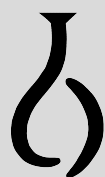
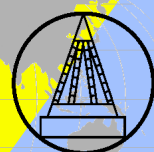

Eurachem



СИТАС



Co-Operation on International Traceability in Analytical Chemistry

Руководство ЕВРАХИМ / СИТАС СГ 4

**Количественное описание
неопределенности
в аналитических
измерениях**

Третье издание

Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК

Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях

Третье издание

Редакторы

S L R Ellison (LGC, UK)
A Williams (UK)

Состав рабочей группы*

Члены Еврахим

A Williams <i>Chairman</i>	UK
S Ellison <i>Secretary</i>	LGC, Teddington, UK
R Bettencourt da Silva	University of Lisbon, Portugal
W Bremser	BAM, Germany
A Brzyski	Eurachem Poland
P Fodor	Corvinus University of Budapest, Hungary
R Kaarls	Netherlands Measurement Institute, The Netherlands
R Kaus	Eurachem Germany
B Magnusson	SP, Sweden
E Amico di Meane	Italy
P Robouch	IRMM, EU
M Rösslein	EMPA St. Gallen, Switzerland
A van der Veen	Netherlands Measurement Institute, The Netherlands
M Walsh	Eurachem IRE
W Wegscheider	Montanuniversitaet, Leoben, Austria
R Wood	Food Standards Agency, UK
P Yolci Omeroglu	Istanbul Technical University, Turkey

Представители СИТАК

A Squirrel	ILAC
I Kuselman	National Physical Laboratory of Israel
A Fajgelj	IAEA Vienna

Представители Евролаб

M Golze	BAM, Germany
---------	--------------

*Attending meetings or corresponding in the period 2009-2011

Благодарности

Этот документ был подготовлен объединенной рабочей группой ЕВРАХИМ/СИТАК в составе указанном справа. Редакторы выражают благодарность всем специалистам и организациям за комментарии, советы и содействие при подготовке этого документа..

Выпуск этого Руководства частично поддержан Национальной системой измерений Великобритании.

Ссылка на СИТАК

Это Руководство основано на Руководстве СИТАК номер 4

Перевод с английского Р. Л. Кадиса, Ph.D.

Компьютерная верстка М. Ю. Медведевских, к.т.н.

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева

СОДЕРЖАНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ К ТРЕТЬЕМУ ИЗДАНИЮ	1
1. ОБЛАСТЬ ПРИМЕНЕНИЯ	4
2. НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ	5
2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ	5
2.2. ИСТОЧНИКИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	5
2.3. СОСТАВЛЯЮЩИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	6
2.4. ПОГРЕШНОСТЬ И НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ	6
2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОНЯТИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ В VIM 3	8
3. АНАЛИТИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ И НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ	9
3.1. ВАЛИДАЦИЯ МЕТОДИК	9
3.2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЭФФЕКТИВНОСТИ	10
3.3. ПРОСЛЕЖИВАЕМОСТЬ	11
4. ПРОЦЕСС ОЦЕНИВАНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	13
5. ЭТАП 1. ОПИСАНИЕ ИЗМЕРЯЕМОЙ ВЕЛИЧИНЫ	15
6. ЭТАП 2. ВЫЯВЛЕНИЕ ИСТОЧНИКОВ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	17
7. ЭТАП 3. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ВЫРАЖЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	20
7.1. ВВЕДЕНИЕ	20
7.2. ПРОЦЕДУРА ОЦЕНИВАНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	20
7.3. ПРИМЕНИМОСТЬ ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ	21
7.4. ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПО ОТДЕЛЬНЫМ СОСТАВЛЯЮЩИМ	21
7.5. АДЕКВАТНЫЕ АТТЕСТОВАННЫЕ СТАНДАРТНЫЕ ОБРАЗЦЫ	21
7.6. ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ ПРЕДШЕСТВУЮЩИХ МЕЖЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО РАЗРАБОТКЕ И ВАЛИДАЦИИ МЕТОДИКИ	22
7.7. ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО РАЗРАБОТКЕ И ВАЛИДАЦИИ МЕТОДИКИ	23
7.8. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ДАННЫХ ПРОГРАММ ПРОВЕРКИ КВАЛИФИКАЦИИ	26
7.9. ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ДЛЯ ЭМПИРИЧЕСКИХ МЕТОДОВ	27
7.10. ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ДЛЯ МЕТОДИК AD NOS	27
7.11. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ВЫРАЖЕНИЕ ОТДЕЛЬНЫХ СОСТАВЛЯЮЩИХ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	28
7.12. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОЦЕНИВАНИЕ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ ВКЛАДОВ В НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ	28
7.13. ОЦЕНИВАНИЕ НА ОСНОВЕ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЛИ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ДАННЫХ	29
7.14. МОДЕЛИРОВАНИЕ, ОСНОВАННОЕ НА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ПРИНЦИПАХ	30
7.15. ОЦЕНИВАНИЕ НА ОСНОВЕ СУЖДЕНИЙ	30
7.16. ЗНАЧИМОСТЬ СМЕЩЕНИЯ	32

Количественное описание неопределенности	Содержание
8. ЭТАП 4. ВЫЧИСЛЕНИЕ СУММАРНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	33
8.1. СТАНДАРТНЫЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	33
8.2. СУММАРНАЯ СТАНДАРТНАЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ	33
8.3. РАСШИРЕННАЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ	35
9. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	38
9.1. ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ	38
9.2. ТРЕБУЕМАЯ ИНФОРМАЦИЯ	38
9.3. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ СТАНДАРТНОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	38
9.4. ПРЕДСТАВЛЕНИЕ РАСШИРЕННОЙ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	39
9.5. ЧИСЛОВОЕ ВЫРАЖЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ	39
9.6. НЕСИММЕТРИЧНЫЕ ИНТЕРВАЛЫ	39
9.7. СООТВЕТСТВИЕ ЗАДАНЫМ ПРЕДЕЛАМ	39
ПРИЛОЖЕНИЕ А. ПРИМЕРЫ	42
ПРИМЕР А1: ПРИГОТОВЛЕНИЕ ГРАДУИРОВочНОГО РАСТВОРА	44
ПРИМЕР А2: СТАНДАРТИЗАЦИЯ РАСТВОРА ГИДРОКСИДА НАТРИЯ	51
ПРИМЕР А3: КИСЛОТНО-ОСНОВНОЕ ТИТРОВАНИЕ	63
ПРИМЕР А4: ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ДАННЫХ ВНУТРИЛАБОРАТОРНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ ПО ВАЛИДАЦИИ МЕТОДИКИ АНАЛИЗА. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИХ ПЕСТИЦИДОВ В ХЛЕБЕ	73
ПРИМЕР А5: ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАДМИЯ, ВЫДЕЛЯЮЩЕГОСЯ ИЗ КЕРАМИЧЕСКОЙ ПОСУДЫ, МЕТОДОМ АТОМНО-АБСОРБЦИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ	86
ПРИМЕР А6: ОПРЕДЕЛЕНИЕ СЫРОЙ КЛЕТЧАТКИ В КОРМАХ ДЛЯ ЖИВОТНЫХ	97
ПРИМЕР А7: ОПРЕДЕЛЕНИЕ СВИНЦА В ВОДЕ МЕТОДОМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ И ДВОЙНЫМ ИЗОТОПНЫМ РАЗБАВЛЕНИЕМ	106
ПРИЛОЖЕНИЕ В. ОПРЕДЕЛЕНИЯ	115
ПРИЛОЖЕНИЕ С. НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ В АНАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ	119
ПРИЛОЖЕНИЕ D. АНАЛИЗ ИСТОЧНИКОВ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	121
ПРИЛОЖЕНИЕ Е. ПОЛЕЗНЫЕ СТАТИСТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕДУРЫ	124
Е.1 ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ	124
Е.2 МЕТОД ЭЛЕКТРОННЫХ ТАБЛИЦ ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	126
Е.3 ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛИРОВАНИЯ ПО МЕТОДУ МОНТЕ-КАРЛО	129
Е.4 НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ, СВЯЗАННЫЕ С ЛИНЕЙНОЙ ГРАДУИРОВКОЙ ПО МЕТОДУ НАИМЕНЬШИХ КВАДРАТОВ	138
Е.5 ПРЕДСТАВЛЕНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ, ЗАВИСЯЩЕЙ ОТ СОДЕРЖАНИЯ АНАЛИТА	140
ПРИЛОЖЕНИЕ F. НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ ВБЛИЗИ ПРЕДЕЛА ОБНАРУЖЕНИЯ/ПРЕДЕЛА ОПРЕДЕЛЕНИЯ	144
ПРИЛОЖЕНИЕ G. ТИПИЧНЫЕ ИСТОЧНИКИ И ЗНАЧЕНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ	150
ПРИЛОЖЕНИЕ H. БИБЛИОГРАФИЯ	157

Предисловие к третьему изданию

Многие важные практические решения основываются на результатах количественного химического анализа. Эти результаты используются, например, для оценки выхода какого-либо продукта химической реакции, проверки соответствия материалов техническим требованиям или требованиям законодательства, а также установления их стоимости. Во всех случаях, когда решения принимаются на основе результатов анализа, важно иметь какое-то свидетельство качества этих результатов, т. е. степени, до которой на эти результаты можно положиться для достижения конкретной цели. Все, кто использует результаты химического анализа, особенно в областях, связанных с международной торговлей, испытывают все большую потребность в том, чтобы избежать дублирования затрат, связанных с получением этих результатов. Доверие к результатам, полученным вне организации-пользователя данных, является одной из предпосылок для достижения этой цели. В некоторых областях химического анализа теперь содержится официальное (часто законодательно закрепленное) требование к лабораториям вводить меры по обеспечению качества для гарантии того, что они способны выдавать и действительно выдают данные необходимого качества. Такие меры включают: использование методик анализа, которые прошли валидацию, применение регламентированных процедур внутреннего контроля качества, участие в программах проверки квалификации, аккредитацию на основе ИСО/МЭК 17025 [Н.1] и демонстрацию прослеживаемости результатов измерений.

До последнего времени в аналитической химии большое внимание уделялось только повторяемости и воспроизводимости результатов, полученных по определенной методике, а не их прослеживаемости к определенному эталону или единице СИ. Следствием этого явилось применение “официальных методов” (“official methods”) в случаях, когда необходимо выполнение законодательных требований или требований торговли. Однако в связи с необходимостью установления большего доверия к результатам важно, чтобы результат измерения обладал прослеживаемостью к определенной основе для сравнения, такой как единица СИ или стандартный образец, даже при использовании операционно-определяемого, или эмпирического (см. раздел 5.4.) метода анализа. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК “Прослеживаемость в химических измерениях” [Н.9] поясняет, как метрологическая прослеживаемость устанавливается в случае операционно-определяемых методов.

Ввиду этих требований химики-аналитики должны демонстрировать качество своих результатов и, в частности, подтверждать их пригодность для конкретной цели путем указания некой меры доверия, которую можно указать вместе с результатом. Предполагается, что она включает степень, с которой результат анализа будет совпадать с другими результатами, обычно независимо от метода анализа. Одной из полезных мер такого доверия является неопределенность измерений.

Хотя понятие неопределенности измерений знакомо химикам в течение многих лет, только публикация в 1993 г. Международной организацией по стандартизации (ИСО) в сотрудничестве с МБМВ, МЭК, МФКХ, ИЮПАК, ИЮПАП и МОЗМ “Руководства по выражению неопределенности в измерениях” [Н.2] формально установила общие правила для оценивания и выражения неопределенности в широком спектре измерений. Данный документ ЕВРАХИМ показывает, как понятия, описанные в Руководстве ИСО, могут быть применены в химических измерениях. Прежде всего, он вводит понятие неопределенности и объясняет различие между неопределенностью и погрешностью. Затем следует описание этапов, из которых состоит оценивание неопределенности, и этот процесс иллюстрируется примерами в приложении А.

Процесс оценивания неопределенности требует от аналитика внимательного рассмотрения всех возможных источников неопределенности. Хотя исследование такого рода может потребовать значительных усилий, важно, чтобы затраченные усилия не были слишком большими. На практике предварительный анализ быстро выявляет наиболее важные источники неопределенности, и, как показывают примеры, найденное значение суммарной неопределенности почти целиком

определяется этими основными вкладками. Таким образом, достаточно хорошую оценку неопределенности можно получить, сосредоточив усилия на главных составляющих. Кроме того, оценка неопределенности, полученная для данного метода, примененного в конкретной лаборатории (т. е. для конкретной методики измерений), может использоваться для последующих результатов, полученных тем же методом в той же лаборатории при условии, что эта оценка подтверждается данными по контролю качества. В таком случае, если методика или используемое оборудование не изменяются, нет и необходимости затрачивать какие-либо дополнительные усилия, и найденное значение неопределенности подлежит пересмотру только в процессе повторной валидации методики анализа.

Разработка методики анализа включает сходный процесс оценивания неопределенности, возникающей от каждого источника. Исследуют потенциальные источники неопределенности и там, где возможно, оптимизируют методику так, чтобы снизить неопределенность до приемлемого уровня. (Этот приемлемый уровень неопределенности, указанный в виде верхнего предела, называется “целевой неопределенностью измерений” [Н.7]). Затем эффективность методики количественно выражают в терминах прецизионности и правильности. Для обеспечения того, что показатели эффективности, полученные при разработке методики, достигаются при ее конкретном применении, проводят валидацию методики. В некоторых случаях методика проходит межлабораторное исследование, в результате которого получают дополнительные данные по эффективности. Участие в программах проверки квалификации и внутренний контроль качества должны подтверждать, что методика остается на прежнем уровне эффективности, но, кроме того, это также дает дополнительные данные. Все эти действия дают информацию, которую можно использовать при оценивании неопределенности. Целью данного Руководства является единый подход к использованию различной информации для оценивания неопределенности измерений.

Первое издание Руководства ЕВРАХИМ “Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях” [Н.3] было опубликовано в 1995 г. вслед за Руководством ИСО. Второе издание Руководства [Н.4] было подготовлено в сотрудничестве с СИТАК в 2000 г в свете практического опыта оценивания неопределенности в химических лабораториях и еще большего осознания необходимости введения лабораториями принятых мер по обеспечению качества. Во втором издании Руководства подчеркивалось, что методы, применяемые лабораторией для оценивания неопределенности измерений, должны быть увязаны с существующими мерами по обеспечению качества, поскольку эти меры часто предоставляют много информации, необходимой для оценивания неопределенности.

Третье издание сохраняет основные черты второго и включает новую информацию, основанную на разработках в вопросах оценивания и использования неопределенности измерений начиная с 2000 г. Дополнительный материал предоставляет руководство по выражению неопределенности вблизи нуля, по применению методов Монте-Карло для оценивания неопределенности измерений, руководство по использованию данных из программ проверки квалификации и руководство по оценке соответствия результатов, представленных с неопределенностью. Таким образом, данное Руководство охватывает вопросы использования данных по валидации и связанных с ними данных при формировании оценок неопределенности в полном соответствии с формальными принципами, установленными Руководством ИСО по выражению неопределенности в измерениях [Н.2]. Данный подход согласуется также с требованиями ИСО/МЭК 17025:2005 [Н.1].

Данное издание реализует Руководство ИСО по выражению неопределенности в измерениях (GUM, 1995), переизданное в 2008 г. [Н.2]. Поэтому основная терминология следует GUM. Статистическая терминология следует Части 2 ИСО 3534 [Н.8]. В других случаях используется более поздняя терминология, введенная в Международном словаре по метрологии – Основные и общие понятия и соответствующие термины (VIM) [Н.7]. В тех случаях, когда термины GUM и VIM существенно различаются, терминология VIM дополнительно обсуждается в тексте. Дополнительные указания в отношении понятий и терминов, принятых в VIM, содержатся в Руководстве ЕВРАХИМ “Терминология аналитических измерений – Введение в VIM 3” [Н.5]. Наконец, исходя из необходимости компактного представления, значения массовой доли часто выражают в процентах; для целей данного Руководства массовая доля в процентах выражена в единицах г/100 г.

ПРИМЕЧАНИЕ

В Приложении А даны рабочие примеры. Пронумерованный перечень определений приведен в Приложении В. Термины, нуждающиеся в определении, выделяются жирным шрифтом при их первом появлении в тексте, и тут же следует ссылка (в квадратных скобках) на определение в Приложении В. Определения взяты, в основном, из “Международного словаря основных и общих терминов по метрологии” (VIM) [Н.7], упомянутого Руководства ИСО [Н.2] и стандарта ИСО 3534-2 (Статистика. Словарь и обозначения. Часть 2: Прикладная статистика) [Н.8]. В Приложении С показана в общем виде структура химического анализа, ведущая к результату измерения; в Приложении D - общая процедура, которую можно применять для выявления составляющих неопределенности и планирования дальнейших экспериментов. В Приложении E рассматриваются некоторые статистические приемы, применяемые при оценивании неопределенности в аналитической химии, включая численный метод электронных таблиц и моделирование методом Монте-Карло. В Приложении F обсуждается неопределенность измерений вблизи предела обнаружения. В Приложении G дан перечень многих общих источников неопределенности и методов оценивания этих неопределенностей. Библиография приведена в Приложении H.

1. Область применения

1.1. Данный документ дает детальное руководство по оцениванию и выражению неопределенности в количественном химическом анализе на основе подхода, принятого в “Руководстве по выражению неопределенности в измерениях” [Н.2]. Он применим на всех уровнях точности и во всех областях – от рутинного анализа до фундаментальных исследований, включая рациональные и эмпирические методы химического анализа (см. раздел 5.5.). Некоторые важные области, в которых необходимы химические измерения и в которых целесообразно применение настоящего документа, таковы:

- контроль качества и обеспечение качества продукции в промышленности;
- испытания на соответствие нормативным требованиям;
- испытания, использующие стандартный метод;
- калибровка эталонов и оборудования;
- измерения, связанные с разработкой и аттестацией стандартных образцов;
- исследования и разработки.

1.2. Отметим, что в некоторых случаях могут потребоваться дополнительные руководства. Так, здесь не рассматриваются вопросы установления аттестованных значений стандартных образцов межлабораторной аттестацией (включая применение нескольких методов измерений), принятие решений о соответствии предъявляемым требованиям, а также применение оценок неопределенности в области низких концентраций. Также не рассматриваются здесь в явном виде неопределенности, связанные с операциями пробоотбора, поскольку они подробно рассматриваются в Руководстве ЕВРАХИМ “Неопределенность измерений, возникающая при отборе проб. Руководство по методам и подходам” [Н.6].

1.3. В некоторых областях анализа лаборатории уже применяют надлежащие меры по обеспечению качества. Новое издание Руководства ЕВРАХИМ может проиллюстрировать, как следует использовать для оценивания неопределенности измерений данные, полученные:

- при оценке влияния выявленных источников неопределенности на результат анализа для конкретного метода, реализованного в данной лаборатории как определенная методика измерений [В.6];
- разработке и валидации методики;
- выполнении регламентированных процедур внутреннего контроля качества в данной лаборатории;
- проведении межлабораторных исследований для валидации методики в нескольких компетентных лабораториях;
- участии лаборатории в программах проверки квалификации для оценки их аналитической компетентности.

1.4. В данном Руководстве предполагается, что как при проведении измерений, так и при оценке характеристик эффективности определенной методики имеют место меры обеспечения и контроля качества, гарантирующие стабильность и подконтрольность измерительного процесса. Такие меры включают, например, наличие персонала соответствующей квалификации, правильную эксплуатацию и калибровку измерительного оборудования, применение документированных методик измерений, подходящих эталонов, использование реактивов требуемого качества, а также соответствующих образцов для контроля и контрольных карт. Публикация [Н.10] дает дополнительную информацию о методах обеспечения качества в аналитической химии.

ПРИМЕЧАНИЕ:

Здесь подразумевается, что все предполагаемые в данном Руководстве методы анализа должны быть реализованы в виде полностью документированных методик. Любая общая ссылка на метод анализа подразумевает наличие такой методики. Строго говоря, неопределенность измерения может относиться только к (результатам, полученным по) такой методике, а не к более общему понятию “метод измерений” [В.7].

2. Неопределенность

2.1. Определение

2.1.1. Определение к термину "неопределенность (измерения)", используемое в данном документе и взятое из действующей в настоящее время редакции Руководства по выражению неопределенности в измерениях [Н.2], таково:

“Параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине”.

ПРИМЕЧАНИЕ 1

Этим параметром может быть, например, **стандартное отклонение [B.20]** (или кратное ему число) или ширина доверительного интервала.

ПРИМЕЧАНИЕ 2

Вообще говоря, неопределенность измерения включает множество составляющих. Некоторые из этих составляющих могут быть оценены на основании статистического распределения результатов ряда наблюдений и охарактеризованы своими стандартными отклонениями. Другие составляющие, которые также могут быть выражены в виде стандартных отклонений, оценивают на основании предполагаемых распределений вероятностей, основанных на опыте или иной информации.

ПРИМЕЧАНИЕ 3

Подразумевается, что результат измерения представляет собой наилучшую оценку измеряемой величины и что все составляющие неопределенности, включая те, которые происходят из систематических эффектов, например составляющие, связанные с поправками и эталонами сравнения, вносят вклад в указанный разброс значений.

Последующие параграфы уточняют это определение; в разделе 2.5. обсуждается также более позднее определение VIM.

2.1.2. Во многих случаях при химическом анализе **измеряемой величиной [B.4]** является концентрация* определяемого

* В данном Руководстве общий термин “концентрация” применяется к любой из следующих величин: *массовая* концентрация, *молярная* концентрация, концентрация *частиц* и *объемная* концентрация независимо от единиц

компонента. Однако химический анализ применяется также для измерения других величин, например цвета, рН и т. д., поэтому мы будем использовать общий термин “измеряемая величина”.

2.1.3. Приведенное выше определение термина “неопределенность” сосредоточивает внимание на интервале значений, которые, как полагает аналитик, могут быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

2.1.4. При общем употреблении слово *неопределенность* связано с общим понятием *сомнения*. В данном же Руководстве слово *неопределенность* (без прилагательных) относится или к некоторому параметру в соответствии с вышеприведенным определением, или к ограниченной информации о каком-то конкретном значении. *Неопределенность измерения* не означает сомнения в достоверности измерения; наоборот, знание неопределенности предполагает увеличение степени доверия к результату измерения.

2.2. Источники неопределенности

2.2.1. На практике неопределенность результата измерения может возникать вследствие влияния многих возможных источников, включая, например, такие как неполное определение измеряемой величины, пробоотбор, эффекты матрицы и мешающие влияния, условия окружающей среды, погрешности средств измерений массы и объема, неопределенности значений эталонов, приближения и допущения, являющиеся частью метода и процедуры измерений, а также случайные колебания. (Более полное описание источников неопределенности дано в разделе 6.7.)

измерения. (концентрация, выраженная, например, в мг л⁻¹, – это, очевидно, массовая концентрация). Отметим также, что другие величины, применяемые для выражения состава, такие как массовая доля, молярная доля и молярное содержание, можно прямо связать с вышеуказанными концентрациями.

2.3. Составляющие неопределенности

2.3.1. При оценке суммарной неопределенности может оказаться необходимым рассмотрение каждого источника неопределенности по отдельности, чтобы установить вклад именно этого источника. Каждый из отдельных вкладов рассматривается тогда как составляющая неопределенности. Если составляющая неопределенности выражена в виде стандартного отклонения, она определяется как **стандартная неопределенность [B.10]**. В том случае, если имеет место корреляция между какими-либо составляющими, ее учитывают путем установления ковариации. Часто, однако, оказывается возможным оценить суммарный эффект нескольких составляющих. Это уменьшает объем работы, и даже тогда, когда составляющие, вклад которых оценивается совместно, действительно коррелируют, можно обойтись без учета этой корреляции.

2.3.2. Для результата измерения y общая неопределенность, которая называется **суммарной стандартной неопределенностью [B.11]** и обозначается $u_c(y)$, представляет собой оцененное стандартное отклонение, равное положительному значению корня квадратного из полной дисперсии, полученной суммированием всех составляющих. При таком суммировании используют закон распространения неопределенностей (см. главу 8) или альтернативные методы. (Приложение E описывает два полезных численных метода: использование электронных таблиц и моделирование Монте-Карло.)

2.3.3. В большинстве случаев в аналитической химии следует использовать **расширенную неопределенность [B.12]** U . Последняя представляет собой интервал, в котором, как полагают, с высоким уровнем доверия лежит значение измеряемой величины. Значение U получают умножением $u_c(y)$, т. е. суммарной стандартной неопределенности, на **коэффициент охвата [B.13]** k . Выбор k зависит от требуемого уровня доверия. Для уровня доверия приблизительно 95 % k обычно принимают равным 2.

ПРИМЕЧАНИЕ

Следует всегда указывать k для того, чтобы можно было восстановить значение суммарной стандартной неопределенности

измеряемой величины для использования в вычислениях суммарной стандартной неопределенности других результатов измерений, которые могут зависеть от этой величины.

2.4. Погрешность и неопределенность

2.4.1. Важно различать погрешность и неопределенность. **Погрешность [B.16]** определяется как разность между отдельным результатом и **истинным значением [B.2]** измеряемой величины. На практике наблюдаемая погрешность измерения представляет собой разницу между наблюдаемым значением и опорным значением. Таким образом, погрешность - теоретическая или наблюдаемая - имеет единственное значение. В принципе, значение известной погрешности можно учесть как поправку к результату измерения.

ПРИМЕЧАНИЕ

Погрешность представляет собой идеализированное понятие, и погрешности не могут быть известны точно.

2.4.2. Неопределенность, с другой стороны, принимает форму интервала значений, и если она оценивается для какой-либо аналитической методики и определенного типа проб, то может относиться ко всем описанным таким образом определениям. Вообще, значение неопределенности не может быть использовано для поправки к результату измерения.

2.4.3. Для дополнительной иллюстрации различия между погрешностью и неопределенностью можно сказать, что результат анализа после внесения поправки может быть очень близким к значению измеряемой величины и, следовательно, иметь пренебрежимо малую погрешность. Однако неопределенность при этом может быть большой просто потому, что у аналитика есть основания сомневаться в том, что результат действительно близок к значению измеряемой величины.

2.4.4. Неопределенность результата измерения никогда не следует интерпретировать как саму погрешность, а также как погрешность, остающуюся после внесения поправки.

2.4.5. Принято считать, что погрешность имеет две составляющие: случайную и систематическую.

2.4.6. Случайная погрешность [B.17] обычно возникает вследствие непредсказуемых изменений **влияющих величин [B.3]**. Эти случайные эффекты приводят к разбросу при повторных наблюдениях измеряемой величины. Случайную погрешность результата анализа нельзя скомпенсировать с помощью какой-либо поправки, ее лишь можно уменьшить путем увеличения числа наблюдений.

ПРИМЕЧАНИЕ

Экспериментальное стандартное отклонение **среднего арифметического [B.19]** или среднего ряда наблюдений - не случайная погрешность среднего, хотя его так называют в некоторых публикациях. Оно является мерой неопределенности среднего, обусловленной некоторыми случайными эффектами. Точное значение случайной погрешности среднего, вызванной этими эффектами, остается неизвестным.

2.4.7. Систематическая погрешность [B.18] определяется как составляющая погрешности, которая в ходе измерений одной и той же величины остается постоянной или изменяется закономерным образом. Она не зависит от числа выполненных измерений и поэтому не может быть уменьшена путем увеличения числа анализов при одних и тех же условиях измерений.

2.4.8. Постоянные систематические погрешности, вызванные, например, неучетом холостой пробы или неточностями при градуировке прибора по нескольким точкам, являются постоянными для данного уровня измеряемой величины, но они могут изменяться в зависимости от ее значений.

2.4.9. Эффекты, величина которых систематически изменяется в ходе повторных определений, например вследствие недостаточного контроля условий эксперимента, вызывают систематические погрешности, которые уже не являются постоянными.

ПРИМЕРЫ:

1. Постоянное увеличение температуры проб во время анализа может привести к прогрессирующим изменениям результатов.
2. Датчики и преобразователи, у которых в ходе эксперимента проявляются эффекты старения, могут также вносить непостоянные систематические погрешности.

2.4.10. В результат измерения следует вносить поправки на все выявленные значимые систематические эффекты.

ПРИМЕЧАНИЕ

Измерительные приборы и системы часто настраивают или калибруют с применением эталонов или стандартных образцов, вводя поправки на систематические эффекты; при этом нужно принимать во внимание неопределенности, присущие этим эталонам и образцам, и неопределенности поправок.

2.4.11. Еще одним видом погрешности является грубая погрешность или промах. Такие погрешности делают измерение недостоверным и обычно возникают из-за ошибки оператора или неправильной работы прибора. Перестановка цифр в записи данных, или пузырек воздуха, задержавшийся в проточной ячейке спектрофотометра, или случайные загрязнения проб являются типичными примерами этого вида погрешности.

2.4.12. Измерения, в которых были обнаружены такие погрешности, должны быть отброшены, и потому не следует предпринимать попыток включения этих погрешностей в какой-либо статистический анализ. Однако ошибки из-за перестановки цифр могут быть исправлены (точно), особенно если они имеют место в первых цифрах.

2.4.13. Такие погрешности не всегда очевидны, и в тех случаях, когда имеется достаточное количество повторных измерений, целесообразно применить какой-либо критерий отбраковки выбросов для проверки подозрительных значений. Любой положительный результат, полученный при такой проверке, подлежит внимательному рассмотрению, и соответствующий результат анализа возвращается для подтверждения, если это возможно. Вообще говоря, неразумно отбраковывать какое-либо значение исключительно на основе статистических соображений.

2.4.14. Оценки неопределенности, получаемые с помощью данного Руководства, не учитывают возможности появления промахов.

2.5. Определение понятия неопределенности в VIM 3

2.5.1. Новая редакция VIM [Н.7] вводит следующее определение:

неопределенность измерений неопределенность

“неотрицательный параметр, характеризующий рассеяние значений величины, приписываемых измеряемой величине на основании используемой информации”

ПРИМЕЧАНИЕ 1

Неопределенность измерений включает составляющие, обусловленные систематическими эффектами, в том числе составляющие, связанные с поправками и приписанными значениями эталонов, а также установленную неопределенность. Иногда поправки на оцененные систематические эффекты не вводят, а вместо этого последние рассматривают как составляющие неопределенности измерений.

ПРИМЕЧАНИЕ 2

Параметром может быть, например, стандартное отклонение, называемое стандартной неопределенностью измерений (или кратное ему число), или половина ширины интервала с установленной вероятностью охвата.

ПРИМЕЧАНИЕ 3

В общем случае неопределенность измерений включает в себя много

составляющих. Некоторые из этих составляющих могут быть оценены по типу А на основании статистического распределения значений величины из серий измерений и могут характеризоваться стандартными отклонениями. Другие составляющие, которые могут быть оценены по типу В, также могут характеризоваться стандартными отклонениями, оцениваемыми через функции плотности вероятностей на основании опыта или другой информации.

ПРИМЕЧАНИЕ 4

В целом, при данном объеме информации подразумевается, что неопределенность измерений связывают с определенным значением, приписываемым измеряемой величине. Изменение этого значения приводит к изменению связываемой с ним неопределенности.

2.5.2. Изменения в определении несущественно влияют на содержание понятия неопределенности применительно к аналитическим измерениям. Тем не менее, Примечание 1 добавляет возможность того, что для учета систематических эффектов в бюджет неопределенности могут быть включены дополнительные члены. Дальнейшие подробности в отношении неопределенностей, связанных с систематическими эффектами, приведены в главе 7.

3. Аналитические измерения и неопределенность

3.1. Валидация методик

3.1.1. На практике соответствие применяемых для рутинного анализа аналитических методик конкретной цели чаще всего устанавливают в ходе исследований по их валидации [Н.11]. Результаты таких исследований дают информацию, как по общим характеристикам, так и по отдельным влияющим факторам, и эту информацию можно использовать при оценивании неопределенности.

3.1.2. Исследования по валидации методик имеют целью определение общих показателей эффективности. Их устанавливают в процессе разработки методики и ее межлабораторного исследования или посредством внутрилабораторной валидации. Отдельные источники погрешности или неопределенности обычно рассматриваются только тогда, когда они оказываются значимыми по сравнению с общими характеристиками прецизионности. При этом упор делается скорее на выявление и устранение значимых эффектов, нежели на внесение соответствующих поправок в результат анализа. Это приводит к ситуации, когда потенциально значимые влияющие факторы установлены, проверены на значимость по сравнению с общей прецизионностью и показано, что этими факторами можно пренебречь. При этих обстоятельствах аналитик получает показатели общей эффективности наряду с доказательством незначимости большинства систематических эффектов и некоторыми оценками остающихся значимых эффектов.

3.1.3. Исследования по валидации методик количественного анализа обычно включают определение некоторых или всех нижеследующих характеристик.

Прецизионность (precision). [В.1] Основные показатели прецизионности включают стандартное отклонение, характеризующее повторяемость, s_r , стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость, s_R , (ИСО 3534-1) и промежуточную прецизионность, иногда обозначаемую s_{zi} , где i – число варьируемых факторов (ИСО 5725-3:1994). Повторяемость s_r характеризует

изменчивость, наблюдаемую в лаборатории в течение короткого промежутка времени, с одним и тем же оператором, одним экземпляром оборудования и т. д.; s_r можно оценить в пределах данной лаборатории или в рамках межлабораторного исследования. Стандартное отклонение воспроизводимости s_R для конкретного метода можно непосредственно оценить только с помощью межлабораторного исследования; оно характеризует изменчивость результатов, когда одну и ту же пробу анализируют в нескольких лабораториях. Промежуточная прецизионность характеризует вариацию результатов, наблюдающуюся при изменении одного или более факторов, таких как время, оборудование или оператор в пределах одной лаборатории; при этом получают разные показатели в зависимости от того, какие факторы поддерживаются постоянными. Промежуточную прецизионность чаще всего оценивают в рамках одной лаборатории, но ее можно установить и с помощью межлабораторного исследования. Прецизионность аналитической методики – важная составляющая общей неопределенности независимо от того, определена ли она суммированием отдельных дисперсий или путем исследования методики в целом.

Смещение (bias). Смещение, обусловленное применяемым аналитическим методом, обычно устанавливают с помощью анализа подходящих стандартных образцов или проб с известными добавками. Определение общего смещения относительно соответствующих опорных значений важно при установлении **прослеживаемости** [В.9] к принятым эталонам (см. раздел 3.2). Смещение можно выразить в виде аналитического извлечения (полученное значение, деленное на ожидаемое значение). Задача аналитика состоит в том, чтобы показать, что смещением можно пренебречь или на него должна быть сделана поправка, но, в любом случае, неопределенность, связанная с установлением смещения, остается неотъемлемой составляющей общей неопределенности.

Линейность (linearity). Линейность является важным свойством методов, используемых для измерений в некотором диапазоне концентраций. Можно определить линейность отклика на чистых веществах и на реальных пробах. Обычно саму линейность количественно не определяют, ее проверяют визуально или с помощью критериев значимости нелинейности. Значимую нелинейность обычно учитывают с помощью нелинейной градуировочной характеристики или устраняют путем выбора более узкого рабочего диапазона. Любые остающиеся отклонения от линейности обычно учитываются в оценках общей прецизионности, охватывающих несколько концентраций, или же остаются в пределах неопределенности, связанной с градуировкой (Приложение E.3).

Предел обнаружения (detection limit). В ходе валидации методики предел обнаружения обычно определяют только для того, чтобы установить нижнюю границу рабочего диапазона измерений. Хотя неопределенности вблизи предела обнаружения могут потребовать отдельного рассмотрения и специальной трактовки (Приложение F), предел обнаружения, независимо оттого, как именно он определен, не имеет прямого отношения к оцениванию неопределенности.

Устойчивость (robustness or ruggedness). Многие документы по разработке и валидации методик анализа требуют непосредственного исследования чувствительности результатов к изменению определенных параметров. Обычно это делается с помощью “теста на устойчивость”, в котором исследуют влияние, вызванное изменением одного или нескольких факторов. Если такой тест оказывается значимым (по сравнению с его собственной прецизионностью), то проводится более детальное исследование для определения величины этого влияния и выбора соответствующего допустимого рабочего диапазона. Данные по устойчивости могут дать информацию о влиянии важных факторов на результат анализа.

Селективность (selectivity). “Селективность” характеризует степень, до которой некий метод анализа однозначно отвечает определенному аналиту. В исследованиях селективности изучают влияние вероятных мешающих компонентов, обычно добавляя эти вещества как в холостые, так и в рабочие

пробы, и наблюдая отклик. Полученные результаты обычно используют для демонстрации того, что на практике мешающие влияния незначительны. Так как в таких исследованиях непосредственно определяют изменения отклика, эти данные можно использовать для оценки неопределенности, связанной с потенциальными помехами; кроме того, при этом получают информацию о диапазоне концентраций мешающих веществ

ПРИМЕЧАНИЕ

В прошлом для того же понятия использовали термин специфичность (specificity).

3.2. Экспериментальные исследования характеристик эффективности

3.2.1. Детальный план и выполнение исследований по валидации и изучению характеристик эффективности методик подробно описаны в других публикациях [Н.11] и здесь не рассматриваются. Однако основные принципы таких исследований и их влияние на пригодность исследования для оценивания неопределенности рассматриваются ниже.

3.2.2. Существенна *представительность*. Это означает, что исследования должны по возможности проводиться таким образом, чтобы дать реалистичский обзор как числа, так и области действия возможных эффектов при обычном применении методики, а также установить диапазоны концентраций и типы проб, на которые она распространяется. Если, например, некий фактор представительно варьировался в ходе эксперимента по исследованию прецизионности, то влияние этого фактора непосредственно проявляется в наблюдаемой дисперсии, и, следовательно, нет необходимости в каком-либо дополнительном исследовании, если только не ставится задача дальнейшей оптимизации методики.

3.2.3. В этом контексте *представительное варьирование* означает, что влияющий фактор в ходе эксперимента должен принимать значения, которые отражают неопределенность измеряемой величины. Для непрерывных факторов это может быть допустимый диапазон или установленная неопределенность. Для дискретных факторов, таких как матрица пробы, этот диапазон

соответствует многообразию типов проб, допускаемых или встречающихся при обычном применении методики. Отметим, что представительность относится не только к диапазону значений, но и к их распределению.

3.2.4. При выборе варьируемых факторов важно обеспечить, насколько это возможно, изменение наибольших по своему влиянию эффектов. Например, там, где колебания день ото дня (возникающие, наверно, из-за влияния повторной градуировки) существенны по сравнению со сходимостью измерений, два определения в каждый из пяти дней обеспечат лучшую оценку промежуточной прецизионности, чем пять определений в каждый из двух дней. Десять однократных определений в отдельные дни будут еще лучше при условии достаточного контроля, хотя это не даст дополнительной информации о повторяемости в течение дня.

