

# Неопределенность измерений при калибровке лабораторных дозирующих устройств

Ю. В. Грачёва

УДК 006.91

В соответствии с требованиями стандарта ГОСТ ISO / IEC 17025-2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» лаборатории, выполняющие калибровку, в том числе собственного оборудования, должны оценивать неопределенность измерений для всех калибровок. В статье описан алгоритм оценки неопределенности измерений при калибровке лабораторных дозирующих устройств на примере пипеточного дозатора с воздушной подушкой Proline Mechanical Pipette BIOHIT Sartorius с варьируемым объемом дозирования.

**Ключевые слова:** калибровка, бюджет неопределенности, лабораторные дозирующие устройства

Статья получена 10.03.2021

Принята к публикации 02.04.2021

Точность лабораторных измерений зависит от многих причин. Одним из факторов, существенно влияющих на точность результатов в количественном химическом анализе, является дозирование (отмеривание) объемов жидкостей с помощью автоматизированных дозирующих устройств (титраторы, пипеточные дозаторы и пр.).

Чтобы оценить точность используемого дозатора необходимо проанализировать отклонение дозируемого контрольного объема от номинального. Многие производители дозирующих устройств рекомендуют проверять метрологические характеристики дозаторов с периодичностью один раз в три месяца и каждый раз после проведения самостоятельного технического обслуживания. С этой целью проводится калибровка – совокупность операций, выполняемых для определения действительных значений метрологических характеристик средств измерений. Калибровку проводят гравиметрически, путем взвешивания дистиллированной воды, отмеренной калибруемым дозирующим устройством.

Гравиметрический метод измерения является косвенным, так как масса жидкости пересчитывается

на объем с учетом ее плотности в соответствии с ГОСТ 28311-89 «Дозаторы медицинские лабораторные. Общие технические требования и методы испытаний». Цель измерения – определение значения измеряемой величины. Результат измерения – оценка значения измеряемой величины вместе с установленным показателем ее точности в виде погрешности или неопределенности измерения. В соответствии с ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий» при проведении калибровки средств измерений оценивают неопределенность, а не хорошо известную нам погрешность.

Неопределенность – это показатель, который приводится вместе с результатом измерений и характеризует разброс значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине. Параметром может быть, например, стандартное отклонение (или величина, пропорциональная стандартному отклонению) или полуширина интервала, которому соответствует заданный уровень доверия.

Неопределенность измерения, как правило, включает в себя много составляющих. Некоторые из них могут быть оценены из статистического распределения результатов ряда измерений и описаны выборочными стандартными отклонениями. Другие

\* ООО «Петротех», ulg@petrotech.ru.

составляющие, которые также могут быть описаны стандартными отклонениями, оценивают исходя из основанных на опыте предположений или иной информации о виде закона распределения.

Все составляющие неопределенности входных величин можно сгруппировать в две категории в соответствии со способом их оценивания. Выделяют неопределенность типа А и неопределенность типа В.

В соответствии с ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения»:

- неопределенность типа А – составляющие, оцениваемые путем применения статистических методов обработки результатов многократных измерений;
- неопределенность типа В – составляющие, оцениваемые по характеристикам, взятым из спецификации на средство измерений, сертификата калибровки, методики выполнения измерений, предыдущих экспериментов, справочников и т. д.

В работе описан алгоритм оценки неопределенности измерений при калибровке лабораторных дозирующих устройств в соответствии с требованиями ГОСТ ISO/IEC 17025-2019.

В качестве средств калибровки использованы поверенные аналитические весы Vibra HTR-220CE специального класса точности, поверенный термометр ТЛ-4 с диапазоном измерения (0...50) °С и ценой деления 0,1 °С, поверенный метеорологический барометр-анероид БАММ-1 с диапазоном измерения (80...106) кПа, основной погрешностью ±0,2 кПа и поверенный термогигрометр Testo 608-H1 с диапазоном измерения (0...50) °С, погрешностью ±0,5 °С по каналу температуры и диапазоном измерения (10...95)%, погрешностью ±3% по каналу влажности.

Результат измерения объема, получаемый при калибровке, должен выражаться, как среднее значение измеряемой величины вместе с соответствующей неопределенностью измерений.

Согласно ISO/TR 20461:2000 «Определение погрешности при измерениях объема с применением гравиметрического метода» объем для базовой температуры 20 °С рассчитывается следующим образом:

$$V_{20} = \frac{m}{\rho_w - \rho_L} \cdot \left[ 1 - a_c(t_m - t_{20}) \right],$$

где  $m$  – среднее арифметическое значение массы воды из десяти измеренных для одного номинального объема, кг;

$\rho_w$  – плотность воды, кг / м<sup>3</sup>;

$\rho_L$  – плотность воздуха, кг / м<sup>3</sup>;

$\rho_c$  – плотность эталонных гирь, используемых для калибровки весов (соответствует 8000 кг / м<sup>3</sup> – справочное значение по ГОСТ OIML R 111-1-2009);

$a_c$  – коэффициент объемного расширения материала, из которого изготовлен дозатор (справочное значение для АБС-пластика соответствует  $a_c = 10 \cdot 10^{-5} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ );

$t_m$  – температура дозатора во время калибровки, °С;

$t_{20}$  – стандартная температура, равная 20 °С.

