

На правах рукописи

ЧУХЛАНЦЕВА МАРИНА МИХАЙЛОВНА

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ ПРИБОРОВ
КОМПЬЮТЕРНОГО ИНВЕРСИОННОГО
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЧЕСКОГО АНАЛИЗА СОСТАВА ВЕЩЕСТВ**

Специальность: 05.11.13 – Приборы и методы контроля природной
среды, веществ, материалов и изделий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Томск-2002

Диссертация выполнена на кафедре компьютерных измерительных систем и метрологии Томского политехнического университета.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор
Муравьёв Сергей Васильевич

Научный консультант – кандидат химических наук, доцент
Пикула Нина Павловна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Недавний Олег Иванович,
кандидат технических наук, с.н.с.
Иванов Юрий Алексеевич

Ведущая организация – Сибирский Государственный Ордена
Трудового Красного Знамени научно-
исследовательский институт метрологии
(СНИИМ, г. Новосибирск)

Защита состоится 23 декабря 2002 г. в 15-00 на заседании диссертационного совета Д212.269.09 в Томском политехническом университете по адресу: 634028, г. Томск, ул. Савиных, 7.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан ____ ноября 2002 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета

Б.Б. Винокуров

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Установление значений физических величин, характеризующих состав веществ или материалов, является неизбежной операцией при решении многих практических задач: испытаниях веществ или материалов (контрольных, сертификационных, аттестационных, приёмо-сдаточных и т.д.), контроле качества продукции (производственном, приёмочном, выходном и т.д.), анализе объектов окружающей среды, биологических проб при диагностических исследованиях, при поисковых и геологоразведочных работах и др. Но какова бы ни была цель исследования, при принятии обоснованных решений необходимо получение достоверной информации о значениях физических величин, характеризующих состав веществ и материалов.

Достоверность результатов таких испытаний зависит, в свою очередь, от уровня их метрологического обеспечения (МО), реализуемого в виде методик испытаний и оценки их результатов; необходимых средств измерений; системы подтверждения метрологической пригодности измерительного оборудования и т.д.

Большинство сертификационных испытаний и измерений основано на применении аналитических методов и приборов универсального назначения, предназначенных для косвенных измерений, требующих индивидуальной градуировки применительно к конкретной аналитической процедуре, устанавливаемой методикой химического анализа. Известны такие методы количественного и качественного анализа, как хроматография, спектрофотометрия, электрохимический анализ и др. Среди методов электрохимического анализа состава наиболее широкое распространение получил полярографический метод, известный также как инверсионный вольтамперометрический (ИВ) анализ. До последнего времени при создании МО приборов ИВ-анализа и стандартизации применяемых технических средств приходилось руководствоваться лишь общими подходами к регламентации метрологических характеристик (МХ) средств измерений (СИ) и показателей их метрологической надёжности (МН), сформулированными в ряде нормативных документов. Однако данные подходы

нуждаются в конкретизации применительно к компьютерным вольтамперометрическим анализаторам.

Цель работы состоит в разработке метрологического обеспечения приборов компьютерного инверсионного ИВ-анализа состава веществ, в том числе процедур оценивания и нормирования их метрологических характеристик и показателей метрологической надёжности.

Основными задачами, решаемыми в диссертационной работе в связи с поставленной целью, являются следующие:

1. Анализ состояния метрологического обеспечения приборов компьютерного инверсионного ИВ-анализа состава веществ, выбор современного подхода к организации метрологического обеспечения указанных приборов.
2. Анализ влияющих факторов на процесс измерения методом инверсионной вольтамперометрии и выбор объекта метрологического исследования.
3. Построение модели погрешности компьютерных инверсионно-вольтамперометрических анализаторов.
4. Оценивание и нормирование метрологических характеристик и показателей метрологической надёжности анализаторов.
5. Разработка методологии поверки современных компьютерных вольтамперометрических анализаторов.

Методы исследований. В работе преимущественно использованы методы дисперсионного статистического анализа выборочных экспериментальных данных.

Достоверность результатов работы обусловлена корректностью методик постановки эксперимента, использованием государственных стандартных образцов состава элементов и стандартизованного оборудования, проведением экспериментов с многократными наблюдениями. Обработка и трактовка результатов измерений осуществлялась в соответствии с существующими метрологическими правилами и нормами Государственной системы обеспечения единства измерений.

Научная новизна

1. Предложена процедура построения модели погрешности измерений компьютерных инверсионно-вольтамперометрических анализаторов.
2. Экспериментально установлена модель погрешности измерений анализаторов, которая описывается нормальным распределением случайной составляющей погрешности при незначимой систематической составляющей.
3. По результатам расчётно-экспериментальных исследований установлена кубическая полиномиальная зависимость погрешности анализаторов от времени.
4. Разработана, программно реализована, теоретически и экспериментально обоснована методология проведения поверки анализаторов по результатам выборочных экспериментальных данных с малым числом наблюдений.

Практическая ценность. Полученные в работе результаты могут быть использованы при нормировании метрологических характеристик и показателей метрологической надёжности компьютерных ИВ-анализаторов различных типов.

Предложенная компьютерная реализация методики поверки ИВ-анализаторов позволяет осуществлять непрерывный контроль их метрологической «исправности» непосредственно на месте эксплуатации.

Реализация результатов. Результаты исследований по теме диссертации использованы при выполнении следующих проектов:

- разработка и постановка на производство анализаторов вольтамперометрических типа ТА, ВОЛАН, СТА;
- НИОКР вольтамперометрического анализатора ТА-4 для контроля качества и экологической безопасности продукции (государственный контракт № 12/2000 от 15 сентября 2000 г., заказчик – Минпромнауки России, департамент фундаментальных и поисковых исследований в области естественных и гуманитарных наук).

