

И. В. Мирошниченко¹, М. В. Мирошниченко²

¹ ООО «Термо Техно Украина», Мариуполь, Украина

² Департамент социальной защиты населения Мариупольского горсовета, Мариуполь, Украина

РАСЧЕТ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ ПРИ РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНОМ И ОПТИКО-ЭМИССИОННОМ АНАЛИЗЕ С ПОМОЩЬЮ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ OXSAS КОРПОРАЦИИ THERMO FISHER SCIENTIFIC

Представлена методика расчета неопределенности измерения при определении концентраций химических элементов в образцах методами рентгенофлуоресцентного и оптико-эмиссионного анализа в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения OXSAS корпорации Thermo Fisher Scientific. Поскольку рентгенофлуоресцентный и оптико-эмиссионный методы анализа являются косвенными методами измерения, использующие полиномиальную зависимость между непосредственно измеряемым параметром (интенсивность) и тем, который выдается в качестве результата (концентрация), расчет базируется на вычислении доверительного интервала кривой корреляции сертифицированной концентрации и той, которая получена в результате расчета по калибровочным кривым.

Ключевые слова: неопределенность измерений, расширенная неопределенность, неопределенность измерений при рентгенофлуоресцентном анализе, неопределенность измерений при оптико-эмиссионном анализе, неопределенность измерений при калибровке, доверительный интервал, прослеживаемость измерений.

Введение

Постановка проблемы. Во всех сферах человеческой деятельности, использующих измерения, практическое значение имеет достоверность результата измерения [1]. Однако, ввиду того что невозможно произвести абсолютно точное измерение, остается открытым вопрос насколько результат измерения соответствует реальности, другими словами, возникает необходимость оценить неопределенность измерения.

Результат измерения вместе с указанием его неопределенности позволяет обоснованно сравнить его с другим результатом, независимо от метода определения, а также принять корректное и обоснованное решение о его приемлемости для исследователя и в целом применимости метода как такового для определения химического состава данного материала [2-5].

Анализ последних исследований и публикаций. основополагающим документом, дающим рекомендации по собственно расчету неопределенности и описывающим основные источники неопределенности является «Руководство по выражению неопределенности измерений» (Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM)) [6]. Однако, к сожалению, «Руководство по выражению неопределенности измерений» предоставляет только лишь общие правила для анализа и расчета неопределенности измерения, не углубляясь в подробности и тем более не предоставляя пошаговой инструкции для оценки неопределенности специфичных методов измерения. В результате персонал лабораторий может столкнуться с трудностями при попытке расчета неопределенности измерения, применяя общие принципы к весьма специфичным методикам.

Программное обеспечение OXSAS корпорации Thermo Fisher Scientific позволяет полностью решить эту проблему благодаря встроенным алгоритмам расчета неопределенности в соответствии с документами [6-8].

Изложение основного материала

При измерении концентрации методами рентгенофлуоресцентного и оптико-эмиссионного анализа основными источниками неопределенности являются [9]: пробоотбор, условия транспортировки и хранения отобранных проб, пробоподготовка, стандартные образцы, калибровка прибора, предел обнаружения, дрейф прибора, ошибки оператора, случайные эффекты. Для большей наглядности удобно сгруппировать источники неопределенности по их вкладу в общий бюджет и сформировать диаграмму «причина-следствие», как показано на рис. 1.



Рис 1. Источники неопределенности при рентгенофлуоресцентном и оптико-эмиссионном анализе

Рентгенофлуоресцентный и оптико-эмиссионный методы определения химического состава есть косвенные методы измерения. Непосредственно измеряемой величиной является количество полученных импульсов за определенный промежуток времени, регистрируемых системой детектирования, т.е. интенсивность излучения. Затем с помощью математической модели, учитывающей аппаратный дрейф прибора, предел обнаружения, фон, матричные эффекты, межэлементные влияния выполняется построение калибровочной кривой и интенсивности пересчитываются непосредственно в выходные ве-