3.2.5. Обычно проще обсуждать данные, полученные на основе случайной выборки, чем в результате целенаправленного варьирования факторов. Например, эксперименты, проводимые случайным образом за достаточный период времени, будут обычно включать представительные эффекты влияния окружающей температуры, в то время как результаты экспериментов, проводимых систематически в течение 24-часовых интервалов, могут быть подвержены систематическому смещению, вызванному регулярным изменением окружающей температуры в течение рабочего дня. Первый из двух описанных выше экспериментов должен оценить только общее стандартное отклонение; во втором требуется целенаправленное варьирование окружающей температуры с последующей ее установкой, чтобы получить действительное распределение температур. Тем не менее, случайное варьирование менее эффективно. Даже малое число целенаправленных исследований может быстро установить величину какого-либо эффекта, тогда как для установления составляющей неопределенности с относительной точностью менее 20 % потребуется более 30 экспериментов. Поэтому часто предпочитают, где это возможно, систематически исследовать небольшое число основных эффектов.

3.2.6. Когда заранее известно или есть подозрение, что факторы взаимодействуют

друг с другом, важно обеспечить, чтобы этот эффект взаимодействия учитывался в получаемых оценках. Этого можно достичь или за счет обеспечения случайной выборки при разных уровнях взаимодействующих факторов, или специальным планированием эксперимента с целью получения информации как о дисперсии, так и о ковариации.

3.2.7. При изучении общего смещения важно, чтобы используемые стандартные образцы были адекватны анализируемым пробам.

3.2.8. Любое исследование, предпринятое с целью изучения и проверки значимости какого-либо эффекта, должно иметь достаточные потенциальные возможности для обнаружения этих эффектов еще до того, как они станут фактически значимыми.

3.3. Прослеживаемость

3.3.1. Важно иметь возможность с уверенностью сравнивать результаты, полученные в разных лабораториях или в разное время. Это обеспечивается тем, что все лаборатории используют одинаковую шкалу измерения или одинаковые 'точки отсчета'. Во многих случаях это достигается установлением цепи калибровок, ведущих к первичным национальным или международным эталонам, а в идеале (в целях долговременной согласованности) – к Международной системе единиц (СИ). Хорошим примером являются аналитические весы. Каждые весы калибруют с помощью эталонных гирь, которые калибруются (в конечном итоге) относительно национальных эталонов и, таким образом, соотносятся с первичным эталоном килограмма. Эта неразрывная цепь сличений, ведущая к известному исходному значению, обеспечивает 'прослеживаемость' к общей точке отсчета, что гарантирует использование разными людьми одинаковых единиц измерения. При рядовых измерениях согласованность измерений между разными лабораториями (или согласованность измерений во времени) достигается благодаря установлению прослеживаемости всех относящихся сюда промежуточных измерений, используемых для получения или контроля результата измерения. Поэтому прослеживаемость является важным понятием во всех областях измерений.

3.3.2. Формально прослеживаемость определяется следующим образом [Н.7]:

“метрологическая прослеживаемость – свойство результата измерения, в соответствии с которым результат может быть соотнесен с основой для сравнения через документированную непрерывную цепь калибровок, каждая из которых вносит вклад в неопределенность измерений”.

Ссылка на неопределенность возникает потому, что согласие между лабораториями ограничено, в частности, теми неопределенностями, которые характеризуют цепь прослеживаемости в каждой лаборатории. Поэтому прослеживаемость тесно связана с неопределенностью. Прослеживаемость позволяет расположить все связанные между собой измерения на согласованной шкале измерений, при этом неопределенность характеризует ‘прочность’ звеньев этой цепи и степень ожидаемого согласия между лабораториями, выполняющими сходные измерения.

3.3.3. В общем случае неопределенность результата, который является прослеживаемым к определенной основе для сравнения, будет представлять собой неопределенность этой основы для сравнения плюс неопределенность измерения относительно этой основы.

3.3.4. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК “Прослеживаемость в химических измерениях” [Н.9] выделяет следующие

действия при установлении прослеживаемости:

- i) Описание измеряемой величины, области измерений и требуемой неопределенности
- ii) Выбор подходящего метода оценивания значения величины, т. е. методики измерений вместе со связанным с ней вычислением – уравнением – и условиями измерений
- iii) Доказательство путем валидации, что и вычисление, и условия измерений включают все “влияющие величины”, от которых зависит результат или значение, приписываемое эталону
- iv) Определение относительной важности каждой влияющей величины
- v) Выбор и применение подходящих эталонов сравнения
- vi) Оценивание неопределенности

Эти действия подробно рассмотрены в Руководстве [Н.9] и здесь далее не обсуждаются. Заслуживает внимания, однако, то, что большинство этих действий важны и для оценивания неопределенности измерений. Последнее также требует установленной и должным образом валидированной методики измерений, четкого определения измеряемой величины и информации об используемых градуировочных эталонах (включая их неопределенность).

4. Процесс оценивания неопределенности

4.1. В принципе, оценивание неопределенности не сложно. Следующие параграфы вкратце описывают те задачи, которые необходимо выполнить, чтобы получить оценку неопределенности, присущей какому-либо результату измерения. В последующих главах даются дополнительные указания, применимые в различных ситуациях, в частности, при использовании результатов внутри- и межлабораторной валидации методики, данных контроля качества, программ проверки квалификации и применения формальных принципов распространения неопределенностей.

Этап 1. Описание измеряемой величины

Четко сформулируйте, что именно измеряется, и напишите соотношение между измеряемой величиной и входными величинами (*например*, измеряемыми величинами, константами, значениями эталонов для градуировки и т. д.), от которых она зависит. Там, где это возможно, введите поправки на известные систематические эффекты. Такая описательная информация обычно приводится в соответствующей стандартной операционной процедуре (SOP) или ином описании методики.

Этап 2. Выявление источников неопределенности

Составьте список источников неопределенности. Он будет включать источники, дающие вклад в неопределенность параметров в том самом соотношении, которое было установлено на этапе 1, но может включать и другие источники неопределенности, например возникающие из химических предположений. Общая процедура формирования структурированного списка источников неопределенности предлагается в Приложении D.

Этап 3. Количественное выражение составляющих неопределенности

Определите или оцените значение неопределенности, присущей каждому выявленному потенциальному источнику.

Зачастую, используя результаты исследований по валидации, данные контроля качества и т. д., можно оценить или определить единый вклад в неопределенность, связанный с несколькими источниками. Использование этих данных существенно сокращает усилия, требуемые для оценивания неопределенности, и, кроме того, реальные экспериментальные данные позволяют получить надежные оценки неопределенности. Этот подход описан в главе 7. Также важно рассмотреть, в достаточной ли мере имеющиеся данные учитывают все источники неопределенности, и тщательно спланировать дополнительные эксперименты и исследования, необходимые для обеспечения адекватного учета всех источников неопределенности.

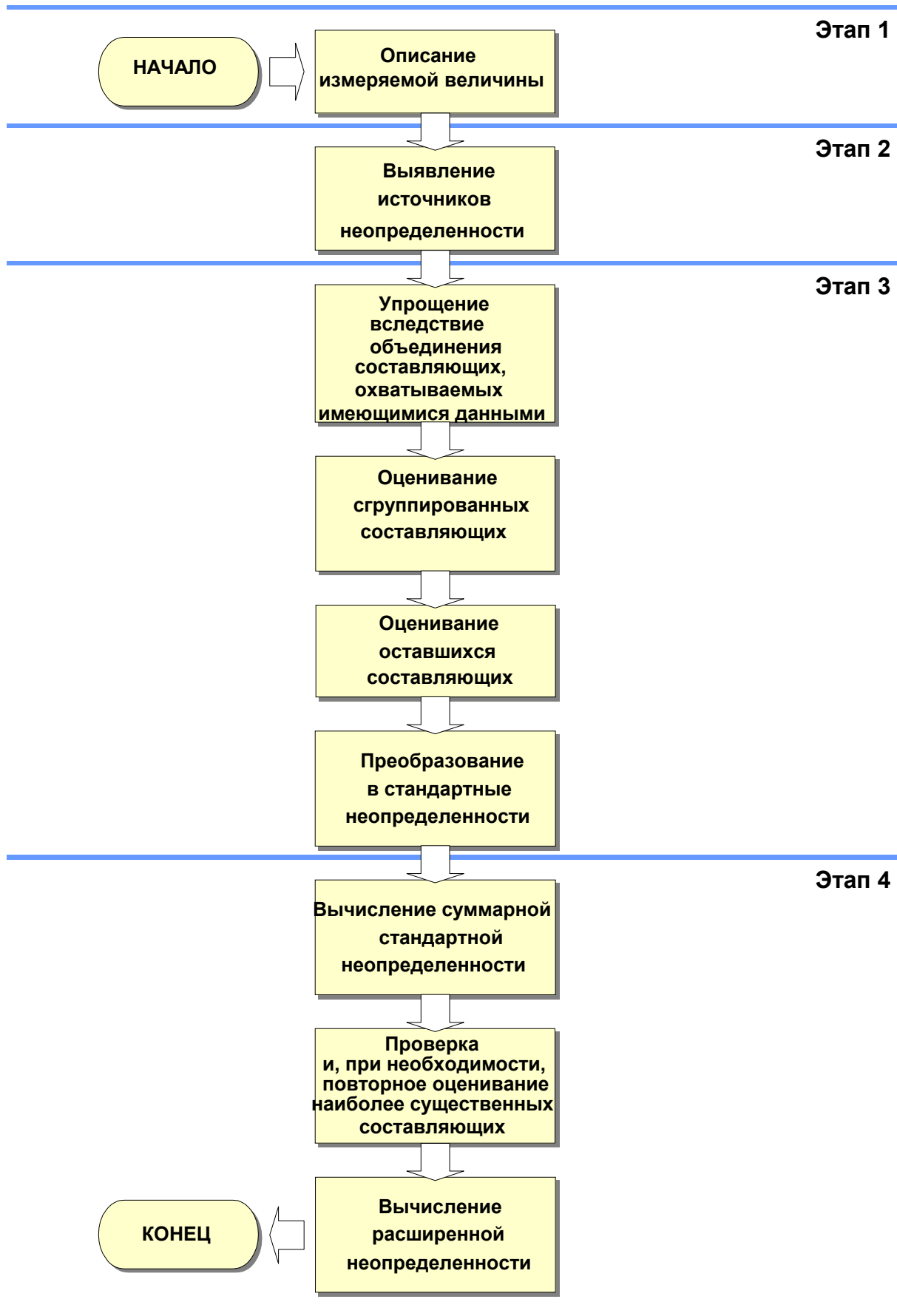
Этап 4. Вычисление суммарной неопределенности

Информация, полученная на этапе 3, состоит из ряда количественно описанных вкладов в общую неопределенность, связанных либо с отдельными источниками, либо с суммарными эффектами нескольких источников. Эти вклады следует выразить в виде стандартных отклонений и просуммировать для получения суммарной стандартной неопределенности в соответствии с имеющимися правилами. Для получения расширенной неопределенности следует использовать соответствующий коэффициент охвата.

На Рисунке 1 этот процесс показан схематически.

4.2. В последующих главах даны указания по выполнению всех перечисленных выше этапов и показано, как можно упростить процедуру в зависимости от наличия информации о суммарном эффекте ряда источников.

Рисунок 1: Процесс оценивания неопределенности



5. Этап 1. Описание измеряемой величины

5.1. В контексте оценивания неопределенности «описание измеряемой величины» требует не только ясной и однозначной формулировки того, что именно измеряется, но и представления количественного выражения, связывающего измеряемую величину с параметрами, от которых она зависит. Этими параметрами могут быть другие измеряемые величины, величины, которые напрямую не измеряются, или константы. Вся эта информация должна содержаться в описании методики анализа (Standard Operating Procedure - SOP).

5.2. В большинстве аналитических измерений хорошее определение измеряемой величины должно включать:

- a) конкретную величину, подлежащую измерению; обычно это концентрация или массовая доля аналита;
- b) анализируемый объект и, если необходимо, дополнительную информацию о расположении внутри испытуемого объекта. Например, ‘свинец в крови пациента’ указывает на конкретную среду внутри испытуемого объекта (пациента);
- c) если необходимо, основание для вычисления величины при представлении результата. Например, нас может интересовать количество вещества, экстрагируемое при определенных условиях. Массовую долю можно определять на сухое вещество, а можно - после удаления определенной части испытуемого материала (например, несъедобной части пищи).

ПРИМЕЧАНИЕ 1

Термин ‘аналит’ указывает химические частицы, подлежащие измерению; измеряемой же величиной обычно является концентрация или массовая доля аналита.

ПРИМЕЧАНИЕ 2

Термин ‘уровень аналита’ используется в этом документе для указания значения величины, например концентрации или массовой доли аналита. Аналогично ‘уровень’ используется в отношении некоторого ‘вещества’, ‘мешающего компонента’ и т. д.

ПРИМЕЧАНИЕ 3

Термин ‘измеряемая величина’ более подробно обсуждается в [Н.5].

5.3. Должно быть также четко установлено, включена ли в методику стадия пробоотбора или нет. Вопрос можно поставить так: относится ли измеряемая величина к испытуемому образцу, поступающему в лабораторию, или же ко всему объему материала, от которого была отобрана проба? Очевидно, что неопределенность в этих двух ситуациях будет различной. Если предстоит сделать выводы в отношении всего объема, то первичный пробоотбор становится важным, и его влияние часто гораздо больше, чем неопределенность, связанная с измерением испытуемого образца в лаборатории. Если операция пробоотбора включена в методику измерений, то нужно рассматривать и неопределенность, связанную с пробоотбором. Эта задача достаточно подробно рассмотрена в [Н.6].

5.4. В аналитических измерениях особенно важно проводить различие между измерениями, которые предназначены для получения результатов, не зависящих от используемого метода, и теми измерениями, которые не предназначены для такой цели. Последние часто рассматривают в контексте *эмпирических*, или *операционно определяемых* методов. Нижеприведенные примеры помогут лучше прояснить эту ситуацию.

ПРИМЕРЫ:

1. Обычно предполагается, что разные методы определения содержания никеля в каком-либо сплаве дают одинаковый результат, выражаемый, например, в единицах массовой или молярной доли. В принципе, любой систематический эффект, обусловленный самим методом анализа или матрицей пробы, может потребовать внесения поправки, хотя более привычно – обеспечение незначительности такого эффекта. Результаты этого анализа обычно не требуют ссылки на использованный метод, разве что только для информации. Такие методы не относятся к категории эмпирических.

2. Различные определения “экстрагируемого жира” могут значительно различаться между

собой в зависимости от условий экстракции. Поскольку определяемая величина “экстрагируемый жир” целиком зависит от выбора условий проведения анализа, данный метод является *эмпирическим*. В этом случае нет смысла рассматривать поправку на смещение, присущее методу, поскольку измеряемая величина определяется самим методом анализа. Получаемые результаты обычно представляют со ссылкой на использованный метод, и такой метод считают эмпирическим.

3. В тех случаях, когда изменения в субстрате или матрице проб оказывают большое и непредсказуемое влияние, методика часто разрабатывается с единственной целью – достичь сопоставимости результатов между лабораториями, анализирующими сходные пробы. Такая методика может быть утверждена в качестве местного, национального или международного стандарта, на основе которого принимаются решения в торговле или других областях, когда не ставится задача получения оценки

истинного содержания определяемого компонента. Поправками на смещение метода или влияние матрицы пренебрегают по соглашению (независимо от того, минимизированы они или нет при разработке методики). Результаты представляют без введения поправок. Такой метод анализа считают эмпирическим.

5.5. Различие между эмпирическими и неэмпирическими методами (последние иногда называют *рациональными*) важно потому, что оно влияет на оценивание неопределенности. Так, в вышеприведенных примерах 2 и 3, в силу принятых соглашений, неопределенности, связанные с некоторыми достаточно большими эффектами, не принимаются во внимание. Необходимо, соответственно, обсудить, зависят или не зависят получаемые результаты от используемого метода, и в оценку неопределенности следует включать только те эффекты, которые имеют отношение к сообщаемым результатам.

6. Этап 2. Выявление источников неопределенности

6.1. Прежде всего, следует составить полный список возможных источников неопределенности. На этом этапе нет необходимости учитывать количественные аспекты; целью является только обеспечение полной ясности в отношении того, что именно подлежит рассмотрению. Наилучший способ действий при исследовании каждого источника будет рассмотрен на этапе 3.

6.2. При составлении списка источников неопределенности обычно удобно начать с основного выражения, используемого для вычисления результата из промежуточных величин. Все параметры в этом выражении могут иметь свои неопределенности, и уже поэтому они являются потенциальными источниками неопределенности. Кроме того, могут быть другие параметры, которые в явном виде не входят в выражение, используемое для нахождения значения измеряемой величины, но которые, тем не менее, влияют на результат (например, время экстракции или температура). Могут быть также скрытые источники неопределенности. Все эти источники должны быть включены в список. Дополнительная информация приведена в Приложении С (Неопределенности в аналитических процессах).

6.3. Очень удобным способом перечисления источников неопределенности, который показывает, как они связаны друг с другом и как влияют на неопределенность конечного результата, является построение диаграмм “причина – следствие”, описанных в приложении D. Кроме того, это помогает избежать дублирования при учете источников неопределенности. Хотя список источников неопределенности можно составить и другими способами, построение диаграмм “причина – следствие” последовательно используется в последующих главах и во всех примерах в приложении A. Дополнительная информация по этим вопросам дана в приложении D (Анализ источников неопределенности).

6.4. После того как составлен список источников неопределенности, их влияние на результат можно представить формальной моделью измерения, в которой каждое влияние связано с некоторым параметром или

переменной в уравнении. Такое уравнение образует полную модель измерительного процесса, выраженную в терминах индивидуальных факторов, влияющих на результат. Эта функция может быть очень сложной, и ее часто даже невозможно записать в явном виде. Однако там, где это возможно, это следует делать, поскольку такая форма выражения будет определять в общем случае способ суммирования индивидуальных составляющих неопределенности.

6.5. Кроме того, может оказаться полезным рассмотрение методики измерений в виде последовательности отдельных операций (иногда называемых *единичными операциями*), каждую из которых можно оценить отдельно с получением соответствующей оценки неопределенности. Это особенно полезный подход в том случае, когда однотипные методики измерений включают одни и те же единичные операции. Отдельные неопределенности каждой операции составляют тогда вклады в общую неопределенность.

6.6. На практике более привычно в аналитических измерениях – рассмотрение неопределенностей, связанных с элементами общей эффективности, такими как наблюдаемая прецизионность и смещение относительно подходящих стандартных образцов. Эти составляющие обычно дают преобладающие вклады в оценку неопределенности и лучше всего моделируются в виде отдельных эффектов, влияющих на результат. В таком случае другие возможные вклады нужно оценивать только для проверки их значимости, определяя количественно только те из них, которые оказываются значимыми. Дальнейшие указания, касающиеся этого подхода, который применяется, в частности, при использовании данных по валидации методики, даны в разделе 7.2.1.

6.7. Типичные источники неопределенности таковы:

- Пробоотбор

В тех случаях, когда операции пробоотбора, выполняемые в лаборатории

или непосредственно на объекте анализа, являются частью аналитической методики, такие эффекты, как случайные различия между пробами и любые возможности для появления смещения (систематической погрешности) в процедуре пробоотбора, формируют составляющие неопределенности конечного результата.

- Условия хранения

Когда анализируемые пробы хранятся в течение какого-то периода времени до выполнения анализа, условия хранения могут влиять на результат. Поэтому продолжительность хранения, а также условия хранения должны рассматриваться как источники неопределенности.

- Аппаратурные эффекты

Эти эффекты могут включать, например, пределы точности аналитических весов; наличие регулятора температуры, который может поддерживать среднюю температуру, отличающуюся (в заданных пределах) от регистрируемой; автоматический анализатор, который может быть подвержен эффектам переноса от пробы к пробе.

- Чистота реактивов

Даже если исходный реактив проверен, концентрация раствора для титрования не может быть установлена с абсолютной точностью, поскольку остается некоторая неопределенность, связанная с методикой этой проверки. Многие реактивы, например, органические красители, не являются чистыми на 100 % и могут содержать изомеры и неорганические соли. Чистота таких веществ обычно указывается изготовителем как *не менее* такого-то уровня. Любые предположения, касающиеся степени чистоты, вносят элемент неопределенности.

- Предполагаемая стехиометрия

В тех случаях, когда предполагается, что аналитический процесс подчиняется определенной стехиометрии, может оказаться необходимым учесть отклонение от ожидаемой стехиометрии, неполноту реакции или побочные реакции.

- Условия измерений

Мерная стеклянная посуда может применяться, например, при температуре, отличающейся от той, при которой она была откалибрована. Большие температурные эффекты должны быть учтены введением поправок, однако и в этом случае любая неопределенность в значениях температуры жидкости и стекла подлежит рассмотрению. Аналогично может иметь значение влажность окружающего воздуха, если применяемые материалы чувствительны к ее возможным изменениям.

- Влияние пробы

Состав сложной матрицы может оказывать влияние на извлечение определяемого компонента или на отклик прибора. Чувствительность к форме нахождения определяемого компонента может еще больше усилить это влияние.

Стабильность пробы или определяемого компонента может изменяться в процессе анализа из-за изменения теплового режима или фотолитического эффекта.

Когда для оценки степени извлечения используется некоторая 'известная добавка', фактический выход определяемого компонента из пробы может отличаться от степени извлечения добавки, что вносит дополнительную неопределенность, которую также нужно оценить.

- Вычислительные эффекты

Выбор неподходящей модели при градуировке, *например*, использование линейной градуировки при нелинейности отклика, приводит к худшей подгонке и большей неопределенности.

Отбрасывание цифр и округление может приводить к неточности конечного результата. Поскольку эти ситуации трудно предсказать заранее, может быть оправдан допуск на некоторую неопределенность.

- Поправка на холостую пробу

Всегда имеет место некоторая неопределенность значения поправки на холостую пробу, равно как и сомнение в

необходимости этой поправки. Это особенно важно при анализе следов.

- Влияние оператора

Возможность регистрации заниженных или завышенных показаний измерительных приборов.

Возможность незначительных различий в интерпретации методики.

- Случайные эффекты

Случайные эффекты вносят вклад в неопределенность всех аналитических определений. Этот пункт следует включать в перечень источников неопределенности как само собой разумеющийся.

ПРИМЕЧАНИЕ

Указанные источники неопределенности необязательно являются независимыми.

7. Этап 3. Количественное выражение неопределенности

7.1. Введение

7.1.1. Как упоминалось на этапе 2 (глава 6), следующий шаг после выявления источников неопределенности состоит в количественном выражении неопределенности, возникающей от этих источников. Это может быть сделано путем:

- оценивания неопределенности, возникающей от каждого отдельного источника, и последующего суммирования составляющих, как описано в главе 8. Примеры A1–A3 иллюстрируют применение этого подхода.

или

- непосредственного определения суммарного вклада в неопределенность от некоторых или всех этих источников с использованием данных об эффективности методики в целом. Примеры A4–A6 демонстрируют применение этого подхода.

На практике представляется целесообразной и удобной комбинация этих двух способов.

7.1.2. Какой бы из этих подходов ни использовался, большинство информации, необходимой для оценивания неопределенности, вероятно, уже имеется в распоряжении: в результатах валидационных исследований, в данных по обеспечению и контролю качества и других экспериментальных свидетельствах, которые были получены при проверке характеристик эффективности. Данные, необходимые для оценивания неопределенности от всех выявленных источников, могут, однако, отсутствовать, и потому может оказаться необходимым проведение дополнительных исследований, как это описано в разделах 7.11. – 7.15.

7.2. Процедура оценивания неопределенности

7.2.1. Процедура, используемая для оценивания общей неопределенности, зависит от наличия данных о характеристиках эффективности методики в целом. В общем случае, процесс оценивания включает нижеследующее.

- **Сопоставление требуемой информации с имеющимися данными**

Первым делом нужно проверить список источников неопределенности, чтобы посмотреть, какие из них уже отражены в имеющихся в распоряжении данных (как результат непосредственного исследования какого-либо конкретного вклада или же вследствие неявного варьирования в ходе экспериментов по исследованию методики в целом). Эти источники следует сверить со списком, подготовленным на этапе 2, и мы должны перечислить все оставшиеся источники и зафиксировать, какие именно вклады в неопределенность уже учтены.

- **Планирование для получения дополнительных данных**

Для тех источников неопределенности, которые не отражены или недостаточно полно отражены в имеющихся данных, нужно или поискать дополнительную информацию в литературе, технической документации (сертификаты, технические условия и др.), или же запланировать эксперименты для получения необходимых данных. Это могут быть специальные исследования какого-либо одного вклада в неопределенность или обычные исследования характеристик эффективности, обеспечивающие представительное варьирование интересующих нас факторов.

7.2.2. Важно понимать, что не все из составляющих дадут значимый вклад в суммарную неопределенность. Действительно, на практике только небольшое число составляющих играет роль. Если число составляющих невелико, то те из них, которые по своей величине меньше одной трети самой большой составляющей, можно вообще исключить из рассмотрения. Нужно сделать предварительную оценку вклада каждой составляющей или суммы нескольких составляющих, и теми вкладами, которые оказались незначимы, можно пренебречь.

7.2.3. В следующих разделах даются указания по процедуре оценивания в зависимости от

имеющихся данных и необходимой дополнительной информации. В разделе 7.3. представлены условия для использования данных предшествующих экспериментальных исследований, включая данные по валидации. В разделе 7.4. вкратце обсуждается методика оценивания исходя исключительно из индивидуальных источников неопределенности. Это может быть необходимым для всех или же для очень малого числа выявленных источников в зависимости от имеющейся информации, и этот вопрос рассматривается также и в последующих разделах. В разделах 7.5.-7.10. описывается оценивание неопределенности при различных обстоятельствах. Так, раздел 7.5. относится к применению адекватных стандартных образцов; раздел 7.6. охватывает использование данных межлабораторных исследований, 7.7. – использование данных внутрилабораторной валидации методики; 7.9. описывает особые соображения, связанные с эмпирическими методами, 7.10. относится к методикам ad hoc. Методы количественного выражения отдельных составляющих неопределенности, включая экспериментальные исследования, документальные и другие данные, моделирование и профессиональное суждение, более детально освещены в разделах 7.11.– 7.15. Раздел 7.16. посвящен трактовке известного смещения при оценивании неопределенности.

7.3. Применимость предварительных исследований

7.3.1. В тех случаях, когда оценки неопределенности основываются, хотя бы частично, на предшествующих исследованиях эффективности методики, необходимо показать справедливость применения результатов прежних исследований. Обычно это требует:

- демонстрации того, что достигаемая прецизионность сравнима с той, что была получена ранее;
- демонстрации того, что использование полученных ранее данных по смещению обоснованно, например, путем применения подходящих стандартных образцов (см. Руководство ИСО 33 [Н.12]), или с помощью соответствующих исследований с введением добавок, или при удовлетворительных результатах,

полученных в программах проверки квалификации или других взаимных сличениях;

- демонстрации того, что процесс остается в рамках статистического контроля, что подтверждается результатами анализа контрольных проб и реализацией эффективных мер по обеспечению качества.

7.3.2. Там, где эти условия выполняются и методика применяется по назначению и в заданной области применения, вполне допустимо использовать данные предшествующих исследований (включая исследования по валидации) для оценивания неопределенности в данной лаборатории.

7.4. Оценивание неопределенности по отдельным составляющим

7.4.1. В некоторых случаях, особенно когда данные по характеристикам эффективности ограничены или отсутствуют, наиболее подходящим может быть оценивание каждой составляющей неопределенности по отдельности.

7.4.2. Общий метод, используемый при суммировании отдельных составляющих, состоит в установлении подробной количественной модели аналитического процесса (см. главы 5. и 6., особенно раздел 6.4.), оценке стандартных неопределенностей, связанных с входными параметрами, и суммировании их, как это описано в главе 8.

7.4.3. По соображениям удобства изложения подробные указания по оцениванию отдельных составляющих неопределенности с применением экспериментальных и других методов даны в разделах 7.11.- 7.15. Примеры А1-А3 в приложении А иллюстрируют этот подход в деталях. Широкое обоснование применения этого метода дано в Руководстве ИСО [Н.2].

7.5. Адекватные аттестованные стандартные образцы

- **7.5.1.** Измерения с применением аттестованных стандартных образцов обычно проводят в рамках исследований по валидации или повторной валидации методики. По существу, они представляют собой калибровку всей методики измерений относительно прослеживаемого эталона. Поскольку эта процедура

отражает информацию о суммарном эффекте многих потенциальных источников, она дает хорошие данные для оценивания неопределенности. Дальнейшие подробности см. в разделе 7.7.4.

ПРИМЕЧАНИЕ

Руководство ИСО 33 [Н.12] дает полезное описание применения стандартных образцов при проверке эффективности методики.

7.6. Оценивание неопределенности с использованием данных предшествующих межлабораторных исследований по разработке и валидации методики

7.6.1. Межлабораторные исследования, проводимые в целях валидации ранее опубликованной методики, например в соответствии с протоколом АОАС/ IUPAC [Н.13] или стандартом ИСО 5725 [Н.14], являются ценным источником данных для обоснования оценки неопределенности. Эти данные обычно включают оценки стандартного отклонения воспроизводимости s_R для нескольких уровней отклика, линейную зависимость s_R от уровня отклика и могут включать оценку смещения, основанную на использовании аттестованных стандартных образцов. Степень полезности этих данных зависит от факторов, которые учитывались при проведении исследований. На стадии 'согласования', упомянутой выше (раздел 7.2.), необходимо выявить любые источники неопределенности, которые не учтены в имеющихся данных межлабораторного исследования. Могут потребовать особого внимания:

- Пробоотбор. Межлабораторные исследования редко включают стадию пробоотбора. Если применяемая методика включает взятие аналитической пробы из имеющейся лабораторной пробы или измеряемая величина (см. Описание измеряемой величины) представляет собой оценку свойства большого количества материала, основанную на небольшой пробе, то стадия пробоотбора должна быть дополнительно исследована, и ее влияние учтено в оценке неопределенности.
- Предварительная обработка проб. В большинстве межлабораторных

исследований пробы подвергаются гомогенизации и, возможно, дополнительно стабилизируются до их распределения между лабораториями. В этих условиях может оказаться необходимым дополнительное исследование и учет влияния методики предварительной обработки проб, применяемой в лаборатории.

- Смещение, обусловленное методом. Смещение, обусловленное методом, часто исследуют, если это оказывается возможным, до или во время межлабораторного эксперимента путем сравнения с результатами референтной методики или с помощью анализа стандартных образцов. Если само смещение, неопределенности опорных значений и оценка прецизионности, связанная с экспериментальной проверкой смещения, малы по сравнению с s_R , то нет и необходимости в дополнительном учете неопределенности, связанной с оценкой смещения. В противном случае эту неопределенность нужно учитывать.
- Изменения в условиях измерений. Лаборатории, участвующие в совместном исследовании, могут иметь тенденцию к работе в середине допустимых диапазонов, характеризующих условия измерений, что приводит к недооценке крайних точек области задания методики. Только в тех случаях, когда такие эффекты исследованы и показано, что они незначительны, нет необходимости в оценке дополнительных вкладов в неопределенность.
- Изменения в матрице проб. Нужно учитывать дополнительную неопределенность, связанную с тем, что состав матрицы или содержание мешающих компонентов выходят за пределы, установленные в ранее проведенном межлабораторном исследовании.

7.6.2. Оценивание неопределенности на основе данных межлабораторных исследований в соответствии с ИСО 5725 описано в ИСО 21748 "Руководство по использованию оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерений" [Н.15]. Общая процедура, рекомендованная для оценивания неопределенности с использованием этих данных, состоит в следующем:

- a) получить оценки повторяемости, воспроизводимости и правильности из опубликованной информации о методике;
- b) определить, находится ли смещение лаборатории для этих измерений в тех пределах, которые можно ожидать на основе данных, полученных в а);
- c) определить, находится ли прецизионность, достигнутая в текущих измерениях, в тех пределах, которые можно ожидать на основе оценок повторяемости и воспроизводимости, полученных в а);
- d) выявить возможные влияния на измерение, которые не были учтены в полной мере в исследованиях, использованных в а), и оценить дисперсию, возникающую из этих влияний, с учетом коэффициентов чувствительности и неопределенностей каждого влияющего фактора;
- e) если смещение и прецизионность находятся под контролем, как это следует из b) и c), следует объединить оценку воспроизводимости в а) с неопределенностью, связанной с правильностью (шаги а и b), и неопределенностью от дополнительных влияний (шаг d) и получить в итоге оценку суммарной неопределенности.

Эта процедура по существу аналогична общей процедуре, изложенной в разделе 7.2. Однако необходимо удостовериться, что параметры эффективности в лаборатории согласуются с установленными для данной методики.

Использование данных межлабораторного исследования проиллюстрировано в примере А6 (Приложение А).

7.6.3. Если методика используется по назначению, и стадия согласования показывает, что все выявленные источники неопределенности учтены в исследовании по валидации, либо показано, что вкладами всех оставшихся источников, таких как обсуждаемые в разделе 7.6.1., можно пренебречь, стандартное отклонение воспроизводимости s_R , при необходимости учитывающее различие в концентрации аналита, может прямо использоваться как суммарная стандартная неопределенность.

7.6.4. Стандартное отклонение s_r , характеризующее повторяемость, обычно не

может служить подходящей оценкой неопределенности измерений, так как оно не включает главных составляющих неопределенности.

7.7. Оценивание неопределенности с использованием данных внутрилабораторных исследований по разработке и валидации методики

7.7.1. Внутрилабораторные исследования, проводимые при разработке и валидации методики, сводятся к определению характеристик эффективности, указанных в разделе 3.1.3. Для оценивания неопределенности используют:

- наиболее достоверную имеющуюся оценку общей прецизионности;
- наиболее достоверную имеющуюся оценку общего смещения и его неопределенности;
- оценки неопределенностей, связанные с теми влияющими факторами, которые недостаточно полно отражены в установленных характеристиках эффективности.

Исследование прецизионности

7.7.2. Оценка прецизионности должна охватывать по возможности длительный период времени и учитывать естественное варьирование всех факторов, влияющих на результат. Эта оценка может представлять собой:

- стандартное отклонение результатов для типичной пробы, проанализированной, насколько это возможно, разными аналитиками и на разных приборах в течение определенного периода времени (эту информацию могут дать результаты анализа образцов, используемых при контроле качества);
- стандартное отклонение, полученное по результатам повторных определений, выполненных на каждой из нескольких проб;

ПРИМЕЧАНИЕ

Повторные определения следует проводить в существенно разное время, чтобы получить оценки промежуточной прецизионности; повторные определения внутри серии проб дают лишь оценку повторяемости.

- оценки дисперсии для каждого из влияющих факторов, получаемые с помощью многофакторных планов эксперимента методами дисперсионного анализа (ANOVA).

7.7.3. Отметим, что прецизионность часто существенно зависит от уровня отклика. Например, наблюдаемое стандартное отклонение нередко сильно возрастает с концентрацией определяемого компонента. В таких случаях имеющуюся оценку неопределенности следует выражать таким образом, чтобы можно было учитывать прецизионность конкретного результата. Приложение Е.5 дает дополнительные указания для случаев, когда вклады в неопределенность зависят от уровня определяемого компонента.

Исследование смещения

7.7.4. Общее смещение лучше всего оценивать с помощью многократного анализа подходящего стандартного образца, когда эта процедура охватывает всю методику измерений. При этом если найденное смещение оказалось незначимым, неопределенность, связанная с этим смещением, представляет собой комбинацию стандартной неопределенности аттестованного значения и стандартного отклонения, относящегося к найденному смещению.

ПРИМЕЧАНИЕ

Оцененное таким образом смещение объединяет смещение, обусловленное данной лабораторией, и смещение, присущее методу анализа. В случае эмпирического метода анализа действуют особые соображения (см. раздел 7.9.1.)

- Если стандартный образец лишь приблизительно соответствует анализируемым пробам, следует учитывать дополнительные факторы, включая различие в составе и однородности; стандартные образцы часто более однородны, чем анализируемые пробы. Если необходимо, при установлении соответствующих неопределенностей следует использовать оценки, основанные на профессиональном суждении (см. раздел 7.15.).
- Следует учитывать любые эффекты, связанные с различием в концентрации определяемого компонента; например, часто можно обнаружить, что потери при

экстракции различны при высоких и низких концентрациях.

7.7.5. Смещение, обусловленное методом анализа, можно определить также путем сравнения полученных результатов с результатами референтной методики. Если установлено, что это смещение статистически незначимо, то искомая неопределенность равна сумме стандартной неопределенности референтной методики (если она вообще применима, см. раздел 7.9.1.) и стандартной неопределенности, связанной с найденной разностью в результатах двух методик. Этот последний вклад в неопределенность представляет собой стандартное отклонение разности, используемое при проверке статистической значимости, что поясняет следующий пример.

ПРИМЕР

Методика (1) определения концентрации селена сравнивается с референтной методикой (2). Результаты (в мг кг⁻¹), полученные для каждой из методик, таковы:

	\bar{x}	s	n
Методика 1	5,40	1,47	5
Методика 2	4,76	2,75	5

Объединяя стандартные отклонения для сравниваемых методик, получают средневзвешенное стандартное отклонение s_c

$$s_c = \sqrt{\frac{1,47^2 \times (5-1) + 2,75^2 \times (5-1)}{5+5-2}} = 2,205$$

и соответствующее значение t :

$$t = \frac{(5,40 - 4,76)}{2,205 \sqrt{\left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = \frac{0,64}{1,4} = 0,46$$

Критическое значение $t_{crit} = 2,3$ для 8 степеней свободы и, следовательно, между средними значениями, полученными по двум методикам, нет значимой разницы. Однако, как видно из вышеприведенной формулы, разность в числителе (0,64) делится на 1,4. Значение 1,4 является оценкой стандартного отклонения для этой разности и, соответственно, представляет собой неопределенность, которую нужно приписать найденному смещению.