Для оценки неопределенности измерений необходимо определить все факторы, влияющие на результат. В качестве основных источников неопределенности принимают массу пробы, определяемую с помощью весов; температуру воды, от которой зависит ее плотность; температуру; относительную влажность и атмосферное давление воздуха.

При оценке неопределенности следует учитывать среднеквадратическое отклонение результатов измерений, которое характеризует разброс значений при калибровке дозирующих устройств, проведенной в условиях повторяемости.

Математическая модель зависимости выходной величины от входных показателей при калибровке дозирующих устройств описывается уравнением:

$$U(y) = \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial m} \right)^2 \cdot U^2(m) + \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial T} \right)^2 \cdot U^2(T) + \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial p_a} \right)^2 \cdot U^2(p_a) + \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial t} \right)^2 \cdot U^2(t) + \left( \frac{\partial V_{20}}{\partial \rho} \right)^2 \cdot U^2(\rho) + \bar{U}^2(V)^2,$$

коэффициент чувствительности  $c_i$  в соответствии с EA-4/02 «Выражение неопределенности измерения при калибровках» рассчитывается по формуле:

$$c_i = \left( \frac{\partial Y}{\partial X_i} \right) \Big|_{X_1, X_2, \dots, X_n},$$

где  $\left( \frac{\partial V}{\partial m} \right), \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right), \left( \frac{\partial V}{\partial p_a} \right), \left( \frac{\partial V}{\partial t} \right), \left( \frac{\partial V}{\partial \rho} \right)$  – коэффициенты чув-

ствительности (частные производные входных величин).

Статистическая взаимосвязь между результатами одновременных многократных измерений входных величин отсутствует, поэтому они рассматривались как некоррелированные.

Основные источники неопределенности измерений при калибровке дозирующих устройств приведены на рис. 1. Бюджет неопределенности от различных источников на примере одноканального пипеточного дозатора с варьируемым объемом дозирования 1000 мкл приведен в табл. 1.

В соответствии с ГОСТ 34100.3-2017/ISO/IEC Guide 98-3:2008 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения» для оценки неопределенности измерений типа А рассчитывают среднеквадратическое отклонение от среднего арифметического (СКО) в серии десяти отдельных измерений. Неопределенность типа А характеризует разброс значений при калибровке дозирующих устройств, проведенной в условиях повторяемости, и определяется по формуле:

$$u_A(V) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}.$$

Оценка неопределенности типа В учитывает точность измерительных приборов.

Если предположить, что все случайные величины имеют прямоугольное распределение, то стандартная неопределенность измерений равна для:

- массы воды  $u_B(m) = \frac{\Delta_B}{\sqrt{b}} = \frac{\Delta_B}{\sqrt{3}}$ , где  $\Delta_B$  – погрешность весов, мкг;  $b$  – делитель;
- температуры воды  $u_B(T) = \frac{\Delta_T}{\sqrt{b}} = \frac{\Delta_T}{\sqrt{3}}$ , где  $\Delta_T$  – погрешность термометра, °C;  $b$  – делитель;
- атмосферного давления воздуха  $u_B(p_a) = \frac{\Delta_b}{\sqrt{b}} = \frac{\Delta_b}{3}$ , где  $\Delta_b$  – погрешность барометра, кПа;  $b$  – делитель;

- температур воздуха  $u_B(t) = \frac{\Delta_1}{\sqrt{b}} = \frac{\Delta_1}{3}$ , где  $\Delta_1$  – погрешность прибора комбинированного (термогигрометра) по каналу температуры, °C;  $b$  – делитель;

- влажности воздуха  $u_B(\rho) = \frac{\Delta_2}{\sqrt{b}} = \frac{\Delta_2}{3}$ , где  $\Delta_2$  – погрешность прибора комбинированного (термогигрометра) по каналу влажности, %;  $b$  – делитель.

На неопределенность измерений влияют факторы, которые сложно рассчитать. Наиболее существенными из них являются механические воздействия оператора, человеческий фактор (принятые человеком ошибочные решения в конкретных ситуациях), нагрев от руки оператора. Для учета этих факторов в неопределенности измерений применяется надбавка на обращение при проведении процедур, которая составляет 0,07% от номинального объема (Рекомендация ISO/TR 20461).

Суммарную стандартную неопределенность измерений рассчитывали по формуле:

$$u_c(V) = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i^2 \cdot u_i^2(x_i)},$$

где  $c_i$  – коэффициент чувствительности,  $u_i$  – неопределенность.

Расширенную неопределенность измерений рассчитывали по формуле:

$$U = k \cdot u_c(v),$$

где  $k$  – коэффициент охвата, который равен двум.



Рис. 1. Причинно-следственная диаграмма. Источники неопределенности измерений при калибровке лабораторных дозирующих устройств