания, значения текущего среднеквадратического отклонения результатов измерений возрастают с повышением числа экспериментов. По итогам применения для такого набора результатов измерений метода ANOVA получены завышенные оценки характеристик СКО (табл. 3), что может привести к ошибкам характеристики (например, неверная оценка общего среднего, неверная оценка неоднородности).

Таблица 2. Режимы сушки проб на эталонной установке на основе воздушно-тепловой сушки из состава ГЭТ 173-2017

Table 2. Sample drying modes of the certified air-heat drying instrument included in the GET 173-2017

Наименование пробы	Температура сушки, °С	Масса навески, г	Время сушки
Модельное вещество	105	5	30 минут, досушка 30 минут
Молоко сухое	125	5	25 минут
Угли бурые	105	2	30 минут
Мука пшеничная	105	5	30 минут, досушка 30 минут

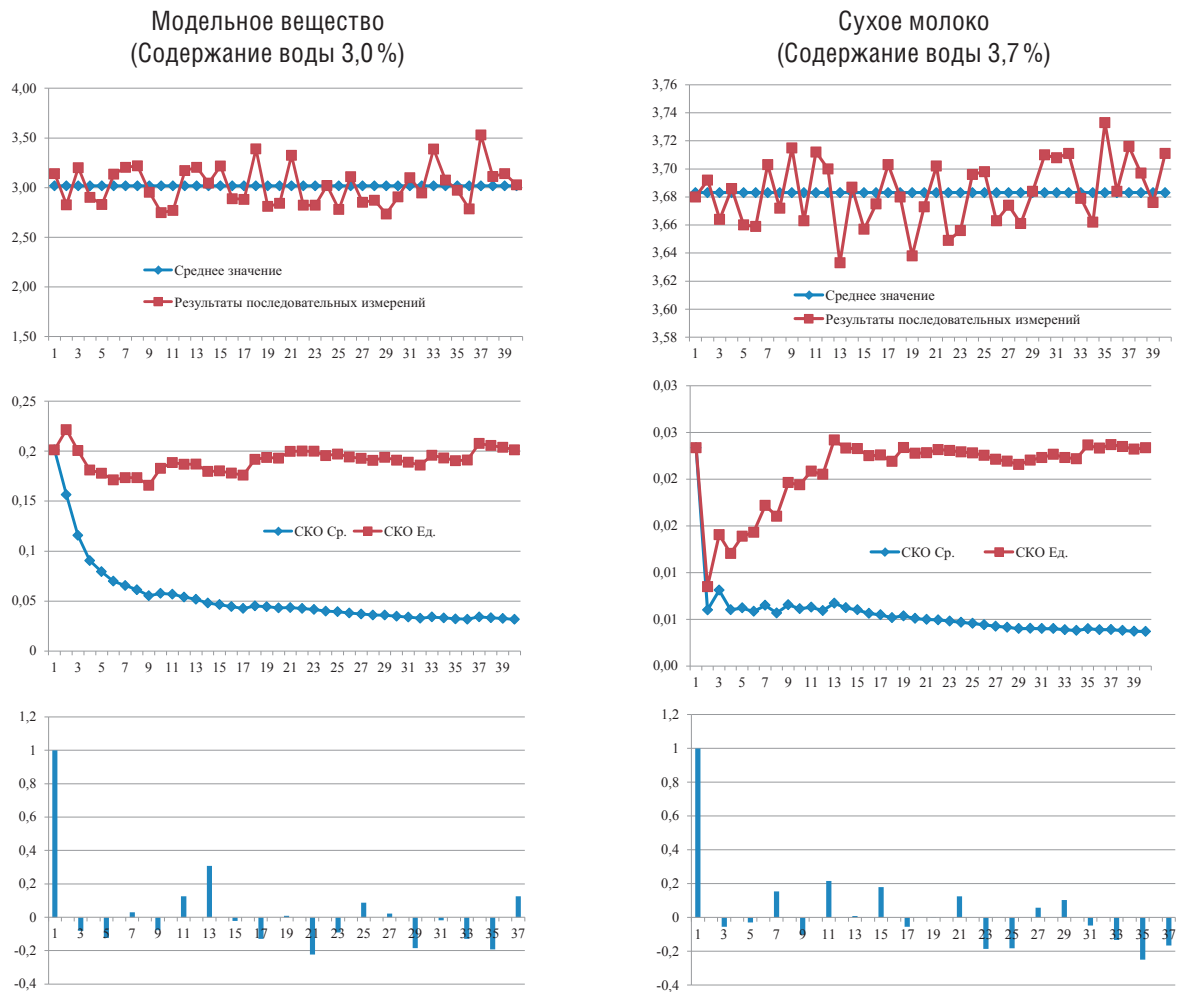


Рис. 3. Результаты обработки и интерпретации результатов измерений массовой доли воды на основе реальных экспериментальных данных для модельного вещества и молока сухого