7.7.6. Общее смещение можно оценить также с помощью добавки определяемого компонента в предварительно

проанализированную пробу. Здесь применимы те же соображения, что и при анализе стандартных образцов (см. выше). Важно учитывать различное поведение вещества, добавляемого и изначально находящегося в пробе. При этом опираются:

- на исследования распределения смещения в зависимости от типа матрицы и количества добавленного аналита;
- сравнение результата, полученного для стандартного образца, с результатом, найденным после добавления аналита к тому же стандартному образцу;
- суждения, сделанные по результатам исследования материалов с необычным поведением. Например, ткань устрицы (типичный образец сравнения для морских биологических тканей) хорошо известна своей тенденцией соосаждать некоторые элементы с солями кальция при сжигании. Это может дать оценку извлечения для 'наименее благоприятного случая', которую можно рассматривать как границу прямоугольного или треугольного распределения и получить отсюда значение неопределенности;
- суждения на основе предшествующего опыта.

7.7.7. Смещение также можно оценить сравнением результата, полученного по данной методике, со значением, найденным методом стандартных добавок, в котором известные количества определяемого компонента добавляют в анализируемую пробу и искомую концентрацию находят путем экстраполяции. При этом неопределенность, обусловленная собственно смещением, может быть мала по сравнению с другими составляющими, например экстраполяцией, а также (если это имеет место) приготовлением и дозированием раствора при введении добавки.

ПРИМЕЧАНИЕ

Для эффективного учета факторов пробы важно, чтобы добавки вносили в исходную пробу, а не в подготовленный на конечных стадиях анализа экстракт.

7.7.8. В соответствии с общим требованием *Руководства* ИСО следует вводить поправки на все выявленные и значимые систематические эффекты. Если вводится поправка на значимое общее смещение, неопределенность, связанная с этим

смещением, оценивается так же, как описано в разделе 7.7.5. для случая незначимого смещения.

7.7.9. В тех случаях, когда смещение значимо, но им, тем не менее, пренебрегают по практическим соображениям, необходимо учитывать рекомендации, изложенные в разделе 7.16.

Дополнительные факторы

7.7.10. Влияния оставшихся факторов следует оценивать отдельно, или путем их варьирования в эксперименте, или с помощью предсказания на основе разработанной теории. Неопределенности, связанные с этими факторами, подлежат оцениванию, регистрации и суммированию с другими составляющими обычным путем.

7.7.11. Если показано, что влияние каждого из этих оставшихся факторов пренебрежимо мало (т.е. статистически незначимо) по сравнению с прецизионностью, составляющую неопределенности, равную стандартному отклонению в тесте на значимость, рекомендуется учитывать как вклад соответствующего фактора.

ПРИМЕР

Влияние допустимых изменений времени экстракции, равного 1 час, исследовалось с помощью *t*-критерия по данным пяти определений, выполненных на одной и той же пробе при нормальном времени экстракции и времени, уменьшенном на 1 час. Полученные средние значения и стандартные отклонения (в мг л⁻¹) составили: при нормальном времени экстракции – среднее значение 1,8, стандартное отклонение 0,21; при измененном времени экстракции – среднее значение 1,7, стандартное отклонение 0,17. Для проверки по *t*-критерию используют средневзвешенную дисперсию:

$$\frac{(5-1) \times 0,21^2 + (5-1) \times 0,17^2}{(5-1) + (5-1)} = 0,037$$

и получают значение

$$t = \frac{(1,8-1,7)}{\sqrt{0,037 \times \left(\frac{1}{5} + \frac{1}{5}\right)}} = 0,82$$

Это значение меньше, чем $t_{\text{crit}} = 2,3$ и, следовательно, влияние соответствующего фактора незначимо. Отметим, что разность в числителе (0,1) делится на вычисленное стандартное отклонение

$\sqrt{0,037 \times (1/5 + 1/5)} = 0,12$. Это значение считается вкладом в неопределенность, связанным с влиянием допустимых изменений времени экстракции.

7.7.12. В тех случаях, когда выявленный систематический эффект статистически значим, но все же достаточно мал и им можно пренебречь на практике, следует применять положения раздела 7.16.

7.8. Использование данных программ проверки квалификации

7.8.1. Использование данных программ проверки квалификации при оценивании неопределенности

Полезную информацию для оценивания неопределенности измерений можно получить также из данных, полученных в программах проверки квалификации (ППК) лаборатории. Для методик, которые используются в лаборатории длительное время, данные, полученные при проверке квалификации (известной так же, как “внешнее обеспечение качества”, EQA); могут быть использованы:

- для проверки согласия оцененной неопределенности с результатами ППК отдельной лаборатории;
- для оценивания неопределенности измерений в лаборатории.

7.8.2. Обоснованность использования данных ППК для оценивания неопределенности

Преимущество использования данных ППК в том, что, наряду с проверкой качества работы, в лаборатории со временем будет проанализирован ряд хорошо охарактеризованных материалов, выбранных по их значимости для данной области измерений. Кроме того, образцы для проверки квалификации могут быть более близки к рядовым пробам, чем стандартные образцы, так как для них требования по стабильности и гомогенности часто менее жесткие.

Относительным недостатком образцов, используемых в программах проверки квалификации, является отсутствие прослеживаемых опорных значений – в отличие от аттестованных стандартных образцов. Согласованные значения (consensus values), используемые в ППК, особенно склонны к

случайным погрешностям. Это требует особой осторожности при их использовании для оценивания неопределенности, как фактически и рекомендовано ИЮПАК при интерпретации результатов проверки квалификации [Н.16]. Однако значительное смещение согласованного значения случается относительно редко по отношению к общему числу рассылаемых образцов, и определенной защитой от этого может служить большая продолжительность, свойственная проверкам квалификации. Поэтому приписанные значения в ППК, включая те, которые получены на основании консенсуса результатов участников, могут рассматриваться как достаточно надежные для большинства практических задач.

Данные, полученные в результате участия лаборатории в ППК, могут служить хорошей основой для получения оценок неопределенности при следующих условиях:

- образцы для проверки квалификации должны быть достаточно представительными по отношению к рядовым пробам. Например, тип материала и диапазон значений измеряемой величины должны соответствовать рядовым пробам;
- приписанные значения должны иметь соответствующую неопределенность;
- для получения надежной оценки рекомендуется, как минимум, шесть раундов испытаний в течение определенного периода времени;
- при использовании согласованных значений число лабораторий-участниц должно быть достаточным для надежной характеристики материала.

7.8.3. Использование для проверки оценок неопределенности

Проверки квалификации предназначены для периодического контроля качества работы лаборатории в целом. Результаты участия лаборатории в программах проверки квалификации могут быть, соответственно, использованы для проверки оцененной неопределенности, поскольку она должна быть сопоставима с разбросом результатов в ряде раундов проверки квалификации.

7.8.4. Использование для оценивания неопределенности

Отклонения результатов лаборатории от приписанных значений в ряде раундов проверки квалификации могут дать предварительную оценку неопределенности измерений для данной лаборатории.

Если выбрать результаты всех участников ППК, использовавших одну и ту же методику анализа, то полученное стандартное отклонение эквивалентно оценке межлабораторной воспроизводимости и может, в принципе, быть использовано таким же образом, как стандартное отклонение воспроизводимости, полученное в межлабораторном эксперименте (см. раздел 7.6.).

Технические отчеты ЕВРОЛАБ 1/2002 “Неопределенность измерений в испытаниях” [Н.17], 1/2006 “Руководство по оцениванию неопределенности результатов количественных испытаний” [Н.18] и 1/2007 “Пересмотр неопределенности измерений: альтернативные подходы к оцениванию неопределенности” [Н.19] более детально описывают использование данных ППК и дают рабочие примеры, а Руководство НОРДТЕСТ [Н.20] предлагает общий подход для лабораторий, занимающихся анализом объектов окружающей среды.

7.9. Оценивание неопределенности для эмпирических методов

7.9.1. ‘Эмпирический метод’ – это метод, принятый для сравнительных измерений в заданной области применения, когда сама измеряемая величина зависит от используемого метода. Иными словами, метод измерения определяет измеряемую величину. Примерами могут служить определение металлов, выщелачиваемых из керамики, и определение клетчатки в продуктах питания (см. также раздел 5.4. и пример А5).

7.9.2. Когда такой метод используется в заданной области применения, смещение, обусловленное методом, принимается равным нулю. При таких обстоятельствах оценка смещения должна относиться только к работе лаборатории, и ее не следует дополнительно объяснять смещением, присущим методу. Это приводит к выводам, изложенным ниже.

7.9.3. Исследования с применением стандартных образцов в целях демонстрации пренебрежимо малого смещения или для установления величины этого смещения следует проводить на стандартных образцах, аттестованных тем же методом, либо образцах, для которых значение, полученное этим методом, имеется для сравнения.

7.9.4. В тех случаях, когда такие стандартные образцы отсутствуют, ограничиваются контролем параметров, влияющих на результат, таких как время, температура, масса, объем и т.д. Соответственно должны быть оценены неопределенности, связанные с этими входными параметрами; при этом либо нужно показать, что этими неопределенностями можно пренебречь, либо оценить их количественно (см. пример А6).

7.9.5. Эмпирические методы обычно исследуют в рамках межлабораторных экспериментов, и поэтому неопределенность можно оценить так, как это описано в разделе 7.6.

7.10. Оценивание неопределенности для методик ad hoc

7.10.1. Методики ad hoc – это методики, применяемые при проведении краткосрочных разведочных исследований или для анализа небольшой серии проб. Обычно они основаны на стандартных или хорошо отработанных в лаборатории методах и адаптированы для конкретной задачи (например, для другого аналита). При этом проведение формальных исследований по валидации методики для этого конкретного применения, как правило, не оправданно.

7.10.2. Ввиду ограниченности ресурсов для установления соответствующих вкладов в неопределенность, в этих случаях необходимо полагаться в основном на известные характеристики эффективности родственных систем или отдельных блоков в таких системах. Соответственно, и оценки неопределенности должны быть основаны на этих характеристиках. При этом имеющаяся информация об эффективности должна подкрепляться любыми исследованиями, подтверждающими ее применимость для решения данной задачи. Следующие рекомендации предполагают, что такая родственная система не только имеется, но и достаточно хорошо изучена для получения

надежных оценок неопределенности, или, что рассматриваемая методика состоит из отдельных блоков (других методик), неопределенность которых была установлена ранее.

7.10.3. Важно, чтобы для рассматриваемой методики имелись, как минимум, оценки общего смещения и прецизионности. В идеале, смещение должно быть установлено относительно стандартного образца, но на практике более привычным является его оценка по извлечению известной добавки. В таком случае применяют подходы, описанные в разделе 7.7.4., за исключением того, что степень извлечения добавки здесь следует сравнивать со степенью извлечения, которая наблюдалась для родственных систем, чтобы установить пригодность предшествовавших исследований для данной методики. Общее смещение, полученное для методики *ad hoc* на анализируемых пробах, должно быть сравнимо с тем смещением, которое было ранее установлено для родственной системы.

7.10.4. Минимальный эксперимент по оценке прецизионности предполагает выполнение лишь двух параллельных определений. Однако рекомендуется все же, что бы число параллельных определений было достаточно большим, насколько это практически возможно. Найденную прецизионность сопоставляют с прецизионностью родственной системы: при этом значения стандартных отклонений должны быть сравнимы.

ПРИМЕЧАНИЕ

Можно рекомендовать, чтобы это сопоставление проводилось достаточно простым способом. Критерии статистической значимости (например, F-критерий), вообще говоря, ненадежны при малом объеме выборки и часто приводят к выводу об отсутствии значимого различия просто из-за их малой мощности.

7.10.5. Если указанные выше условия однозначно выполняются, оценку неопределенности для родственной системы можно непосредственно применить к результатам, полученным по методике *ad hoc*; при этом возможна корректировка значения неопределенности ввиду ее зависимости от концентрации и других известных факторов.

7.11. Количественное выражение отдельных составляющих неопределенности

7.11.1. Почти всегда какие-то из источников неопределенности приходится рассматривать индивидуально. В некоторых случаях это необходимо только для очень малого числа источников; в других случаях, особенно когда имеется мало данных по эффективности методики или этих данных нет вовсе, каждый источник может потребовать отдельного изучения. (В качестве иллюстрации см. примеры 1, 2 и 3 в приложении А.) Есть несколько общих приемов для установления индивидуальных составляющих неопределенности:

- экспериментальное варьирование входных переменных;
- использование сведений из технической документации, например сертификатов измерений и калибровки;
- моделирование на основе теоретических принципов;
- использование суждений, основанных на предшествующем опыте или имитационном моделировании.

Все эти методы вкратце обсуждаются ниже.

7.12. Экспериментальное оценивание индивидуальных вкладов в неопределенность

7.12.1. Оценки составляющих неопределенности часто можно и целесообразно получать из экспериментальных исследований отдельных факторов.

7.12.2. Стандартную неопределенность, возникающую из случайных эффектов, определяют в экспериментах по повторяемости и количественно выражают в виде стандартного отклонения измеренных значений. Если не требуется высокой точности оценивания, на практике обычно достаточно 15 повторных измерений.

7.12.3. Другие типичные эксперименты включают:

- Исследование влияния варьирования какого-либо одного параметра на получаемый результат. Это особенно уместно в случае непрерывных

контролируемых параметров, таких как время и температура, которые не зависят от других факторов. Вначале из экспериментальных данных получают степень изменения результата при изменении параметра. Затем ее непосредственно объединяют с неопределенностью этого параметра, получая в итоге соответствующий вклад в неопределенность.

ПРИМЕЧАНИЕ

Изменение параметра должно быть достаточно большим для существенного изменения результата по сравнению с его прецизионностью, полученной в данном исследовании (например, в пять раз больше, чем стандартное отклонение в ряду повторных измерений).

- Исследования устойчивости (robustness studies), в которых проверяют значимость небольших изменений в величине параметров. Эти исследования особенно подходят для быстрого выявления значимых эффектов и обычно используются при оптимизации методики. Тот же подход может применяться и в случае дискретных влияющих факторов, например, матрицы проб или небольших изменений конфигурации прибора, которые могут оказывать непредсказуемое влияние на результат. Если какой-либо фактор оказался значимым, нужно проводить дополнительное исследование. Если же значимых факторов не обнаружено, искомая неопределенность равна (по крайней мере, как предварительная оценка) неопределенности, полученной при исследовании устойчивости.
- Многофакторные планы экспериментов, предназначенные для оценки влияния отдельных факторов и их взаимодействий. Такие исследования особенно полезны в тех случаях, когда имеется некоторая категориальная переменная. Речь идет о такой переменной, значение которой не связано с величиной эффекта. Число лабораторий, участвующих в эксперименте, фамилии аналитиков или типы проб – все это примеры категориальной переменной. Например, влияние типа матрицы (в пределах заданной области применения методики) можно оценить путем исследования степени извлечения на нескольких матрицах в экспериментах, выполненных с повторениями. Применение

дисперсионного анализа позволяет выделить внутри- и межматричные составляющие дисперсии для наблюдаемого извлечения. Найденная межматричная составляющая дает в итоге стандартную неопределенность, связанную с варьированием матрицы.

7.13. Оценивание на основе дополнительных результатов или дополнительных данных

7.13.1. Зачастую можно оценить некоторые из стандартных неопределенностей, используя любую имеющуюся информацию, которая связана с неопределенностью рассматриваемой величины. Следующие параграфы рассматривают некоторые источники получения такой информации.

7.13.2. Данные, относящиеся к контролю качества. Как уже отмечалось, необходимо, чтобы были удовлетворены критерии качества, сформулированные в описании методики, и чтобы измерения, периодически проводимые на контрольных пробах, подтверждали, что эти критерии по-прежнему удовлетворяются. В тех случаях, когда для контроля качества применяют стандартные образцы, получаемые данные могут непосредственно использоваться для оценки неопределенности, как это показано в разделе 7.5. Если используется какой-либо иной стабильный образец, данные контроля качества дают оценку промежуточной прецизионности (раздел 7.7.2.). Если стабильные образцы отсутствуют, для контроля качества можно использовать повторные определения или схожие способы контроля повторяемости. Объединяя эти данные за длительный период времени, можно получить оценку стандартного отклонения, характеризующего повторяемость, что представляет собой часть стандартной неопределенности.

7.13.3. Данные по контролю качества могут служить также для непрерывной проверки и подтверждения ранее установленного значения неопределенности. Ясно, что суммарная неопределенность, обусловленная только случайными эффектами, не может быть меньше стандартного отклонения результатов измерений в процессе контроля.

7.13.4. Дальнейшие подробности использования данных по контролю качества при оценивании неопределенности можно

найти в Руководствах НОРДТЕСТ и ЕВРОЛАБ [Н.19, Н.20].

7.13.5. Информация поставщика. Свидетельства о калибровке или каталоги поставщиков оборудования могут дать информацию в отношении многих источников неопределенности. Например, допуски на мерную стеклянную посуду можно взять из каталога фирмы-изготовителя или свидетельства о калибровке конкретного экземпляра мерной посуды до его непосредственного применения.

7.14. Моделирование, основанное на теоретических принципах

7.14.1. Во многих случаях разработанная физическая теория позволяет построить достаточно хорошие модели, описывающие влияние различных факторов на результат измерений. Например, хорошо изучено влияние температуры на объем и плотность. В таких случаях неопределенность можно рассчитать или оценить непосредственно из имеющегося соотношения с помощью методов распространения неопределенностей, описанных в главе 8.

7.14.2. В других ситуациях может оказаться необходимым использовать приближенные теоретические модели, объединенные с экспериментальными данными. Например, если результат аналитического измерения зависит от некоторой реакции получения производного, требующей для своего протекания какого-то времени, то может потребоваться оценка неопределенности, связанной со временем. Это можно сделать путем простого варьирования времени, затраченного на протекание реакции. Однако может быть лучше разработать приближенную модель для скорости этой реакции на основе оценочных экспериментальных исследований кинетики получения производного примерно в той же области концентраций и оценить неопределенность исходя из предсказанной скорости.

7.15. Оценивание на основе суждений

7.15.1. Оценивание неопределенности не является ни рутинной процедурой, ни чисто математической задачей; оно зависит от детального знания природы измеряемой величины, используемого метода и методики измерений. Поэтому качество и полезность

оценки неопределенности, указываемой для результата измерения, в конечном счете, зависят от понимания, критического анализа и добросовестности тех, кто проводит это оценивание.

7.15.2. Многие распределения величин можно интерпретировать в том смысле, что вероятность наблюдения величины на краях распределения меньше, чем в центре. Количественное описание таких распределений и нахождение стандартных отклонений проводится на основе повторных измерений.

7.15.3. Однако в тех случаях, когда повторные измерения невозможны или когда они не обеспечивают получения разумного значения конкретной составляющей неопределенности, могут потребоваться иные подходы.

7.15.4. В аналитической химии имеются многочисленные случаи, когда имеет место именно такая ситуация, и требуется вынесение определенных суждений. Например:

- Невозможно провести оценку степени извлечения и связанной с ним неопределенности для каждой пробы в отдельности. Такие оценки находят для классов проб (например, сгруппированных по типам матриц) и относят ко всем пробам данного типа. При этом степень подобия сама по себе остается неизвестной. Таким образом, этот переход (от типа матрицы к конкретной пробе) связан с дополнительным элементом неопределенности, которая не имеет частотной интерпретации.
- Для преобразования входной величины в значение измеряемой величины (т.е. результат анализа) используется модель измерения в том виде, как она определяется предписанной аналитической процедурой. Однако этой модели, как и всем моделям в науке, присуща какая-то неопределенность. Всегда лишь предполагается, что природа ведет себя в соответствии с принятой моделью, но этого нельзя знать с полной определенностью.
- В аналитической химии широко рекомендуется использовать стандартные образцы, но при этом всегда остается неопределенность не только в отношении истинного значения, но и в отношении пригодности конкретного стандартного

образца для анализа данной пробы. Требуется некоторое суждение относительно степени, до которой рекомендованный стандартный образец аналогичен анализируемым пробам в конкретной ситуации.

- Еще один источник неопределенности появляется тогда, когда измеряемая величина недостаточно полно определена самой процедурой измерений. Возьмите, например, определение “перманганатной окисляемости”, значение которой будет, несомненно, разным при анализе почвенных вод и сточных вод. На это определение могут влиять не только такие факторы, как температура процесса окисления, но и химические эффекты, например, состав матрицы или мешающие компоненты.
- Обычная практика в аналитической химии – введение известной добавки вещества, являющегося близким структурным аналогом или изотопозамещенным соединением, по которому судят о степени извлечения соответствующего вещества или даже целого класса соединений. Ясно, что связанная с этим неопределенность может быть экспериментально найдена при условии, что аналитик готов исследовать степень извлечения на всех уровнях концентрации и при всех соотношениях определяемого вещества и добавки, да еще при всех “возможных” матрицах. Часто, однако, таких экспериментов не проводят, заменяя их суждениями о:
 - зависимости извлечения определяемого компонента от концентрации;
 - зависимости извлечения добавки от концентрации;
 - зависимости извлечения от (под)типа матрицы;
 - идентичности связывания исходного вещества и добавки в матрице пробы.

7.15.5. Суждения этого типа основываются не на непосредственных результатах измерений, а скорее на субъективной (личной) вероятности – это выражение, которое мы можем использовать здесь в качестве синонима выражений “степень доверия”, “интуитивная вероятность” и “уровень

доверия” [Н.21]. Также предполагается, что степень доверия, о которой идет речь, опирается не на внезапное суждение, а на хорошо обдуманное и зрелое заключение о вероятности.

7.15.6. Хотя признается, что заключение о субъективной вероятности у одного человека отличается от такого заключения у другого (а иногда они различаются даже у одного человека в разные моменты времени), эти заключения не являются произвольными, поскольку вытекают из здравого смысла, экспертных знаний и опыта предшествующих исследований.

7.15.7. Может показаться, что субъективность такого оценивания является недостатком, но на практике это не должно приводить к худшим оценкам по сравнению с теми, которые получались бы исходя из повторных измерений. Особенно это касается тех ситуаций, когда действительную изменчивость экспериментальных условий, имеющую место в реальной жизни, воспроизвести просто невозможно, и потому получающиеся в результате экспериментов данные не дают реальной картины.

7.15.8. Типичная задача такого рода возникает, когда требуется оценить долговременную изменчивость при отсутствии данных межлабораторного исследования. Очень может быть, что исследователь, который не признает возможности замены действительно оцененной вероятности (когда такая оценка отсутствует) субъективной вероятностью, упускает из виду важные составляющие неопределенности, и, таким образом, он оказывается, в конечном счете, менее объективным, чем тот, кто все-таки полагается на субъективную вероятность.

7.15.9. При оценивании суммарной неопределенности нужно иметь в виду две особенности оценок, полученных на основе степени доверия:

- ‘степень доверия’ рассматривается как оцененный интервал. Это означает, что нужно указать нижнюю и верхнюю границы интервала подобно классическому распределению вероятностей;
- при суммировании составляющих неопределенности, основанных на ‘степени доверия’, применяются те же самые правила вычислений, что и в

отношении стандартных отклонений, найденных обычными методами.

7.16. Значимость смещения

7.16.1. Общее требование *Руководства* ИСО состоит в том, что следует вводить поправки на все выявленные и значимые систематические эффекты.

7.16.2. При решении вопроса о том, можно ли с достаточным основанием пренебречь известным смещением, рекомендуется следующий подход:

- i) Оцените суммарную неопределенность без учета соответствующего смещения.
- ii) Сравните смещение с полученной суммарной неопределенностью.

iii) Если смещение незначимо по сравнению с суммарной неопределенностью, то этим смещением можно пренебречь.

iv) Если смещение оказывается значимым, необходимы дополнительные действия. Это может быть:

- исключение или поправка на величину смещения; при этом нужно учесть неопределенность поправки;
- представление в отчете в дополнение к результату измерения значения наблюдаемого смещения вместе с его неопределенностью.

ПРИМЕЧАНИЕ

Если по соглашению мы не вносим поправку на известное смещение, то метод следует считать эмпирическим (см. раздел 7.8).

8. Этап 4. Вычисление суммарной неопределенности

8.1. Стандартные неопределенности

8.1.1. Перед суммированием все составляющие неопределенности должны быть выражены в виде стандартных неопределенностей, т.е. в виде стандартных отклонений. Поэтому может потребоваться преобразование из какой-то иной характеристики рассеяния. Следующие правила дают указания по преобразованию такой составляющей неопределенности в стандартное отклонение.

8.1.2. В тех случаях, когда составляющая неопределенности была оценена экспериментально исходя из дисперсии повторных измерений, она легко выражается в виде стандартного отклонения. Для отдельного результата в ряду измерений стандартная неопределенность есть просто наблюдаемое стандартное отклонение; в тех случаях, когда результаты усредняют, используют **стандартное отклонение среднего [B.21]**.

8.1.3. Если оценку неопределенности получают на основании результатов предшествующих исследований или имеющихся данных, она, возможно, уже выражена в виде стандартного отклонения. Если же указан доверительный интервал с соответствующим доверительным уровнем (в виде $\pm a$ при вероятности p %), то значение a нужно поделить на соответствующую процентную точку нормального распределения для заданного доверительного уровня.

ПРИМЕР

Техническое описание устанавливает, что показания весов находятся в пределах $\pm 0,2$ мг при доверительной вероятности 95 %. По таблицам процентных точек нормального распределения 95% доверительный интервал вычисляется исходя из значения 1,96. Использование этого числа дает стандартную неопределенность $(0,2/1,96) \approx 0,1$.

8.1.4. Если пределы $\pm a$ даны без указания доверительного уровня, и есть основания ожидать, что крайние значения столь же вероятны, как и значение в центре, обычно уместно принять прямоугольное

распределение со стандартным отклонением $a/\sqrt{3}$ (см. Приложение E).

ПРИМЕР

Мерная колба класса А вместимостью 10 мл; указанное в сертификате допускаемое отклонение $\pm 0,2$ мл. Стандартная неопределенность равна $0,2/\sqrt{3} \approx 0,12$ мл.

8.1.5. Если пределы $\pm a$ даны без указания доверительного уровня, но есть основания ожидать, что крайние значения маловероятны, обычно уместно принять треугольное распределение со стандартным отклонением $a/\sqrt{6}$ (см. Приложение E).

ПРИМЕР

Мерная колба класса А вместимостью 10 мл; указанное в сертификате допускаемое отклонение $\pm 0,2$ мл, но опыт проверок показывает, что крайние значения относительно редки. Стандартная неопределенность равна $0,2/\sqrt{6} \approx 0,08$ мл.

8.1.6. В тех случаях, когда оценка должна быть сделана на основании суждений, составляющую неопределенности можно выразить сразу в виде стандартного отклонения. Если это невозможно, то следует оценить максимальное отклонение, которое, вероятно, могло бы иметь место на практике, исключая промахи. Если меньшие значения отклонения можно считать существенно более вероятными, то следует принять треугольное распределение. Если же нет оснований предполагать большую вероятность незначительных отклонений, то это следует трактовать как прямоугольное распределение.

8.1.7. Коэффициенты преобразования для некоторых наиболее часто используемых распределений приведены в приложении E.1.

8.2. Суммарная стандартная неопределенность

8.2.1. Следующим шагом за оценкой отдельных составляющих или групп составляющих неопределенности и выражением их в виде стандартных неопределенностей является вычисление суммарной стандартной неопределенности с

помощью одной из процедур, описанных ниже.

8.2.2. Общее соотношение между суммарной стандартной неопределенностью $u_c(y)$ и значениями неопределенности параметров x_1, x_2, \dots, x_n , от которых зависит y , имеет вид:

$$u_c(y(x_1, x_2, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2} = \sqrt{\sum_{i=1, n} u(y, x_i)^2}^*$$

где $y(x_1, x_2, \dots)$ – функция нескольких параметров x_1, x_2, \dots , c_i – коэффициент чувствительности, определяемый как частная производная y по x_i , т.е. $c_i = \partial y / \partial x_i$ и $u(y, x_i)$ обозначает неопределенность функции y , возникающую из неопределенности x_i . Вклад каждой переменной $u(y, x_i)$ представляет собой просто квадрат соответствующей неопределенности, выраженной в виде стандартного отклонения, умноженный на квадрат соответствующего коэффициента чувствительности. Эти коэффициенты чувствительности показывают, как изменяется значение y при изменении параметров x_1, x_2 и т.д.

ПРИМЕЧАНИЕ

Коэффициенты чувствительности можно оценить непосредственно из эксперимента; это особенно важно тогда, когда у нас нет надежного математического описания функции $y(x_1, x_2, \dots)$.

8.2.3. Если переменные не являются независимыми, это соотношение усложняется:

$$u(y(x_i, x_j, \dots)) = \sqrt{\sum_{i=1, n} c_i^2 u(x_i)^2 + \sum_{\substack{i, k=1, n \\ i \neq k}} c_i c_k \cdot u(x_i, x_k)}$$

где $u(x_i, x_k)$ – ковариация между x_i и x_k , c_i и c_k – коэффициенты чувствительности, описанные в разделе 8.2.2. Ковариация связана с коэффициентом корреляции r_{ik} соотношением

$$u(x_i, x_k) = u(x_i) \cdot u(x_k) \cdot r_{ik}$$

где $-1 \leq r_{ik} \leq 1$.

8.2.4. Эти общие формулы применимы независимо от того, относятся ли неопределенности к отдельным параметрам, сгруппированным параметрам или методике в целом. Однако если вклад в неопределенность относится к методике в целом, его обычно выражают как величину, влияющую на конечный результат. В таких случаях, или когда неопределенность параметра

* В Руководстве ИСО используется более краткая форма записи $u_i(y)$ вместо $u(y, x_i)$

выражается непосредственно в единицах y , коэффициент чувствительности $\partial y / \partial x_i$ равен 1,0.

ПРИМЕР

Результат 22 мг л⁻¹ характеризуется стандартным отклонением 4,1 мг л⁻¹. Стандартная неопределенность $u(y)$, связанная с прецизионностью в этих условиях, равна 4,1 мг л⁻¹. Модель этого измерения (пренебрегая для простоты другими факторами) может быть представлена в виде:

$$y = (\text{вычисленный результат}) + \varepsilon$$

где ε отражает все случайные эффекты в данных условиях измерений; соответственно, коэффициент чувствительности $\partial y / \partial \varepsilon$ равен 1,0.

8.2.5. Во всех случаях, за исключением описанного, когда коэффициент чувствительности равен единице, и особых случаев, описанных в Правилах 1 и 2 ниже, следует использовать общую процедуру, требующую нахождения частных производных или их численных эквивалентов. В приложении Е подробно описан предложенный Крагтенем численный метод [Н.22], который эффективно использует электронные таблицы для нахождения суммарной стандартной неопределенности исходя из стандартных неопределенностей входных величин и известной модели измерения. Кроме того, там описано применение другого численного подхода – метода Монте-Карло. Во всех случаях, кроме самых простых, рекомендуется использовать эти или другие подходящие методы с применением компьютера.

8.2.6. Во многих случаях общие выражения для суммирования неопределенностей сокращаются до гораздо более простых формул. Ниже даны два простых правила суммирования стандартных неопределенностей.

Правило 1

Для моделей, включающих только суммы или разности величин, например, $y = (p + q + r + \dots)$, суммарная стандартная неопределенность $u_c(y)$ представляется выражением

$$u_c(y(p, q, \dots)) = \sqrt{u(p)^2 + u(q)^2 + \dots}$$

Правило 2

Для моделей, включающих только произведения или частные, например,

$y=(p \times q \times r \times \dots)$ или $y=p / (q \times r \times \dots)$, суммарная стандартная неопределенность $u_c(y)$ представляется выражением

$$u_c(y) = y \sqrt{\left(\frac{u(p)}{p}\right)^2 + \left(\frac{u(q)}{q}\right)^2 + \dots}$$

где $(u(p)/p)$ и *т.д.* представляют собой неопределенности параметров, выраженные в виде относительных стандартных отклонений.

ПРИМЕЧАНИЕ

В этих правилах вычитание рассматривается аналогично сложению, а деление – аналогично умножению.

8.2.7. Для того чтобы просуммировать составляющие неопределенности, удобнее всего разбить исходную математическую модель на отдельные выражения, состоящие только из тех операций, которые подпадают под одно из двух приведенных выше правил. Например, выражение

$$\frac{(o + p)}{(q + r)}$$

следует разбить на две части $(o+p)$ и $(q+r)$. Промежуточные неопределенности для каждой из них можно вычислить с помощью правила 1; эти промежуточные неопределенности суммируют затем по правилу 2, что и дает суммарную стандартную неопределенность.

8.2.8. Следующие примеры иллюстрируют применение приведенных выше правил.

ПРИМЕР 1

Дана модель: $y = (p-q+r)$. Значения параметров и их стандартные неопределенности таковы: $p=5,02$, $q=6,45$ и $r=9,04$, $u(p)=0,13$, $u(q)=0,05$ и $u(r)=0,22$.

$$y = 5,02 - 6,45 + 9,04 = 7,61$$

$$u(y) = \sqrt{0,13^2 + 0,05^2 + 0,22^2} = 0,26$$

ПРИМЕР 2

Дана модель: $y = (op/qr)$. Значения параметров и их стандартные неопределенности: $o=2,46$, $p=4,32$, $q=6,38$ и $r=2,99$, $u(o)=0,02$, $u(p)=0,13$, $u(q)=0,11$ и $u(r)=0,07$.

$$y = (2,46 \times 4,32) / (6,38 \times 2,99) = 0,56$$

$$u(y) = 0,56 \times \sqrt{\left(\frac{0,02}{2,46}\right)^2 + \left(\frac{0,13}{4,32}\right)^2 + \left(\frac{0,11}{6,38}\right)^2 + \left(\frac{0,07}{2,99}\right)^2}$$

$$\Rightarrow u(y) = 0,56 \times 0,043 = 0,024$$

8.2.9. Во многих случаях величина составляющих неопределенности зависит от уровня определяемого компонента. Например, неопределенность, связанная с извлечением анализа из какой-либо матрицы, может быть меньше при высоких содержаниях, а случайные колебания спектроскопических сигналов часто примерно пропорциональны их интенсивности (постоянный коэффициент вариации). В таких случаях важно учитывать зависимость суммарной стандартной неопределенности от содержания анализа. Используемые здесь подходы включают:

- ограничение методики анализа или оценки неопределенности по диапазону концентраций;
- выражение неопределенности в виде относительного стандартного отклонения;
- установление зависимости от концентрации в явном виде и вычисление неопределенности для конкретного результата анализа.

Приложение Е.5 дает дополнительную информацию об этих подходах.

8.3. Расширенная неопределенность

8.3.1. На последнем этапе суммарную стандартную неопределенность умножают на выбранный коэффициент охвата для получения расширенной неопределенности. Расширенная неопределенность нужна для того, чтобы указать интервал, в котором, как ожидается, заключена большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине.

8.3.2. При выборе значения коэффициента охвата k следует учитывать:

- требуемый уровень доверия;
- какую-либо информацию о предполагаемом распределении;
- информацию о количестве наблюдений, использованных для оценки случайных эффектов (см. далее раздел 8.3.3).

8.3.3. Для большинства применений рекомендуется, чтобы k было равно 2. Однако это значение k может быть недостаточным в тех случаях, когда суммарная неопределенность основана на результатах статистических наблюдений с относительно небольшим числом степеней свободы (менее шести). В таком случае выбор k зависит от эффективного числа степеней свободы.

8.3.4. Когда суммарная стандартная неопределенность определяется наибольшим по величине вкладом с менее чем шестью степенями свободы, то рекомендуется устанавливать k равным двустороннему значению критерия Стьюдента t для числа степеней свободы, связанного с этим вкладом, и требуемого уровня доверия (обычно 95 %). В Таблице 1 (стр. 37) приведена сводка значений t , включая числа степеней свободы больше шести.

ПРИМЕР:

Суммарная стандартная неопределенность взвешивания формируется из вкладов $u_{cal}=0,01$ мг, связанного с калибровкой, и $s_{obs}=0,08$ мг, основанного на стандартном отклонении пяти повторных наблюдений. Суммарная стандартная неопределенность u_c равна $\sqrt{0,01^2 + 0,08^2} = 0,081$ мг.

Она определяется преимущественно вкладом повторяемости s_{obs} , основанным на пяти наблюдениях, что дает $5-1=4$ степени свободы. Соответственно, k должно быть принято равным значению t двустороннего распределения Стьюдента. Это значение t для четырех степеней свободы и уровня 95 %, как следует из таблиц, равно 2,8. Соответственно, k принимают равным 2,8 и расширенная неопределенность равна $U=2,8 \times 0,081=0,23$ мг.

8.3.5. Руководство ИСО [Н.2] дает дополнительные указания по выбору k в случае, когда оценивают большие случайные эффекты по малому числу измерений. К этому Руководству следует обращаться и при нахождении числа степеней свободы, когда существенными оказываются несколько вкладов.

8.3.6. В тех случаях, когда рассматриваемое распределение является нормальным распределением, коэффициент охвата, равный 2 (или выбранный в соответствии с параграфами 8.3.3.-8.3.5. при уровне доверия 95 %), приводит к интервалу, содержащему примерно 95 %-ного распределения значений измеряемой величины. При отсутствии информации о типе распределения интерпретация в виде 95 % доверительного интервала теряет силу.

Таблица 1: Значения t распределения Стьюдента для 95 %-ного доверительного уровня (двусторонняя постановка задачи)

Число степеней свободы ν	t
1	12,7
2	4,3
3	3,2
4	2,8
5	2,6
6	2,4
8	2,3
10	2,2
14	2,1
28	2,0

Значения t округлены до одного десятичного знака. Для промежуточных значений степени свободы ν следует либо брать ближайшее меньшее значение ν либо обращаться к более полным таблицам или компьютерным программам.

9. Представление неопределенности

9.1. Общие положения

9.1.1. Информация, необходимая при представлении результата измерения, зависит от цели его дальнейшего использования. При этом руководствуются следующими принципами:

- предоставлять информацию, достаточную для того, чтобы провести повторную оценку неопределенности, если появится новая информация или новые данные;
- предпочтительнее предоставить избыточную информацию, нежели недостаточную.

9.1.2. Если подробности измерения, включая то, как оценивалась неопределенность, даны в виде ссылок на опубликованные документы, необходимо, чтобы эти документы были актуализированы и соответствовали применяемым в лаборатории методикам.

9.2. Требуемая информация

9.2.1. Полное представление результата измерения должно включать следующую информацию или ссылку на документы, содержащие такую информацию:

- описание методов, использованных для вычисления результата измерения и его неопределенности на основе экспериментальных наблюдений и данных о входных величинах;
- значения и источники всех поправок и констант, использованных как при вычислении результата, так и при анализе неопределенности;
- перечень всех составляющих неопределенности с полной документацией, касающейся оценки каждой из них.

9.2.2. Данные и их анализ должны быть представлены таким образом, чтобы можно было легко проследить все важные этапы и при необходимости повторить вычисление конечного результата.