Вольтамперометрические анализаторы типа ТА-1, ТА-2, СТА и измерительная информационная система ВОЛАН по разработанным автором про-

граммам прошли испытания с целью утверждения типа в следующих Государственных центрах испытаний средств измерений: Всероссийский НИИ физико-технических и радиотехнических измерений (г. Москва), Сибирский государственный НИИ метрологии (г. Новосибирск). Эти приборы включены в государственный реестр СИ Российской Федерации, Беларуси, Украины и Казахстана. Освоен их серийный выпуск в таких научно-производственных предприятиях г. Томска, как ООО «НПО Техноаналит», НПК «РИПС», ООО «Инновации Технологии Материалы». Анализаторы используются во многих аккредитованных испытательных, аналитических лабораториях г. Томска, России, стран СНГ, в том числе для сертификационных испытаний.

Результаты работы используются также в Томском политехническом университете для проведения лекционных, практических и лабораторных занятий по дисциплинам «Метрология», «Метрология, стандартизация и сертификация».

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены на 7 региональных, Всероссийских и международных конференциях: Научно-практическая конференция “Опыт, проблемы и перспективы развития химической науки и образования”, посвящённая 100-летию ТПУ, г. Томск, 1996 г.; II областная научно-практическая конференция «Качество во имя лучшей жизни», г. Томск, 1997 г.; III Всероссийская конференция «Экоаналитика-98» с международным участием, г. Краснодар, 1998 г.; IV Всероссийская конференция «Экоаналитика-2000» с международным участием, г. Краснодар, 2000; Международный конгресс «Сертификационные испытания пищевой продукции – XXI век», г. Екатеринбург, 2000; I Всероссийская конференция «Аналитические приборы», г. Санкт-Петербург, 2002.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, из них 4 – в центральных изданиях. Результаты исследований и разработок изложены также в отчётах о НИОКР и технической документации на соответствующие анализаторы.

Основные положения, выносимые на защиту.

1. Методика анализа влияющих факторов на процесс измерения методом инверсионной вольтамперометрии.
2. Алгоритм построения модели погрешности измерений компьютерных ИВ-анализаторов.
3. Алгоритм и результаты экспериментальных исследований при оценивании составляющих погрешности измерений компьютерных инверсионно-вольтамперометрических анализаторов, подтверждающие нормальное распределение случайной составляющей погрешности при незначимой систематической.
4. Результаты расчётно-экспериментального оценивания показателей метрологической надёжности, подтверждающие кубическую полиномиальную зависимость погрешности измерений анализатора от времени, позволяющие провести корректировку межповерочного интервала.
5. Методика поверки компьютерных вольтамперометрических анализаторов.
6. Результаты государственных испытаний анализаторов для целей утверждения их типа, подтверждающие апробацию и утверждение методики поверки.

Структура и объём работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения, списка литературы и приложения. Работа содержит 151 страниц основного текста, 34 рисунка, 11 таблиц. Список литературы включает 100 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи исследования, перечислены полученные новые результаты и дано краткое содержание глав.

В первой главе проводится анализ состояния измерений в аналитических лабораториях на период введения обязательной сертификации в России в начале 1990-х годов с учетом технического и метрологического аспектов этой проблемы.

Показано, что перед отечественными аналитическими лабораториями стояла общая серьёзная задача повышения уровня аналитической и метрологической базы: обновить парк аналитических приборов современными средствами измерений утверждённых типов; перейти на анализ состава веществ и материалов, объектов окружающей среды по современным стандартизованным методам и методикам химического анализа.

Широкое распространение для такого анализа получил метод инверсионной вольтамперометрии. Его суть заключается в следующем: определяемый компонент концентрируется электрохимически (из раствора подготовленной

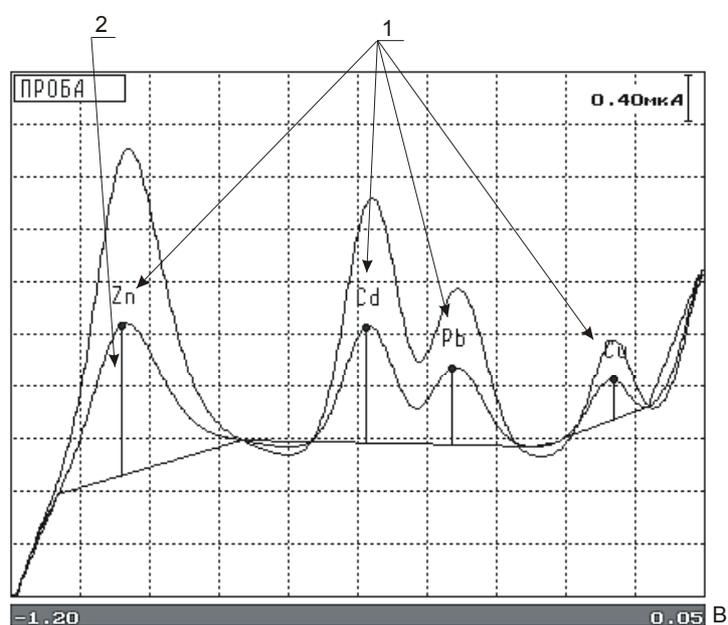


Рис. 1 – Характерный вид вольтамперограмм
1 – определяемые элементы в анализируемой пробе;
2 – аналитический сигнал определяемого элемента

аналитической пробы) на индикаторном электроде (образуя амальгаму или плёнку на поверхности ртутного или твёрдого электрода), а затем при обратном (электролитическом) процессе переводится вновь в раствор. При этом регистрируется изменение электрохимической характеристики электрода: ток, потенциал – аналитический сигнал (вольтамперограмма, рис. 1).