личины — концентрации элементов. Неопределенность измерения выражается через определенный доверительный интервал соответствующей кривой зависимости. Доверительный интервал охватывает значения регрессионной функции с указанной пользователем доверительной вероятностью, а также, использует оценочную регрессионную функцию вместе с ассоциированной с ней стандартной ошибкой (Standard Error Estimate – SEE). Рассмотрим основные этапы оценки неопределенности. Калибровка базируется на уравнении измерения:

$$C = \left(\sum_{i=0}^{\max 3} A_i I^i + \sum_j^n a_j C_j \right) \cdot \left(1 + \sum_k^m m_k C_k \right), \quad (1)$$

где C – концентрация элемента; A_i – полиномиальные коэффициенты интенсивности; I – интенсивность, после применения всех этапов коррекций (коррекция дрейфа, коррекция наложений и фона, коррекция внутреннего стандарта, коррекция с помощью кривой отклика и базовой кривой); a_j – аддитивные коэффициенты коррекции интерферирующих элементов; C_j – концентрации интерферирующих элементов; m_k – мультипликативные коэффициенты коррекции интерферирующих элементов; C_k – концентрации интерферирующих элементов.

Все коэффициенты, входящие в уравнение измерения, рассчитываются встроенной в программное обеспечение OXSAS программой множественной регрессии MVR (Multi Variable Regression). Уравнение измерения редко представлено линейным уравнением без коррекций, например таковыми могут быть калибровочные кривые следовых концентраций элементов в чистых металлах. В большинстве же случаев, особенно при использовании оптико-эмиссионной спектрометрии, уравнение измерений при калибровке является нелинейным, и прямой расчет доверительного интервала является невозможным [10]. Однако, несмотря на достаточно сложную и нелинейную в общем случае калибровочную модель, существует линейное уравнение корреляции кривой калибровки:

$$C_{\text{calculated}} = a \cdot C_{\text{certified}} + b, \quad (2)$$

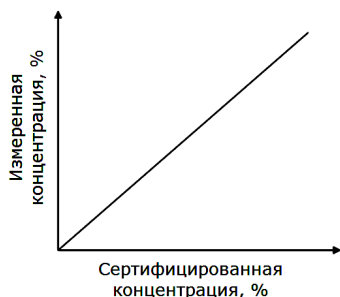


Рис 2. Уравнение корреляции кривой калибровки. Идеальная корреляция коэффициенты уравнения (2) принимают такие значения: $a = 1$, $b = 0$, а график корреляции представлен на рис. 2. Метод расчета неопределенности, применяемый в программном обеспечении OXSAS, базируется на использовании кривой корреляции.

Неопределенность калибровки рассчитывается через доверительный интервал кривой корреляции калибровки, описываемой уравнением (1). Полуширина доверительного интервала или другими словами предел возможного разброса значений относительно определенного уровня концентрации рассчитывается как функция концентрации, по методу наименьших квадратов в соответствии с уравнением:

$$CI(C)/2 = t_{1-\alpha; n-k} \cdot SEE \times \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + (C_I - \bar{C})^2 / \sum_{j=1}^n (C_{\text{certified},j} - \bar{C})^2}, \quad (3)$$

где $CI(C)$ – доверительный интервал при величине концентрации C ; m – число повторных измерений; n – число используемых для построения калибровочной кривой стандартных образцов; k – суммарное количество коэффициентов полинома и коррекций (дрейфа, фона, кривой отклика, интерференций, предела обнаружения); \bar{C} – среднее арифметическое концентраций $C_{\text{certified}}$; t – фактор Стьюдента для уровня значимости α ; C_I – концентрация, рассчитанная на основе измеренной интенсивности.

SEE – стандартная оценка ошибки (Standard Estimate of Error) (остаточная дисперсия уравнения регрессии). Стандартная оценка ошибки SEE фактически отображает качество построенной кривой:

$$SEE = \sqrt{\sum_{j=1}^n (C_{\text{certified}} - C_{\text{calculated}})^2 / (n - k)}, \quad (4)$$

где $C_{\text{certified}}$ – сертифицированная концентрация элемента; $C_{\text{calculated}}$ – рассчитанная концентрация элемента; n – число используемых для построения калибровочной кривой стандартных образцов; k – суммарное количество коэффициентов полинома и коррекций (дрейфа, фона, кривой отклика, интерференций, предела обнаружения); $n - k$ – число степеней свободы.