9.2.3. В тех случаях, когда требуется подробное представление результата, включающее промежуточные величины, отчет должен включать:

- значение каждой входной величины, ее стандартную неопределенность и описание того, как она была получена;
- соотношение между результатом и входными величинами, а также частными производными, ковариациями или коэффициентами корреляции, использованными для учета этих эффектов;
- число степеней свободы для стандартной неопределенности каждой входной величины (методы нахождения числа степеней свободы приведены в Руководстве ИСО [Н.2]).

ПРИМЕЧАНИЕ

В тех случаях, когда функциональная зависимость очень сложна или не существует в явном виде (например, она может существовать лишь как компьютерная программа), она может быть описана в общем виде или путем ссылки на соответствующий источник. В таких случаях должно быть всегда ясно, как получен результат и его неопределенность.

9.2.4. При представлении результатов рядовых анализов может быть достаточным только указание значения расширенной неопределенности и значения k .

9.3. Представление стандартной неопределенности

9.3.1. Когда неопределенность выражается в виде суммарной стандартной неопределенности u_c (т.е. в виде одного стандартного отклонения), рекомендуется следующая форма записи:

"(Результат): x (единиц) при стандартной неопределенности u_c (единиц) [где стандартная неопределенность определяется согласно Руководству ИСО/МЭК по выражению неопределенности в измерениях и соответствует одному стандартному отклонению]"

ПРИМЕЧАНИЕ

При указании стандартной неопределенности использование знака \pm не рекомендуется, поскольку этот знак ассоциируется с интервалом, соответствующим высоким уровням доверия.

Текст в скобках [] может быть опущен или сокращен в зависимости от обстоятельств.

ПРИМЕР:

Суммарный азот: 3,52 г/100 г

Стандартная неопределенность: 0,07 г/100 г*

* Стандартная неопределенность соответствует одному стандартному отклонению.

9.4. Представление расширенной неопределенности

9.4.1. Если нет иных требований, результат x должен быть указан вместе с расширенной неопределенностью U , которую вычисляют с применением коэффициента охвата $k=2$ (или как описано в разделе 8.3.3.). Рекомендуется следующая форма записи:

"(Результат):($x \pm U$) (единиц)

[где] представленная неопределенность [расширенная неопределенность, определяемая согласно Международному словарю основных и общих терминов в метрологии, 2-е издание, ИСО 1993] вычислена с коэффициентом охвата, равным 2 [что дает уровень доверия приблизительно 95 %]"

Текст в скобках [] может быть опущен или сокращен в зависимости от обстоятельств. Коэффициент охвата должен, конечно, быть скорректирован, чтобы продемонстрировать фактическое значение.

ПРИМЕР:

Суммарный азот: (3,52 \pm 0,14) г/100 г *

* Представленная неопределенность есть расширенная неопределенность, вычисленная с коэффициентом охвата, равным 2, что дает уровень доверия приблизительно 95 %.

9.5. Числовое выражение результатов

9.5.1. Числовые значения результата и его неопределенности не следует приводить с излишним числом знаков. Лишь в редких случаях бывает необходимо указывать для неопределенности более двух значащих цифр, будь то расширенная неопределенность U или стандартная неопределенность u . Результат должен быть округлен так, чтобы он был согласован с указываемой неопределенностью.

9.6. Несимметричные интервалы

9.6.1. В некоторых случаях, относящихся, в частности, к выражению неопределенности результатов вблизи нуля (Приложение F) или к моделированию по методу Монте-Карло (Приложение E.3), распределение вокруг результата может быть сильно несимметричным. В таком случае нецелесообразно приводить единственное значение неопределенности. Вместо этого следует дать границы интервала охвата. Если предполагается, что результат и его неопределенность будут использоваться в дальнейших вычислениях, следует указать также стандартную неопределенность.

ПРИМЕР:

Степень чистоты вещества (как массовая доля) может быть представлена следующим образом:

Степень чистоты: 0,995 приблизительно с 95 %-ным интервалом охвата от 0,983 до 1,000, основанным на стандартной неопределенности 0,005 и 11 степенях свободы.

9.7. Соответствие заданным пределам

9.7.1. Для подтверждения соблюдения установленных норм часто требуется доказать, что измеряемая величина, например концентрация токсичного вещества, лежит в заданных пределах. Ясно, что в этом контексте неопределенность измерений влияет на интерпретацию результатов анализа. В частности, возможно, что:

- при оценке соответствия нужно учитывать неопределенность;
- пределы уже установлены с учетом неопределенности.

При оценке соответствия следует рассматривать оба эти фактора.

9.7.2. Подробные указания в отношении того, как учитывать неопределенность при оценке соответствия, даны в Руководстве ЕВРАХИМ “Использование информации о неопределенности при оценке соответствия” [Н.24]. Следующие параграфы обобщают принципы документа [Н.24].

9.7.3. Для принятия решения о соответствии или несоответствии установленным требованиям необходимо следующее:

- спецификация, которая дает верхний и/или нижний допускаемые пределы контролируемой характеристики (измеряемой величины);
- правило принятия решения, которое определяет, как будет учитываться неопределенность при принятии или отклонении продукта в соответствии с его спецификацией и результатом измерения;
- границы зоны принятия или зоны отклонения (область значений), устанавливаемые исходя из правила

принятия решения, что ведет к принятию или отклонению, когда измеренное значение находится внутри соответствующей зоны.

ПРИМЕР:

Правило принятия решения, которое широко применяется в настоящее время, состоит в том, что результат означает несоответствие требованиям при контроле по верхнему пределу, если измеренное значение превышает этот предел, по крайней мере, на величину расширенной неопределенности. Следуя этому правилу, только случай (i) на Рисунке 2 будет означать несоответствие требованиям. Альтернативное правило состоит в том, что результат предполагает соответствие требованиям, только если измеренное значение находится ниже предела, по крайней мере, на величину расширенной неопределенности. Следуя этому правилу, только случай (iv) на Рисунке 2 будет означать соответствие требованиям.

9.7.4. Правила принятия решения могут быть более сложными. Дальнейшее обсуждение этих вопросов можно найти в [Н.24].

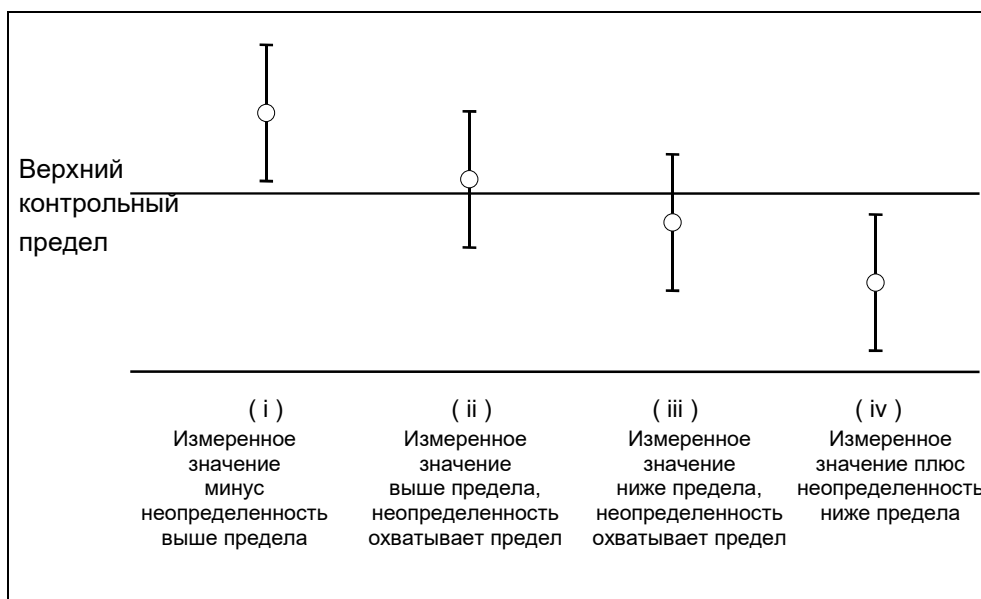


Рисунок 2: Неопределенность и соответствие заданным пределам

Приложение А. Примеры

Введение

Общее введение

Данные примеры иллюстрируют, как методы оценивания неопределенности, описанные в разделах 5–7, можно применить для некоторых типичных аналитических задач. Во всех примерах реализуется общая схема оценивания неопределенности (Рисунок 1 на странице 14). Источники неопределенности выявляют и устанавливают на основе рассмотрения причинно-следственных диаграмм (см. приложение D). Это помогает избежать дублирования при учете источников неопределенности, а также позволяет сгруппировать составляющие, суммарный эффект которых можно оценить непосредственно. Кроме того, примеры 1–6 демонстрируют применение метода электронных таблиц, описанного в приложении E.2, для вычисления суммарных неопределенностей исходя из вкладов $u(y, x_i)$.*

Каждый из примеров 1–6 содержит вводную часть. Она включает краткое описание методики анализа, таблицу источников неопределенности и соответствующих им вкладов, графическое сопоставление отдельных вкладов и оценку суммарной неопределенности.

Примеры 1–3 и 5 иллюстрируют оценивание неопределенности путем количественного выражения вкладов от каждого источника по отдельности. В каждом примере дается детальный анализ неопределенностей, связанных с измерением объема при использовании мерной посуды и измерением массы по разности результатов взвешиваний. Это детальное описание имеет иллюстративные цели и не должно рассматриваться как строгая рекомендация в отношении степени детализации или принятых подходов. Во многих случаях неопределенность, связанная с этими операциями, будет незначительной, и столь

детальное оценивание не потребуется. Достаточно будет использовать типичные значения неопределенности, принятые для этих операций, с учетом фактических значений массы и объема.

Пример А1

В этом примере рассмотрен простейший случай приготовления градуировочного стандарта (calibration standard) – раствора кадмия в HNO_3 для градуировки атомно-абсорбционного спектрометра. Цель этого примера показать, как оценивать составляющие неопределенности, связанные с основными операциями измерения массы и объема, и как эти составляющие следует суммировать для нахождения общей неопределенности

Пример А2

Рассматривается приготовление раствора гидроксида натрия NaOH , стандартизованного по кислоте фталату калия (КФР), принятому в качестве установочного вещества. Этот пример включает оценивание неопределенности в простых операциях измерения массы и объема, описанных в примере А1. Кроме того, здесь рассматривается неопределенность, связанная с титриметрическими определениями.

Пример А3

Пример расширяет пример А2 путем включения в рассмотрение операции титрования раствора HCl приготовленным раствором NaOH .

Пример А4

Этот пример иллюстрирует использование данных внутрилабораторной валидации методики, как это описано в разделе 7.7., и показывает, как эти данные можно применить для оценивания неопределенности, возникающей вследствие суммарного действия нескольких источников. Здесь же

* В разделе 8.2.2. изложена теория, поясняющая вычисление вкладов $u(y, x_i)$.

показано, как следует оценивать неопределенность, связанную со смещением метода.

Пример А5

Показано оценивание неопределенности результатов, полученных с помощью стандартного или эмпирического метода (см. разделы 7.2.–7.9.), при измерении количества тяжелых металлов, выщелачиваемых из керамической посуды по определенной методике. Цель этого примера – показать, как в отсутствие данных межлабораторных исследований или результатов исследований по устойчивости (ruggedness testing) следует оценивать неопределенность, связанную с некоторой областью задания параметров (например, температуры, времени выщелачивания и концентрации кислоты), предусмотренной описанием методики. Этот процесс значительно упрощается, когда имеются данные межлабораторного исследования, как показано в следующем примере.

Пример А6

Данный пример основан на оценке неопределенности в методике определения сырых (диетических) волокон. Поскольку измеряемая величина определяется исключительно в терминах стандартного метода, этот метод анализа является эмпирическим. В этом конкретном случае

имелись в распоряжении данные межлабораторного исследования, результаты внутрилабораторного контроля качества и литературные данные, что делает допустимым подход, описанный в разделе 7.6. Внутрилабораторный контроль подтверждает, что методика “работает” так, как ожидается на основе межлабораторного исследования. Этот пример показывает, как использование данных межлабораторного эксперимента, при их дополнительном подтверждении результатами внутрилабораторного контроля, позволяет существенно сократить число составляющих, необходимых для формирования оценки неопределенности.

Пример А7

Дается детальное описание процедуры оценивания неопределенности измерений содержания свинца в пробе воды методом масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (IDMS). В дополнение к выявлению возможных источников неопределенности и их количественному описанию традиционными статистическими методами этот пример показывает, как можно использовать составляющие, оцененные на основе суждений (см. раздел 7.15.). Использование суждений – частный случай оценивания типа В, как это описано в Руководстве ИСО [Н.2].

Пример А1: Приготовление градуировочного раствора

Краткое изложение

Цель

Градуировочный раствор с массовой концентрацией приблизительно 1000 мг л^{-1} готовят из металлического кадмия высокой чистоты.

Методика измерений

Поверхность металла очищают для полного удаления оксидов металлов. После этого металл взвешивают и растворяют в азотной кислоте в мерной колбе. Этапы методики показаны на следующей схеме.

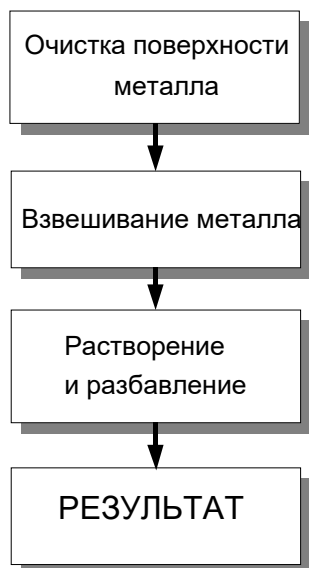


Рисунок А1. 1: Приготовление градуировочного раствора кадмия

Измеряемая величина

$$c_{Cd} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} [\text{мг л}^{-1}]$$

где

c_{Cd} массовая концентрация кадмия в растворе [мг л^{-1}]

1000 коэффициент пересчета из [мл] в [л]

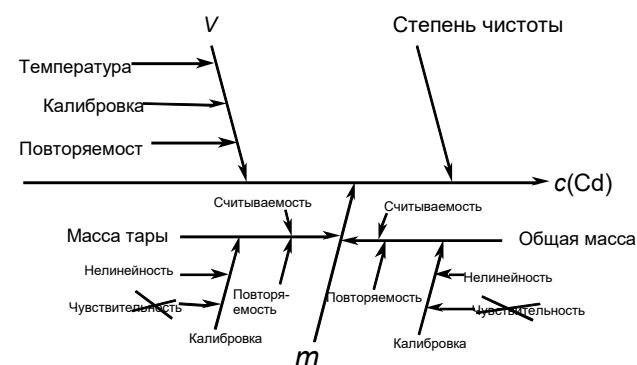
m масса металла высокой чистоты [мг]

P степень чистоты металла, выраженная как массовая доля кадмия

V объем градуировочного раствора [мл]

Выявление источников неопределенности:

Соответствующие источники неопределенности показаны на диаграмме “причина - следствие”:



Количественное выражение составляющих неопределенности

Значения влияющих факторов и их неопределенности даны в таблице А1.1.

Суммарная стандартная неопределенность

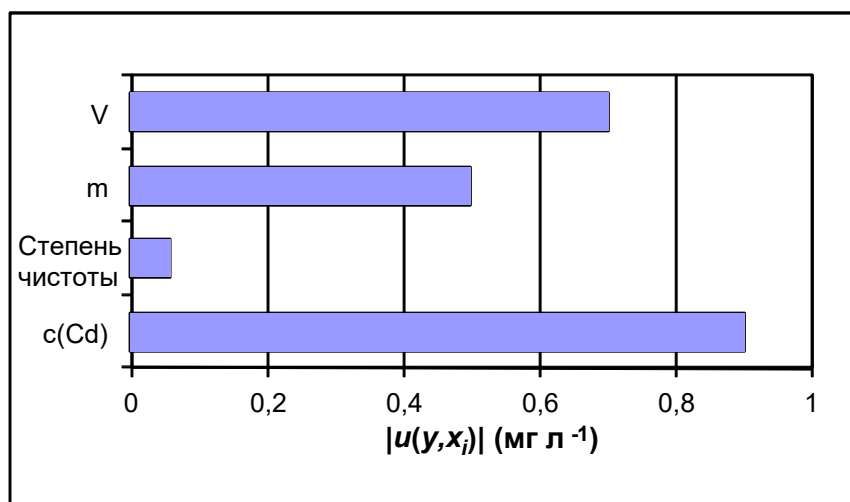
Суммарная стандартная неопределенность приготовления градуировочного раствора с массовой концентрацией кадмия $1002,7 \text{ мг л}^{-1}$ равна $0,9 \text{ мг л}^{-1}$

Составляющие неопределенности показаны в виде диаграммы на Рисунке А1.2.

Таблица А1.1: Значения факторов и их неопределенности

	Наименование	Значение	Стандартная неопределенность	Относительная стандартная неопределенность $u(x)/x$
P	Степень чистоты металла	0,9999	0,000058	0,000058
m	Масса металла	100,28 мг	0,05 мг	0,0005
V	Объем раствора	100,0 мл	0,07 мл	0,0007
c_{Cd}	Массовая концентрация кадмия	$1002,7 \text{ мг л}^{-1}$	$0,9 \text{ мг л}^{-1}$	0,0009

Рисунок А1.2: Вклады в суммарную неопределенность в методике приготовления градуировочного раствора кадмия



Значения $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ взяты из таблицы А1.3

Пример А1: Приготовление градуировочного раствора. Подробное обсуждение**А1.1 Введение**

В этом примере рассматривается приготовление градуировочного раствора для атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС) исходя из соответствующего металла высокой чистоты (в данном примере $\approx 1000 \text{ мг л}^{-1}$ Cd в разбавленной HNO_3). Хотя эта процедура не является аналитическим измерением, использование градуировочного раствора представляет собой этап почти любого определения. Это обусловлено тем, что современные инструментальные аналитические измерения являются относительными: они требуют применения эталона сравнения для обеспечения прослеживаемости к СИ.

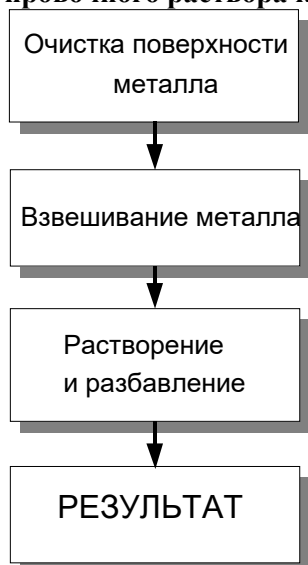
А1.2 Этап 1: Описание

Цель этого этапа – четко определить, что именно измеряется. Этот пункт включает описание процедуры приготовления градуировочного раствора и математического соотношения между измеряемой величиной и параметрами, от которых она зависит.

Процедура

Конкретная информация о том, как готовить раствор для градуировки, обычно приводится в документе на методику анализа. Приготовление включает следующие стадии:

Рисунок А1.3: Приготовление градуировочного раствора кадмия



Отдельные этапы:

- i) Поверхность высокочистого металла обрабатывают смесью кислот для полного удаления загрязнения оксидами. Методика очистки описана производителем металла, и ей нужно следовать, чтобы получить чистоту, указанную в сертификате.
- ii) Мерную колбу (100 мл) взвешивают до и после внесения в нее металла. Для взвешивания применяют весы с разрешением 0,01 мг.
- iii) 1 мл азотной кислоты (65 г/100 г) и 3 мл деионизированной воды вносят в колбу для растворения находящегося в ней кадмия (приблизительно 100 мг, точная навеска). После растворения колбу заполняют водой до метки и перемешивают, переворачивая ее не менее 30 раз.

Вычисление:

Измеряемой величиной в этом примере является концентрация кадмия, которая зависит от навески металла, его чистоты и объема раствора. Концентрация определяется выражением

$$c_{\text{Cd}} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \text{ мг л}^{-1}$$

где

c_{Cd} массовая концентрация кадмия в растворе [мг л^{-1}]

1000 коэффициент пересчета из [мл] в [л]

m масса металла высокой чистоты [мг]

P степень чистоты металла, выраженная как массовая доля кадмия

V объем градуировочного раствора [мл]

А1.3 Этап 2: Выявление и анализ источников неопределенности

Цель этого этапа состоит в том, чтобы перечислить все источники неопределенности для каждого из параметров, влияющих на результат измерения.

Степень чистоты

Степень чистоты металла (Cd) указана в сертификате производителя как $(99,99 \pm 0,01) \%$. Следовательно, P равно $0,9999 \pm 0,0001$. Фактическое значение зависит от эффективности очистки поверхности металла. Если строго следовать методике очистки, предлагаемой производителем, то нет необходимости учитывать неопределенность, обусловленную загрязнением поверхности металла оксидами, в дополнение к значению, приведенному в сертификате.

Масса m

Вторая стадия процедуры приготовления представляет собой взвешивание металла. Нам нужно приготовить 100 мл раствора с массовой концентрацией кадмия 1000 мг л^{-1} .

Масса кадмия определялась путем взвешивания в таре, что дало $m = 0,10028 \text{ г}$.

В документации производителя указаны три источника неопределенности при взвешивании в таре: повторяемость показаний, возможность считывания со шкалы (цифровое разрешение) и вклад, обусловленный неопределенностью калибровки шкалы. Последний вызван изменениями чувствительности весов и нелинейностью калибровочной функции. Изменениями чувствительности можно пренебречь ввиду того, что разность масс получают на одних и тех же весах в очень узком диапазоне измерений.

ПРИМЕЧАНИЕ

Здесь не учитывается поправка на выталкивающую силу воздуха, поскольку по соглашению все результаты приводятся для взвешивания в воздухе [Н.33], а плотности Cd и стали близки. См. примечание 1 в Приложении G. Остающиеся неопределенности слишком малы, чтобы их учет был оправдан.

Объем V

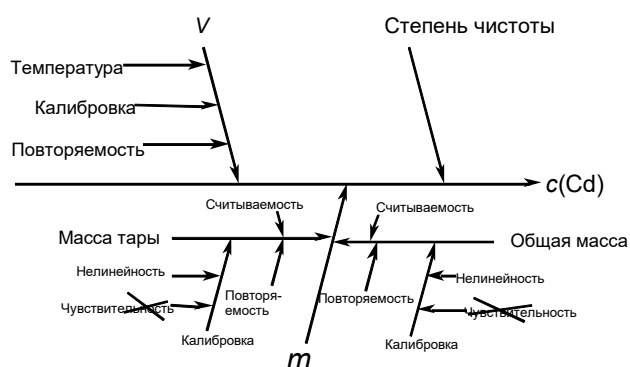
Объем раствора, находящегося в мерной колбе, подвержен влиянию трех основных источников неопределенности:

- неопределенность указанного внутреннего объема колбы;
- отклонения при заполнении колбы до метки;

- отличие температуры колбы и раствора от температуры, при которой проводилась калибровка колбы.

Различные эффекты и их влияния показаны на диаграмме “причина – следствие” на Рисунке А1.4 (описание см. в приложении D).

Рисунок А1.4: Неопределенности при приготовлении градуировочного раствора кадмия



А1.4 Этап 3: Количественное выражение составляющих неопределенности

На этапе 3 вклад каждого выявленного источника неопределенности или измеряется напрямую, или оценивается с использованием результатов предшествующих экспериментов, или выводится исходя из теоретических соображений.

Степень чистоты

Степень чистоты кадмия, приведенная в сертификате, равна $0,9999 \pm 0,0001$. Поскольку нет дополнительной информации, предполагается прямоугольное распределение. Для получения стандартной неопределенности $u(P)$ значение $0,0001$ следует разделить на $\sqrt{3}$ (см. Приложение E1.1)

$$u(P) = \frac{0,0001}{\sqrt{3}} = 0,000058$$

Масса m

Неопределенность, связанную с массой кадмия, оценивают, используя данные сертификата о калибровке весов и документацию производителя. Оценка неопределенности, составившая $0,05 \text{ мг}$,

учитывает три вклада, выявленные ранее (см. раздел А1.3).

ПРИМЕЧАНИЕ

Подробные вычисления составляющих неопределенности массы могут быть очень сложны, и поэтому целесообразно обращаться к рекомендациям производителя. В данном примере для упрощения эти вычисления опущены.

Объем V

Объем раствора подвержен влиянию трех основных источников неопределенности: калибровка, повторяемость и влияние температуры.

i) *Калибровка*: Производитель мерной посуды указывает объем колбы ($100 \pm 0,1$) мл, относящийся к 20°C . Значение неопределенности приводится без указания доверительного уровня или информации о виде распределения, поэтому требуется какое-то дополнительное предположение. В данном случае стандартная неопределенность вычисляется исходя из предположения о треугольном распределении.

$$\frac{0,1 \text{ мл}}{\sqrt{6}} = 0,04 \text{ мл}$$

ПРИМЕЧАНИЕ

Треугольное распределение выбрано потому, что в реальном процессе производства мерной посуды номинальные значения объема более вероятны, чем крайние значения. Получающееся в результате распределение вероятностей лучше аппроксимировать треугольным распределением, чем прямоугольным.

Таблица А1.2: Значения факторов и их неопределенности

Описание	Значение x	$u(x)$	$u(x)/x$
Степень чистоты металла P	0,9999	0,000058	0,000058
Масса металла m (мг)	100,28	0,05 мг	0,0005
Объем раствора V (мл)	100,0	0,07 мл	0,0007

ii) *Повторяемость*: Неопределенность, вызванную отклонениями при заполнении колбы, можно оценить экспериментально, определяя повторяемость результатов. Серия из 10 опытов по заполнению водой и взвешиванию рядовой колбы вместимостью 100 мл дала стандартное отклонение 0,02 мл. Его можно прямо использовать как значение стандартной неопределенности.

iii) *Температура*: По данным производителя мерной посуды колбу калибровали при температуре 20°C , в то время как температура в лаборатории колеблется в пределах $\pm 4^\circ\text{C}$. Неопределенность, вызванную этим эффектом, можно вычислить исходя из указанного диапазона температур и коэффициента объемного расширения. Объемное расширение жидкостей существенно больше, чем объемное расширение стекла, поэтому следует учитывать только первую составляющую. Коэффициент объемного расширения воды равен $2,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, что приводит к значениям границ

$$\pm(100 \times 4 \times 2,1 \times 10^{-4}) = \pm 0,084 \text{ мл}$$

Стандартная неопределенность рассчитывается исходя из предположения о прямоугольном распределении, т. е.

$$\frac{0,084 \text{ мл}}{\sqrt{3}} = 0,05 \text{ мл}$$

Эти три вклада суммируют, получая стандартную неопределенность $u(V)$ объема V

$$u(V) = \sqrt{0,04^2 + 0,02^2 + 0,05^2} = 0,07 \text{ мл}$$

А1.5 Этап 4: Вычисление суммарной стандартной неопределенности

c_{cd} дается выражением

$$c_{\text{cd}} = \frac{1000 \cdot m \cdot P}{V} \quad [\text{мг л}^{-1}]$$

Значения влияющих факторов, их стандартные неопределенности и относительные стандартные неопределенности суммированы в Таблице А1.2.

Используя эти значения, находим концентрацию кадмия в градуировочном растворе

$$c_{Cd} = \frac{1000 \times 100,28 \times 0,9999}{100,0} = 1002,7 \text{ мг л}^{-1}$$

Неопределенности, связанные с каждой из составляющих в этом простом мультипликативном выражении, суммируются следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{u_c(c_{Cd})}{c_{Cd}} &= \sqrt{\left(\frac{u(P)}{P}\right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \\ &= \sqrt{0,000058^2 + 0,0005^2 + 0,0007^2} \\ &= 0,0009 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u_c(c_{Cd}) &= c_{Cd} \times 0,0009 = 1002,7 \text{ мг л}^{-1} \times 0,0009 \\ &= 0,9 \text{ мг л}^{-1} \end{aligned}$$

Предпочтительно находить суммарную стандартную неопределенность ($u_c(c_{Cd})$), используя метод электронных таблиц, описанный в приложении Е, поскольку этот метод можно применять для выражений любой сложности. Заполненная электронная таблица показана в Таблице А1.3. Значения параметров вписывают во вторую строку от С2 до Е2. Их стандартные неопределенности –

в строку ниже (С3–Е3). Значения из (С2–Е2) копируются во второй столбец таблицы от В5 до В7. Результат ($c(Cd)$), полученный из этих значений, приведен в В9. С5 дает значение Р из С2 плюс его неопределенность из С3. Результат вычисления, использующий значения С5–С7, приведен в С9. Столбцы D и E заполнены аналогичным образом. Значения в строке 10 (С10–Е10) представляют собой разности строки (С9–Е9) минус значение, указанное в В9. В строке 11 (С11–Е11) значения из строки 10 (С10–Е10) возводятся в квадрат и суммируются, приводя к значению, указанному в В11. В13 дает суммарную стандартную неопределенность, равную корню квадратному из В11.

Вклады в суммарную неопределенность от различных факторов представлены на Рисунок А1.5. Вклад, связанный с объемом колбы, является наибольшим; близкое значение имеет вклад процедуры взвешивания. Неопределенность, связанная со степенью чистоты кадмия, фактически не влияет на общую неопределенность.

Расширенную неопределенность $U(c_{Cd})$ получают умножением суммарной стандартной неопределенности на коэффициент охвата, равный 2, что дает

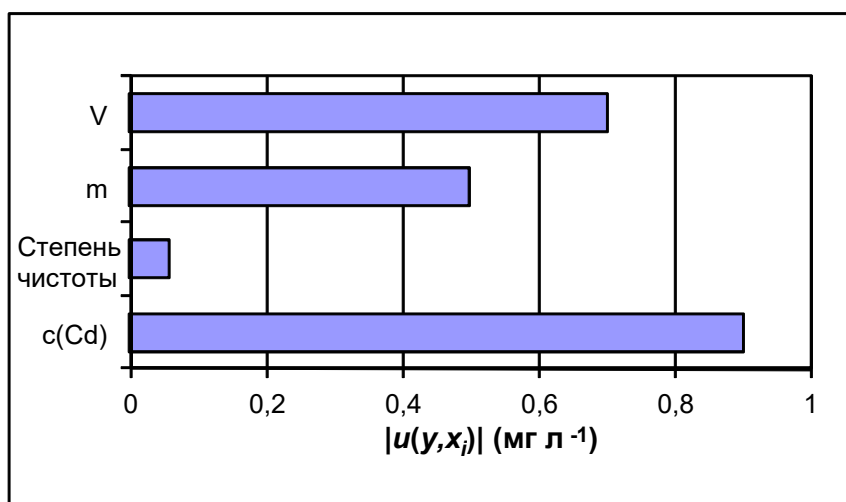
$$U(c_{Cd}) = 2 \times 0,9 \text{ мг л}^{-1} = 1,8 \text{ мг л}^{-1}$$

Таблица А1.3: Вычисление неопределенности с помощью электронных таблиц

	A	B	C	D	E
1			P	m	V
2		Значение	0,9999	100,28	100,00
3		Неопределенность	0,000058	0,05	0,07
4					
5	P	0,9999	0,999958	0,9999	0,9999
6	m	100,28	100,28	100,33	100,28
7	V	100,0	100,00	100,00	100,07
8					
9	c(Cd)	1002,69972	1002,75788	1003,19966	1001,99832
10	$u(y, x_i)^*$		0,05816	0,49995	-0,70140
11	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	0,74529	0,00338	0,24995	0,49196
12					
13	$u(c(\text{Cd}))$	0,9			

*Знак разности сохранен

Рисунок А1.5: Вклады в неопределенность при приготовлении градуировочного раствора кадмия



Значения $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ взяты из таблицы А1.3

Пример А2: Стандартизация раствора гидроксида натрия

Краткое изложение

Цель

Определение молярной концентрации (стандартизация) раствора гидроксида натрия (NaOH) по установочному веществу – кислото фталату калия (КНП).

Методика измерений

Установочное вещество (КНП) высушивают и взвешивают. Навеску КНП растворяют в воде и затем титруют приготовленным раствором NaOH. Этапы методики показаны на Рисунке А2.1.

Измеряемая величина:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{КНП}} \cdot P_{\text{КНП}}}{M_{\text{КНП}} \cdot V_{\text{T}}} \quad [\text{моль л}^{-1}]$$

где

c_{NaOH} молярная концентрация NaOH [моль л⁻¹]

1000 коэффициент пересчета из [мл] в [л]

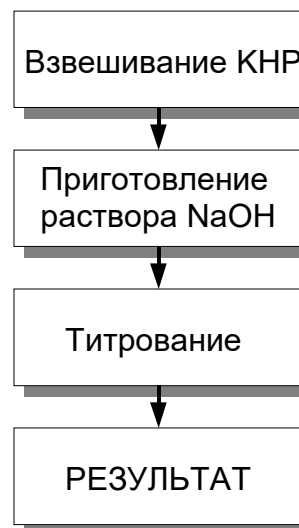
$m_{\text{КНП}}$ масса установочного вещества (КНП) [г]

$P_{\text{КНП}}$ степень чистоты установочного вещества, выраженная как массовая доля

$M_{\text{КНП}}$ молярная масса установочного вещества [г моль⁻¹]

V_{T} объем раствора NaOH, пошедший на титрование [мл]

Рисунок А2.1: Стандартизация раствора NaOH



Выявление источников неопределенности:

Соответствующие источники неопределенности показаны в виде диаграммы “причина – следствие” на Рисунке А2.2.

Количественное описание составляющих неопределенности

Составляющие неопределенности даны в Таблице А2.1 и показаны в виде диаграммы на Рисунке А2.3. Суммарная стандартная неопределенность для раствора NaOH с концентрацией 0,10214 моль л⁻¹ равна 0,00010 моль л⁻¹.

Таблица А2.1: Значения факторов и их неопределенности при стандартизации раствора NaOH

	Наименование	Значение x	Стандартная неопределенность u	Относительная стандартная неопределенность $u(x)/x$
<i>Повтор.</i>	Повторяемость	1,0	0,0005	0,0005
$m_{\text{КНП}}$	Масса КНП	0,3888 г	0,00013 г	0,00033
$P_{\text{КНП}}$	Степень чистоты КНП	1,0	0,00029	0,00029
$M_{\text{КНП}}$	Молярная масса КНП	204,2212 г моль ⁻¹	0,0038 г моль ⁻¹	0,000019
V_{T}	Объем NaOH, пошедший на титрование КНП	18,64 мл	0,013 мл	0,0007
c_{NaOH}	Молярная концентрация NaOH	0,10214 моль л ⁻¹	0,00010 моль л ⁻¹	0,00097

Рисунок А2.2: Диаграмма “причина – следствие” для титрования

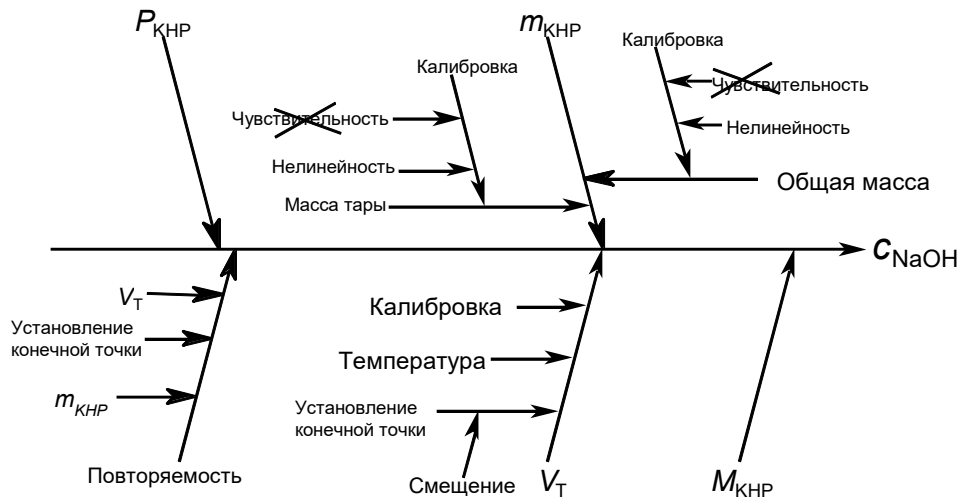
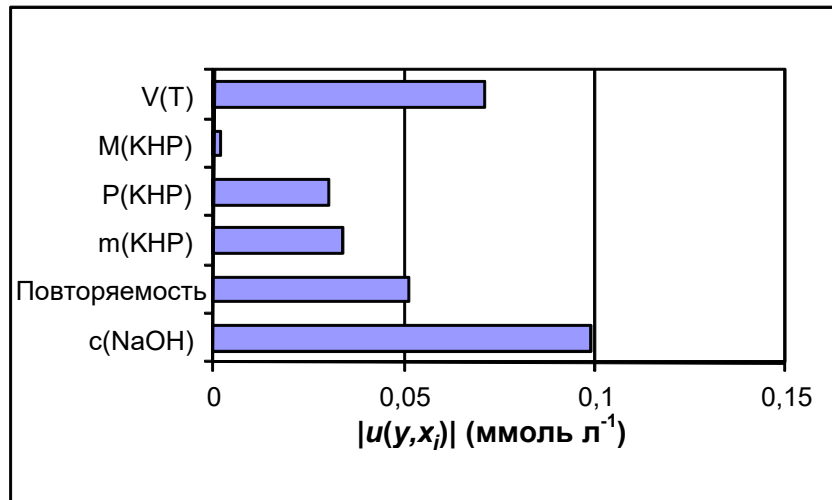


Рисунок А2.3: Вклады в суммарную неопределенность при титровании



Значения $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ взяты из Таблицы А2.3

Пример А2: Стандартизация раствора гидроксида натрия. Детальное обсуждение**А2.1 Введение**

Этот второй вводный пример описывает эксперимент по определению молярной концентрации гидроксида натрия (NaOH) в растворе. Раствор NaOH титруют раствором установочного вещества, кислого фталата калия (КНР). Предполагается, что концентрация NaOH примерно равна 0,1 моль л⁻¹. Конечная точка титрования определяется с помощью системы автоматического титрования с применением комбинированного рН-метрического электрода. Знание элементного состава установочного вещества, выраженного отношением числа свободных протонов к общему числу молекул, обеспечивает прослеживаемость молярной концентрации NaOH к СИ.

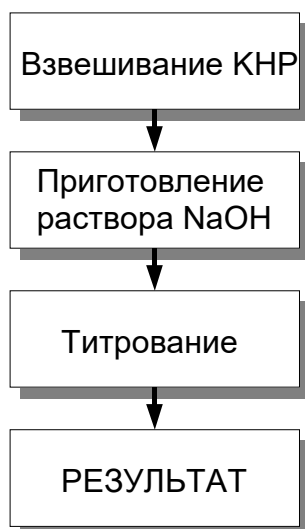
А2.2 Этап 1: Описание

Цель этого этапа – описать методики измерения. В описании перечисляют отдельные шаги аналитической процедуры и дают математическую формулировку измеряемой величины как функции параметров, от которых она зависит.