Fig. 3. Processing and interpretation of the measurement data on the water mass fraction based on experimental data for model substance and milk powder

Таблица 3. Сводные данные по установлению характеристик прецизионности смоделированных результатов измерений предложенными методами и по методу ANOVA

Table 3. Summary data on the determination of the precision characteristics of modelled measurement results by the proposed methods and by the ANOVA method

Наборы данных	Результаты расчет с помощью ANOVA		Результаты расчета с помощью функции Колмогорова		Параметры, задаваемые для моделирования методом Монте-Карло	
	СКО _{неоднор.}	СКО _{метод}	СКО _{неоднор.}	СКО _{метод}	СКО _{неоднор.}	СКО _{метод}
Набор данных, отвечающий модели случайного параметра	0,045	0,026	0,031	0,020	0,050	0,025
Набор данных, отвечающий модели случайного блуждания	0,090	0,057	0,050	0,021	0,050	0,025

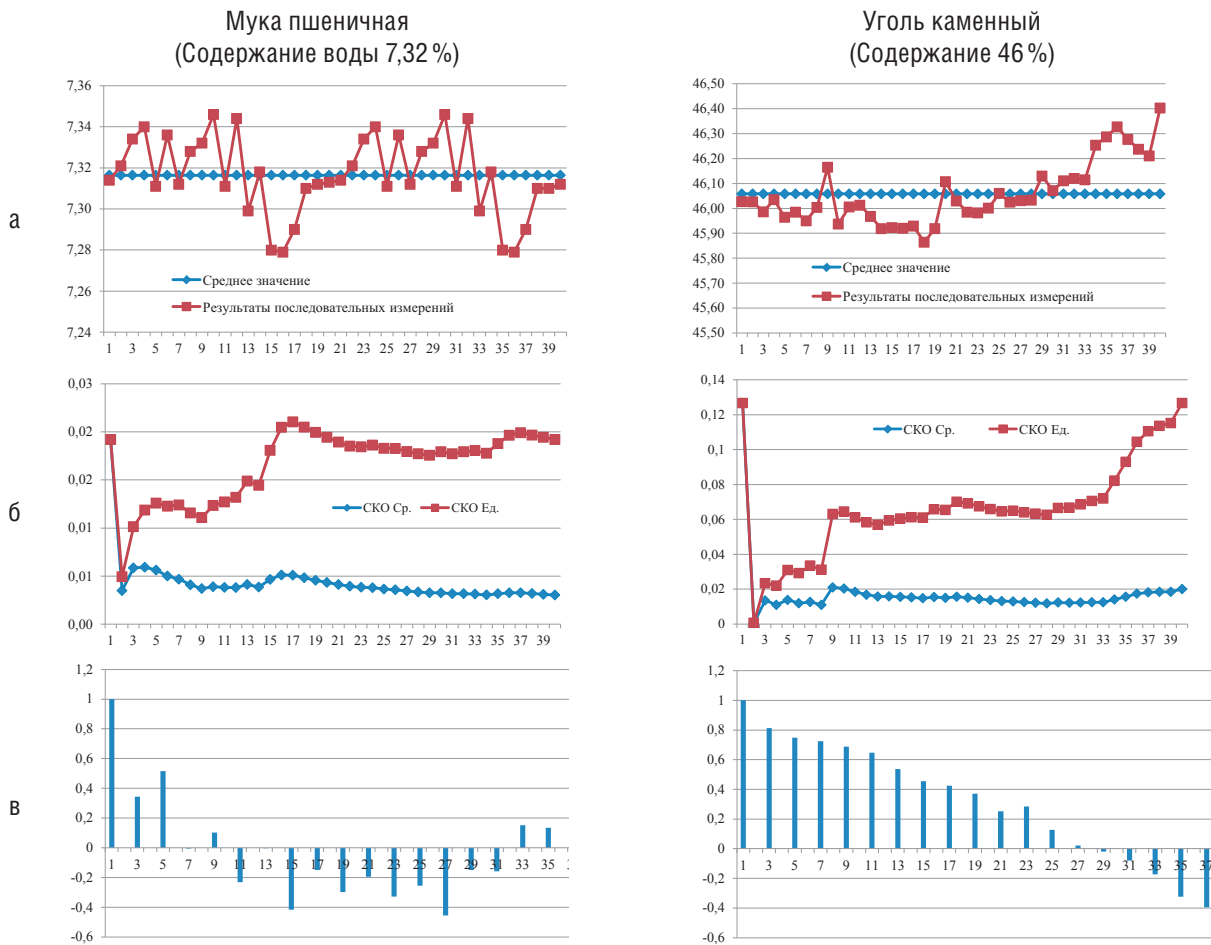


Рис. 4. Результаты обработки и интерпретации результатов измерений массовой доли воды на основе реальных экспериментальных данных для муки пшеничной и угля каменного

Fig. 4. Processing and interpretation of the measurement data on the water mass fraction based on experimental data for wheat flour and coal

В табл. 3 и 4 представлены результаты СКО, характеризующего неоднородность (СКО неоднор.), и СКО, обусловленного применяемой методикой измерений (СКО метод.).

Затем была подтверждена возможность использования предложенного подхода при обработке и интерпретации экспериментальных данных. Используются

данные по измерению массовой доли воды в материалах-кандидатах в стандартные образцы: мука пшеничная и уголь. На этапе оценки неоднородности материала и установления аттестованного значения выполнены пять серий по восемь последовательных измерений термогравиметрическим методом. В таблице 4 представлены результаты СКО, характеризующего

Таблица 4. Сводные данные по установлению характеристик прецизионности экспериментальных данных предложенным методом и методом ANOVA

Table 4. Summary data on the determination of the precision characteristics of the experimental data by the proposed method and the ANOVA method

Материал (вещество) – кандидат в СО	ANOVA		Модель случайного блуждания	
	СКО _{неоднор.}	СКО _{метод.}	СКО _{неоднор.}	СКО _{метод.}