Для повышения качества калибровочной кривой и увеличения точности определения в области низких концентраций, целесообразно присваивать каждому калибровочному стандарту весовой коэффициент, в зависимости от величины его влияния на калибровочную кривую. Программное обеспечение OXSAS имеет встроенные алгоритмы расчета весовых коэффициентов, и опционально может осуществлять процесс их расчета и учета в автоматическом режиме. В случае, когда при построении калибровочной кривой стандартным образцам присваиваются весовые коэффициенты, уравнение расчета доверительного интервала приобретает следующий вид:

$$CI(C)/2 = t_{1-\alpha; n-k} \cdot SEE \times \sqrt{\frac{1}{\sum_{j=1}^n w_j} + (C_I - \bar{C})^2 / \sum_{j=1}^n w_j (C_{\text{certified},j} - \bar{C})^2}, \quad (5)$$

а средняя концентрация стандартных образцов рассчитывается по формуле:

$$\bar{C} = \sum_{j=1}^n w_j \cdot C_{\text{certified},j} / \sum_k^n w_k, \quad (6)$$

$w_{i,j,k}$ – весовые коэффициенты стандартных образцов.

Расчет неопределенности на основе кривой корреляции калибровки имеет большое преимущество, заключающееся в независимости процедуры расчета от выбранной математической модели пересчета измеренных интенсивностей излучения в концентрации химических элементов. Это достигается благодаря тому, что кривая корреляции, имеющая значение стандартной ошибки оценивания SEE, идентичное таковому у калибровочной кривой, в конечном итоге дает нам информацию насколько расчетные значения совпадают с сертифицированными значениями концентраций калибровочных стандартов.

Очевидно, что чем уже доверительный интервал, тем более прецизионным является результат измерения. Как видно из уравнений (3) и (5), доверительный интервал, а соответственно и неопределенность имеет минимальное значение при величине измеренной концентрации, равной, среднему значению сертифицированных концентраций стандартных образцов, использовавшихся для калибровки. Сам доверительный интервал имеет гиперболическую форму, и соответственно более высокую неопределенность вблизи границ калибровки. Эти обстоятельства имеют важные последствия.

Протяженность диапазона кривой влияет на неопределенность — слишком широкий диапазон, может давать неприемлемое значение неопределенности около краев. Поэтому иногда целесообразно использовать кривую, состоящую из нескольких сегментов, как показано на рис 3.

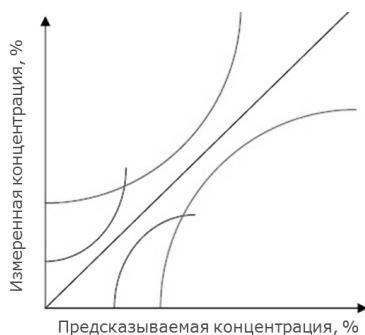


Рис 3. Влияние формы доверительного интервала и количества сегментов на величину неопределенности в каждой точке

Факторами, непосредственно, влияющими на ширину доверительного интервала являются коэффициент Стьюдента, определяемый желаемым уровнем доверительной вероятности (обычно выбирается значение в 95%), число стандартных образцов, величина стандартной ошибки SEE, а также количество измерений. Огромное значение имеет количество используемых для построения калибровки стандартных образцов, а также их качество. Наряду с сертифицированным значением концентраций химических элементов для стандартного образца также указывается соответствующее значение неопределенности. Приблизительно оценить величину неопределенности, вносимой стандартными образцами можно используя следующее уравнение [11]:

$$u(x_{pred}, x_i) = u(x_i) / n \tag{7}$$

где $u(x_{pred}, x_i)$ — величина неопределенности в рассчитываемом значении, вносимая i -м стандартным образцом; $u(x_i)$ — величина неопределенности i -го стандартного образца; n — число стандартных образцов, участвующих в калибровке. Тогда суммарная неопределенность вносимая стандартными образцами

$$u(RMs) = \sqrt{\sum_{i=1}^n (u(x_{pred}, x_i))^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{u(x_i)}{n}\right)^2} \tag{8}$$

где $u(RMs)$ — величина неопределенности, вносимая стандартными образцами; $u(x_{pred}, x_i)$ — величина неопределенности в рассчитываемом значении, вносимая i -м стандартным образцом

Уравнение (8) может быть использовано для оценки вклада неопределенности калибровочных стандартов в общий бюджет неопределенности. В зависимости от величины этого вклада можно сделать вывод о целесообразности замены стандартных образцов на более качественные.