Методика:

Последовательность шагов по стандартизации раствора NaOH такова:

Рисунок А2.4: Стандартизация раствора гидроксида натрия



Описание отдельных стадий:

- i) Первичный стандарт, кислый фталат калия (КНР), сушат в соответствии с рекомендациями фирмы-изготовителя. Подробные инструкции можно найти в сертификате изготовителя, где указана также степень чистоты и ее неопределенность. Если исходить из объема титранта (0,1 моль л⁻¹ NaOH), равного 19 мл, получим соответствующую навеску КНР:

$$\frac{204,2212 \times 0,1 \times 19}{1000 \times 1,0} = 0,388 \text{ г}$$

Взвешивание проводят на весах с ценой деления 0,1 мг.

- ii) Готовят 0,1 моль л⁻¹ раствора гидроксида натрия. Для приготовления 1 л раствора необходимо взвесить примерно 4 г NaOH. Поскольку концентрация этого раствора определяется по результатам измерения относительно первичного стандарта, КНР, а не прямым вычислением, информация об источниках неопределенности, связанных с молярной массой и массой взятого NaOH, не требуется.
- iii) Взвешенное количество установочного вещества (КНР) растворяют примерно в 50 мл деионизированной воды и затем титруют раствором NaOH. Система автоматического титрования контролирует дозирование NaOH и регистрирует кривую титрования. Она также определяет конечную точку титрования, исходя из формы получаемой кривой.

Вычисление:

Измеряемой величиной является молярная концентрация NaOH в растворе, которая зависит от массы КНР, его чистоты и молярной массы и объема раствора NaOH при достижении конечной точки

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{КНР}} \cdot P_{\text{КНР}}}{M_{\text{КНР}} \cdot V_{\text{T}}} \quad [\text{моль л}^{-1}]$$

где

c_{NaOH} молярная концентрация NaOH [моль л⁻¹]

1000	коэффициент пересчета из [мл] в [л]
$m_{\text{КНР}}$	масса установочного вещества (КНР) [г]
$P_{\text{КНР}}$	степень чистоты установочного вещества, выраженная как массовая доля
$M_{\text{КНР}}$	молярная масса КНР [г моль ⁻¹]
V_{T}	объем раствора NaOH, пошедший на титрование [мл]

А2.3 Этап 2: Выявление и анализ источников неопределенности

Цель этого этапа состоит в выявлении основных источников неопределенности и осмыслении их влияния на измеряемую величину и ее неопределенность. Это один из самых трудных этапов в оценивании неопределенности аналитических измерений,

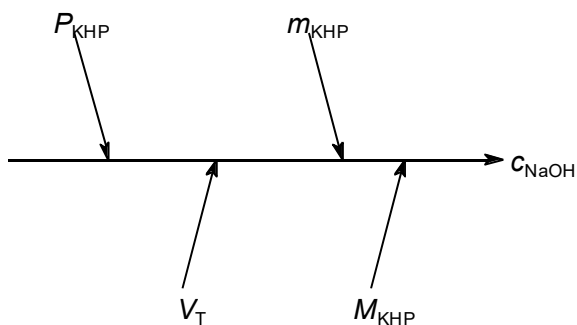


Рисунок А2.5: Первый этап в составлении диаграммы “причина – следствие”

поскольку, с одной стороны, есть риск пренебрежения какими-то источниками неопределенности, а с другой – риск их

двойного учета. Использование диаграммы “причина – следствие” (Приложение D) является одним из возможных путей предотвращения этого. Первый этап составления такой диаграммы состоит в указании четырех основных параметров в уравнении измеряемой величины – основных ветвей диаграммы.

Рассматривают каждый этап методики и добавляют на диаграмму последующие влияющие величины как факторы, действующие вне пределов основных эффектов. Это делают для каждой основной ветви до тех пор, пока результирующие дополнительные эффекты не станут достаточно малыми, другими словами, пока их влияние на результат не будет пренебрежимо мало.

Масса $m_{\text{КНР}}$

Для стандартизации раствора NaOH взвешивают приблизительно 338 мг КНР. Масса определяется по разности взвешиваний. Это значит, что на диаграмме “причина – следствие” нужно начертить стрелку, обозначающую массу тары и стрелку, обозначающую общую массу. Каждый из этих двух результатов подвержен изменчивости от взвешивания к взвешиванию, и, кроме того, имеет место неопределенность калибровки весов. Калибровка весов включает два возможных источника неопределенности: изменение чувствительности и нелинейность.

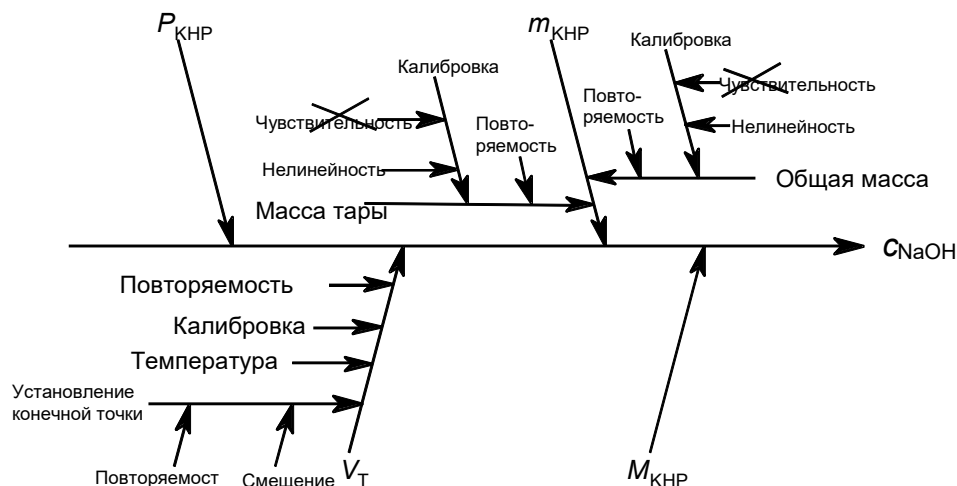


Рисунок А2.7: Диаграмма “причина – следствие”
(все источники неопределенности)

Если взвешивания проводят на одной и той же шкале весов и в небольшом диапазоне, то изменением чувствительности можно пренебречь.

Степень чистоты $P_{\text{КНР}}$

В каталоге изготовителя степень чистоты КНР заявлена в пределах от 99,95 % до 100,05 %. Поэтому $P_{\text{КНР}}$ равно $1,0000 \pm 0,0005$. Если вещество сушат в соответствии с инструкциями фирмы-изготовителя, то других источников неопределенности учитывать не

нужно.

Молярная масса $M_{\text{КНР}}$

Кислый фталат калия (КНР) имеет эмпирическую формулу



Неопределенность молярной массы этого соединения можно определить, суммируя неопределенности атомных масс составляющих его элементов. Таблица атомных масс, включающая оценки неопределенности, раз в два года публикуется ИЮПАК в Journal of Pure and Applied Chemistry.

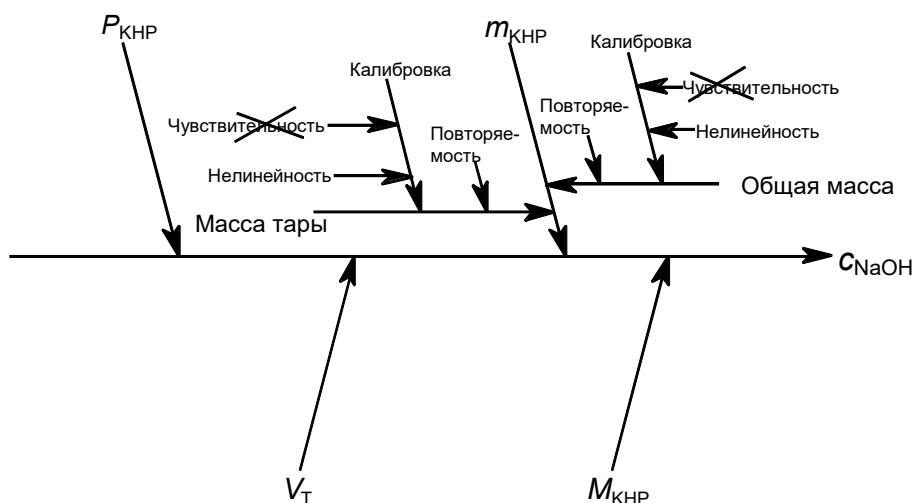


Рисунок А2.6: Диаграмма “причина – следствие” с дополнительными источниками неопределенности для процедуры взвешивания

По этим данным можно непосредственно вычислить молярную массу. На диаграмме “причина – следствие” (Рисунок А2.7) индивидуальные атомные массы для простоты опущены.

Объем V_T

Титрование проводят с помощью поршневой бюретки на 20 мл. Дозируемый из бюретки объем раствора NaOH подвержен влиянию тех же трех источников неопределенности, как и при заполнении мерной колбы в предыдущем примере. Этими источниками неопределенности являются: повторяемость значений дозируемого объема, неопределенность калибровки и неопределенность вследствие различия между температурой в лаборатории и температурой калибровки бюретки. Кроме того, появляется вклад неопределенности в установлении конечной точки титрования, что дает два дополнительных источника неопределенности.

1. Повторяемость при установлении конечной точки титрования, которая не зависит от повторяемости дозирования объема.
2. Возможность систематического расхождения между установленной конечной точкой титрования и точкой эквивалентности вследствие поглощения углекислоты из воздуха в процессе титрования и неточности определения конечной точки по кривой титрования.

Обе эти позиции включены в диаграмму “причина – следствие” на Рисунке А2.7.

А2.4 Этап 3: Количественное выражение составляющих неопределенности

На этапе 3 неопределенность от каждого источника, выявленного на этапе 2, должна

быть выражена количественно, а затем пересчитана в стандартную неопределенность. Все эксперименты включают, по крайней мере, эффекты повторяемости дозирования объема из бюретки и повторяемости операции взвешивания. Поэтому разумно сложить эти вклады повторяемости в один суммарный вклад для всего эксперимента, и для его оценки использовать значения, полученные при валидации методики; это дает исправленную диаграмму “причина – следствие”, показанную на Рисунке А2.8.

Валидация методики даст оценку повторяемости результатов титрования 0,05 %. Это значение можно прямо использовать для вычисления суммарной стандартной неопределенности.

Масса $m_{\text{КНР}}$

Соответствующие взвешивания дают:

контейнер с КНР: 60,5450 г (наблюдаемое значение)

контейнер без КНР: 60,1562 г (наблюдаемое значение)

КНР 0,3888 г (расчетное значение)

Поскольку повторяемость эксперимента в целом уже оценена, нет необходимости учитывать отдельно повторяемость при взвешивании. Кроме того, систематическая погрешность весов будет скомпенсирована при вычислении разности. Поэтому неопределенность возникает исключительно из-за возможной нелинейности весов.

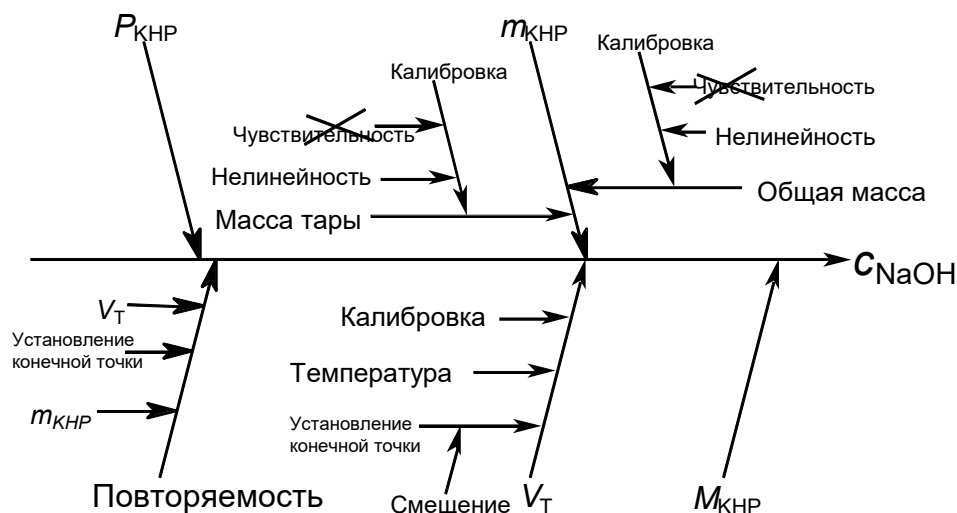


Рисунок А2.8: Диаграмма “причина – следствие”
(составляющие повторяемости объединены)

Нелинейность: Сертификат калибровки весов дает для нелинейности значение $\pm 0,15$ мг. Это есть максимальная разность между действительной массой на чашке весов и отсчетом по шкале. Производитель весов рекомендует использовать прямоугольное распределение для пересчета вклада нелинейности в стандартную неопределенность.

Соответственно, неопределенность из-за нелинейности весов равна

$$\frac{0,15 \text{ мг}}{\sqrt{3}} = 0,087 \text{ мг}$$

Этот вклад следует учесть дважды: один раз при взвешивании тары, второй – при взвешивании вещества с тарой, поскольку каждое из них является независимым наблюдением, и эффекты нелинейности некоррелированы.

Это дает значение стандартной неопределенности $u(m_{\text{КНР}})$ массы $m_{\text{КНР}}$

$$u(m_{\text{КНР}}) = \sqrt{2 \times (0,087^2)} \\ \Rightarrow u(m_{\text{КНР}}) \approx 0,12 \text{ мг}$$

ПРИМЕЧАНИЕ 1

Здесь не учитывается поправка на выталкивающую силу воздуха, поскольку по соглашению все результаты приводятся для взвешивания в воздухе [Н.33]. Остающиеся неопределенности слишком малы, чтобы их учет был оправдан. См. примечание 1 в Приложении G.

ПРИМЕЧАНИЕ 2

При взвешивании установочного вещества могут встретиться другие трудности. Разность температур всего в 1°C между взвешиваемым веществом и весами вызывает дрейф того же порядка, что и случайные колебания. В данном случае вещество было полностью высушено, но взвешивание проводится при относительной влажности около 50 %, поэтому в процессе взвешивания возможна некоторая адсорбция влаги.

Степень чистоты $P_{\text{КНР}}$

$P_{\text{КНР}}$ равна $1,0000 \pm 0,0005$. Поставщик в своем каталоге не дает какой-либо дополнительной информации, касающейся неопределенности. Поэтому считают, что эта величина имеет прямоугольное распределение в заданных пределах, таким образом, стандартная неопределенность $u(P_{\text{КНР}})$ равна $0,0005/\sqrt{3} = 0,00029$.

Молярная масса $M_{\text{КНР}}$

Из последних таблиц ИЮПАК атомные массы и их неопределенности для элементов, составляющих КНР ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$), таковы:

Элемент	Атомная масса	Данные по неопределенности	Стандартная неопределенность
С	12,0107	$\pm 0,0008$	0,00046
Н	1,00794	$\pm 0,00007$	0,000040
О	15,9994	$\pm 0,0003$	0,00017
К	39,0983	$\pm 0,0001$	0,000058

Приведенные данные по неопределенности атомных масс для каждого элемента рассматривают как границы прямоугольного распределения. Соответствующие стандартные неопределенности получают делением этих значений на $\sqrt{3}$.

Данные по составляющим массы атомов для отдельных элементов и их вкладам в стандартную неопределенность молярной массы представлены ниже:

	Вычисление	Результат	Стандартная неопределенность
C_8	$8 \times 12,0107$	96,0856	0,0037
H_5	$5 \times 1,00794$	5,0397	0,00020
O_4	$4 \times 15,9994$	63,9976	0,00068
К	$1 \times 39,0983$	39,0983	0,000058

Неопределенность в каждой строке этой таблицы вычисляется умножением стандартной неопределенности из предыдущей таблицы на число атомов.

Для молярной массы КНР имеем

$$M_{\text{КНР}} = 96,0856 + 5,0397 + 63,9976 + 39,0983 \\ = 204,2212 \text{ г моль}^{-1}$$

Поскольку это выражение представляет собой сумму независимых составляющих, то стандартная неопределенность $u(M_{\text{КНР}})$ равна корню квадратному из суммы квадратов составляющих:

$$u(M_{\text{КНР}}) = \sqrt{0,0037^2 + 0,0002^2 + 0,00068^2 \\ + 0,000058^2} \\ \Rightarrow u(M_{\text{КНР}}) = 0,0038 \text{ г моль}^{-1}$$

ПРИМЕЧАНИЕ

Вклады элементов в $M_{\text{КНР}}$ представляют собой просто вклады отдельных атомов. Исходя из общего правила суммирования

составляющих неопределенности, можно было ожидать, что неопределенность вклада каждого элемента следует вычислять исходя из суммы квадратов вкладов отдельных атомов, например, для углерода

$$u(M_C) = \sqrt{8 \times 0,00037^2} = 0,001 \text{ г моль}^{-1}.$$

Напомним, однако, что это правило относится только к независимым составляющим, т. е. составляющим, связанным с отдельными определениями какой-либо величины. Поэтому в данном случае сумму получают умножением единичного значения на 8. Отметим, что вклады различных элементов действительно независимы и поэтому их суммируют обычным образом.

Объем V_T

1. *Повторяемость дозирования объема:* Как принято ранее, эта составляющая уже учтена в значении суммарной повторяемости для данного эксперимента.
2. *Калибровка:* Пределы точности дозирования объема указываются производителем бюретки в виде “ $a \pm \text{число}$ ”. Для поршневой бюретки на 20 мл эти пределы обычно составляют $\pm 0,03$ мл. Предположение о треугольном распределении внутри заданных границ дает стандартную неопределенность $0,03/\sqrt{6} = 0,012$ мл.

ПРИМЕЧАНИЕ

Руководство ИСО (F.2.3.3) рекомендует принимать треугольное распределение, если есть основания ожидать, что значения в центре диапазона более вероятны, чем вблизи границ. В примерах А1 и А2 для допусков на стеклянную мерную посуду предполагается треугольное распределение (см. обсуждение неопределенностей в разделе *Объем* в примере А1).

3. *Температура:* Неопределенность, обусловленную недостаточным контролем температуры, вычисляют так же, как и в предыдущем примере, но на этот раз возможные колебания температуры принимают равными $\pm 3^\circ\text{C}$ (с вероятностью 95 %). Снова используя коэффициент объемного расширения воды, равный $22,1 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, получаем:

Таблица А2.2: Значения факторов и их неопределенности при стандартизации раствора NaOH

	Наименование	Значение x	Стандартная неопределенность $u(x)$	Относительная стандартная неопределенность $u(x)/x$
<i>Повтор.</i>	Повторяемость	1,0	0,0005	0,0005
$m_{\text{КНР}}$	Масса КНР	0,3888 г	0,00013 г	0,00033
$P_{\text{КНР}}$	Степень чистоты КНР	1,0	0,00029	0,00029
$M_{\text{КНР}}$	Молярная масса КНР	204,2212 г моль ⁻¹	0,0038 г моль ⁻¹	0,000019
V_T	Объем NaOH, пошедший на титрование КНР	18,64 мл	0,013 мл	0,0007

$$\frac{19 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 3}{1,96} = 0,006 \text{ мл}$$

Таким образом, стандартная неопределенность, обусловленная недостаточным температурным контролем, равна 0,006 мл.

ПРИМЕЧАНИЕ

В тех случаях, когда рассматривают неопределенности, возникающие из-за недостаточно полного контроля факторов окружающей среды, таких как температура, важно учитывать любую корреляцию влияния этих факторов на различные промежуточные величины. В данном примере преобладающее влияние на температуру раствора оказывают различия в тепловых эффектах растворенных веществ, так как растворы не приведены в равновесие с окружающей температурой. Поэтому влияния температуры на концентрацию каждого раствора при стандартных условиях здесь некоррелированы и рассматриваются как независимые составляющие неопределенности.

4. *Смещение при установлении конечной точки:* Чтобы исключить смещение конечной точки, вызванное поглощением углекислого газа из воздуха, титрование проводят под слоем аргона. Мы следуем здесь тому принципу, что лучше предотвратить любое систематическое смещение, чем вводить на него поправку. Кроме того, нет каких-либо других причин, по которым конечная точка, установленная

по форме кривой титрования, не соответствовала бы точке эквивалентности, поскольку сильную кислоту здесь титруют сильным основанием. Поэтому предполагается, что смещение при установлении конечной точки и его неопределенность пренебрежимо малы.

Найдено, что объем V_T равен 18,64 мл, и суммирование оставшихся вкладов в неопределенность $u(V_T)$ объема V_T дает

$$u(V_T) = \sqrt{0,012^2 + 0,006^2}$$

$$\Rightarrow u(V_T) = 0,013 \text{ мл}$$

А2.5 Этап 4: Вычисление суммарной стандартной неопределенности

c_{NaOH} дается выражением

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{КНР}} \cdot P_{\text{КНР}}}{M_{\text{КНР}} \cdot V_T} \quad [\text{моль л}^{-1}]$$

Значения параметров в этом уравнении, их стандартные неопределенности и относительные стандартные неопределенности собраны в Таблица А2.2.

Используя приведенные выше значения, получаем:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 \times 0,3888 \times 1,0}{204,2212 \times 18,64} = 0,10214 \text{ моль л}^{-1}$$

Для функции в виде произведения сомножителей стандартные неопределенности суммируют следующим образом:

$$\frac{u_c(c_{\text{NaOH}})}{c_{\text{NaOH}}} = \sqrt{\left(\frac{u(\text{rep})}{\text{rep}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{\text{КНР}})}{m_{\text{КНР}}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{\text{КНР}})}{P_{\text{КНР}}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{КНР}})}{M_{\text{КНР}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_T)}{V_T}\right)^2}$$

$$\Rightarrow \frac{u_c(c_{\text{NaOH}})}{c_{\text{NaOH}}} = \sqrt{0,0005^2 + 0,00033^2 + 0,00029^2 + 0,000019^2 + 0,00070^2}$$

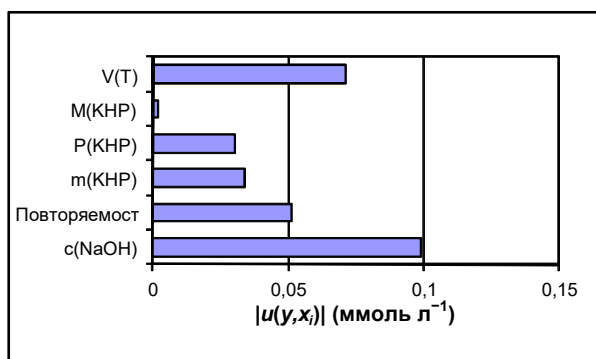
$$= 0,00097$$

$$\Rightarrow u_c(c_{\text{NaOH}}) = c_{\text{NaOH}} \times 0,00097 = 0,000099 \text{ моль л}^{-1}$$

Для упрощения вычислений суммарной стандартной неопределенности используют метод электронных таблиц (см. Приложение Е.2). В заполненном виде такая таблица представлена как Таблица А2.3 и снабжена дополнительными пояснениями.

Интересно исследовать относительные вклады различных составляющих с помощью гистограммы. Рисунок А2.9 показывает вычисленные значения $|u(y, x_i)|$ из Таблицы А2.3.

Рисунок А2.9: Вклады в суммарную неопределенность при стандартизации раствора NaOH



Из этих данных видно, что наибольший вклад дает неопределенность объема V_T , пошедшего на титрование. За ним следует вклад повторяемости. Следующие в порядке уменьшения – вклады взвешивания и чистоты установочного вещества; эти факторы дают неопределенности одного порядка, в то время

как неопределенность молекулярной массы почти на порядок меньше.

А2.6 Этап 5: Повторное оценивание существенных составляющих

Вклад $V(T)$, как оказалось, является наибольшим. На величину объема NaOH, пошедшего на титрование КНР ($V(T)$), оказывают влияние четыре фактора: случайный разброс (повторяемость) дозирования объема, калибровка бюретки, отличие рабочей температуры от температуры калибровки бюретки и, наконец, повторяемость при установлении конечной точки титрования. Проверка величины каждого вклада показывает, что калибровка, несомненно, дает самый большой вклад в неопределенность. Поэтому эту составляющую нужно исследовать более подробно.

Стандартная неопределенность калибровки $V(T)$ вычислялась по данным, предоставленным фирмой-изготовителем бюретки в предположении треугольного распределения. Влияние выбора функции распределения показано в Таблице А2.4.

Согласно Примечанию 1 к п. 4.3.9 Руководства ИСО:

“Для нормального распределения с математическим ожиданием μ и стандартным отклонением σ , интервал $\mu \pm 3\sigma$ охватывает примерно 99,73 процента распределения. Таким образом, если верхняя и нижняя границы a_+ и a_- определяют 99,73-процентные, а не 100-процентные пределы, то можно предположить, что X_i имеет скорее нормальное распределение, чем распределение, которое можно было принять в отсутствие какой-либо информации о распределении величины X_i [внутри заданных границ], тогда $u^2(x_i) = a^2/9$. Для сравнения, дисперсия симметричного прямоугольного распределения с полушириной a равна $a^2/3$..., а дисперсия симметричного треугольного распределения с полушириной a равна $a^2/6$... Дисперсии трех этих распределений оказываются удивительно близкими, имея в виду различия в предположениях, на которых они основаны”.

Таким образом, выбор функции распределения оказывает незначительное влияние на значение суммарной стандартной

Таблица А2.3: Табличное вычисление неопределенности при стандартизации раствора NaOH

	A	B	C	D	E	F	G
1			Повтор.	m(КНП)	P(КНП)	M(КНП)	V(T)
2		Значение	1,0	0,3888	1,0	204,2212	18,64
3		Неопределенность	0,0005	0,00013	0,00029	0,0038	0,013
4							
5	Повтор.	1,0	1,0005	1,0	1,0	1,0	1,0
6	m(КНП)	0,3888	0,3888	0,38893	0,3888	0,3888	0,3888
7	P(КНП)	1,0	1,0	1,0	1,00029	1,0	1,0
8	M(КНП)	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212	204,2250	204,2212
9	V(T)	18,64	18,64	18,64	18,64	18,64	18,653
10							
11	c(NaOH)	0,102136	0,102187	0,102170	0,102166	0,102134	0,102065
12	u(y,x _i)		0,000051	0,000034	0,000030	-0,000002	-0,000071
13	u(y) ² , u(y,x _i) ²	9,72E-9	2,62E-9	1,16E-9	9E-10	4E-12	5,041E-9
14							
15	u(c(NaOH))	0,000099					

Значения параметров приведены во второй строке от C2 до G2. Их стандартные неопределенности – в строке ниже (C3-G3). Значения из C2-G2 копируются во второй столбец таблицы от B5 до B9. Результат (c(NaOH)), полученный из этих значений, приведен в B11. C5 дает значение повторяемости из C2 плюс ее неопределенность из C3. Результат вычислений с использованием значений C5-C9 приведен в C11. Столбцы D-G заполнены аналогичным образом. Значения в строке 12 (C12-G12) представляют собой разности строки (C11-G11) минус значение, указанное в B11. В строке 13 (C13-G13) соответствующие значения из строки 12 (C12-G12) возводятся в квадрат и суммируются, приводя к значению, указанному в B13. B15 дает суммарную стандартную неопределенность, равную корню квадратному из B13.

неопределенности ($u_c(c_{\text{NaOH}})$), и вполне логично принять, что это распределение имеет треугольную форму.

Расширенную неопределенность $U(c_{\text{NaOH}})$ получают умножением суммарной

стандартной неопределенности на коэффициент охвата, равный 2.

$$U(c_{\text{NaOH}}) = 0,00010 \times 2 = 0,0002 \text{ моль л}^{-1}$$

Таким образом, молярная концентрация NaOH в растворе равна **(0,1021 ± 0,0002) моль л⁻¹**.

Таблица А2.4: Влияние предположений о виде функции распределения

Распределение	Коэффици- циент	$u(V(T;cal))$ (мл)	$u(V(T))$ (мл)	$u_c(c_{NaOH})$ (МОЛЬ Л ⁻¹)
Прямоугольн ое	$\sqrt{3}$	0,017	0,019	0,00011
Треугольное	$\sqrt{6}$	0,012	0,015	0,000099
Нормальное ПРИМЕЧАНИЕ 1	$\sqrt{9}$	0,010	0,013	0,000085

ПРИМЕЧАНИЕ 1: Коэффициент $\sqrt{9}$ получается исходя из коэффициента 3 в Примечании 1 к п. 4.3.9 Руководства ИСО (подробнее - см. стр. 60).

Пример А3: Кислотно-основное титрование

Краткое изложение

Цель

Определение молярной концентрации (стандартизация) раствора соляной кислоты (HCl) по раствору гидроксида натрия (NaOH) известной концентрации.

Методика измерений

Раствор соляной кислоты (HCl) титруют раствором гидроксида натрия (NaOH), который в свою очередь стандартизован по установочному веществу – кислоте фталату калия (КНР), для определения концентрации HCl. Этапы методики показаны на Рисунке А3.1.

Измеряемая величина:

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot V_{T2}}{V_{T1} \cdot M_{KHP} \cdot V_{HCl}} \quad [\text{моль л}^{-1}]$$

где все обозначения соответствуют указанным в Таблице А3.1, а число 1000 представляет собой коэффициент пересчета из миллилитров в литры.

Выявление источников неопределенности:

Подлежащие рассмотрению источники неопределенности показаны на Рисунке А3.2.

Количественное описание источников неопределенности

Конечная неопределенность оценена как 0,00016 моль л⁻¹. В Таблице А3.1 приведены значения факторов и их неопределенности; Рисунок А3.3 показывает вклады в неопределенность в виде диаграммы.

Рисунок А3.1: Методика титрования

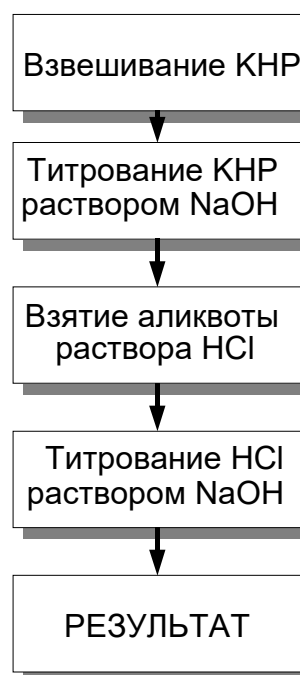


Рисунок А3.2: Диаграмма “причина – следствие” для кислотно-основного титрования

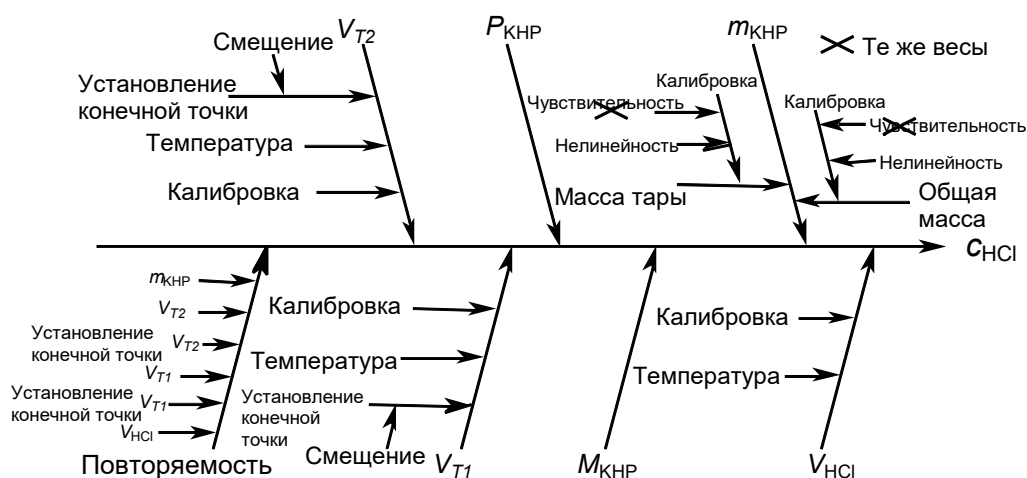
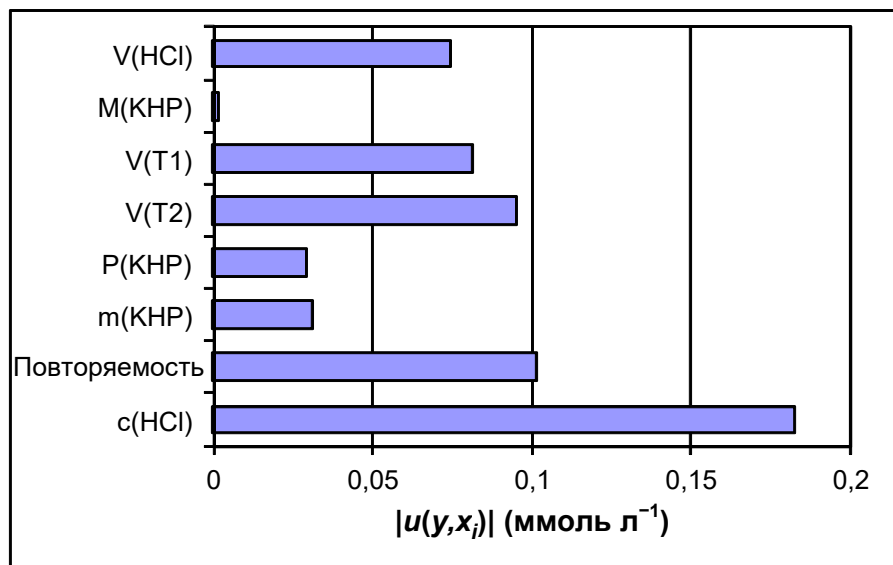


Таблица А3.1: Значения факторов и их неопределенности в кислотно-основном титровании

	Наименование	Значение x	Стандартная неопределенность $u(x)$	Относительная стандартная неопределенность $u(x)/x$
<i>Повтор.</i>	Повторяемость	1	0,001	0,001
$m_{\text{КНР}}$	Масса КНР	0,3888 г	0,00013 г	0,00033
$P_{\text{КНР}}$	Степень чистоты КНР	1,0	0,00029	0,00029
V_{T2}	Объем NaOH, пошедший на титрование HCl	14,89 мл	0,015 мл	0,0010
V_{T1}	Объем NaOH, пошедший на титрование КНР	18,64 мл	0,016 мл	0,00086
$M_{\text{КНР}}$	Молярная масса КНР	204,2212 г моль ⁻¹	0,0038 г моль ⁻¹	0,000019
V_{HCl}	Аликвота HCl, взятая для титрования	15 мл	0,011 мл	0,00073
c_{HCl}	Молярная концентрация HCl	0,10139 моль л ⁻¹	0,00016 моль л ⁻¹	0,0016

Рисунок А3.3: Вклады в суммарную неопределенность в кислотно-основном титровании



Значения $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ взяты из Таблицы А3.3.

Пример А3: Кислотно-основное титрование. Детальное обсуждение

А3.1 Введение

В этом примере обсуждается последовательность экспериментов для определения концентрации раствора соляной кислоты (HCl). Кроме того, освещен ряд особых аспектов метода титрования. Раствор HCl титруют раствором гидроксида натрия (NaOH), который непосредственно перед этим был стандартизован по кислому фталату калия (КНП). Как и в предыдущем примере (А2), предполагается, что концентрация HCl и что конечная точка титрования устанавливается с помощью системы автоматического титрования по форме рН-кривой. Результат измерения и его неопределенность выражаются в единицах СИ.

А3.2 Этап 1: Описание

На этом этапе дается детальное описание процедуры измерения. Оно представляет собой перечисление стадий измерения и математическую формулировку измеряемой величины.

Методика

Определение концентрации раствора HCl состоит из следующих стадий (см. также Рисунок А3.4):

- i) Установочное вещество, кислый фталат калия (КНП), высушивают, чтобы гарантировать степень чистоты, указанную в сертификате изготовителя. Взвешивают ориентировочно 0,388 г высушенного вещества, что соответствует объему раствора NaOH при титровании, равному 19 мл.
- ii) Установочное вещество КНП растворяют примерно в 50 мл деионизированной воды и затем титруют раствором NaOH. Система автоматического титрования контролирует дозирование NaOH и регистрирует кривую титрования. Конечная точка устанавливается по форме кривой титрования.
- iii) 15 мл раствора HCl переносят с помощью пипетки в колбу для титрования. Раствор разбавляют деионизированной водой до ≈ 50 мл.
- iv) Проводят титрование раствора HCl на том же самом автоматическом титраторе.

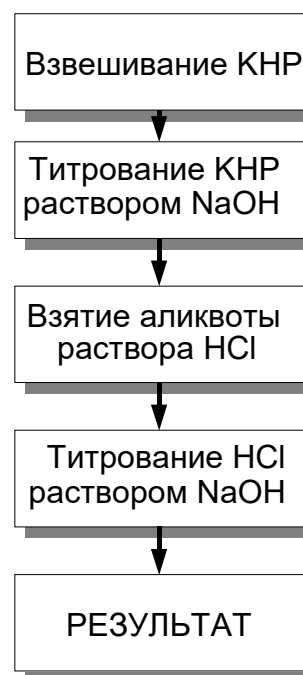


Рисунок А3.4: Определение концентрации раствора HCl

Вычисление

Измеряемой величиной является молярная концентрация соляной кислоты, c_{HCl} . Она зависит от массы КНП, его чистоты и молекулярной массы, объемов раствора NaOH в конечной точке двух титрований и размера аликвоты HCl:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{КНП}} \cdot P_{\text{КНП}} \cdot V_{\text{T2}}}{V_{\text{T1}} \cdot M_{\text{КНП}} \cdot V_{\text{HCl}}} \quad [\text{моль л}^{-1}]$$

где

c_{HCl} молярная концентрация раствора HCl [моль л⁻¹]

1000 коэффициент пересчета из [мл] в [л]

$m_{\text{КНП}}$ масса КНП [г]

$P_{\text{КНП}}$ степень чистоты КНП, выраженная как массовая доля

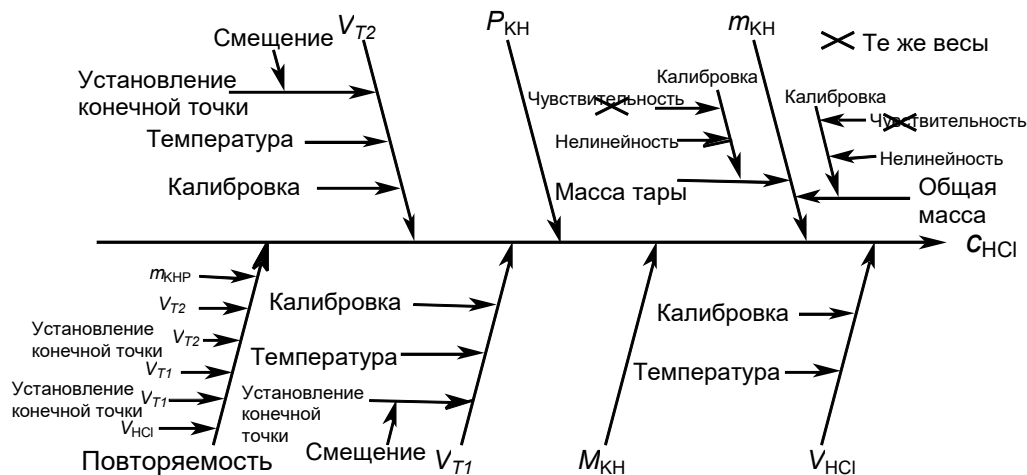
V_{T2} объем раствора NaOH для титрования HCl [мл]

V_{T1} объем раствора NaOH для титрования КНП [мл]

$M_{\text{КНП}}$ молярная масса КНП [г моль⁻¹]

V_{HCl} объем раствора HCl, который титруют раствором NaOH [мл]

Рисунок А3.5: Диаграмма “причина – следствие”



А3.3 Этап 2: Выявление и анализ источников неопределенности

Различные источники неопределенности и их влияние на измеряемую величину удобно анализировать прежде всего с помощью диаграммы “причина – следствие” (Рисунок А3.5).