Мука пшеничная	0,012	0,015	0,011	0,013
Уголь каменный	0,110	0,060	0,050	0,050

неоднородность, и СКО, обусловленного применяемой методикой измерений.

Из полученных данных (табл. 4) показано, что результаты измерений массовой доли воды в углях непригодны для характеристики, поскольку выявлены эффекты корреляции единичных результатов, обусловленные, возможно, недоработкой процедур отбора навески для анализа из подготовленного общего объема, что, в свою очередь, приводит к накоплению ошибки и росту СКО от неоднородности в том числе.

Результаты, полученные на муке пшеничной, могут быть обработаны как по методу случайного блуждания, так и однофакторным дисперсионным анализом ANOVA, что позволяет сделать вывод об отсутствии нарушений в пробоподготовке и отборе навесок и отсутствии некорректной оценки СКО от неоднородности.

Заключение

1. Рассмотрены модели случайного параметра и случайного блуждания для оценки среднего квадратического отклонения от неоднородности при оценивании метрологических характеристик стандартных образцов и для контроля качества пробоподготовки.

Изучено поведение общего среднего, стандартного отклонения, стандартного отклонения среднего и функции автокорреляции на теоретических (смоделированных данных) для модели случайного параметра и случайного блуждания. Полученные зависимости подтверждены результатами экспериментальных данных при определении массовой доли воды в твердых влажных веществах. Показана необходимость дополнительного обоснования метода ANOVA для оценки стандартного отклонения от неоднородности в случае наличия эффектов, описываемых моделью случайного блуждания, которые зачастую проявляются при выполнении измерений с помощью методов, разрушающих

структуру вещества, и в случае, когда возможно получение только единичных (однократных) измерений характеристик состава вещества.

2. Предложенный подход может быть использован при интерпретации результатов измерений путем проведения на начальном этапе оценки поведения текущей дисперсии и автокорреляционной функции ряда полученных результатов измерений. При возникновении подозрений о несоответствии данных модели случайного параметра необходима проверка гипотезы о стационарности ряда результатов измерений на основе применения теста Дики-Фуллера.