Следовательно, для достижения наивысшего качества калибровки необходимо подбирать образцы с минимально возможными значениями неопределенности, так как неопределенности, вносимые стандартными образцами увеличивает величину доверительного интервала. Таким образом, логика определения доверительного интервала, предусматривает построение корреляционной кривой, определение доверительного интервала регрессии, учет неопределенности калибровочных стандартов и в конечном итоге расчет доверительного интервала калибровки. Корреляция рассчитанных значений концентраций калибровочных стандартов и их сертифицированных значений показана на рис. 4.

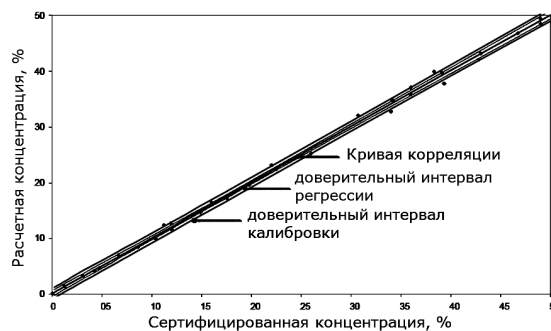


Рис 4. Кривая корреляции и ее доверительные интервалы

Для перехода от оценки неопределенности калибровки к оценке неопределенности непосредственно измерения выполняются преобразование изменения координат кривой корреляции, при этом доверительный интервал не изменяется (рис. 5).

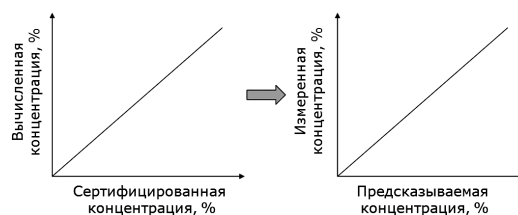


Рис 5. Преобразование координат для перехода от калибровки к измерению концентрации

Теперь величину доверительного интервала можно применить к результату измерения. Это происходит в следующей последовательности (рис. 6): измеряем концентрацию; учитываем значение доверительного интервала; получаем значение концентрации с учетом неопределенности калибровки.

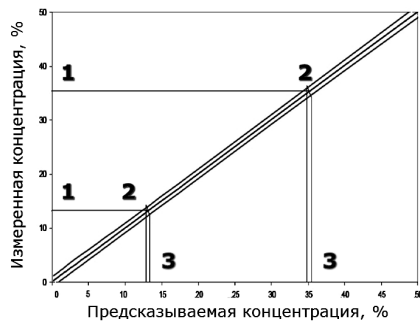


Рис 6. Использование доверительного интервала при оценке неопределенности измерения

Для выявления влияния случайных эффектов на конечный результат измерения рекомендуется проводить серию из нескольких измерений, т. е. для каждой пробы выполнять несколько прожигов. Таким образом вклад случайных эффектов в общий бюджет неопределенности становится возможным оценить по типу А, т.е. на основе статистических данных. Оценкой стандартной неопределенности, вносимой случайными эффектами в программном обеспечении OXSAS служит величина SD (standard deviation), которая рассчитывается по формуле [11-13]:

$$u_A = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{q=1}^n (x_q - \bar{x})^2}, \quad (9)$$

где u_A – стандартная неопределенность по типу А; n – число измерений; x_q – значение измеренной величины при q -м измерении; \bar{x} – среднее значение измеренной величины.

Для учета максимально возможного количества факторов, формирующих систематические ошибки, характерные для данной лаборатории (движения воздуха при взвешивании, вибрации при передвижении большегрузного транспорта, технологического оборудования, перепады температур, человеческий фактор и т.д.), рекомендуется проводить следующий порядок калибровки спектрометров. Инженером-методистом шифруется стандартный образец из числа тех, что использовались для калибровки специалистами калибровочной лаборатории и вводится в рутинный аналитический процесс, начиная со стадии первичной пробоподготовки (помол – для порошковых проб, шлифование и фрезерование – для монолитных образцов) и заканчивая измерением интенсивности аналитического сигнала. Далее специалист должен вложить результат данного измерения в график и учесть внесенную неопределенность измерений последующим перерасчетом калибровочной кривой. Совершая такую процедуру в каждую рабочую смену и на протяжении определенного времени (например, в течение месяца), можно учесть в бюджете неопределенности методики измерений множество факторов, формирующих систе-

матические ошибки, характерные для данной лаборатории. Последующая работа лаборатории должна быть направлена на повышение качества аналитических измерений, поиск и учет дополнительных возможных факторов, влияющих на неопределенность измерений, и общего сокращения бюджета неопределенности каждого из методов анализа через выявление и устранение систематических ошибок в том числе и через внешний контроль качества измерений путем межлабораторных сличений.