Поскольку повторяемость результатов известна из исследований по валидации методики в целом, нет необходимости рассматривать вклады в повторяемость по отдельности. Поэтому эти вклады объединяют в одну составляющую “повторяемость” (показанную на диаграмме “причина – следствие” на Рисунке А3.5).

Различные влияющие факторы, связанные с параметрами V_{T2} , V_{T1} , m_{KN} , P_{KN} and M_{KN} , подробно обсуждались в предыдущем примере, поэтому в этом разделе более детально будут рассмотрены только новые факторы, имеющие отношение к V_{NCl} .

Объем V_{NCl}

15 мл исследуемого раствора HCl с помощью пипетки нужно перенести в колбу для титрования. Этот объем HCl подвержен тем же трем источникам неопределенности, как и для всех средств измерений объема.

1. Изменчивость или повторяемость при дозировании объема
2. Неопределенность номинального объема пипетки
3. Отличие температуры раствора от температуры калибровки пипетки.

А3.4 Этап 3: Количественное выражение составляющих неопределенности

Целью этого этапа является количественное выражение каждого источника неопределенности, установленного на этапе 2. Детальное рассмотрение факторов, показанных на диаграмме стрелками, и их составляющих было дано в двух предыдущих примерах. Поэтому здесь мы дадим только краткое описание каждого из этих вкладов.

Повторяемость

Валидация методики дает оценку повторяемости, равную 0,001 (в виде относительного стандартного отклонения). Это значение можно использовать непосредственно для вычисления суммарной стандартной неопределенности, связанной с различными составляющими повторяемости.

Масса m_{KN}

Калибровка/нелинейность: Производитель весов дает значение $\pm 0,15$ мг для составляющей нелинейности. Эти пределы представляют максимальную разность между истинной массой груза на чашке весов и отсчетом по шкале. Предполагается, что указанные пределы можно рассматривать как границы прямоугольного распределения и пересчитать в стандартную неопределенность следующим образом:

$$\frac{0,15}{\sqrt{3}} = 0,087 \text{ мг}$$

Вклад нелинейности следует учитывать дважды: один раз при взвешивании тары и второй раз – при взвешивании вещества с тарой, что приводит в итоге к неопределенности $u(m_{\text{КНР}})$:

$$u(m_{\text{КНР}}) = \sqrt{2 \times (0,087)^2}$$

$$\Rightarrow u(m_{\text{КНР}}) = 0,12 \text{ мг}$$

ПРИМЕЧАНИЕ 1

Этот вклад учитывается дважды, потому что нет никаких предположений о форме нелинейности. Нелинейность, соответственно, рассматривается как систематический эффект, проявляющийся при каждом взвешивании, величина которого меняется случайным образом по диапазону измерений.

ПРИМЕЧАНИЕ 2

Здесь не учитывается поправка на выталкивающую силу воздуха, поскольку по соглашению все результаты приводятся для взвешивания в воздухе [Н.33]. Остающиеся неопределенности слишком малы, чтобы их учет был оправдан. См. примечание 1 в Приложении G.

Степень чистоты $P(\text{КНР})$

$P(\text{КНР})$ приводится в сертификате изготовителя как 100 % с неопределенностью $\pm 0,05$ % (или $\pm 0,0005$). Это трактуется как прямоугольное распределение, поэтому стандартная неопределенность $u(P_{\text{КНР}})$ равна

$$u(P_{\text{КНР}}) = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 0,00029.$$

 $V(T_2)$

i) *Калибровка*: Предельные отклонения, указанные производителем бюретки: $\pm 0,03$ мл. Аппроксимация треугольным

распределением дает:

$$u = 0,03/\sqrt{6} = 0,012 \text{ мл}.$$

ii) *Температура*: Возможные колебания температуры лежат в пределах ± 4 °C и аппроксимируются прямоугольным распределением:

$$u = 15 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0,007 \text{ мл}.$$

iii) *Смещение при установлении конечной точки*: Смещение найденной конечной точки титрования относительно точки эквивалентности, обусловленное поглощением CO_2 из воздуха, можно предотвратить, если проводить титрование под аргоном. Поэтому учет

дополнительной неопределенности не требуется.

Найдено, что объем V_{T_2} равен 14,89 мл, и суммирование двух составляющих неопределенности $u(V_{T_2})$ дает значение:

$$u(V_{T_2}) = \sqrt{0,012^2 + 0,007^2}$$

$$\Rightarrow u(V_{T_2}) = 0,014 \text{ мл}$$

Объем V_{T_1}

Все составляющие неопределенности, за исключением температуры – такие же, как для V_{T_2}

i) *Калибровка*: $0,03/\sqrt{6} = 0,012$ мл

ii) *Температура*: На титрование 0,3888 г КНР должно пойти примерно 19 мл раствора NaOH, поэтому соответствующий вклад в неопределенность равен: $19 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0,009$ мл.

iii) *Смещение*: Пренебрежимо мало.

Найдено, что объем V_{T_1} равен 18,64 мл со стандартной неопределенностью $u(V_{T_1})$:

$$u(V_{T_1}) = \sqrt{0,012^2 + 0,009^2}$$

$$\Rightarrow u(V_{T_1}) = 0,015 \text{ мл}$$

Молярная масса $M_{\text{КНР}}$

Атомные массы и их неопределенности (взяты из действующих в настоящее время таблиц ИЮПАК) для элементов, составляющих КНР ($\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$), таковы:

Элемент	Атомная масса	Данные по неопределенности	Стандартная неопределенность
C	12,0107	$\pm 0,0008$	0,00046
H	1,00794	$\pm 0,00007$	0,000040
O	15,9994	$\pm 0,0003$	0,00017
K	39,0983	$\pm 0,0001$	0,000058

Приведенные данные по неопределенности атомных масс для каждого элемента рассматривают как границы прямоугольного распределения. Соответствующие стандартные неопределенности получают делением этих значений на $\sqrt{3}$.

Молярная масса $M_{\text{КНР}}$ КНР и ее неопределенность $u(M_{\text{КНР}})$ равны соответственно:

Таблица А3.2: Значения факторов и их неопределенности (двухэтапная методика кислотно-основного титрования)

	Наименование	Значение x	Стандартная неопределенность $u(x)$	Относительная стандартная неопределенность $u(x)/x$
<i>Повтор.</i>	Повторяемость	1	0,001	0,001
$m_{\text{КНР}}$	Масса КНР	0,3888 г	0,00012 г	0,00031
$P_{\text{КНР}}$	Степень чистоты КНР	1,0	0,00029	0,00029
V_{T2}	Объем NaOH, пошедший на титрование HCl	14,89 мл	0,014 мл	0,00094
V_{T1}	Объем NaOH, пошедший на титрование КНР	18,64 мл	0,015 мл	0,00080
$M_{\text{КНР}}$	Молярная масса КНР	204,2212 г моль ⁻¹	0,0038 г моль ⁻¹	0,000019
V_{HCl}	Аликвота HCl, взятая для титрования	15 мл	0,011 мл	0,00073

$$M_{\text{КНР}} = 8 \times 12,0107 + 5 \times 1,00794 + 4 \times 15,9994 + 39,0983 = 204,2212 \text{ г моль}^{-1}$$

$$u(M_{\text{КНР}}) = \sqrt{(8 \times 0,00046)^2 + (5 \times 0,00004)^2 + (4 \times 0,00017)^2 + 0,000058^2}$$

$$\Rightarrow u(F_{\text{КНР}}) = 0,0038 \text{ г моль}^{-1}$$

ПРИМЕЧАНИЕ

Вклады в неопределенность от атомов одного вида не являются независимыми. Поэтому их суммарную неопределенность вычисляют умножением стандартной неопределенности значения атомной массы на число атомов в молекуле.

Объем V_{HCl}

i) *Калибровка:* Неопределенность, заявленная изготовителем для пипетки вместимостью 15 мл, равна $\pm 0,02$ мл; аппроксимация треугольным распределением дает: $0,02/\sqrt{6} = 0,008$ мл.

ii) *Температура:* Температура в лаборатории находится в пределах ± 4 °C. Предположение о прямоугольном распределении в заданных пределах ведет к стандартной неопределенности $15 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0,007$ мл.

Суммирование этих вкладов дает

$$u(V_{\text{HCl}}) = \sqrt{0,008^2 + 0,007^2}$$

$$\Rightarrow u(V_{\text{HCl}}) = 0,011 \text{ мл}$$

А3.5 Этап 4: Вычисление суммарной стандартной неопределенности

c_{HCl} дается выражением

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{КНР}} \cdot P_{\text{КНР}} \cdot V_{\text{T2}}}{V_{\text{T1}} \cdot M_{\text{КНР}} \cdot V_{\text{HCl}}}$$

ПРИМЕЧАНИЕ

В данном примере повторяемость результатов, выраженная в относительной форме, рассматривается как некий дополнительный фактор, подлежащий учету, поэтому полное модельное уравнение имеет вид

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{КНР}} \cdot P_{\text{КНР}} \cdot V_{\text{T2}}}{V_{\text{T1}} \cdot M_{\text{КНР}} \cdot V_{\text{HCl}}} \times \text{Повтор.}$$

Все промежуточные значения факторов двухэтапного эксперимента и их стандартные неопределенности собраны в Таблице А3.2. Используя эти значения, получаем:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \times 0,3888 \times 1,0 \times 14,89}{18,64 \times 204,2212 \times 15} \times 1 = 0,10139 \text{ моль л}^{-1}$$

Соответственно, суммируют неопределенности, связанные с каждым фактором:

Таблица А3.3: Кислотно-основное титрование – табличное вычисление неопределенности

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1			гер	m(КНР)	P(КНР)	V(T2)	V(T1)	M(КНР)	V(HCl)
2		значение	1,0	0,3888	1,0	14,89	18,64	204,2212	15
3		неопределенность	0,001	0,00012	0,00029	0,014	0,015	0,0038	0,011
4									
5	Повтор.	1,0	1,001	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
6	m(КНР)	0,3888	0,3888	0,38892	0,3888	0,3888	0,3888	0,3888	0,3888
7	P(КНР)	1,0	1,0	1,0	1,00029	1,0	1,0	1,0	1,0
8	V(T2)	14,89	14,89	14,89	14,89	14,904	14,89	14,89	14,89
9	V(T1)	18,64	18,64	18,64	18,64	18,64	18,655	18,64	18,64
10	M(КНР)	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212	204,2212	204,2250	204,2212
11	V(HCl)	15	15	15	15	15	15	15	15,011
12									
13	c(HCl)	0,101387	0,101489	0,101418	0,101417	0,101482	0,101306	0,101385	0,101313
14	u(y, x _i)		0,000101	0,000031	0,000029	0,000095	-0,000082	-0,0000019	-0,000074
15	u(y) ² , u(y, x _i) ²	3,34E-8	1,03E-8	9,79E-10	8,64E-10	9,09E-9	6,65E-9	3,56E-12	5,52E-9
16									
17	u(c(HCl))	0,00018							

Значения параметров приведены во второй строке от C2 до I2. Их стандартные неопределенности – в строке ниже (C3-I3). Значения из C2-I2 копируются во второй столбец таблицы от B5 до B11. Результат (c(HCl)), полученный из этих значений, приведен в B13. C5 дает значение повторяемости из C2 плюс ее неопределенность из C3. Результат вычислений с использованием значений C5-C11 приведен в C13. Столбцы от D до I заполнены аналогичным образом. Значения в строке 14 (C14-I14) представляют собой разности строки (C13-I13) минус значение, указанное в B13. В строке 15 (C15-I15) соответствующие значения строки 14 (C14-I14) возводятся в квадрат и суммируются, приводя к значению, указанному в B15. B17 дает суммарную стандартную неопределенность, равную корню квадратному из B15.

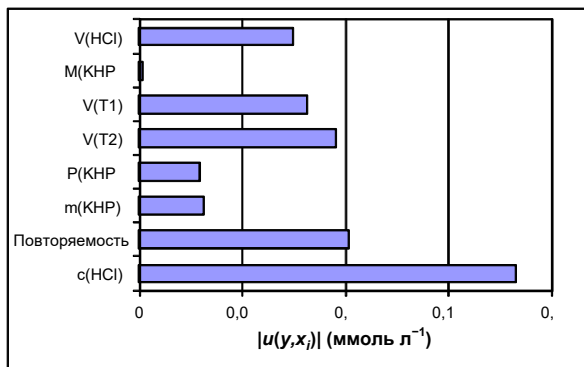
$$\begin{aligned}
 \frac{u_c(c_{\text{HCl}})}{c_{\text{HCl}}} &= \sqrt{\left(\frac{u(m_{\text{КНР}})}{m_{\text{КНР}}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{\text{КНР}})}{P_{\text{КНР}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{T2}})}{V_{\text{T2}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{T1}})}{V_{\text{T1}}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{\text{КНР}})}{M_{\text{КНР}}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{\text{HCl}})}{V_{\text{HCl}}}\right)^2 + u(\text{Повтор.})^2} \\
 &= \sqrt{0,00031^2 + 0,00029^2 + 0,00094^2 + 0,00080^2 + 0,000019^2 + 0,00073^2 + 0,001^2} \\
 &= 0,0018 \\
 \Rightarrow u_c(c_{\text{HCl}}) &= c_{\text{HCl}} \times 0,0018 = 0,00018 \text{ моль л}^{-1}
 \end{aligned}$$

Для упрощения вычислений суммарной стандартной неопределенности можно использовать метод электронных таблиц (см. Приложение E).

Заполненная соответствующими значениями таблица вместе с пояснениями представлена как Таблица А3.3.

Величину различных вкладов можно сравнить с помощью гистограммы. Рисунок А3.6 показывает значения вкладов |u(y, x_i)| из Таблицы А3.3.

Рисунок А3.6: Вклады в суммарную неопределенность в кислотно-основном титровании



Расширенную неопределенность $U(c_{\text{HCl}})$ получают умножением суммарной стандартной неопределенности на коэффициент охвата, равный 2:

$$U(c_{\text{HCl}}) = 0,00018 \times 2 = 0,0004 \text{ моль л}^{-1}$$

Молярная концентрация HCl в растворе равна $(0,1014 \pm 0,0004) \text{ моль л}^{-1}$

А3.6 Особые аспекты метода титрования

В этой части примера мы рассмотрим три особых аспекта эксперимента по титрованию. Интересно наблюдать, какой эффект на конечный результат и его суммарную стандартную неопределенность могли бы иметь изменения в экспериментальных условиях или в проведении титрования.

Влияние средней комнатной температуры 25°C

В повседневной практике химики-аналитики редко учитывают систематические эффекты, связанные с влиянием температуры в лаборатории на объем раствора. В этом разделе рассматривается неопределенность, связанная с требующимися при таком учете поправками.

Средства измерений объема калибруют при 20 °C. Однако редкая аналитическая лаборатория имеет в своем распоряжении регулятор температуры воздуха для поддержания температуры на этом уровне. В качестве иллюстрации рассмотрим поправку на среднюю комнатную температуру 25 °C. Вычисляют конечный результат анализа с использованием исправленных объемов, отвечающих калибровке при 20 °C. В величину объема нужно ввести поправку на

влияние температуры в соответствии с уравнением:

$$V' = V[1 - \alpha(T - 20)]$$

где

V' объем при 20°C

V объем при средней температуре T

α коэффициент расширения водного раствора [°C⁻¹]

T температура в лаборатории [°C]

Уравнение измеряемой величины следует переписать следующим образом:

$$c_{\text{HCl}} = \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}}} \cdot \frac{V'_{T_2}}{V'_{T_1} \cdot V'_{\text{HCl}}}$$

Включение поправочного члена на температуру дает:

$$\begin{aligned} c_{\text{HCl}} &= \frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}}} \cdot \frac{V'_{T_2}}{V'_{T_1} \cdot V'_{\text{HCl}}} \\ &= \left(\frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}}} \right) \\ &\quad \times \left(\frac{V_{T_2} [1 - \alpha(T - 20)]}{V_{T_1} [1 - \alpha(T - 20)] \cdot V_{\text{HCl}} [1 - \alpha(T - 20)]} \right) \end{aligned}$$

Это выражение можно упростить, полагая, что средняя температура T и коэффициент расширения водного раствора α одинаковы для всех трех объемов

$$\begin{aligned} c_{\text{HCl}} &= \left(\frac{1000 \cdot m_{\text{KHP}} \cdot P_{\text{KHP}}}{M_{\text{KHP}}} \right) \\ &\quad \times \left(\frac{V_{T_2}}{V_{T_1} \cdot V_{\text{HCl}} \cdot [1 - \alpha(T - 20)]} \right) \end{aligned}$$

Это приводит к несколько иному результату – концентрации HCl при 20°C:

$$\begin{aligned} c_{\text{HCl}} &= \\ &= \frac{1000 \times 0,3888 \times 1,0 \times 14,89}{204,2236 \times 18,64 \times 15 \times [1 - 2,1 \times 10^{-4} (25 - 20)]} \\ &= 0,10149 \text{ моль л}^{-1} \end{aligned}$$

Полученное значение находится все же в пределах области, задаваемой суммарной стандартной неопределенностью результата при средней температуре 20 °C, и, следовательно, значимое влияние на результат отсутствует. Это изменение температуры не влияет также на оценку суммарной стандартной неопределенности, поскольку по-прежнему предполагается изменение

температуры на ± 4 °С при средней комнатной температуре 25 °С.

Визуальное установление конечной точки

Если вместо системы автоматического титрования, которая определяет точку эквивалентности по форме рН-кривой, используют индикатор фенолфталеин для визуального установления конечной точки, то появляется (систематическое) смещение. Изменение цвета индикатора от бесцветного к красно-фиолетовому происходит в диапазоне рН от 8,2 до 9,8, что приводит к избыточному объему титранта и смещению результата титрования по сравнению с установлением конечной точки с помощью рН-метра. Исследования показали, что избыточный объем титранта составляет около 0,05 мл со стандартной неопределенностью визуального установления конечной точки примерно 0,03 мл. Это смещение следует учитывать при вычислении конечного результата. Действительный объем титранта при визуальном установлении конечной точки определяется выражением

$$V_{T1;Ind} = V_{T1} + V_{Excess}$$

где

$V_{T1;Ind}$ – объем, соответствующий визуальному установлению конечной точки

V_{T1} – объем, соответствующий точке эквивалентности

V_{Excess} – избыточный объем, необходимый для изменения цвета фенолфталеина

Введение поправки на объем приводит к следующим изменениям в уравнении для измеряемой величины

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot m_{KHP} \cdot P_{KHP} \cdot (V_{T2;Ind} - V_{Excess})}{M_{KHP} \cdot (V_{T1;Ind} - V_{Excess}) \cdot V_{HCl}}$$

Стандартные неопределенности $u(V_{T2})$ и $u(V_{T1})$ следует пересчитать с учетом стандартной неопределенности визуального установления конечной точки как составляющей в повторяемости установления конечной точки титрования.

$$\begin{aligned} u(V_{T1}) &= u(V_{T1;Ind} - V_{Excess}) \\ &= \sqrt{0,012^2 + 0,009^2 + 0,03^2} \\ &= 0,034 \text{ мл} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} u(V_{T2}) &= u(V_{T2;Ind} - V_{Excess}) \\ &= \sqrt{0,012^2 + 0,007^2 + 0,03^2} \\ &= 0,033 \text{ мл} \end{aligned}$$

Суммарная стандартная неопределенность

$$u_c(c_{HCl}) = 0,0003 \text{ моль л}^{-1}$$

оказывается существенно больше, чем прежде.

Три параллельных определения при получении конечного результата

Чтобы получить конечный результат, этот двухэтапный эксперимент проводят три раза. Предполагается, что трехкратное определение уменьшит вклад составляющей повторяемости и уменьшит суммарную неопределенность.

Как принято в первой части этого примера, все вариации от определения к определению суммируют в одну составляющую, которая представляет собой общую экспериментальную повторяемость, показанную на диаграмме “причина – следствие” (Рисунок А3.5).

Составляющие неопределенности выражают количественно следующим образом:

Масса m_{KHP}

Нелинейность весов: $0,15/\sqrt{3} = 0,087$ мг

$$\Rightarrow u(m_{KHP}) = \sqrt{2 \times 0,87^2} = 0,12 \text{ мг}$$

Степень чистоты P_{KHP}

$$0,0005/\sqrt{3} = 0,00029$$

Объем V_{T2}

калибровка: $0,03/\sqrt{6} = 0,012$ мл

температура:

$$15 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0,007 \text{ мл}$$

$$\Rightarrow u(V_{T2}) = \sqrt{0,012^2 + 0,007^2} = 0,014 \text{ мл}$$

Повторяемость

Протокол трехкратных определений дает оценку относительного стандартного отклонения 0,001, характеризующего долговременную сходимость результатов. Использование оценки стандартного отклонения среднего, найденной из трех параллельных определений, не рекомендуется, поскольку эта оценка сама имела бы неопределенность 52%. Стандартное отклонение 0,001 делят на $\sqrt{3}$ для получения

стандартной неопределенности среднего трех параллельных определений (три независимых измерения)

$Pовтор. = 0,001/\sqrt{3} = 0,00058$ (отн. станд. откл.)

Объем V_{HCl}

калибровка: $0,02/\sqrt{6} = 0,008$ мл

температура:

$15 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0,007$ мл

$$\Rightarrow u(V_{HCl}) = \sqrt{0,008^2 + 0,007^2} = 0,01 \text{ мл}$$

Молярная масса M_{KHP}

$$u(M_{KHP}) = 0,0038 \text{ г моль}^{-1}$$

Объем V_{T1}

калибровка: $0,03/\sqrt{6} = 0,12$ мл

температура:

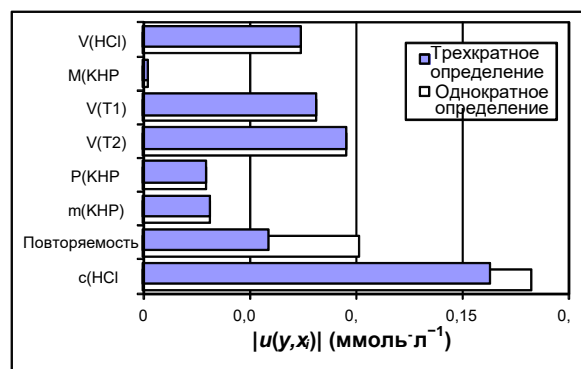
$$19 \times 2,1 \times 10^{-4} \times 4/\sqrt{3} = 0,009 \text{ мл}$$

$$\Rightarrow u(V_{T1}) = \sqrt{0,012^2 + 0,009^2} = 0,015 \text{ мл}$$

Значения составляющих неопределенности представлены в Таблице А3.4. Суммарная стандартная неопределенность получилась равной $0,00016 \text{ моль л}^{-1}$, что демонстрирует лишь незначительное уменьшение по сравнению с однократным определением.

Сравнение вкладов в неопределенность на гистограмме, показанной на Рисунке А3.7, выявляет причины такого поведения. Видно, что хотя вклад составляющей повторяемости существенно уменьшается, составляющие неопределенности, связанные с измерением объема растворов, остаются неизменными, ограничивая тем самым уменьшение суммарной неопределенности.

Рисунок А3.7: Вклады в суммарную неопределенность в кислотно-основном титровании с параллельными определениями



**Пример А4: Оценивание неопределенности с использованием данных
внутрилабораторных исследований по валидации методики анализа.
Определение фосфорорганических пестицидов в хлебе**

Краткое изложение**Цель**

Определение остаточных количеств фосфорорганических пестицидов в хлебе с применением экстракции и газовой хроматографии.

Методика измерений

Стадии методики при определении остаточных количеств фосфорорганических пестицидов показаны на Рисунке А4.1.

Измеряемая величина:

$$P_{\text{оп}} = \frac{I_{\text{оп}} \cdot c_{\text{ref}} \cdot V_{\text{оп}}}{I_{\text{ref}} \cdot \text{Rec} \cdot m_{\text{sample}}} \cdot F_{\text{hom}} \cdot F_1 \text{ мг кг}^{-1}$$

где

$P_{\text{оп}}$ — массовая доля пестицида в пробе [мг кг⁻¹]

$I_{\text{оп}}$ — хроматографический сигнал пестицида для экстракта пробы

c_{ref} — массовая концентрация пестицида в растворе сравнения [мкг мл⁻¹]

$V_{\text{оп}}$ — конечный объем экстракта [мл]

I_{ref} — хроматографический сигнал пестицида для раствора сравнения

Rec — степень извлечения

m_{sample} — масса аналитической пробы [г]

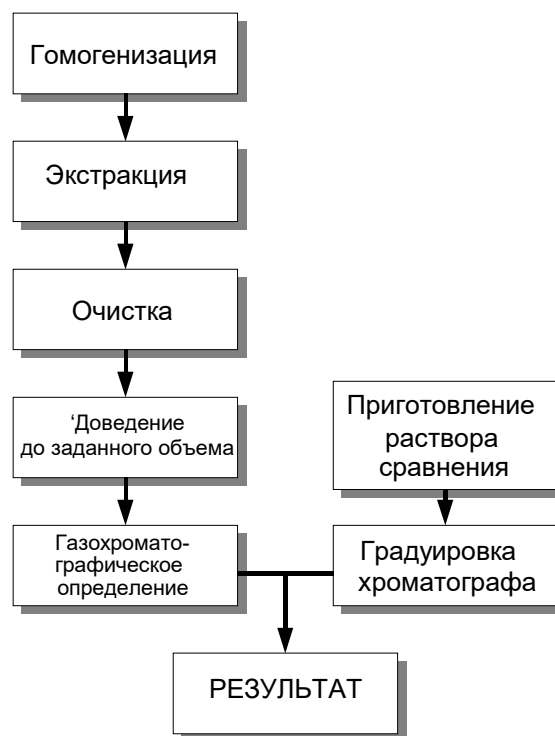
F_1 — поправочный множитель, учитывающий случайный разброс в условиях промежуточной прецизионности

F_{hom} — поправочный множитель, учитывающий неоднородность пробы

Выявление источников неопределенности:

Соответствующие источники неопределенности показаны в виде диаграммы “причина – следствие” на Рисунке А4.2.

**Рисунок А4.1: Определение
фосфорорганических пестицидов**

**Количественное описание составляющих неопределенности:**

На основании данных, полученных при внутрилабораторной валидации, в Таблице А4.1 перечислены три основных источника неопределенности, которые показаны на Рисунке А4.3 в виде диаграммы (значения взяты из Таблицы А4.5).

Таблица А4.1: Неопределенности при определении пестицидов

Наименование	Значение x	Стандартная неопределенность $u(x)$	Относительная стандартная неопределенность $u(x)/x$	Примечание
Прецизионность (1)	1,0	0,27	0,27	На основе двукратного анализа проб различного типа
Смещение (Rec) (2)	0,9	0,043	0,048	Анализ проб с добавками
Другие источники (3) (Неоднородность)	1,0	0,2	0,2	Оценка основана на модельных предположениях

Рисунок А4.2: Источники неопределенности при определении пестицидов

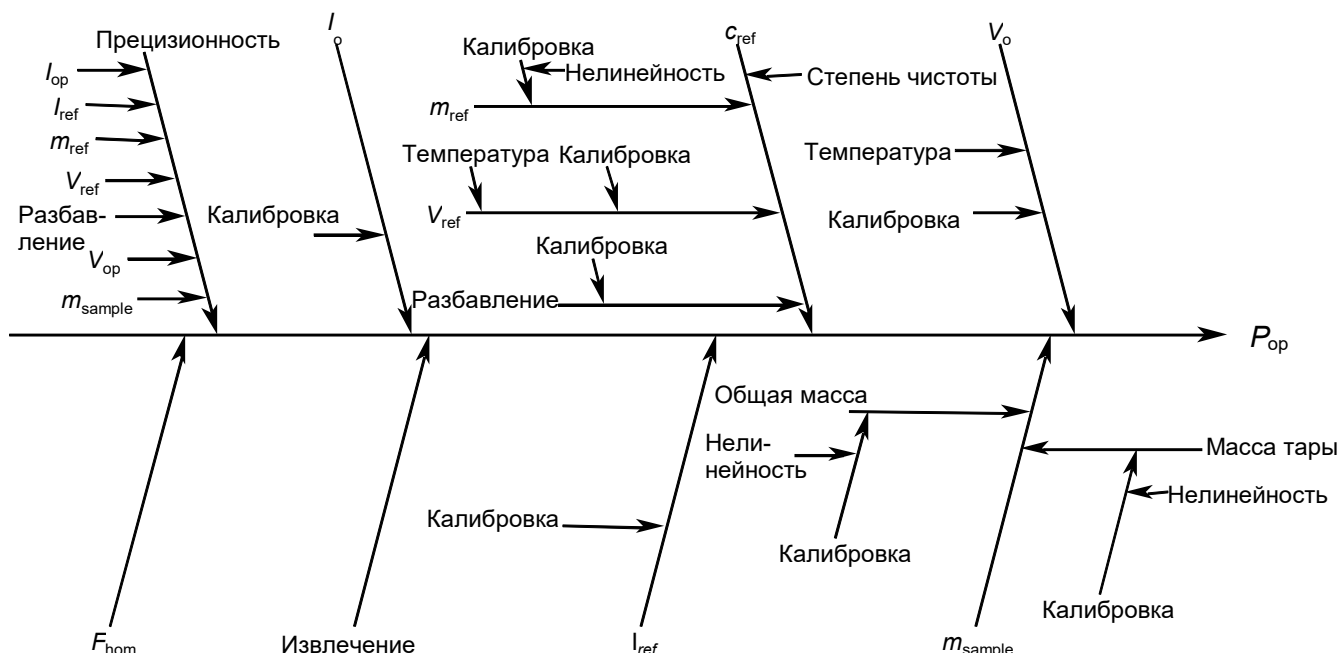
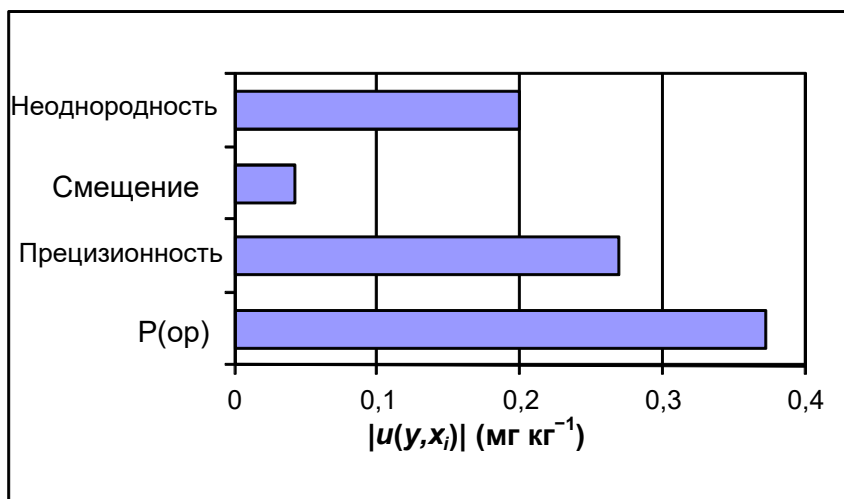


Рисунок А4.3: Неопределенности при определении пестицидов



Значения $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ взяты из Таблицы А4.5

Пример А4: Определение фосфорорганических пестицидов в хлебе. Детальное обсуждение

А4.1 Введение

Этот пример иллюстрирует подход, следуя которому, данные внутрилабораторной валидации методики анализа можно использовать для количественного описания неопределенности измерений. Целью данного измерения является определение остаточных количеств фосфорорганических пестицидов в хлебе. Схема валидации и выполненные эксперименты устанавливают показатели эффективности на основе анализа проб с известными добавками. Предполагается, что неопределенность, обусловленная различием откликов пестицида в анализируемой пробе и в добавке, незначительна по сравнению с общей неопределенностью.

А4.2 Этап 1: Описание

Измеряемой величиной является массовая доля пестицида в пробе хлеба. Подробное описание измеряемой величины лучше всего делается с помощью детального представления различных стадий методики анализа и составления уравнения измерений.

Методика

Методика измерений схематически показана на Рисунке А4.4. Отдельные стадии таковы:

- i) Гомогенизация. Вся проба делится на малые (размером примерно 2 см) части; из них случайным образом выбирают приблизительно 15 образцов, и эта аналитическая проба (sub-sample) гомогенизируется. В тех случаях, когда есть подозрения относительно исключительно высокой неоднородности, до смешивания проводится пропорциональный отбор проб.
- ii) Взвешивание аналитической пробы (дает массу m_{sample}).
- iii) Экстракция. Эта стадия включает количественное экстрагирование аналита органическим растворителем, декантацию и сушку на колонке с сульфатом натрия, концентрирование экстракта с помощью аппарата Кудерна-Даниша.

iv) Жидкостная экстракция.

v) Разделение слоев в системе ацетонитрил/гексан, промывка ацетонитрильного экстракта гексаном, высушивание гексанового слоя на колонке с сульфатом натрия.

vi) Концентрирование промытого экстракта почти досуха путем продувки газом.

vii) Разбавление до заданного объема V_{op} (порядка 2 мл) в градуированной пробирке вместимостью 10 мл.

viii) Измерение: ввод 5 мкл экстракта пробы и измерение методом газовой хроматографии с получением сигнала I_{op} .

ix) Приготовление раствора сравнения с концентрацией пестицида примерно 5 мкг мл^{-1} (массовая концентрация c_{ref}).

x) Градуировка газового хроматографа: ввод приблизительно 5 мкл раствора сравнения и хроматографическое измерение, что дает сигнал I_{ref} .

Вычисление

Массовую долю пестицида c_{op} в конечном экстракте пробы находят из выражения:

$$c_{\text{op}} = c_{\text{ref}} \cdot \frac{I_{\text{op}}}{I_{\text{ref}}} \quad \text{МКГ МЛ}^{-1}$$

Массовую долю пестицида P_{op} в исходной пробе вычисляют по уравнению:

$$P_{\text{op}} = \frac{c_{\text{op}} \cdot V_{\text{op}}}{\text{Rec} \cdot m_{\text{sample}}} \quad \text{МГ КГ}^{-1}$$

или с заменой c_{op} ,

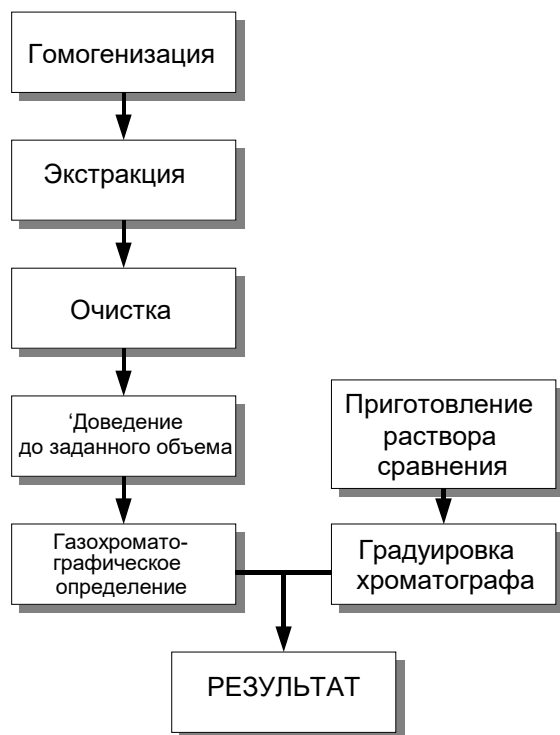
$$P_{\text{op}} = \frac{I_{\text{op}} \cdot c_{\text{ref}} \cdot V_{\text{op}}}{I_{\text{ref}} \cdot \text{Rec} \cdot m_{\text{sample}}} \quad \text{МГ КГ}^{-1}$$

где

P_{op} массовая доля пестицида в пробе
[МГ КГ⁻¹]

I_{op} хроматографический сигнал пестицида для экстракта пробы

Рисунок А4.4: Определение фосфорорганических пестицидов



- c_{ref} — массовая концентрация пестицида в растворе сравнения [мкг мл⁻¹]
- V_{op} — конечный объем экстракта [мл]
- I_{ref} — хроматографический сигнал пестицида для раствора сравнения
- Rec — степень извлечения
- m_{sample} — масса аналитической пробы [г]

Область применения

Метод анализа применим для определения группы химически близких пестицидов на уровне от 0,01 до 2 мг кг⁻¹ в различных видах хлеба, рассматриваемого как матрица.

А4.3 Этап 2: Выявление и анализ источников неопределенности

Выявление всех источников неопределенности для такой сложной методики анализа лучше всего проводить с помощью диаграммы “причина – следствие”. Параметры в уравнении измерений представлены на диаграмме основными стрелками. Дополнительные факторы добавляют на диаграмму, последовательно рассматривая каждую стадию методики анализа (А4.2) до тех пор, пока дополнительные вклады не станут достаточно малыми.