Предложенный подход может быть использован при разработке статистических критериев проверки качества пробоподготовки материала CO, а также алгоритмов обработки измерительной информации и принятия решений в задаче характеристики CO гетерогенных материалов..

Вклад соавторов

Медведевских С. В.: определение замысла и методологии статьи, анализ данных. Сбор литературных данных, курирование данных. Сбор литературных данных на иностранных языках и их анализ.

Медведевских М. Ю.: концепция и инициация исследования. Критический анализ и доработка текста. Сбор литературных данных на иностранных языках и их анализ.

Крашенинина М. П.: подготовка первоначального варианта текста статьи, компьютерная работа с текстом, написание текста. Получение экспериментальных данных.

Все авторы прочитали и одобрили окончательный вариант рукописи.

Конфликт интересов: автор статьи является членом редакционной коллегии.

ЛИТЕРАТУРА

1. ISO Guide 35–2017 Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability
2. Медведевских С. В., Медведевских М. Ю., Крашенинина М. П. Особенности обработки результатов единичных измерений при характеристике стандартных образцов // Сборник докладов международной научно-технической конференции Математическая, статистическая и компьютерная поддержка качества измерений. Санкт-Петербург. 2018. С. 94–97.

REFERENCES

1. ISO Guide 35–2017 Reference materials – Guidance for characterization and assessment of homogeneity and stability
2. Medvedevskikh S. V., Medvedevskikh M. Yu., Krasheninina M. P. Features of processing the results of single measurements when characterizing standard samples. In the collection of reports of the international scientific and technical conference. International Seminar Mathematics, statistics and computation to support measurement quality, D. I. Mendeleev Institute for Metrology, St. Petersburg, 29–31 May 2018. (In Russ.).

3. Медведевских С. В., Крашенинина М. П., Медведевских М. Ю. Оценка качества подготовки материалов стандартных образцов твердых влажных вещества // Сборник докладов III международной научной конференции «Стандартные образцы в измерениях и технологиях». Екатеринбург. 2018. С. 132–134.
4. Медведевских М. Ю., Сергеева А. С., Крашенинина М. П. Стандартные образцы в области влагометрии (обзор) // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2015. № 6. Т. 81. С. 66–71.
5. Медведевских М. Ю., Казеннова Н. К., Крашенинина М. П. Аттестация методик измерений и оценка применимости стандартных образцов массовой доли влаги для контроля качества пищевых продуктов в процессе их производства, переработки и хранения // Стандартные образцы. 2013. № 4. С. 40–45.
6. Крашенинина М. П., Медведевских М. Ю., Медведевских С. В., Неудачина Л. К., Собина Е. П. Оценка метрологических характеристик стандартного образца состава молока сухого с использованием первичного и вторичного государственных эталонов // Измерительная техника. 2013. № 9. С. 67–71.
7. Сиренек В. А. Связь релаксационных уравнения массопереноса с моделями «случайного блуждания» и способы решения диффузионных задач на их основе // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2014. № 23. Т. 49. С. 93–96.
8. Тяникова Н. Д., Тимонин В. И. Метод вычисления точных распределений статистик типа Колмогорова-Смирнова в случае нарушений однородности и независимости анализируемых выборок // Наука и образование им. Баумана. 2014. № 11. С. 227–237.
9. Van der Veen A. M. H., Linsinger T., Pauwels J. Uncertainty calculations in the certification of reference materials. Homogeneity study // Accreditation and quality assurance. 2001. Т. 6. № 1. С. 26–30.
10. ISO 116448–1:2003(E) Statistical aspects of sampling from bulk materials – Part 1: General principles.
11. Миллер Б. М., Панков А. Р. Теория случайных процессов. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. 320 с.
12. Dickey D. A., Fuller W. A. Distribution of the Estimators for Autoregressive Time Series with a Unit Root // Journal of the American Statistical. 1979. № 74. pp. 427–431.
13. ГОСТ Р 54500.3.1–2011 Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения. Дополнение 1. Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло. М.: Стандартинформ, 2013.
14. Эталонная установка на основе термогравиметрического анализа с масс-спектрометрическим детектированием в составе государственного первичного эталона ГЭТ 173/ М. Ю. Медведевских и др. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2018. Т. 84. № 6. С. 63–69.
3. Medvedevskikh S. V., Krasheninina M. P., Medvedevskikh M. Yu. Estimation of material preparation quality of certified reference materials of solid wet substances. Conference abstracts III international scientific conference «Reference Materials in Measurement and Technology». UNIM, Ekaterinburg, 11–14 September 2018. (In Russ.).
4. Medvedevskikh M. Yu., Sergeeva A. S., Krasheninina M. P. Certified reference materials in moisture measurements (Review). Industrial laboratory. 2015;81(6):66–71. (In Russ.).
5. Medvedevskikh M. Yu., Kazennova N. K., Krasheninina M. P. Certification of measurement techniques and assessment of the applicability of standard samples of the mass fraction of moisture for the control of the quality of food products during their production, processing and storage. Reference materials. 2013;4:40–45. (In Russ.).
6. Krasheninina M. P., Medvedevskikh M. Yu., Medvedevskikh S. V., Neudachina L. K., Sobina E. P. Evaluation of the metrological characteristics of the certified reference material of the dry milk composition using the primary and secondary state standards. Measuring technique. 2013;9:67–71. (In Russ.).
7. Sirenek V. A. Link relaxation equations mass transfer models «Random walks» and ways of solving diffusion of tasks on their basis. Bulletin of St PbSIT(TU). 2014;49(23):93–96. (In Russ.).
8. Tiannikova N. D., Timonin V. I. The method of calculating the exact distributions of the Kolmogorov-Smirnov statistics in case of violation of homogeneity and independence of the analyzed samples. Science and Education of Bauman MSTU. 2014;11:227–237. (In Russ.).
9. Van der Veen A. M. H., Linsinger T., Pauwels J. Uncertainty calculations in the certification of reference materials. Homogeneity study. Accreditation and quality assurance. 2001;6(1):26–30.
10. ISO 116448–1:2003(E) Statistical aspects of sampling from bulk materials – Part 1: General principles.
11. Mille B. M., Pankov A. R. The theory of random processes. Moscow, FIZMATLIT, 2002, 320 p. (In Russ.).
12. Dickey D. A., Fuller W. A. Distribution of the estimators for autoregressive time series with a unit root. Journal of the American Statistical. 1979;74:427–431.
13. GOST R54500.3.1–2011 Uncertainty of measurement. Part 3. Guidance on the expression of measurement uncertainty. Appendix 1. Transformation of Distributions Using the Monte Carlo Method. Standartinform, Moscow, 2013. (In Russ.)
14. Medvedevskikh M. Yu., Krasheninina M. P., Sergeeva A. S., Shokhina O. S. A reference installation based on thermo-gravimetric analysis with mass-spectrometric detection as a part of the state primary standard GET. Industrial laboratory 2018;84(6):63–69. <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2018-84-6-63-68>. (In Russ.)