Тенденция развития МО ИВ-анализаторов по мере их совершенствования с момента начала их применения в аналитических лабораториях приведена на рис. 2.

Изучение фактического состояния дел с метрологическим обеспечением ИВ-анализаторов позволило выявить следующие обстоятельства:

- разными производителями нормируются различные комплексы МХ, связанные как с основным назначением (измерение концентрации), так и с други-

ми техническими характеристиками, определяющими режим анализа состава веществ;

- проверка МХ совмещается с метрологической аттестацией методик анализа, что не всегда объективно характеризует инструментальную погрешность;

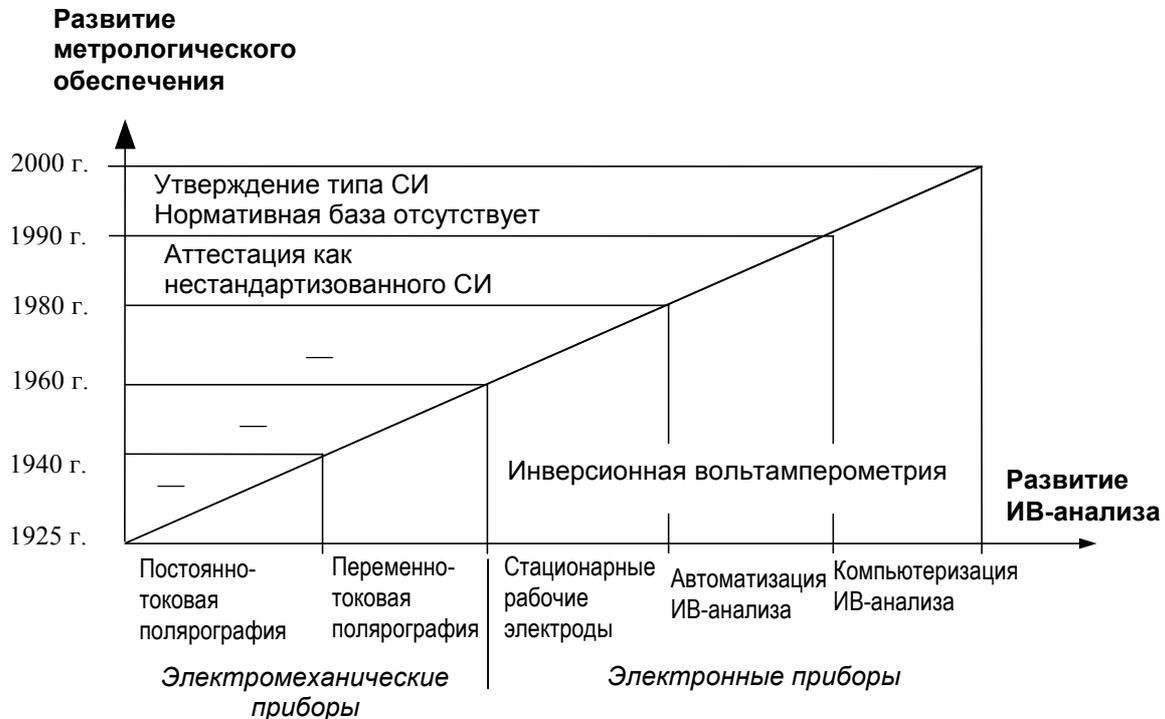


Рис. 2 – Основные вехи развития МО приборов ИВ-анализа

- модель погрешности анализаторов однозначно не определена, в большинстве случаев принимается существенной систематическая составляющая погрешности; составляющие погрешности анализаторов оцениваются, как правило, по параметрам аналитического сигнала (ток, высота), а не по концентрации определяемого элемента;
- МХ проверяются, как правило, для следующих элементов: Zn, Cd, Cu, Pb;
- МХ нормируются обычно для единичных экземпляров анализаторов, а не для СИ определённого типа, выпускаемых серийно (т.е. без перехода к генеральной совокупности);
- отсутствует нормативная база по МО анализаторов с режимом инверсионной вольтамперометрии с накоплением.

Это привело к существованию различных методик поверки, которые зачастую материалоемкие и трудоёмкие, в то время как обоснованной общей методоло-

гии поверки вольтамперометрических анализаторов в их современной программно-аппаратной компьютерной реализации не существует.

Не проработаны также вопросы обеспечения метрологической надёжности ИВ-анализаторов на различных стадиях их жизненного цикла.

В диссертационной работе проблема исследования и разработки МО приборов компьютерного ИВ-анализа состава веществ (в дальнейшем – анализаторов) решается в два этапа:

1. Выбор комплекса нормируемых метрологических характеристик.
2. Обеспечение метрологической надёжности.

Содержание этапа 1 раскрывается ниже в описании глав 2 и 3, а этапа 2 – в изложении глав 4 и 5.

Во второй главе «Выбор комплекса нормируемых метрологических характеристик компьютерных анализаторов с режимом инверсионной вольтамперометрии» проводится выбор номенклатуры и нормирование значений МХ анализаторов.

При анализе основных факторов, влияющих на процесс измерения концентрации элементов в современных компьютерных анализаторах, являющихся по существу интеллектуальными СИ, рассмотрены три аспекта:

- суть метода ИВ с учётом таких категорий химического анализа, как качественный и количественный анализ;
- современная техническая аппаратная реализация;
- связь с нормируемыми комплексами метрологических характеристик по нормативным документам, в частности, по ГОСТ 8.009.

Автором выявлено по крайней мере 15 факторов, обусловленных сутью метода ИВ и связанных с техническими характеристиками анализаторов, предназначенными для определения результатов измерений; характеристиками их погрешностей и характеристиками чувствительности к влияющим величинам.