Рисунок А4.5: Диаграмма “причина – следствие” с добавленной ветвью для фактора неоднородности

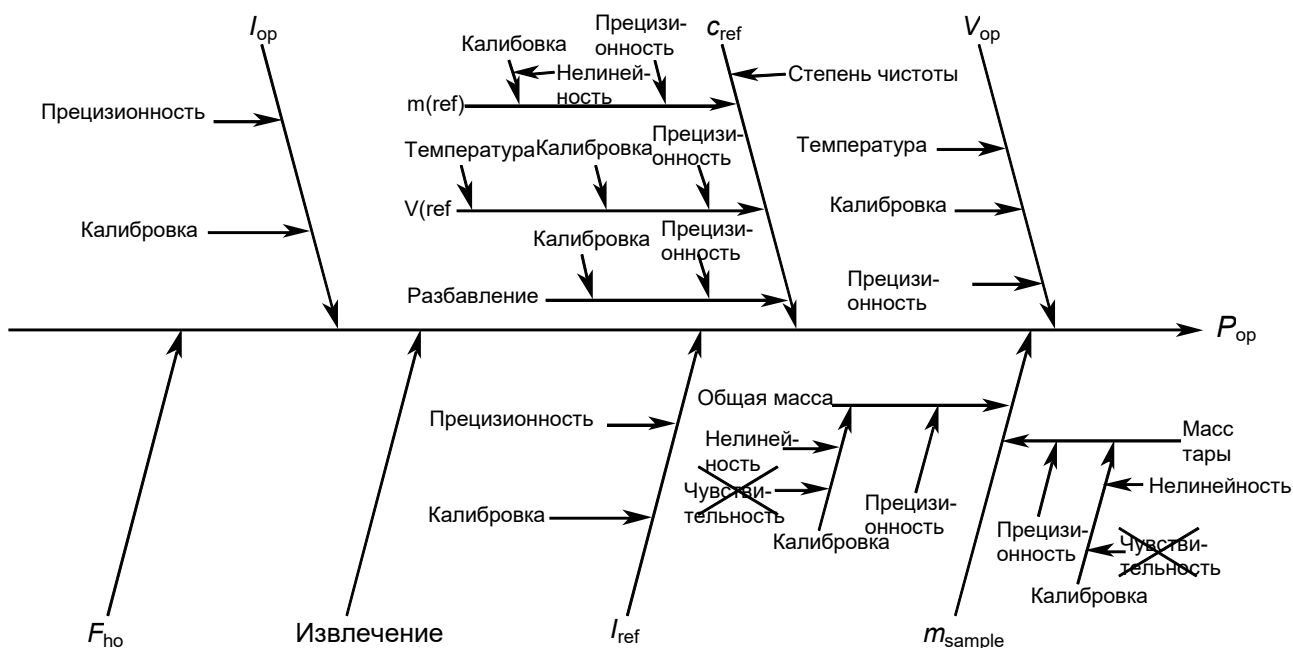


Таблица А4.2: Результаты двукратных определений пестицидов ПРИМЕЧАНИЕ 1

Пестицид	D1 [мг кг ⁻¹]	D2 [мг кг ⁻¹]	Среднее значение [мг кг ⁻¹]	Разность D1-D2	Разность / среднее значение
Малатион	1,30	1,30	1,30	0,00	0,000
Малатион	1,30	0,90	1,10	0,40	0,364
Малатион	0,57	0,53	0,55	0,04	0,073
Малатион	0,16	0,26	0,21	-0,10	-0,476
Малатион	0,65	0,58	0,62	0,07	0,114
Пиримифос-метил	0,04	0,04	0,04	0,00	0,000
Хлорпирифос-метил	0,08	0,09	0,085	-0,01	-0,118
Пиримифос-метил	0,02	0,02	0,02	0,00	0,000
Хлорпирифос-метил	0,01	0,02	0,015	-0,01	-0,667
Пиримифос-метил	0,02	0,01	0,015	0,01	0,667
Хлорпирифос-метил	0,03	0,02	0,025	0,01	0,400
Хлорпирифос-метил	0,04	0,06	0,05	-0,02	-0,400
Пиримифос-метил	0,07	0,08	0,75	-0,10	-0,133
Хлорпирифос-метил	0,01	0,01	0,10	0,00	0,000
Пиримифос-метил	0,06	0,03	0,045	0,03	0,667

ПРИМЕЧАНИЕ 1: Двукратные определения взяты по разным сериям.

Чтобы прояснить соотношение между этими данными и сделать их использование более эффективным, полезна некоторая перегруппировка диаграммы “причина – следствие” (Рисунок А4.6). Добавляется новая ветвь ‘Прецизионность’, которая учитывает все эффекты, связанные с исследованием промежуточной прецизионности. Она не учитывает вклад степени чистоты в c_{ref} , поскольку один и тот же образец сравнения использовался для обоих измерений в каждой паре.

ПРИМЕЧАНИЕ

Обычно пробы анализируют небольшими партиями; каждая такая партия включает набор образцов для градуировки, образец, по которому определяют степень извлечения для проверки смещения, и случайно выбранную пробу для повторного анализа с целью проверки прецизионности внутри серии. Если эти проверки обнаруживают существенные отклонения от значений характеристик эффективности, которые были найдены при валидации методики, то тогда предпринимают корректирующие действия. Этот контроль качества обеспечивает выполнение главного требования, необходимого для использования полученных при валидации данных при

нахождении неопределенности рядовых определений.

После включения в диаграмму “причина – следствие” дополнительного фактора ‘прецизионность’ предполагаемая модель для вычисления P_{op} принимает вид:

$$P_{op} = \frac{I_{op} \cdot c_{ref} \cdot V_{op}}{I_{ref} \cdot Rec \cdot m_{sample}} \cdot F_{hom} \cdot F_1 \text{ мг кг}^{-1} \quad (\text{A4.1})$$

где F_1 - фактор, учитывающий случайный разброс в условиях промежуточной прецизионности. Таким образом, прецизионность учитывается как некий сомножитель F_1 так же, как и неоднородность. Как будет видно из дальнейшего, такая форма записи выбрана для удобства вычислений.

Рассмотрим теперь оценивание различных факторов.

1. Исследование прецизионности

Общий разброс результатов от определения к определению (прецизионность) был оценен с помощью ряда двукратных определений типичных фосфорорганических пестицидов в различных пробах хлеба (одна и та же гомогенизированная проба, полная процедура экстракции и анализа). Результаты собраны в Таблице А4.2.

Таблица А4.3: Результаты исследований по извлечению пестицидов

Субстрат	Тип пестицида а	Массовая доля пестицида [мг кг ⁻¹]	N ¹⁾	Среднее ²⁾ [%]	s ²⁾ [%]
Отработанное масло	ПХБ ³⁾	10,0	8	84	9
Сливочное масло	ХОП ⁴⁾	0,65	33	109	12
Комбикорм для животных I	ХОП	0,325	100	90	9
Животные и растительные масла I	ХОП	0,33	34	102	24
<i>Brassicas</i> 1987	ХОП	0,32	32	104	18
Хлеб	ФОП ⁵⁾	0,13	42	90	28
Сухари	ФОП	0,13	30	84	27
Мясо-костные корма	ХОП	0,325	8	95	12
Корма из клейковины кукурузы	ХОП	0,325	9	92	9
Рапсовый корм I	ХОП	0,325	11	89	13
Пшеничный корм I	ХОП	0,325	25	88	9
Соевый корм I	ХОП	0,325	13	85	19
Ячменный корм I	ХОП	0,325	9	84	22

(1) Число проведенных экспериментов

(2) Среднее значение и выборочное стандартное отклонение s относятся к степени извлечения, выраженной в процентах.

(3) ПХБ – полихлорбифенилы.

(4) ХОП — хлорорганические пестициды.

(5) ФОП – фосфорорганические пестициды.

Представленные здесь данные по нормированным разностям (разность результатов двух параллельных определений, деленная на среднее значение) дают меру общей изменчивости от определения к определению (промежуточная прецизионность). Чтобы получить оценку относительной стандартной неопределенности единичного определения, берут стандартное отклонение для этих нормированных разностей и делят его на $\sqrt{2}$. Это дает значение стандартной неопределенности, обусловленной разбросом от определения к определению для всего аналитического процесса, включая изменения степени извлечения, но без учета неоднородности: $0,382/\sqrt{2} = 0,27$

ПРИМЕЧАНИЕ

: На первый взгляд может показаться, что двум параллельным определениям соответствует недостаточное число степеней свободы. Но получение точных показателей прецизионности аналитического процесса для конкретного пестицида и в определенном виде хлеба не является нашей целью. В этом исследовании более важно проверить большое число различных по составу проб (в данном случае, разных типов хлеба) с разным содержанием определяемого компонента, чтобы получить представительную выборку для типичных фосфорорганических пестицидов. Это можно сделать наиболее эффективно путем двукратных определений большого числа разных проб, что дает примерно одну степень свободы в оценке прецизионности для каждой проанализированной таким

образом пробы. Это дает в общей сложности 15 степеней свободы.

2. Исследование смещения

Смещение получаемых по данной методике результатов изучалось в процессе внутрилабораторных исследований по валидации путем анализа проб с известными добавками. Гомогенизированную пробу делили на две части, и в одну из них вносили добавку. В Таблице А4.3 собраны результаты долговременных исследований такого рода для проб различного происхождения.

Одна из строк в этой таблице (она выделена серым цветом) относится к анализу хлеба. Она показывает, что среднее значение степени извлечения для 42 проб равно 90 % со стандартным отклонением (s) 28 %. Стандартная неопределенность вычисляется как стандартное отклонение среднего $u(Rec) = 0,28/\sqrt{42} = 0,0432$.

Для установления того, значимо ли средняя степень извлечения отличается от 1,0, проводят проверку на значимость по t критерию Стьюдента. Тест-статистика t вычисляется по уравнению

$$t = \frac{|1 - \overline{Rec}|}{u(Rec)} = \frac{(1 - 0,9)}{0,0432} = 2,31$$

Найденное значение сравнивают с двусторонним критическим значением t_{crit} для $n-1$ степеней свободы при 95 %-ной доверительной вероятности (где n – число результатов, использованных для оценки \overline{Rec}). Если t больше или равно критическому значению t_{crit} , то \overline{Rec} значимо отличается от единицы 1.

$$t = 2,31 \geq t_{crit;41} \cong 2,021$$

В уравнение измерений в этом примере входит поправочный множитель $(1/\overline{Rec})$, таким образом, средняя степень извлечения \overline{Rec} в явном виде учитывается в вычислении результата.

3. Другие источники неопределенности

Диаграмма “причина – следствие” на Рисунке А4.7 показывает дополнительные источники неопределенности, которые (1) адекватно учтены в имеющихся данных по

прецизионности, (2) учтены в имеющихся данных по извлечению или (3) должны быть дополнительно исследованы и, в конечном счете, учтены при вычислении неопределенности измерений.

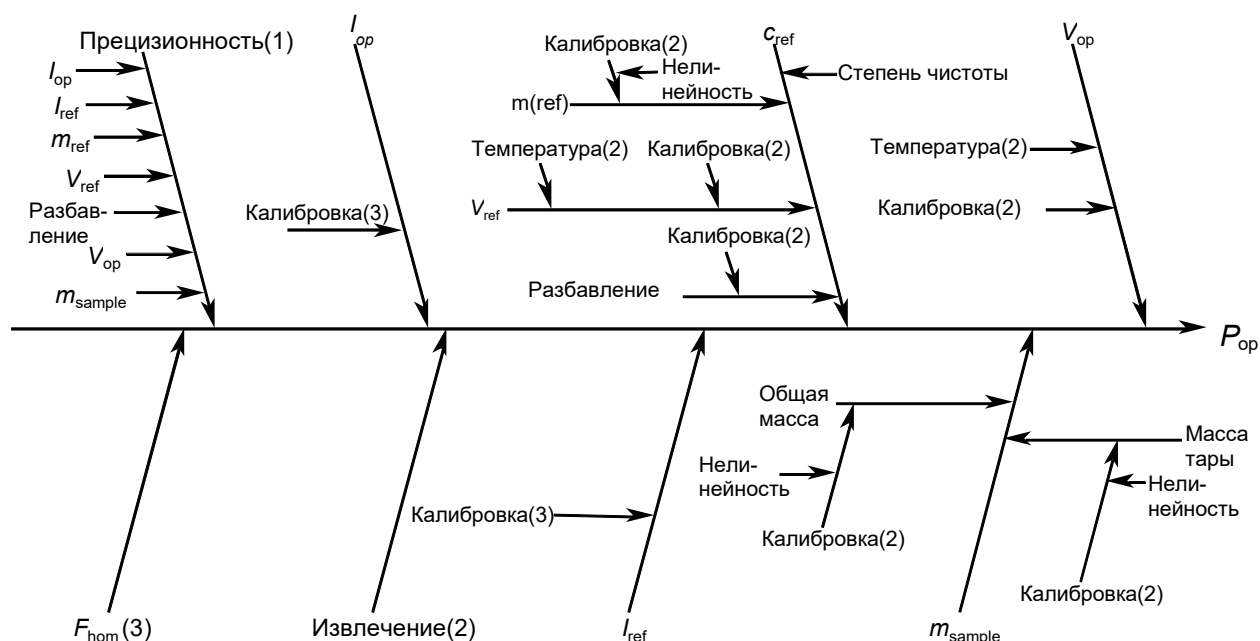
Все весы и основные средства измерений объема подвергают регулярному контролю. При исследовании прецизионности и извлечения учитывается влияние калибровки различных средств измерений объема, поскольку в ходе этих исследований применяли различные экземпляры мерных колб и пипеток. Исследования изменчивости, которые проводились в течение более полугода, охватывают также и влияние температуры окружающей среды. Эти исследования не учитывают только чистоту образца сравнения, возможную нелинейность отклика хроматографа (представленную на диаграмме ‘градуировочными’ членами I_{ref} и I_{op}) и неоднородность пробы, как факторы, требующие дополнительного изучения.

Степень чистоты образца сравнения составляет по данным производителя 99,53 % ± 0,06 %. Этот фактор потенциально представляет собой дополнительный источник неопределенности со стандартной неопределенностью $0,0006/\sqrt{3} = 0,00035$ (прямоугольное распределение). Но этот вклад настолько мал (по сравнению, например, с оценкой прецизионности), что им вполне можно пренебречь.

Линейность отклика хроматографа для вышеуказанных фосфорорганических пестицидов в заданном диапазоне концентраций подтверждена в ходе исследований по валидации методики. Кроме того, в результатах, представленных в Таблице А4.2 и Таблице А4.3 и охватывающих разные содержания пестицидов, нелинейность могла бы дать вклад в полученную оценку прецизионности. Поэтому дополнительного учета этой составляющей неопределенности не требуется, что и доказали исследования по валидации.

Неоднородность аналитической пробы является последним источником неопределенности, который еще нужно оценить. Несмотря на интенсивные поиски, не было найдено литературных данных о распределении следовых количеств

Рисунок А4.7: Оценка других источников неопределенности



- (1) Вклад (F_1 в уравнении А4.1) учтен в относительном стандартном отклонении, рассчитанном в ходе исследования промежуточной прецизионности методики анализа.
- (2) Учтено в ходе исследования смещения, присущего методике анализа.
- (3) Следует учесть при оценке других источников неопределенности.

органических компонентов в хлебопродуктах. (На первый взгляд, это удивительно, но большинство химиков-аналитиков, занимающихся пищевыми продуктами, пытаются добиться однородности анализируемого материала, а не оценивать его неоднородность.) Практически неоправданно и непосредственное определение неоднородности. Поэтому вклад неоднородности был оценен теоретически исходя из использованного метода пробоотбора.

Для такого оценивания был рассмотрен ряд возможных “сценариев” распределения остатков пестицидов, а для вычисления стандартной неопределенности общего содержания пестицида в анализируемой пробе использовали простое биномиальное статистическое распределение (см. раздел А4.6). В качестве таких “сценариев” с соответствующими вычисленными значениями относительной стандартной неопределенности для содержания пестицида в конечной пробе были рассмотрены следующие варианты:

- (а) вещество распределено только на верхней части поверхности: 0,58;
- (б) вещество равномерно распределено в поверхностном слое: 0,20;
- (с) вещество равномерно распределено по всей пробе, но его концентрация уменьшается вблизи поверхности вследствие потерь за счет испарения или разложения: 0,05-0,10 (в зависимости от толщины “поверхностного слоя”).

Вариант (а) особенно подходит для пропорционального пробоотбора или полной гомогенизации (см. раздел А4.2, Методика, пункт i); он реализуется в случае декоративных добавок (целых зерен), наносимых на поверхность хлеба. Вариант (б) рассматривается как возможный наихудший случай. Третий вариант (с) следует считать наиболее вероятным, но его нелегко отличить от второго. На этом основании было выбрано значение относительной стандартной неопределенности 0,20.

Таблица А4.4: Неопределенности при определении пестицидов

Наименование	Значение x	Стандартная неопределенность $u(x)$	Относительная стандартная неопределенность $u(x)/x$	Примечание
Прецизионность (1)	1,0	0,27	0,27	На основе двукратного анализа проб различного типа
Смещение (<i>Rec</i>) (2)	0,9	0,043	0,048	Анализ проб с добавками
Другие источники (3) (Неоднородность)	1,0	0,2	0,2	Оценка основана на модельных предположениях
P_{op}	--	--	0,34	Относительная стандартная неопределенность

ПРИМЕЧАНИЕ

Более подробное рассмотрение моделирования неоднородности дано в последнем разделе данного примера.

А4.5 Этап 4: Вычисление суммарной стандартной неопределенности

В ходе внутрилабораторных исследований по валидации методики анализа были тщательно исследованы промежуточная прецизионность, смещение и все возможные источники неопределенности. Значения факторов и их неопределенности собраны в Таблице А4.4.

Относительные значения суммируют обычным образом, поскольку модель измерения (уравнение А4.1) представляет собой произведение факторов:

$$\frac{u_c(P_{op})}{P_{op}} = \sqrt{0,27^2 + 0,048^2 + 0,2^2} = 0,34$$

$$\Rightarrow u_c(P_{op}) = 0,34 \times P_{op}$$

Электронная таблица для этого случая принимает вид, показанный в Таблице А4.5. Отметим, что электронная таблица дает

абсолютное значение неопределенности (0,377 для результата, равного (после внесения поправки) 1,1111. Это дает значение относительной неопределенности $0,377/1,11 = 0,34$.

Относительные вклады трех основных составляющих можно сравнить с помощью гистограммы. Рисунок А4.8 дает значения $|u(y, x_i)|$, взятые из Таблицы А4.5.

Прецизионность дает наибольший вклад в неопределенность измерений. Поскольку эту составляющую получают, исследуя общую изменчивость метода, требуются дальнейшие исследования, чтобы найти “слабые места”, нуждающиеся в уточнении. Например, гомогенизация целой буханки хлеба перед взятием пробы могла бы существенно уменьшить неопределенность.

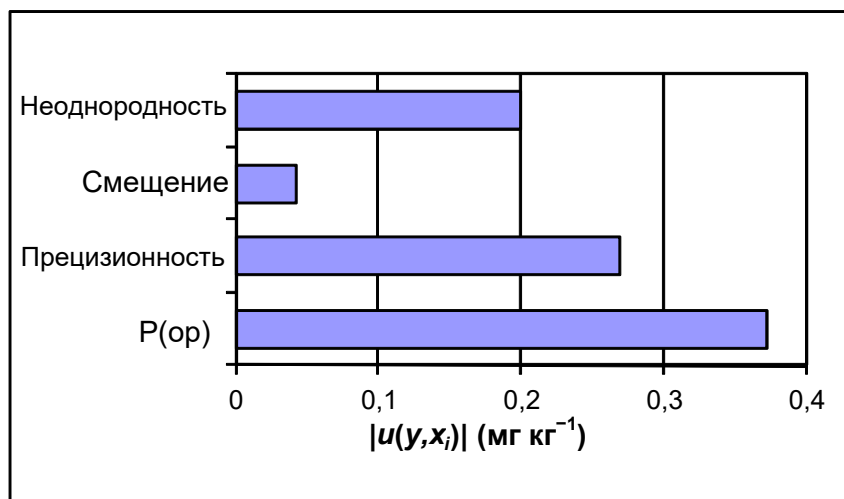
Расширенную неопределенность $U(P_{op})$ получают, умножая суммарную стандартную неопределенность на коэффициент охвата 2, что дает: $U(P_{op}) = 0,34 \times P_{op} \times 2 = 0,68 \times P_{op}$

Таблица А4.5: Неопределенности при определении пестицидов

	A	B	C	D	E
1			Прецизионность	Смещение	Неоднородность
2		Значение	1,0	0,9	1,0
3		Неопределенность	0,27	0,043	0,2
4					
5	Прецизионность	1,0	1,27	1,0	1,0
6	Смещение	0,9	0,9	0,943	0,9
7	Неоднородность	1,0	1,0	1,0	1,2
8					
9	P_{op}	1,1111	1,4111	1,0604	1,333
10	$u(y, x_i)$		0,30	-0,0507	0,222
11	$u(y)^2, u(y, x_i)^2$	0,1420	0,09	0,00257	0,04938
12					
13	$u(P_{op})$	0,377	(0,377/1,111 = 0,34 относительная стандартная неопределенность)		

Значения параметров приведены во второй строке от C2 до E2. Их стандартные неопределенности – в строке ниже (C3:E3). Значения из C2-E2 копируются во второй столбец таблицы от B5 до B7. Результат, полученный из этих значений, приведен в B9 ($=B5 \times B7 / B6$, на основании уравнения А4.1). C5 показывает значение прецизионности из C2 плюс его неопределенность, указанная в C3. Результат вычислений с использованием значений C5:C7 приведен в C9. Столбцы D и E заполнены аналогичным образом. Значения в строке 10 (C10:E10) представляют собой разности строки (C9:E9) минус значение, указанное в B9. В строке 11 (C11:E11) соответствующие значения из строки 10 (C10:E10) возводятся в квадрат и суммируются, приводя к значению, указанному в B11. B13 дает суммарную стандартную неопределенность, равную корню квадратному из B11.

Рисунок А4.8: Неопределенности при определении пестицидов



Значения $u(y, x_i) = (\partial u / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ взяты из Таблицы А4.5

А4.6 Особый аспект: Моделирование неоднородности

Предположим, что весь аналит, содержащийся в лабораторной пробе, может быть экстрагирован для определения вне зависимости от его состояния. Тогда наихудшим случаем (имея в виду неоднородность) является ситуация, при которой некоторая часть или некоторые части пробы содержат весь интересующий нас аналит. Более общим, но тесно связанным с этим, является случай, когда в разных частях пробы имеют место два уровня содержания, скажем, L_1 и L_2 . Влияние такой неоднородности на случайный отбор аналитической пробы можно оценить с использованием биномиальной статистики. Требуется найти значения среднего μ и стандартного отклонения σ для количества материала в n равных порциях, выбранных случайным образом после деления пробы на части.

Эти значения получают следующим образом:

$$\mu = n \cdot (p_1 l_1 + p_2 l_2) \Rightarrow$$

$$\mu = n p_1 \cdot (l_1 - l_2) + n l_2 \quad [1]$$

$$\sigma^2 = n p_1 \cdot (1 - p_1) \cdot (l_1 - l_2)^2 \quad [2]$$

где l_1 и l_2 – количества материала в порциях, взятых из частей пробы с уровнями содержания, соответственно, L_1 и L_2 , при общем количестве X ; и p_1 и p_2 – вероятности выбора порций из этих частей (n должно быть мало по сравнению с общим числом порций, из которого производится отбор).

Приведенные выше величины рассчитывались на основании предположения, что обычная буханка хлеба имеет размеры приблизительно $12 \times 12 \times 24$ см, размер одной порции $2 \times 2 \times 2$ см (общее число порций 432) и что случайным образом отбирается и гомогенизируется 15 таких порций.

Вариант (а)

Локализация вещества ограничена одной большой поверхностью (верхом) пробы. Поэтому L_2 равно нулю, как и l_2 ; и $L_1=1$. Каждая порция, включающая часть верхней поверхности, будет содержать количество l_1 материала. При указанных размерах, очевидно, одна из шести порций ($2/12$)

удовлетворяет этому критерию, и поэтому p_1 равно $1/6$, или $0,167$, а l_1 равно $X/72$ (*т. е.* существует 72 “верхних” порции).

Это дает

$$\mu = 15 \times 0,167 \times l_1 = 2,5 l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0,167 \times (1 - 0,17) \times l_1^2 = 2,08 l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{2,08 l_1^2} = 1,44 l_1$$

$$\Rightarrow RSD = \frac{\sigma}{\mu} = 0,58$$

ПРИМЕЧАНИЕ

Для вычисления значения X для всей пробы μ вновь умножают на $432/15$, что дает среднюю оценку X :

$$X = \frac{432}{15} \times 2,5 \times l_1 = 72 \times \frac{X}{72} = X$$

Этот результат является типичным для случайного пробоотбора; ожидаемое значение среднего точно равно среднему значению для совокупности. Таким образом, при случайном пробоотборе нет никаких иных вкладов в суммарную неопределенность, кроме изменчивости от пробы к пробе, выражаемой здесь в виде σ либо в виде относительного стандартного отклонения (RSD).

Вариант (b)

Вещество распределено равномерно по всей поверхности. Следуя тем же соображениям и исходя из предположения, что все порции с поверхности содержат одно и то же количество материала l_1, l_2 опять равно нулю, а p_1 (если принять указанные выше размеры) определяется из выражения:

$$p_1 = \frac{(12 \times 12 \times 24) - (8 \times 8 \times 20)}{(12 \times 12 \times 24)} = 0,63$$

т. е. p_1 – это доля пробы во “внешних” 2 см. Исходя из тех же допущений, получаем $l_1 = X/272$.

ПРИМЕЧАНИЕ

Значения параметров в этом случае отличаются от их значений в варианте (а)

Это дает:

$$\mu = 15 \times 0,63 \times l_1 = 9,5 l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0,63 \times (1 - 0,63) \times l_1^2 = 3,5 l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{3,5 l_1^2} = 1,87 l_1$$

$$\Rightarrow RSD = \frac{\sigma}{\mu} = 0,2$$

Вариант (с)

Количество материала вблизи поверхности уменьшается до нуля вследствие испарения или по иным причинам. К этому случаю можно подойти наиболее просто, если считать его обратным варианту (b); при этом $p_i=0,37$, а l_i равно $X/160$. Это дает

$$\mu = 15 \times 0,37 \times l_1 = 5,6 l_1$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0,37 \times (1 - 0,37) \times l_1^2 = 3,5 l_1^2$$

$$\Rightarrow \sigma = \sqrt{3,5 \times l_1^2} = 1,87 l_1$$

$$\Rightarrow RSD = \frac{\sigma}{\mu} = 0,33$$

Однако если, как можно ожидать, потери распространяются на глубину, меньшую размера отбираемой порции, то в каждой порции будет оставаться некоторое количество материала. Поэтому как l_1 , так и l_2 не будут равны нулю. Если принять случай, когда все внешние порции содержат 50 % “центральных” и 50 % “внешних” частей пробы, то

$$l_1 = 2 \times l_2 \Rightarrow l_1 = X/296$$

$$\begin{aligned} \mu &= 15 \times 0,37 \times (l_1 - l_2) + 15 \times l_2 \\ &= 15 \times 0,37 \times l_2 + 15 \times l_2 = 20,6 l_2 \end{aligned}$$

$$\sigma^2 = 15 \times 0,37 \times (1 - 0,37) \times (l_1 - l_2)^2 = 3,5 l_2^2$$

что дает относительное стандартное отклонение $RSD = 1,87/20,6 = 0,09$

В данной модели это соответствует глубине 1 см, в пределах которой определяемое вещество отсутствует. Исследование типичных образцов хлеба свидетельствует, что обычно корка имеет толщину 1 см или меньше, и если считать, что в пределах этого сантиметра интересующее нас вещество отсутствует (само образование корки препятствует потерям ниже этой глубины), то реалистические варианты сценария (с) дадут значения σ/μ не выше 0,09.

ПРИМЕЧАНИЕ

В данном случае уменьшение неопределенности обусловлено тем, что размер неоднородности меньше, чем размер порции, которая берется для гомогенизации. В общем случае это ведет к уменьшению вклада неоднородности в неопределенность. Из этого вытекает, что нет необходимости прибегать к дополнительному моделированию тогда, когда значительное число малых включений (таких как зерна, находящиеся внутри буханки) содержат непропорциональные количества интересующего нас компонента. При условии, что вероятность попадания такого включения в порции, отбираемые для гомогенизации, достаточно велика, соответствующий вклад в неопределенность не будет превосходить ни один из тех, которые были вычислены выше.

Пример А5: Определение кадмия, выделяющегося из керамической посуды, методом атомно-абсорбционной спектроскопии

Краткое изложение

Цель

Количество кадмия, выделяющегося из керамической посуды, определяется с помощью атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС). Применяется стандартизованная методика анализа, описанная в BS 6748 (эмпирический метод), что обеспечивает выполнение Директивы 84/500/ЕЕС Совета Европейских сообществ.

Методика измерений

Этапы определения количества кадмия, выделяющегося из керамической посуды, показаны на Рисунке А5.1.

Измеряемая величина:

Измеряемой величиной является масса кадмия, выделяющегося с единицы площади в соответствии с BS 6748, которая для конкретного испытуемого образца вычисляется по уравнению

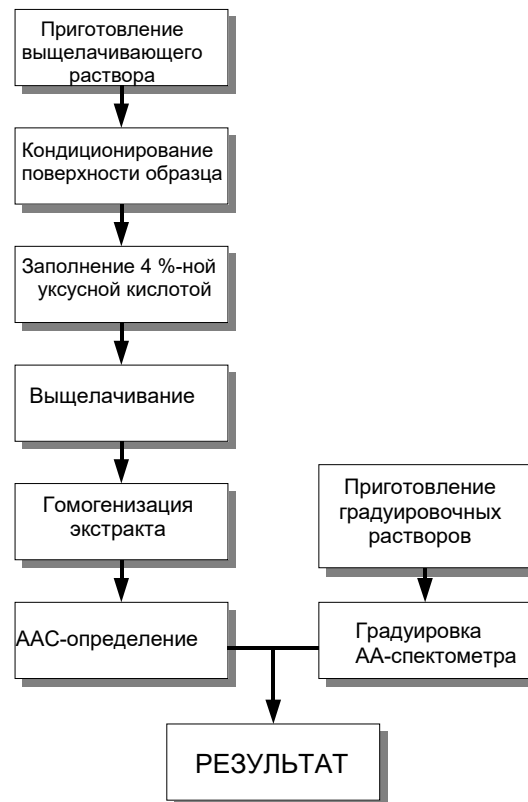
$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_V} \cdot d \cdot f_{\text{acid}} \cdot f_{\text{time}} \cdot f_{\text{temp}} \quad \text{мг дм}^{-2}$$

Переменные, входящие в это уравнение, описаны в Таблице А5.1.

Выявление источников неопределенности:

Соответствующие источники неопределенности показаны на диаграмме “причина – следствие” на Рисунке А5.2.

Рисунок А5.1: Методика определения выщелачиваемого металла



Количественное описание источников неопределенности:

Значения различных составляющих неопределенности приведены в Таблице А5.1 и в виде диаграммы показаны на Рисунке А5.2.

Таблица А5.1: Значения факторов и их неопределенности

	Описание	Значение x	Стандартная неопределенность $u(x)$	Относительная стандартная неопределенность $u(x)/x$
c_0	Концентрация кадмия в растворе после выщелачивания	0,26 мг л ⁻¹	0,018 мг л ⁻¹	0,069
d	Коэффициент разбавления (при необходимости)	1,0 ПРИМЕЧАНИЕ 1	0 ПРИМЕЧАНИЕ 1	0 ПРИМЕЧАНИЕ 1
V_L	Объем выщелачивающего раствора	0,332 л	0,0018 л	0,0054
a_V	Площадь поверхности сосуда	5,73 дм ²	0,15 дм ²	0,026
f_{acid}	Влияние концентрации кислоты	1,0	0,0008	0,0008
f_{time}	Влияние продолжительности выщелачивания	1,0	0,001	0,001
f_{temp}	Влияние температуры	1,0	0,06	0,06
r	Масса кадмия, выщелачиваемого с единицы площади	0,015 мг дм ⁻²	0,0014 мг дм ⁻²	0,095

ПРИМЕЧАНИЕ 1: В данном примере разбавление не применялось, поэтому d равно 1,0 (точно).

Рисунок А5.2: Источники неопределенности при определении выщелачиваемого кадмия

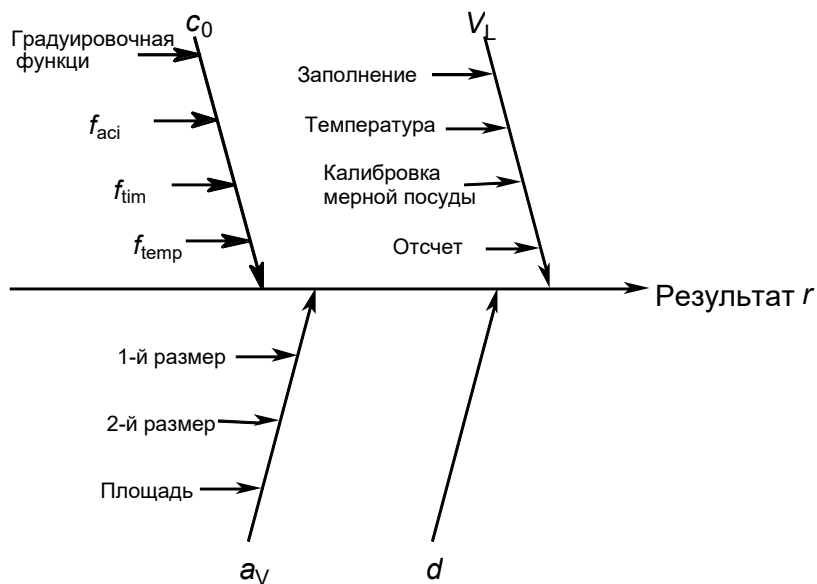
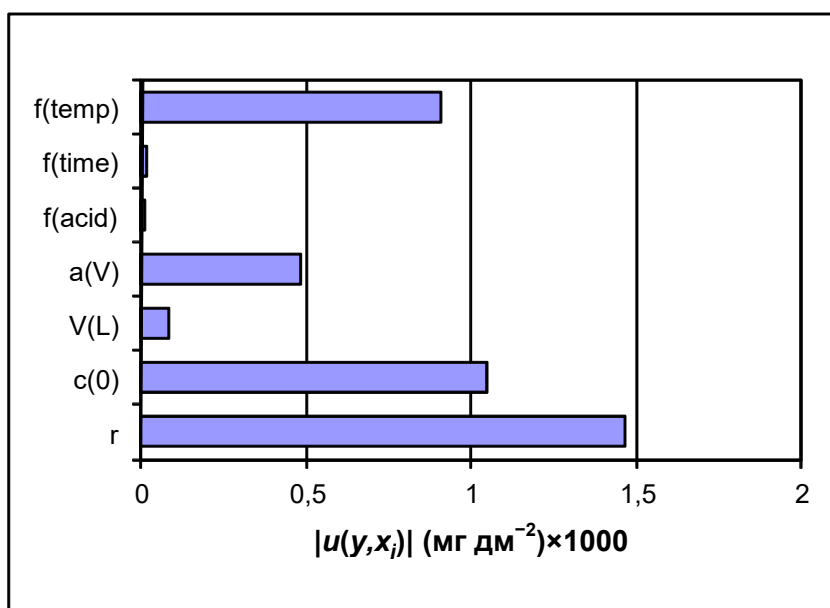


Рисунок А5.3: Вклады в суммарную неопределенность при определении выщелачиваемого кадмия



Значения $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ взяты из Таблицы А5.4

Пример А5: Определение кадмия, выделяющегося из керамической посуды, методом атомно-абсорбционной спектроскопии. Детальное обсуждение

А5.1 Введение

Этот пример демонстрирует оценивание неопределенности эмпирического метода, в данном случае – метода определения металла, выделяющегося из керамической посуды (изделия “категории 1”), в соответствии с BS 6748, следуя Директиве 84/500/ ЕЕС Совета Европейских сообществ. Такое испытание применяется для определения методом атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) количества свинца или кадмия, выщелачиваемых с поверхности керамической посуды 4 %-ным (по объему) водным раствором уксусной кислоты. Результаты, получаемые этим аналитическим методом, могут сравниваться лишь с результатами, полученными тем же методом.

А5.2 Этап 1: Описание

Полностью методика описана в британском стандарте BS 6748:1986 “Пределы выделения

металлов из керамической посуды, стеклянной посуды, посуды из стеклокерамики и остеклованной посуды” и эта методика определяет измеряемую величину. Ниже дается общее описание методики.

А5.2.1 Аппаратура и реактивы

Требования к реактивам, влияющие на неопределенность, таковы:

- Свежеприготовленный 4 % (об.) раствор ледяной уксусной кислоты в воде готовят разбавлением 40 мл ледяной уксусной кислоты до 1 л.
- Исходный раствор свинца с массовой концентрацией (1000 ± 1) мгл⁻¹ в 4 % (об.) уксусной кислоте.
- Исходный раствор кадмия с массовой концентрацией $(500 \pm 0,5)$ мгл⁻¹ в 4 % (об.) уксусной кислоте.

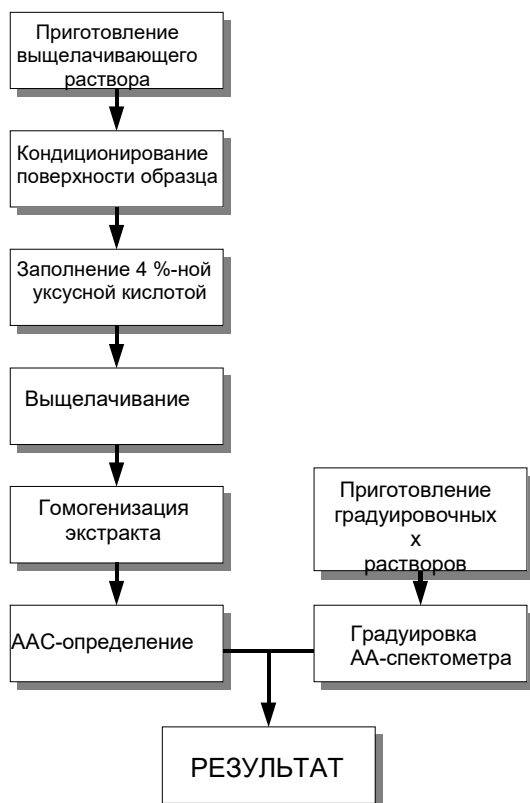
Для приготовления растворов требуется стеклянная лабораторная посуда не ниже класса В, которая не выделяла бы заметных количеств свинца или кадмия в 4 %-ную уксусную кислоту в процессе анализа. Атомно-абсорбционный спектрофотометр должен иметь предел обнаружения не хуже 0,2 мг л⁻¹ по свинцу и 0,02 мг л⁻¹ по кадмию.