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Медведевских Сергей Викторович – канд. техн. наук, директор ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии».

Российская Федерация, 620075, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4
e-mail: uniim@uniim.ru
ORCID iD: 0000-0003-3084-1612

Медведевских Мария Юрьевна – канд. техн. наук, зав. лабораторией метрологии влагометрии и стандартных образцов ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии».

Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4
e-mail: lab241@uniim.ru
Researcher ID: G-6171–2017

Крашенинина Мария Павловна – канд. техн. наук, старший научный сотрудник лаборатории метрологии влагометрии и стандартных образцов, ФГУП «Уральский научно-исследовательский институт метрологии».

Российская Федерация, г. Екатеринбург, ул. Красноармейская, д. 4
e-mail: krasheninina_m@uniim.ru
Researcher ID: B-8302–2019

INFORMATION ABOUT THE AUTHORS

Sergei V. Medvedevskikh – Ph. D. (Engineering), Director of Ural Research Institute for Metrology (UNIIM).

4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation
e-mail: uniim@uniim.ru
ORCID iD: 0000-0003-3084-1612

Maria Yu. Medvedevskikh – Ph. D. (Engineering), Head of Laboratory for Moisture Measurement and Certified Reference Materials, Ural Research Institute for Metrology.

4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation
e-mail: lab241@uniim.ru
Researcher ID: G-6171–2017

Maria P. Krasheninina – Ph. D. (Engineering), Deputy Head of the Laboratory for Moisture Measurement and Certified Reference Materials, Ural Research Institute for Metrology.

4 Krasnoarmeyskaia St., Ekaterinburg, 620075, the Russian Federation
e-mail: krasheninina_m@uniim.ru
Researcher ID: B-8302–2019