Для количественного определения содержания элемента в пробе используются метод добавки к пробе раствора с известной концентрацией и свойство линейности градуировочного графика. Измеряемое значение C_x концентрации

анализируемого элемента в пробе вычисляется анализатором по формуле:

$$C_x = \frac{I_1 \cdot V_d \cdot V_{\text{мин}}}{(I_2 - I_1) \cdot V_{\text{пр}} \cdot V_{\text{ал}}} \cdot C_d, \quad (1)$$

где C_d – концентрация аттестованной смеси (АС) элемента, из которой делается добавка к анализируемой пробе; I_1, I_2 – высоты пиков аналитических сигналов, полученных при регистрации вольтамперограмм анализируемой пробы и пробы с добавкой соответственно; V_d – объём добавки АС элемента; $V_{\text{ал}}$ – объём аликвоты пробы, взятой для ИВ-анализа из минерализата; $V_{\text{мин}}$ – объём минерализата подготовленной к измерению пробы; $V_{\text{пр}}$ – объём пробы, взятой для анализа.

При этом исключаются субъективные погрешности при обработке результатов косвенных измерений. Измеренные значения пиков токов аналитических сигналов носят характер промежуточных измерительных данных, а не основных, как это было в докомпьютерную эпоху. Результат измерения концентрации выдаётся пользователю непосредственно в единицах концентрации.

Современная элементная база, а также программно-аппаратное решение анализаторов обеспечивают возможность измерения минимальной концентрации порядка $0,00001 \text{ мг/дм}^3$. Возможность определения микропримесей обусловлена типом и качеством применяемых индикаторных электродов и электродов сравнения, их сроком службы. На точность измерения содержания элемента оказывают влияние также такие связанные с технологией проведения анализа факторы, как интенсивность перемешивания раствора, разрушение мешающих примесей или исключение их мешающего влияния; внешние воздействия (климатические и механические).

Систематизация факторов позволила выбрать объект для дальнейшего метрологического исследования. При выборе объекта исследования приняты во внимание следующие критерии: объём перечня элементов, определяемых методом ИВ; стоимость испытаний; объём испытаний; диапазон охвата рабочей области потенциалов электродом; особенности электродной системы; форма поляризирующего напряжения; возможность параллельных анализов; конструктив-

ное исполнение. При этом принимался в расчет наиболее неблагоприятный с метрологической точки зрения режим эксплуатации СИ.

С целью установления комплекса НМХ в работе в качестве объекта выбраны и исследуются конкретные экземпляры анализатора (в отдельных случаях – выборка экземпляров) заданного типа при анализе аттестованных смесей четырёх химических элементов в двух-электродной ячейке при постоянно-токовом режиме поляризующего напряжения (рис. 3). Анализатор рассматривается как одноблочное СИ по признаку реализуемой измерительной процедуры. Входными независимыми переменными (A_i) являются влияющие факторы, включая входной сигнал (A_1), а выходными зависимыми переменными отклики, т.е. характерные составляющие погрешности $\Delta_{СИ}$.



Рис. 3 – Объект метрологического исследования и схема воздействия факторов на анализатор

В работе детально разработана процедура построения модели погрешности ИВ-анализаторов применительно к выбранному объекту исследования. Она состоит из следующих этапов:

- формулирование цели экспериментальных исследований;
- выбор предполагаемой модели погрешности (совокупности функций влияния и (или) функций совместного влияния);
- выбор и рандомизация плана эксперимента, проведение и первичная обработка результатов эксперимента;
- статистический анализ результатов эксперимента;

- интерпретация результатов исследований.

Для определения частной модели погрешности ИВ-анализатора принята модель 1-го вида по ГОСТ 8.009. Символическая запись объединения (*) составляющих погрешности в реальных условиях применения имеет в данном случае следующий вид:

$$\Delta_{СИ} = \Delta_{о.с} * \overset{\circ}{\Delta}_o * \sum_{i=1}^l \Delta_{доп.i} , \quad (2)$$

где $\Delta_{о.с}$ – систематическая составляющая основной погрешности СИ; $\overset{\circ}{\Delta}_o$ – случайная составляющая основной погрешности СИ; $\sum_{i=1}^l \Delta_{доп.i}$ – объединение дополнительных погрешностей СИ, обусловленных действием влияющих величин и неинформативных параметров входного сигнала СИ (далее – влияющих величин); l – число дополнительных погрешностей.

Следуя современной концепции нормирования МХ, считаем, что характеристики погрешности анализаторов определенного типа отражают свойства генеральной совокупности приборов, позволяя в итоге получить статистическую модель погрешности.

В соответствии с принятой моделью проанализированы составляющие и возможные источники основной и дополнительной погрешности.

Математическая модель основной погрешности анализатора представлена как нестационарная случайная функция времени в виде:

$$\Delta_o(t) = \Delta_{о.с}(t) + \overset{\circ}{\Delta}_o(t). \quad (3)$$

где $\Delta_{о.с}(t)$ – систематическая погрешность; $\overset{\circ}{\Delta}_o(t)$ – случайный стационарный центрированный эргодический процесс.

Для выявления значимости влияющих факторов с использованием дисперсионного анализа, позволяющего обобщить полученные результаты на множество типов ИВ-анализаторов, разработан иерархический (с многосторонней классификацией) план экспериментальных исследований анализаторов. Ис-

ходное множество влияющих факторов предложено сузить до 4 доминирующих с целью экономии ресурсов: 1 – индивидуальное и совместное присутствие (одновременно четырёх) элементов в фоновом электролите при регистрации аналитических сигналов каждого элемента; 2 – диапазон измеряемых сигналов и определяемых концентраций элементов в каждой индивидуальной электрохимической ячейке; 3 – линейность градуировочной характеристики, получаемой от одной, двух и более добавок аттестованного раствора компонента; 4 – устойчивость комплекса к внешним воздействиям (предельные рабочие условия эксплуатации, климатические и механические воздействия). При этом невключенные в план, а также неизвестные, факторы учитываются рандомизацией эксперимента.