Теперь, когда оценен вклад наиболее существенных факторов в общий бюджет неопределенности, можно рассчитать суммарную стандартную неопределенность. Следует отметить, что неопределенность калибровки, выраженная через доверительный интервал и неопределенность, обусловленная случайными эффектами, выраженная через стандартное отклонение среднего SD не являются коррелированными величинами. Поэтому, суммарная стандартная неопределенность определяется в соответствии с GUM [6] как квадратный корень из суммы квадратов стандартных неопределенностей:

$$u = \sqrt{SD^2 + CI^2/4}, \quad (10)$$

где u – суммарная стандартная неопределенность; SD – стандартное отклонение среднего; CI – доверительный интервал.

Для расчета расширенной неопределенности в программном обеспечении OXSAS используется коэффициент охвата равный двум, что обеспечивает доверительную вероятность на уровне 95%. Расширенная неопределенность рассчитывается как

$$U = 2 \cdot u, \quad (11)$$

где U – расширенная неопределенность.

Результат измерения отображается таким образом, как представлено на рис. 7.

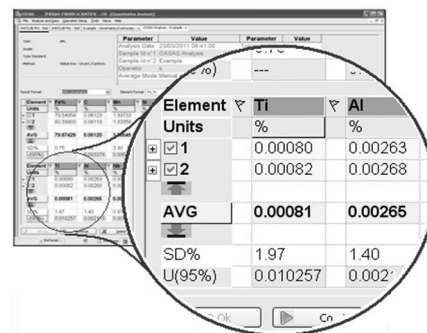


Рис 7. Отображение результатов измерения с указанием стандартного отклонения и неопределенности в ПО OXSAS

Выводы

Рассмотрены документы, устанавливающие правила расчета неопределенности. Выявлено недостаточность информации по расчету неопределенности специфичных методик измерения, таких как рентгенофлуоресцентный и оптико-эмиссионный анализ. Определены источники неопределенности при рентгенофлуоресцентном и оптико-эмиссионном методах анализа. Представлена детальная мето-

дика расчета неопределенности измерения при определении концентраций химических элементов в образцах методами рентгенофлуоресцентного и оптико-эмиссионного анализа в автоматическом режиме с использованием программного обеспечения OXSAS корпорации Thermo Fisher Scientific.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Menditto, A., Patriarca, M. and Magnusson, B. (2007), "Understanding the meaning of accuracy, trueness and precision", *Accreditation and Quality Assurance*, pp. 45-47, DOI: 10.1007/s00769-006-0191-z.
- Magnusson, B. and Örnemark, U. (2014), *Eurachem Guide: The Fitness for Purpose of Analytical Methods – A Laboratory Guide to Method Validation and Related Topics*, ISBN 978-91-87461-59-0, 62 p., available at: https://www.eurachem.org/images/stories/Guides/pdf/MV_guide_2nd_ed_EN.pdf.
- ISO/IEC 17025:2005 *General requirements for the competence of testing and calibration laboratories*, ISO Geneva, available at: <https://www.iso.org/standard/39883.html>.
- ISO 9001:2008 *Quality management systems – Requirements*, ISO Geneva, available at: <https://www.iso.org/standard/46486.html>.
- ASTM E1601-12 *Standard practice for conducting an inter laboratory study to evaluate the performance of an analytical method*, 2012, available at: www.astm.org.
- JCGM 100:2008 *Evaluation of measurement data — Guide to the expression of uncertainty in measurement (GUM) (2008)*, 120 p., available at: https://www.bipm.org/utis/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_E.pdf.
- EURACHEM / CITAC *Guide CG 4 Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*. Second Edition (2012), 133 p., available at: http://www.citac.cc/QUAM2012_PI.pdf.
- Dietrich C. (1991), *Uncertainty, calibration and probability, second edition*, Adam-Hilger, Bristol, U.K., chapter 7.
- Magnusson, B., Näykki, T., Hovind, H. and Krysell M. (2012), *Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories*, Nordtest Report TR, 537 p.
- ISO/TS 28037:2010, *Determination and use of straight-line calibration functions*. ISO, Geneva (2010), available at: <https://www.iso.org/standard/44473.html>.
- Box, G.E.P., Hunter, W.G. and Hunter, J.S. (1978), *Statistics for experimenters*, New York, 664 p.
- Kragten, J. (1994), "Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique", *Analyst*, pp. 2161-2166.
- ISO 21748:2010. *Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation*. ISO, Geneva (2010), available at: <https://www.iso.org/standard/46373.html>.