В таблице 1 приведена схема организации эксперимента при установлении характеристик погрешности анализаторов различных типов в соответствии с принятой моделью.

Таблица 1 – Схема организации эксперимента для анализаторов ТА, ВОЛАН, СТА

Условия проведения эксперимента	План эксперимента	Оценивание составляющих погрешности
Нормальные	Эксперимент по иерархическому плану для каждого выбранного фактора с разбивкой на блоки по поддиапазнам с регистрацией пиков токов аналитического сигнала и концентрации определяемых элементов	Основная систематическая $\Delta_{o.c.}$; основная случайная Δ_o
Внешние воздействия	Однофакторный эксперимент по каждому воздействию в одной или нескольких точках диапазона с регистрацией концентраций определяемых элементов	Дополнительная погрешность $\Delta_{доп}$

В работе разработан алгоритм оценивания характеристик погрешности, который позволяет не только установить, какие факторы оказывают наибольшее влияние на погрешность анализатора, но и количественно оценить:

- характеристику случайной составляющей погрешности измерения концентрации $\sigma(\Delta)$ в M точках диапазона и вид функциональной зависимости

$\sigma\left(\overset{o}{\Delta}\right)_m$ от измеряемой концентрации либо одно значение во всём диапазоне измерения концентраций;

- границы интервала, в которых с доверительной вероятностью 0,95 находится систематическая составляющая погрешности результатов анализа, обусловленная влиянием каждого (Θ_k) и всеми факторами Θ_v (варьируемая часть);
- характеристику постоянной части систематической составляющей погрешности Θ_o (математическое ожидание);
- границы интервала, в которых с принятой доверительной вероятностью находится систематическая составляющая погрешности $\Delta_c = 1.1\sqrt{\Theta_g^2 + \Theta_o^2}$;
- характеристику общей основной погрешности анализатора $\Delta_{СИ}$ по композиции случайной и систематической составляющих погрешности.

При этом, если неисключёнными систематическими погрешностями пренебрегают, то граница общей основной погрешности определяется границами интервала случайной погрешности $\Delta_{СИ} = t_p \sigma\left(\overset{o}{\Delta}\right)$, где t_p - табличное значение критерия Стьюдента. Если пренебрегают случайной составляющей погрешности, то принимают $\Delta_{СИ} = \Delta_c$.

Для проверки существенности составляющих погрешности использовались критерии ГОСТ 8.207.

В третьей главе «Экспериментальные исследования группы вольтамперометрических анализаторов» рассмотрены завершающие стадии построения модели погрешности, а именно: экспериментальные исследования, обработка и интерпретация результатов.

По результатам экспериментальных исследований проведена обработка данных, сделаны выводы об адекватности предложенной модели погрешности, проведены нормирование метрологических характеристик анализаторов и проверка рациональности выбранного комплекса НМХ.

Эксперимент проводился на анализаторах типа ТА, ВОЛАН, СТА. Исследования проводились для факторов, выбранных автором в гл. 2, на различных экземплярах СИ в соответствии с выбранным планом и в соответствии с требованиями, установленными автором для организации эксперимента. Исследование проводилось во всём диапазоне измерений концентрации исследуемого компонента (0,0001...1,0) мг/дм³. Разбивка на поддиапазоны проводилась выбором соответствующих проб с аттестованным значением концентрации (погрешность не более 1 %) водных растворов Zn, Cd, Pb, Cu. Число интервалов выбиралось равным 3-5. Для проведения анализа использовалась разработанная в ТПУ и аттестованная методика количественного химического анализа указанных металлов в пробах природных, питьевых и др. вод, использование которой не препятствует управлению факторами, выбранными автором для выявления вносимых эффектов. В качестве точечной характеристики $\sigma(\overset{\circ}{\Delta})$ случайной погрешности результата измерения применялась оценка значений среднего квадратического отклонения (СКО) $\sigma(\bar{\bar{X}})$ среднего арифметического $\bar{\bar{X}}$ результата измерения концентрации анализируемого элемента.

Рис. 4 и 5 иллюстрируют примеры СКО случайной составляющей погрешности в разных точках диапазона при совместном и раздельном определении элементов по одной (1) и двум (2) добавкам АС для анализатора ВОЛАН.

В результате экспериментальных исследований установлена модель погрешности измерений анализаторов, которая описывается нормальным распределением случайной составляющей погрешности при незначимой систематической составляющей:

$$\Delta_{СИ} = t_p \sigma(\bar{\bar{X}}) = t_p \sigma(\overset{\circ}{\Delta}), \quad (4)$$

Нормируемыми МХ приборов компьютерного ИВ-анализа предложено считать следующие:

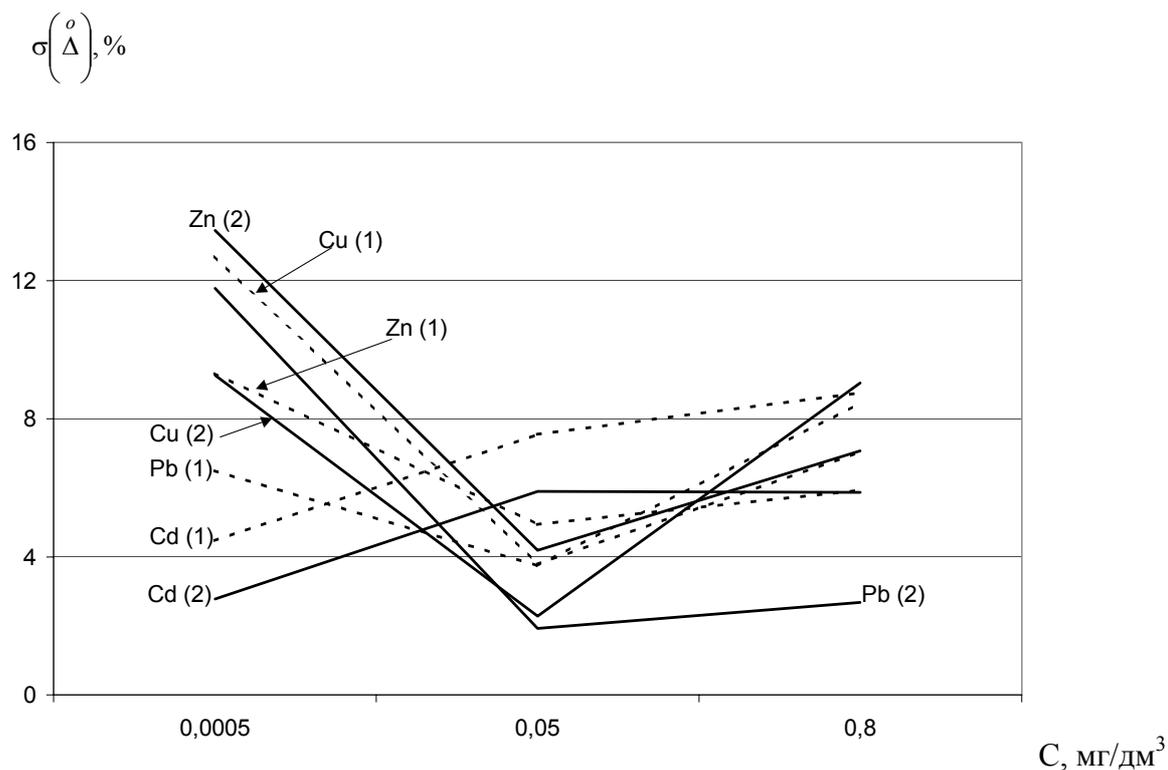


Рис. 4 – СКО случайной погрешности определения концентрации цинка, кадмия, меди и свинца анализатором ВОЛАН при совместном определении элементов (1) – одна добавка, (2) – две добавки

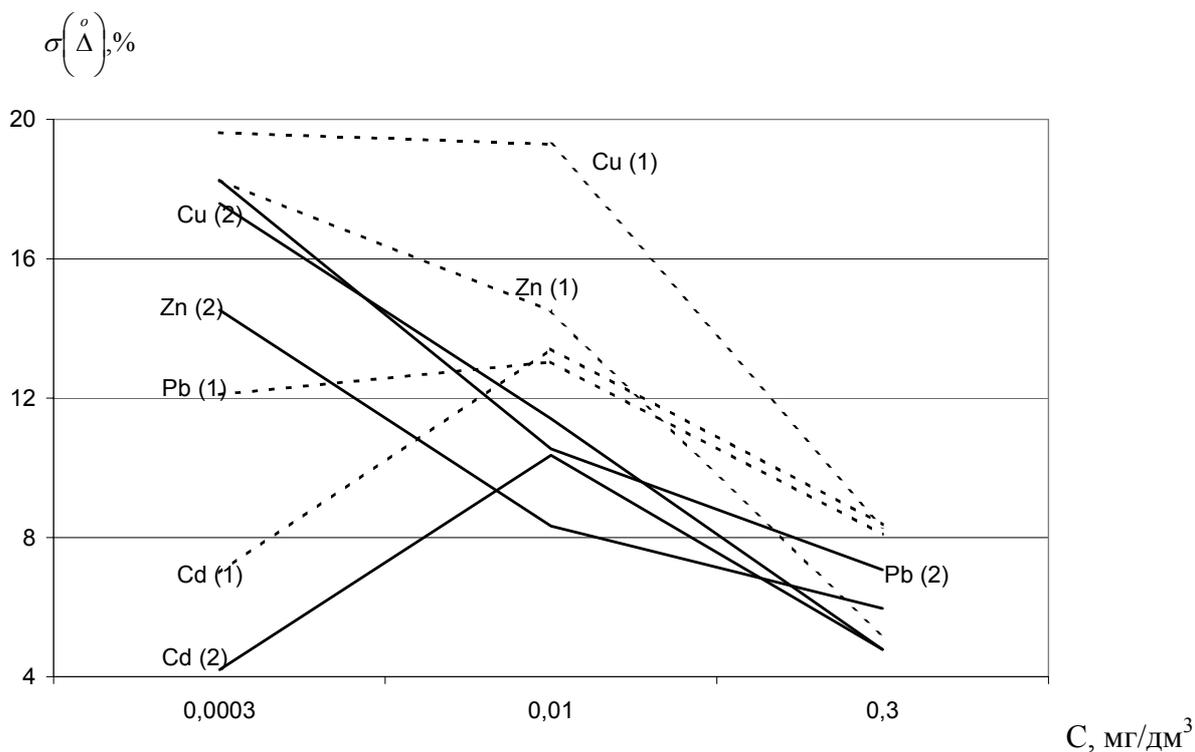


Рис. 5 – СКО случайной погрешности определения концентрации цинка, кадмия, меди и свинца анализатором ВОЛАН при раздельном определении элементов (1) – одна добавка, (2) – две добавки

- диапазон измерения массовых концентраций элементов и компонентов в пробах различных объектов;
- СКО случайной составляющей погрешности измерения концентрации или границы случайной составляющей погрешности измерения концентрации при доверительной вероятности 0,95.

Установлено, что дополнительная погрешность от влияющих факторов пренебрежимо мала и, следовательно, не нормируется.

Выбранный комплекс НМХ является рациональным, т.к. удовлетворяет критериям и требованиям, регламентируемым в ГОСТ 8.009: 1) включает в себя МХ, соответствующую назначению и свойствам СИ данных типов – диапазон измерения концентраций элементов; 2) в комплекс НМХ включены характеристики существенных составляющих модели погрешности СИ; 3) проверена существенность различных составляющих погрешности анализаторов; 4) учтены трудозатраты на конкретные испытания и поверку, которые должны быть возможно меньшими при соблюдении требований достоверности.

В четвёртой главе «Нормирование показателей метрологической надёжности анализаторов» проведено расчётное и расчётно-экспериментальное оценивание показателей МН вольтамперметрических анализаторов: время средней наработки на отказ, вероятность безотказной работы и межповерочный интервал (МПИ).

Показано, что вероятность безотказной работы анализаторов рассматриваемых типов в течение периода времени 1-3 года довольно высока ($> 0,8$). Таким образом, этот период может быть использован для установления длительности МПИ.

Для определения оптимального МПИ автором выбран метод, состоящий в произвольном назначении МПИ с последующей его корректировкой с учётом результатов проведённых проверок большого числа однотипных СИ.

Суть корректировки заключается в том, что для выбранных интервалов времени определяется вероятность $P_{ми}$ метрологической исправности СИ по значениям выборочного среднего $m(t)$ и СКО $\sigma(t)$ распределения характери-

ки погрешности СИ данного типа в данный момент времени и сравнивается с установленной вероятностью P^* .

С целью обоснованного назначения МПИ в работе установлена математическая модель изменения во времени погрешности анализаторов по результатам поверок, производимых автором в Томском ЦСМ в период с 1996 по 2002 гг.

Специфика конструктивного решения и программного обеспечения анализаторов, позволила использовать полиномиальную модель изменения погрешности во времени, учитывающую флуктуационные, обратимые процессы изменения параметров и характеристик приборов (в том числе смену электродов, ячеек и переконфигурацию).

Экспериментально установлено, что выборочное среднее характеристики погрешности $m(t)$ от времени описывается кубической полиномиальной зависимостью (рис. 6) и на основании этой модели МПИ может быть скорректирован до двух лет вместо одного года, назначенного первоначально.

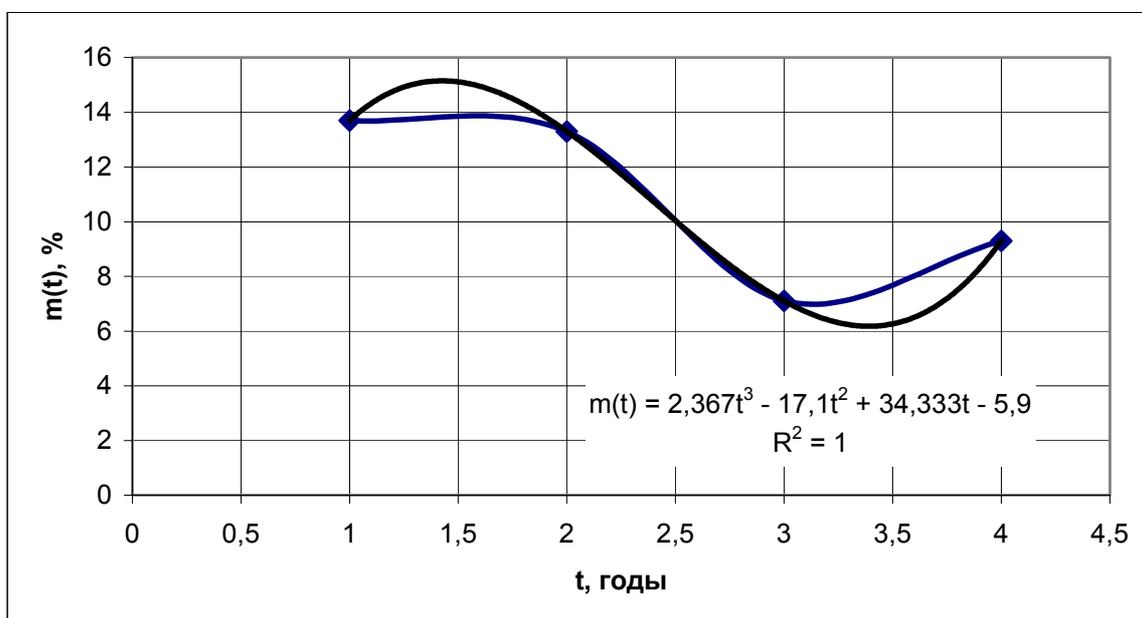


Рис. 6 – Функциональная зависимость выборочного среднего характеристики погрешности от времени

В пятой главе «Разработка методики поверки анализаторов» показано, что установленная статистическая модель погрешности измерений компьютерных вольтамперметрических анализаторов позволяет применить при поверке мето-

ды вероятностно-статистического анализа, что и определяет методологию поверки указанных приборов.

Суть предложенной методики поверки заключается в следующем: используется метод прямых измерений концентрации ионов кадмия в растворе, приготовленного из стандартного образца состава веществ. Выбор из большого числа элементов только кадмия обоснован в гл. 3. Вначале проводится анализ фонового раствора (холостой опыт). Далее проводится анализ контрольного раствора во всех ячейках, получают L выборочных значений измеренных концентраций, где $L = 3...4$ в зависимости от количества ячеек анализатора. Результат усредняют и, используя распределение Стьюдента, определяют доверительные границы погрешности измерения концентрации по СКО случайной составляющей погрешности.