Рецензент: д-р техн. наук, проф. І. П. Захаров, Харківський національний університет радіоелектроніки, Харків
Received (Надійшла) 28.03.2018
Accepted for publication (Прийнята до друку) 23.05.2018

Розрахунок невизначеності вимірювань при рентгенофлуоресцентному та оптико-емісійному аналізі за допомогою програмного забезпечення OXSAS корпоратії Thermo Fisher Scientific

I. В. Мірошніченко, М. В. Мірошніченко

Представлена методика розрахунку невизначеності вимірювання при визначенні концентрацій хімічних елементів у зразках методами рентгенофлуоресцентного та оптико-емісійного аналізу в автоматичному режимі з використанням програмного забезпечення OXSAS корпоратії Thermo Fisher Scientific. Оскільки рентгенофлуоресцентний та оптико-емісійний методи аналізу є непрямими методами вимірювання, що використовують поліноміальну залежність між безпосередньо вимірюваним параметром (інтенсивність) та тим, що видається в якості результату (концентрація), розрахунок базується на обчисленні довірчого інтервалу кривої кореляції сертифікованої концентрації та той, що отримана розрахунком за допомогою калібрувальної кривої.

Ключові слова: невизначеність вимірювань, розширена невизначеність, невизначеність вимірювань при рентгенофлуоресцентному аналізі, невизначеність вимірювань при оптико-емісійному аналізі, невизначеність вимірювань при калібруванні, довірчий інтервал, простежуваність вимірювань.

Calculation of uncertainty of measurements of x-ray and optical emission analysis by OXSAS software assistance of Thermo Fisher Scientific corporation

I. Miroshnichenko, M. Miroshnichenko

The method for calculating of measurement uncertainty in determining the concentrations of chemical elements in samples methods of X-Ray fluorescence and Spark Optical-Emission analysis in automatic mode with using the software OXSAS of the Thermo Fisher Scientific corporation was fully presented. Since X-ray fluorescence and optical-emission methods of analysis chemical composition of substances are indirect measurement methods that use the polynomial dependence between the directly measurable parameter (intensities, given by instruments' detectors) and the one, that is expressed as a result (concentration of chemical elements in percents), the calculation is based on the calculation of the confidence interval of the correlation curve of the certified concentration and the ones, that are obtained by calculation via a calibration curve. Calculation of the uncertainty based on the calibration correlation curve has the great advantage, essence of which is that the calculation procedure is independent of the selected mathematical model for recalculating the measured radiation intensities in the concentration of chemical elements. This is achieved due to the fact that the correlation curve having the value of the standard estimation error (SEE) identical to SEE of the calibration curve and after all gives us information as far as the calculated values coincide with the certified values of the concentrations of the calibration standards. The contribution of random effects to the overall uncertainty budget is estimated by type A, i.e. on the basis of statistical data. An estimate of the standard uncertainty introduced by random effects in the OXSAS software is represented by the Standard Deviation of the mean (SD) value. The uncertainty of the calibration expressed through the confidence interval and the uncertainty due to the random effects expressed through the standard deviation of the mean are not correlated values. Therefore, the total standard uncertainty is determined according to GUM as the square root of the sum of squares. For calculation of expanded uncertainty, OXSAS software uses a coverage factor of two, which provides a confidence level of 95%.

Keywords: uncertainty of measurement, expanded uncertainty, uncertainty of XRF analysis, uncertainty of Spark Optical Emission analysis, uncertainty of calibration, confidence interval, traceability of measurements.