Метрологические характеристики при поверке оцениваются по малому числу наблюдений, что значительно сокращает расходы на поверку, уменьшает время на приготовление растворов, на «отмывание» ячеек и электродов, на проведение самого анализа и других вспомогательных операций.

Вероятностно-статистическое оценивание характеристик погрешности по результатам измерения концентрации в отдельных ячейках позволяет распространить эти характеристики на компьютерный анализатор в целом, имитируя при этом самый неблагоприятный случай в эксплуатации.

Данная методология позволяет также выполнить компьютерную версию методики поверки, которая разработана и реализована для анализаторов типа ТА-2. Измеренные значения концентрации автоматически (без участия поверителя) вносятся в протокол поверки (табл. 2). Таким образом, метрологическая «исправность» анализаторов может контролироваться практически непрерывно на месте эксплуатации.

Таблица 2 – Фрагмент протокола автоматизированной поверки анализатора ТА-2

Введено, мг/дм ³	Найдено, мг/дм ³				$ X_{\text{ср}} - C $, мг/дм ³	$\Theta_{\text{н}}$, мг/дм ³	S, мг/дм ³	Δ , мг/дм ³	$\delta_{\text{конц}}$, %	Вывод
	X_1	X_2	X_3	$X_{\text{ср}}$						
0.001	0.00097	0.00093	0.00077	0.00089	0.00011	0.0002	0.00011	0.0002	22	Не годен
0.1	0.11	0.1	0.12	0.11	0.01	0.02	0.0072	0.013	12	Годен

Приложение содержит акты о реализации результатов диссертационного исследования; сертификаты об утверждении типа средств измерений; инструкцию по подготовке лабораторной посуды, растворов и электродов для анализатора ВОЛАН; примеры результатов расчётно-экспериментальных исследований; образцы документов из комплекта, представляемого на испытания с целью утверждения типа СИ; протоколы поверки.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

При выполнении работы получены следующие основные научные и практические результаты:

1. Разработана и опробована процедура построения модели погрешности измерений компьютерных инверсионно-вольтамперометрических анализаторов.
2. Экспериментально установлена модель погрешности измерений анализаторов, которая описывается нормальным распределением случайной составляющей погрешности при незначимой систематической составляющей.
3. По результатам расчётно-экспериментальных исследований установлена кубическая полиномиальная зависимость погрешности анализаторов от времени.
4. Разработана, программно реализована, теоретически и экспериментально обоснована методология проведения поверки анализаторов по результатам выборочных экспериментальных данных с малым числом наблюдений.
5. Полученные в работе результаты могут быть использованы при нормировании метрологических характеристик, показателей метрологической надёжности компьютерных ИВ-анализаторов различных типов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах (список приведён в хронологическом порядке):

1. Чухланцева М.М., Пикула Н.П., Городилова В.М. Алгоритмы расчётов оценки метрологических характеристик методик анализа и средств измерений // В сб. "Опыт, проблемы и перспективы развития химической науки и

образования”. Научно-практическая конференция, посвящённая 100-летию ТПУ (14-15 мая 1996 г.), Томск, 1996, с. 70.

2. Пикула Н.П., Закиров Р.М., Чухланцева М.М., Слепченко Г.Б., Мордвинова Н.М. Опыт проведения аттестации и стандартизации методик анализа различных пищевых объектов для целей сертификации // Законодательная и прикладная метрология, №1, 1997, С. 16-17.
3. Пикула Н.П., Чухланцева М.М., Слепченко Г.Б., Мордвинова Н.М., Мазур Ю.П., Городилова В.М. Метрологическое обеспечение методов контроля питьевых и природных вод // Материалы II областной научно-практической конференции “Качество во имя лучшей жизни”, Томск, 1997, с.113.
4. Чухланцева М.М., Пикула Н.П., Закиров Р.М. Проблемы метрологического обеспечения анализаторов универсального назначения для КХА от их разработки до включения в госреестр // Законодательная и прикладная метрология, №4, 1998, с. 32.
5. Чухланцева М.М., Пикула Н.П., Закиров Р.М. Опыт метрологического обеспечения вольтамперометрических анализаторов универсального назначения для КХА // Сб. «Анализ объектов окружающей среды». Тез. докл. III Всероссийской конференции «Экоаналитика-98» с международным участием, Краснодар, 1998, с. 162-163.
6. Чухланцева М.М., Пикула Н.П., Рожков В.С. Качество метрологического обеспечения испытаний // Сб. «Анализ объектов окружающей среды». Тез. докл. IV Всероссийской конференции «Экоаналитика-2000» с международным участием, Краснодар, 2000, с. 244-245.
7. Чухланцева М.М. Процедуры оценивания метрологических характеристик приборов инверсионного вольтамперометрического анализа состава веществ // Датчики и системы, № 10, 2000, с.15-18.
8. Чухланцева М.М., Пикула Н.П. Элементы метрологического обеспечения вольтамперометрических анализаторов состава веществ // Тез. международного конгресса «Сертификационные испытания пищевой продукции – XXI век», Екатеринбург: Изд-во Урал. гос. экон. ун-та, 2000.– С. 46–47.

9. Чухланцева М. М., Пикула Н. П. Метрологическое обеспечение приборов вольтамперометрического анализа // Известия ВУЗов. Химия и химическая технология, т. 45, вып. 3, 2002, с. 32-38.
10. Пикула Н.П., Чухланцева М.М. Тенденции развития метрологического обеспечения вольтамперометрических анализаторов // Тез. I Всероссийской конференции «Аналитические приборы», Санкт-Петербург, 18-21 июня 2002 г., с. 158-160.