А5.2.2 Методика

Методика в целом схематически показана на Рисунке А5.4. Важными с точки зрения влияния на оценку неопределенности являются следующие условия:

- Испытуемый образец доводят до температуры (22 ± 2) °С. При возможности (изделия “категории 1”) определяют площадь поверхности образца. В данном примере площадь составила 5,73 дм² (Таблица А5.1 и Таблица А5.3 содержат экспериментально найденные значения).
- Подготовленный образец заполняют 4 % (об.) раствором уксусной кислоты при (22 ± 2) °С в пределах 1 мм до уровня перелива, отмеренного от верхнего края сосуда, или в пределах 6 мм от крайней

Рисунок А5.4: Методика определения выщелачиваемого металла



кромки сосуда с плоскими или наклонными краями.

- iii) Объем требуемой или использованной 4 %-ной уксусной кислоты определяют с точностью ± 2 % (в данном примере объем раствора уксусной кислоты составил 332 мл).
- iv) Образец выдерживают при (22 ± 2) °С в течение 24 часов (в темноте, если определяют содержание кадмия), принимая меры для предотвращения потерь вследствие испарения.
- v) После выдерживания раствор перемешивают для достижения достаточной однородности, отбирают пробу, при необходимости разбавляя ее в d раз, и анализируют методом ААС при соответствующих длинах волн с помощью градуировки, построенной, как в данном примере, методом наименьших квадратов.
- vi) Результат вычисляют (см. ниже) и представляют как общее количество свинца или кадмия в объеме выщелачивающего раствора, выраженное в миллиграммах на квадратный дециметр площади для изделий категории 1 или в миллиграммах свинца или кадмия на литр объема для изделий категории 2 и 3.

ПРИМЕЧАНИЕ

Полную копию BS 6748:1986 можно получить по почте от клиентской службы BSI, 389 Chiswick High Road, London W4 4AL England ☎ +44 (0) 208 996 9001

А5.3 Этап 2: Выявление и анализ источников неопределенности

В предыдущем разделе описан лежащий в основе этого определения ‘эмпирический метод’. Если такой метод используется в заданной области применения, то смещение, обусловленное методом, считается равным нулю. Поэтому оценка смещения относится к работе лаборатории, а не к методу анализа. Ввиду отсутствия стандартного образца, аттестованного для данного метода анализа, общий контроль смещения сводится к контролю тех параметров методики, которые влияют на результат. Такими влияющими величинами являются время, температура, масса, объем и т. д.

Концентрацию c_0 свинца или кадмия в уксусной кислоте после выщелачивания и

разбавления раствора определяют методом ААС и вычисляют по формуле

$$c_0 = \frac{(A_0 - B_0)}{B_1} \quad \text{мг л}^{-1}$$

где

- c_0 массовая концентрация свинца или кадмия в растворе [мг л⁻¹]
 A_0 оптическая плотность раствора
 B_0 точка пересечения линейного градуировочного графика с осью ординат
 B_1 наклон линейного градуировочного графика [л мг⁻¹]

Для рассматриваемых в этом примере изделий категории 1 данный эмпирический метод требует, чтобы результат был выражен как масса r свинца или кадмия, выщелачиваемого с единицы площади. Величина r определяется уравнением

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L \cdot d}{a_V} = \frac{V_L \cdot (A_0 - B_0) \cdot d}{a_V \cdot B_1} \quad \text{мг дм}^{-2}$$

где

- r масса Cd или Pb, выщелачиваемого с единицы площади [мг дм⁻²]
 V_L объем выщелачивающего раствора [л]
 a_V площадь поверхности сосуда [дм²]
 d коэффициент разбавления

Это уравнение измерений используется для построения исходной диаграммы “причина – следствие” (Рисунок А5.5).

Рисунок А5.5: Исходная диаграмма “причина – следствие”

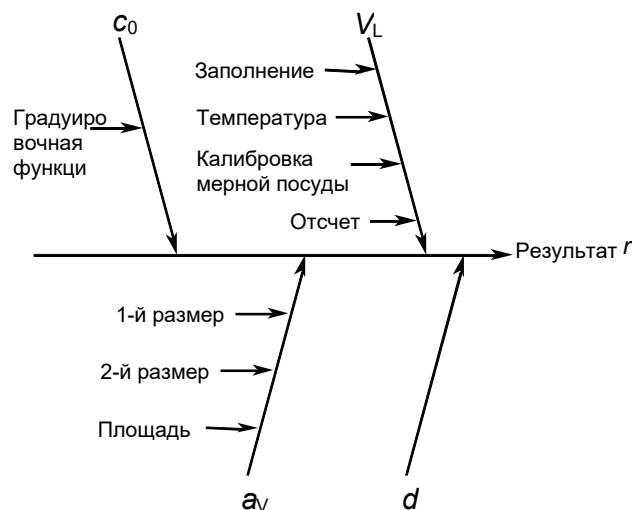
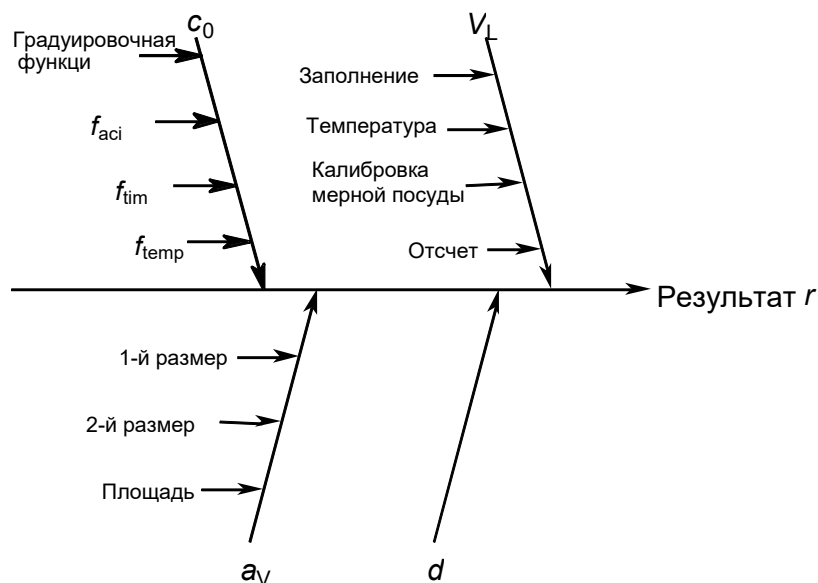


Рисунок А5.6: Диаграмма “причина – следствие” с добавленными неявными предположениями (поправочными множителями)



У нас нет аттестованного для этого эмпирического метода стандартного образца, с помощью которого можно было бы оценить качество работы лаборатории. Поэтому следует рассмотреть все возможные влияющие факторы, такие как температура, продолжительность выщелачивания и концентрация кислоты. Для включения в рассмотрение этих дополнительных факторов в исходное уравнение измерений нужно добавить соответствующие поправочные множители, что дает:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot d \cdot f_{acid} \cdot f_{time} \cdot f_{temp}$$

Эти дополнительные факторы включают в исправленную диаграмму “причина – следствие” (Рисунок А5.6). Они показаны там как факторы, влияющие на c_0 .

ПРИМЕЧАНИЕ

Достаточно широкий диапазон температур, допускаемый стандартом, представляет собой пример неопределенности, возникающей в результате не слишком жесткой регламентации измеряемой величины. Учет влияния температуры позволяет оценить диапазон результатов, которые можно выдавать в соответствии с данным эмпирическим методом и которые могут иметь место на практике. Отметим также, что колебания результатов, вызываемые изменениями рабочей

температуры в заданных пределах, не могут рассматриваться как систематические погрешности, поскольку все эти результаты получены в полном соответствии с описанием методики анализа.

А5.4 Этап 3: Количественное выражение источников неопределенности

Целью этого этапа является количественное выражение неопределенности, возникающей от каждого ранее выявленного источника. Это можно сделать или используя экспериментальные данные, или исходя из хорошо обоснованных предположений.

Коэффициент разбавления d

В данном примере не было необходимости в разбавлении выщелачивающего раствора, поэтому этот вклад в неопределенность здесь не рассматривается.

Объем V_L

Заполнение. Описание метода требует, чтобы сосуд заполняли ‘в пределах 1 мм до края’ или в пределах 6 мм от крайней кромки сосуда с наклонными краями. Для обычной посуды для питья или приготовления пищи, имеющей примерно цилиндрическую форму, этот 1 мм будет представлять около 1 % высоты сосуда. Таким образом, сосуд будет заполнен на (99,5

$\pm 0,5$) % (т. е. V_L будет равно $0,995 \pm 0,005$ объема сосуда).

Температура. Температура уксусной кислоты должна быть (22 ± 2) °С. Этот температурный диапазон приводит к неопределенности объема, которая обусловлена объемным расширением жидкости, численно превышающим объемное расширение сосуда. Стандартная неопределенность объема 332 мл в предположении прямоугольного распределения температуры равна:

$$\frac{2,1 \times 10^{-4} \times 332 \times 2}{\sqrt{3}} = 0,08 \text{ мл}$$

Отсчет. Используемый объем V_L должен быть определен в пределах 2 %; на практике применение мерного цилиндра позволяет получить точность в пределах 1 % (т. е. $0,01 V_L$). Стандартная неопределенность рассчитывается в предположении треугольного распределения.

Калибровка. В соответствии с техническими требованиями производителя мерной посуды для мерного цилиндра на 500 мл отклонения составляют $\pm 2,5$ мл. Стандартную неопределенность находят в предположении треугольного распределения.

В данном примере значение объема равно 332 мл, и четыре составляющие неопределенности суммируют следующим образом:

$$u(V_L) = \sqrt{\left(\frac{0,005 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + (0,08)^2 + \left(\frac{0,01 \times 332}{\sqrt{6}}\right)^2 + \left(\frac{2,5}{\sqrt{6}}\right)^2} = 1,83 \text{ мл}$$

Концентрация кадмия c_0

Количество выщелоченного кадмия находят с помощью построенной градуировочной зависимости. С этой целью из исходного раствора с концентрацией кадмия $(500 \pm 0,5)$ мг л⁻¹ были приготовлены пять градуировочных растворов с концентрациями 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и 0,9 мг л⁻¹. Используемый линейный метод наименьших квадратов предполагает, что неопределенности по оси абсцисс значительно меньше, чем неопределенности по оси ординат. Поэтому обычные методы расчета неопределенности c_0 отражают лишь

Таблица А5.2: Градуировочные данные

Концентрация [мг л ⁻¹]	Оптическая плотность (параллельные результаты)		
	1	2	3
0,1	0,028	0,029	0,029
0,3	0,084	0,083	0,081
0,5	0,135	0,131	0,133
0,7	0,180	0,181	0,183
0,9	0,215	0,230	0,216

случайные колебания при измерении поглощения; они не учитывают ни неопределенности в концентрации растворов для градуировки, ни неизбежную корреляцию, вызванную последовательным разбавлением исходного раствора. Приложение Е.3 дает представление об учете неопределенности значений градуировочных образцов, когда это необходимо. В данном случае, однако, неопределенности градуировочных растворов достаточно малы, и ими можно пренебречь.

Поглощение каждого из пяти градуировочных растворов измеряли трижды; результаты представлены в Таблице А5.2. Градуировочная функция дается уравнением

$$A_i = c_i \cdot B_1 + B_0 + e_i$$

где

A_j измеренная оптическая плотность i -го градуировочного раствора

c_i концентрация i -го градуировочного раствора

B_1 угловой коэффициент градуировочного графика

B_0 точка пересечения линейного градуировочного графика с осью ординат

e_i случайная погрешность

Аппроксимация методом наименьших квадратов дает:

	Значение	Стандартное отклонение
B_1	0,2410	0,0050
B_0	0,0087	0,0029

с коэффициентом корреляции $r = 0,997$. Построенная прямая показана на Рисунке А5.7. Остаточное стандартное отклонение S равно $0,005486$. Хотя есть признаки небольшой кривизны, линейную модель с указанным стандартным отклонением можно считать вполне приемлемым приближением для данной цели.

Поглощение раствора после выщелачивания измеряли дважды, в результате для концентрации кадмия c_0 получено значение $0,26 \text{ мг л}^{-1}$. Вычисление неопределенности $u(c_0)$, связанной с процедурой аппроксимации методом наименьших квадратов, детально описано в приложении Е.4. Поэтому здесь дается только краткое изложение.

$u(c_0)$ равна

$$u(c_0) = \frac{S}{B_1} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(c_0 - \bar{c})^2}{S_{xx}}}$$

$$= \frac{0,005486}{0,241} \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{15} + \frac{(0,26 - 0,5)^2}{1,2}}$$

$$\Rightarrow u(c_0) = 0,018 \text{ мг л}^{-1}$$

с остаточным стандартным отклонением S (единицы мг л^{-1})

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n [A_j - (B_0 + B_1 \cdot c_j)]^2}{n - 2}} = 0,005486$$

и значение S_{xx} (единицы $(\text{мг л}^{-1})^2$):

$$S_{xx} = \sum_{j=1}^n (c_j - \bar{c})^2 = 1,2$$

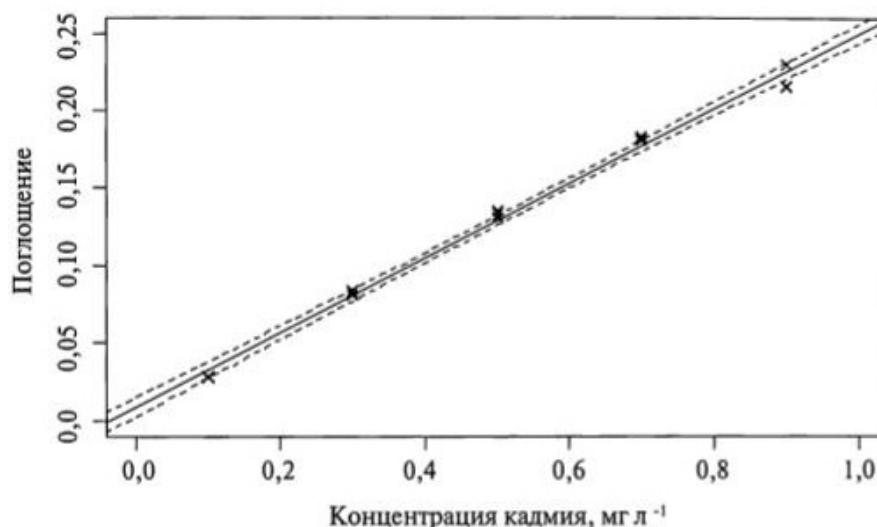
где

- B_1 — угловой коэффициент
- p — число измерений при определении c_0
- n — общее число измерений при градуировке
- c_0 — найденное значение концентрации кадмия в растворе после выщелачивания
- \bar{c} — среднее значение концентрации градуировочных растворов (для n числа измерений)
- i — индекс, соответствующий номеру градуировочного раствора
- j — индекс, соответствующий номеру измерения при градуировке

Площадь a_v

Линейные измерения. Следуя Директиве 84/500/ЕЕС, площадь поверхности изделий категории 1 принимается равной площади мениска жидкости при заполнении сосуда. Площадь поверхности сосуда a_v была вычислена исходя из его диаметра $d=2,70 \text{ дм}$, как $a_v = \pi d^2/4 = 3,142 \times (2,70/2)^2 = 5,73 \text{ дм}^2$. Так как сосуд имеет приблизительно цилиндрическую, но не абсолютно правильную форму, точность линейных измерений оценена в пределах 2 мм при 95 %-ной вероятности. Это ведет к оценке

Рисунок А5.7: Аппроксимация методом наименьших квадратов и интервал неопределенности для двукратных определений



Пунктирные линии показывают 95 %-ный доверительный интервал.

стандартной неопределенности линейных измерений, равной 1 мм (0,01 дм) (после деления 95 %-ной границы на 1,96). В формулу для вычисления площади входит квадрат диаметра d , поэтому суммарная неопределенность не может быть получена, следуя простым правилам раздела 8.2.6. Вместо этого нужно применить метод, описанный в 8.2.2., или использовать численные методы. Использование метода Крагтена (Приложение Е.2) дает стандартную неопределенность в a_v , вызванную неопределенностью в d , равную 0,042 дм².

Влияние формы сосуда на оценку площади.

Поскольку испытуемый сосуд не обладает совершенной геометрической формой, то имеется также некоторая неопределенность,

связанная с вычислением площади поверхности. В данном примере предполагается, что это может дать дополнительный вклад в размере 5 % при 95 % доверительной вероятности, т. е. стандартная неопределенность площади составит $5,73 \times 0,05 / 1,96 = 0,146$ дм².

Суммирование этих двух вкладов в неопределенность дает:

$$u(a_v) = \sqrt{0,042^2 + 0,146^2} = 0,15 \text{ дм}^2$$

Влияние температуры f_{temp}

Было проведено несколько исследований по влиянию температуры на выщелачивание металлов из керамической посуды (1-5). В общем, влияние температуры является существенным; наблюдался почти экспоненциальный рост количества выделяющегося металла с ростом температуры до достижения предельных значений. Лишь одно исследование¹ дает информацию о влиянии температуры в диапазоне 20-25°C. На основании представленной в этой работе графической информации можно заключить, что изменение количества выделяющегося металла с изменением температуры вблизи 25 °C является приблизительно линейным, и градиент равен примерно 5 % на градус Цельсия. При условии, что методика допускает отклонения температуры в пределах ± 2 °C, это приводит к коэффициенту $f_{\text{temp}} = 1 \pm 0,1$. Преобразование в стандартную

неопределенность в предположении прямоугольного распределения дает:

$$u(f_{\text{temp}}) = 0,1 / \sqrt{3} = 0,06$$

Влияние продолжительности выщелачивания f_{time}

Для выщелачивания, относительно медленного процесса, количество выходящего металла будет примерно пропорционально продолжительности выщелачивания при малых изменениях времени. Криниц и Франко¹ установили, что среднее изменение концентрации на протяжении последних 6 часов выщелачивания составило приблизительно 1,8 мг л⁻¹ на уровне 86 мг л⁻¹, т. е. около 0,3 % в час. Поэтому для времени (24 \pm 0,5) ч в уравнение измерений необходимо ввести поправочный множитель $f_{\text{time}} = 1 \pm (0,5 \times 0,003) = 1 \pm 0,0015$. Принятие прямоугольного распределения ведет к стандартной неопределенности:

$$u(f_{\text{time}}) = 0,0015 / \sqrt{3} \cong 0,001.$$

Влияние концентрации кислоты f_{acid}

Единственное исследование влияния концентрации кислоты на выделение свинца показало, что изменение объемной доли кислоты от 4 до 5 % увеличивает выделение свинца из определенной партии керамики с 92,9 до 101,9 мг л⁻¹, т. е. вызывает изменение f_{acid} , равное $(101,9 - 92,9) / 92,9 = 0,097$ или около 0,1. Еще одно исследование, в котором применялся метод горячего выщелачивания, свидетельствует о сопоставимом изменении (50 %-ное изменение выделения свинца при изменении объемной доли кислоты с 2 до 6 %)³. Если принять приблизительно линейную зависимость выделения металла от концентрации кислоты, это даст оценку изменения f_{acid} примерно 0,1 на 1 % изменения объемной доли кислоты. Объемная доля кислоты (3,996 %) и ее стандартная неопределенность (0,008 %) были установлены в отдельном эксперименте с помощью титрования стандартизованным раствором NaOH. Исходя из неопределенности 0,008 %, получаем неопределенность для f_{acid} , равную $0,008 \times 0,1 = 0,0008$. Поскольку неопределенность объемной доли кислоты уже выражена в виде стандартной неопределенности, полученное значение

можно прямо использовать как неопределенность, связанную с f_{acid} .

ПРИМЕЧАНИЕ

В принципе, в значении неопределенности следовало бы учесть допущение, что единственное исследование, упомянутое выше, является достаточно представительным для всех видов керамики. Однако полученное значение фактически дает вполне разумную оценку неопределенности.

А5.5 Этап 4: Вычисление суммарной стандартной неопределенности

Количество выщелачиваемого кадмия на единицу площади в отсутствие разбавления раствора дается выражением:

$$r = \frac{c_0 \cdot V_L}{a_v} \cdot f_{\text{acid}} \cdot f_{\text{time}} \cdot f_{\text{temp}} \quad \text{мг дм}^{-2}$$

Значения факторов и их стандартные неопределенности собраны в Таблице А5.3. Используя эти значения, получим

$$r = \frac{0,26 \times 0,332}{5,73} \times 1,0 \times 1,0 \times 1,0 = 0,015 \text{ мг дм}^{-2}$$

Для вычисления суммарной стандартной неопределенности, исходя из выражения в виде произведения сомножителей, стандартные неопределенности для каждой из составляющих суммируют следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{u_c(r)}{r} &= \sqrt{\left(\frac{u(c_0)}{c_0}\right)^2 + \left(\frac{u(V_L)}{V_L}\right)^2 + \left(\frac{u(a_v)}{a_v}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{acid}})}{f_{\text{acid}}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{time}})}{f_{\text{time}}}\right)^2 + \left(\frac{u(f_{\text{temp}})}{f_{\text{temp}}}\right)^2} \\ &= \sqrt{0,069^2 + 0,0054^2 + 0,033^2 + 0,0008^2 + 0,001^2 + 0,06^2} = 0,097 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow u_c(r) = 0,097r = 0,0015 \text{ мг дм}^{-2}$$

Более простой подход к вычислению суммарной стандартной неопределенности, основанный на использовании электронных таблиц, показан в Таблице А5.4. Описание этого метода см. в приложении Е.

Вклады различных параметров и влияющих на неопределенность измерения величин показаны на Рисунке А5.8, где размер каждого вклада (С13-Н13 в Таблице А5.4) сравнивается с суммарной неопределенностью (В16).

Расширенную неопределенность $U(r)$ получают, используя коэффициент охвата 2

$$U_r = 0,0015 \times 2 = 0,003 \text{ мг дм}^{-2}$$

Таким образом, количество выщелачиваемого кадмия, измеренного в соответствии с BS 6748:1986, составляет:

$$(0,015 \pm 0,003) \text{ мг дм}^{-2}$$

где установленная неопределенность вычислена с использованием коэффициента охвата, равного 2.

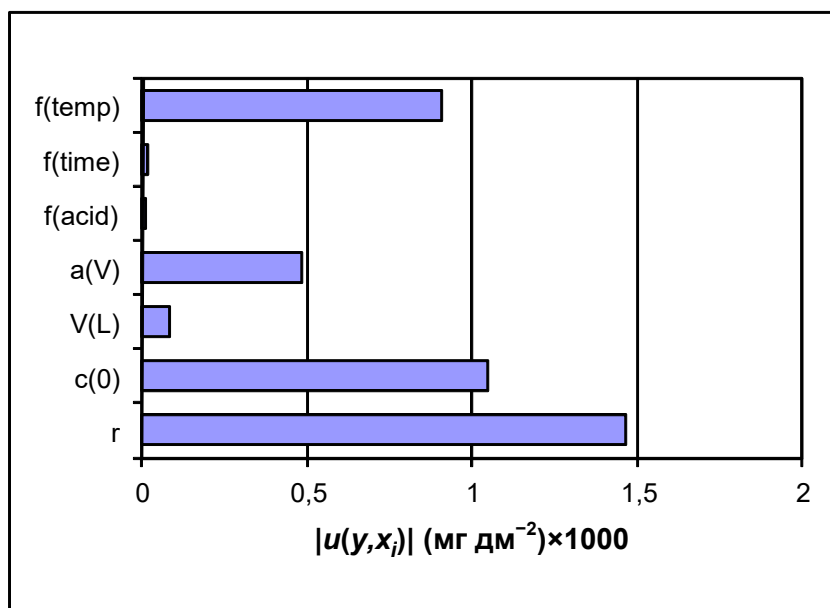
А5.6 Литература

1. B. Krinitz, V. Franco, J. AOAC **56** 869-875 (1973)
2. B. Krinitz, J. AOAC **61**, 1124-1129 (1978)
3. J. H. Gould, S. W. Butler, K. W. Boyer, E. A. Stelle, J. AOAC **66**, 610-619 (1983)
4. T. D. Seht, S. Sircar, M. Z. Hasan, Bull. Environ. Contam. Toxicol. **10**, 51-56 (1973)
5. J. H. Gould, S. W. Butler, E. A. Steele, J. AOAC **66**, 1112-1116 (1983)

Таблица А5.3: Значения факторов и их неопределенности при определении выщелачиваемого кадмия

	Наименование	Значение	Стандартная неопределенность $u(x)$	Относительная стандартная неопределенность $u(x)/x$
c_0	Концентрация кадмия в растворе после выщелачивания	0,26 мг л ⁻¹	0,018 мг л ⁻¹	0,069
V_L	Объем выщелачивающего раствора	0,332 л	0,0018 л	0,0054
a_V	Площадь поверхности сосуда	5,73 дм ²	0,15 дм ²	0,026
f_{acid}	Влияние концентрации кислоты	1,0	0,0008	0,0008
f_{time}	Влияние продолжительности выщелачивания	1,0	0,001	0,001
f_{temp}	Влияние температуры	1,0	0,06	0,06

Рисунок А5.8: Вклады в суммарную неопределенность при определении выщелачиваемого Cd



Значения $u(y, x_i) = (\partial y / \partial x_i) \cdot u(x_i)$ взяты из Таблиц А5.4

Таблица А5.4: Табличное вычисление неопределенности при определении выщелачиваемого кадмия

	A	B	C	D	E	F	G	H
1			c_0	V_L	a_V	f_{acid}	f_{time}	f_{temp}
2		Значение	0,26	0,332	5,73	1	1	1
3		Неопределенность	0,018	0,0018	0,15	0,0008	0,001	0,06
4								
5	c_0	0,26	0,278	0,26	0,26	0,26	0,26	0,26
6	V_L	0,332	0,332	0,3338	0,332	0,332	0,332	0,332
7	a_V	5,73	5,73	5,73	5,88	5,73	5,73	5,73
8	f_{acid}	1	1	1	1	1,0008	1	1
9	f_{time}	1	1	1	1	1	1,001	1
10	f_{temp}	1	1	1	1	1	1	1,06
11								
12	r	0,015065	0,016108	0,015146	0,014581	0,015077	0,015080	0,015968
13	$u(y, x_i)$		0,001043	0,000082	-0,000384	0,000012	0,000015	0,000904
14	$u(y)^2$, $u(y, x_i)^2$	2,15E-06	1,09E-06	6,67E-09	1,48E-07	1,45E-10	2,27E-10	8,17E-07
15								
16	$u_c(r)$	0,001465						

Значения параметров приведены во второй строке от C2 до H2, их стандартные неопределенности – в строке ниже (C3:H3). Значения из C2:H2 копируются во второй столбец (B5:B10). Результат (r), полученный из этих значений, приведен в B12. C5 дает значение c_0 из C2 плюс его неопределенность из C3. Результат вычислений с использованием значения C5:C10 приведен в C12. Столбцы D и H заполнены аналогичным образом. Значения в строке 13 (C13:H13) представляют собой разности строки (C12:H12) минус значение, указанное в B12. В строке 14 (C14:H14) соответствующие значения строки 13 (C13:H13) возводятся в квадрат и суммируются, приводя к значению, указанному в B14. B16 даст суммарную стандартную неопределенность, равную корню квадратному из B14.

Пример А6: Определение сырой клетчатки в кормах для животных

Краткое изложение

Цель

Определение сырой клетчатки в кормах стандартным методом.

Методика измерений

Методика измерений стандартизована, и ее общие этапы показаны на Рисунке А6.1. Те же операции повторяют с холостой пробой, чтобы получить значение соответствующей поправки.

Измеряемая величина

Содержание клетчатки, C_{fibre} , выраженное как массовая доля в процентах, дается выражением:

$$C_{\text{fibre}} = \frac{(b - c) \times 100}{a}$$

где:

- a масса пробы, г (приблизительно 1 г)
- b потеря массы при озолении в ходе определения, г
- c потеря массы при озолении в холостом опыте, г.

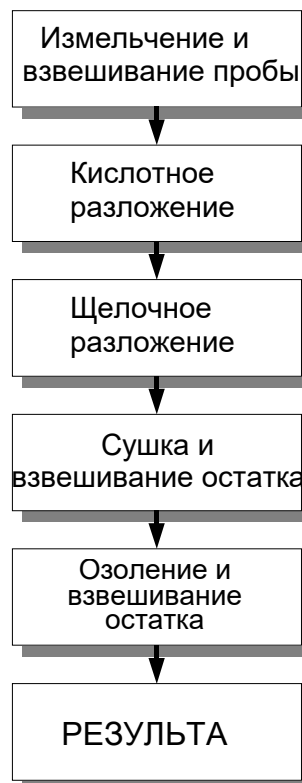
Выявление источников неопределенности

Полная диаграмма “причина – следствие” представлена на Рисунке А6.9.

Количественное описание составляющих неопределенности

Эксперименты в лаборатории показали, что метод реализуется в условиях, позволяющих принять данные по воспроизводимости, которые были получены при его межлабораторном исследовании. В целом не

Рисунок А6.1: Определение клетчатки



было обнаружено каких-либо дополнительных значимо влияющих факторов. При низких содержаниях клетчатки оказалось необходимым дополнительно учитывать особенности используемой процедуры высушивания. Полученные типичные значения неопределенности (в виде стандартных неопределенностей) представлены в

Таблица А6.1: Суммарные стандартные неопределенности

Содержание клетчатки % (масс.)	Стандартная неопределенность $u_c(C_{\text{fibre}})$ % (масс.)	Относительная стандартная неопределенность $u_c(C_{\text{fibre}}) / C_{\text{fibre}}$
2,5	$\sqrt{0,29^2 + 0,115^2} = 0,31$	0,12
5	0,4	0,08
10	0,6	0,06

Пример А6: Определение сырой клетчатки в кормах для животных. Детальное обсуждение

А6.1 Введение

В назначении методики анализа сырая клетчатка определена как количество свободных от жира органических веществ, которые не растворяются в кислой и щелочной средах. Эта методика стандартизована, и ее результаты используются напрямую. Изменения в методике изменяют саму измеряемую величину – это признак эмпирического метода.

Для этого узаконенного метода анализа имеются данные по повторяемости и воспроизводимости, полученные в межлабораторном эксперименте. Внутрिलाбораторное исследование эффективности методики также включало оценивание прецизионности. Для данной методики отсутствует подходящий стандартный образец (т. е. образец, аттестованный тем же методом).

А6.2 Этап 1: Описание

При описании измеряемой величины для таких аналитических методов лучше всего идти по пути исчерпывающего анализа отдельных стадий и составления уравнения измерений.

Методика

Методика, представляющая собой последовательность операций разложения, фильтрации, сушки, озоления и взвешивания, которые проводят также и с холостой пробой, показана на Рисунке А6.2. Целью первых этапов является разложение большинства компонентов пробы, при этом остается неразлагающийся остаток. Органические компоненты затем озоляют, что дает в итоге неорганический остаток. Разность масс высушенного органического/неорганического остатка и озоленного остатка приводит к “содержанию клетчатки”. Основные стадии методики таковы:

- i) Измельчение пробы до размера частиц менее 1 мм.
- ii) Взятие навески приблизительно 1 г пробы в предварительно взвешенный тигель.

- iii) Добавление требуемых количеств реагентов для кислотного разложения, кипячение в течение заданного времени, фильтрование и промывка осадка.
- iv) Добавление реагентов для щелочного разложения, кипячение в течение заданного времени, фильтрование, промывка и споласкивание осадка уксусом.
- v) Высушивание до постоянной массы при заданной температуре. (Понятие “постоянная масса” в методике не определено, равно как и другие условия сушки, такие как циркуляция воздуха или дисперсность осадка.).
- vi) Измерение массы сухого остатка.
- vii) Озоление при заданной температуре до “постоянной массы” (на практике озоление проводят в течение времени, установленного по результатам исследований в данной лаборатории).
- viii) Взвешивание остатка после озоления и вычисление содержания клетчатки по разности – после вычитания остаточной массы, найденной в холостом опыте.

Измеряемая величина

Содержание клетчатки, C_{fibre} , выраженное как массовая доля в процентах, дается выражением:

$$C_{\text{fibre}} = \frac{(b - c) \times 100}{a}$$

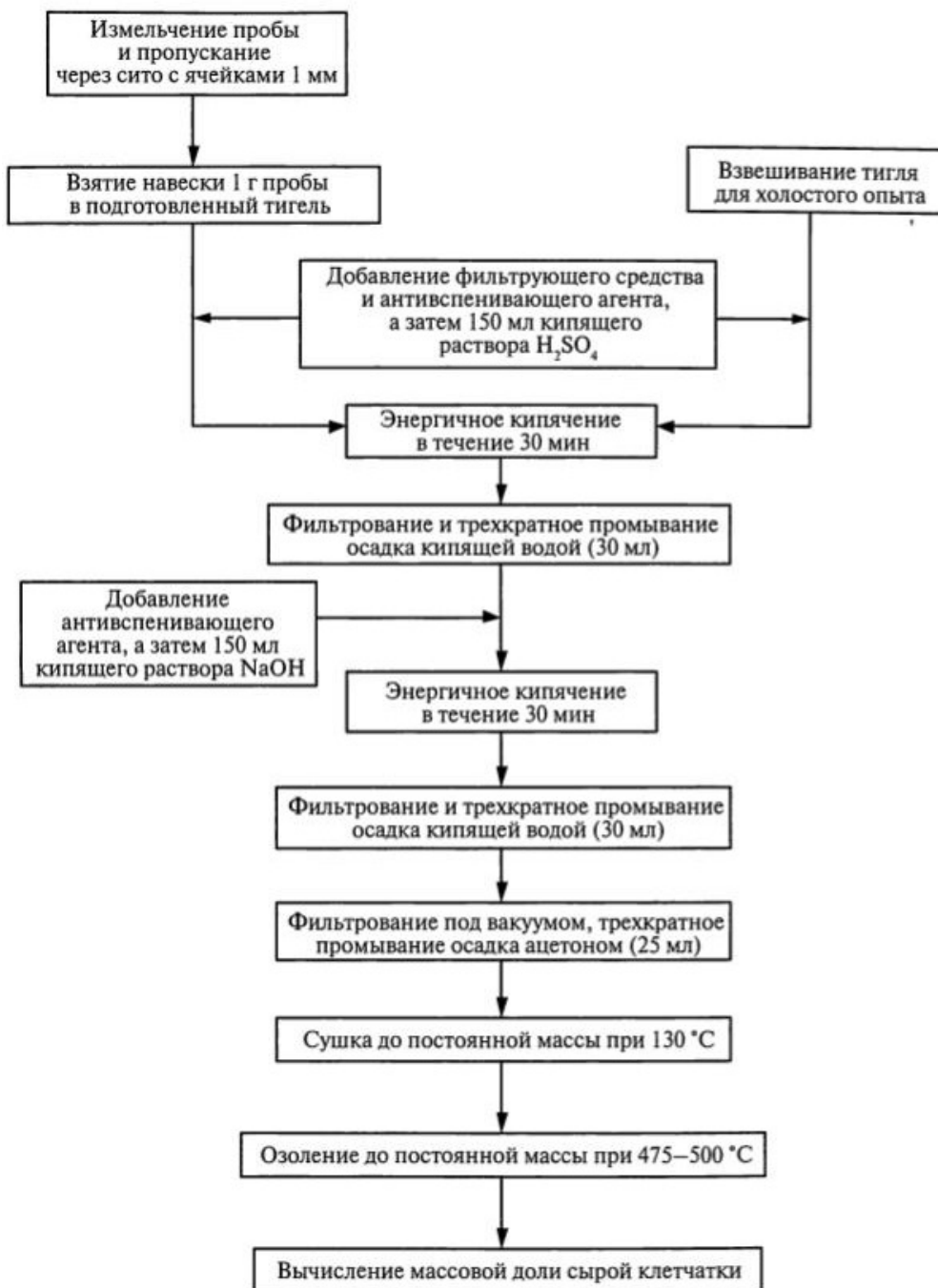
где

- a масса пробы, г (для анализа берут навеску приблизительно 1 г)
- b потеря массы при озолении в ходе определения, г
- c потеря массы при озолении в холостом опыте, г

А6.3 Этап 2: Выявление и анализ источников неопределенности

Был выявлен ряд источников неопределенности, которые показаны на

Рисунок А6.2: Схема, иллюстрирующая стадии методики определения клетчатки в кормах для животных



диаграмме “причина – следствие” (см. Рисунок А6.9). Эту диаграмму упрощают, чтобы устранить дублирование составляющих, в соответствии с правилами, изложенными в приложении D. Вместе с удалением незначимых составляющих (калибровка и нелинейность весов) это ведет к упрощению диаграммы, показанной теперь на Рисунке А6.10.

В распоряжении имеются данные межлабораторных и внутрилабораторных исследований методики. Эти данные используются при оценивании различных вкладов в неопределенность, и этот вопрос обсуждается ниже.

А6.4 Этап 3: Количественное выражение составляющих неопределенности

Результаты межлабораторного исследования

Данный метод был объектом межлабораторного исследования, в котором анализировали пять различных образцов корма, представляющих типичные значения содержания клетчатки и жира. Участники исследования выполняли все операции методики, включая измельчение проб. Полученные в этом исследовании оценки воспроизводимости и повторяемости представлены в Таблице А6.2.

Как часть внутрилабораторной проверки методики были проведены эксперименты по оцениванию повторяемости (внутри партии материала) для кормов с содержанием клетчатки, близким к тем значениям, которые имели место в ходе межлабораторного эксперимента. Результаты этих исследований также показаны в Таблице А6.2. Каждая оценка повторяемости во внутрилабораторном эксперименте основана на пяти параллельных определениях.

Оценки повторяемости, полученные в рамках внутрилабораторной проверки, были сравнимы с оценками, полученными в ходе межлабораторного эксперимента. Это указывает на то, что прецизионность методики в данной лаборатории близка к

прецизионности в лабораториях, участвовавших в совместном эксперименте. Поэтому при составлении бюджета неопределенности для данной методики целесообразно использовать стандартное отклонение воспроизводимости, полученное в межлабораторном эксперименте. Кроме того, нужно выяснить, есть ли какие-либо другие эффекты, которые оказались неучтенными в этом межлабораторном исследовании. Проведенное исследование охватывало различные типы матрицы, а также стадию предварительной обработки проб, поскольку участникам были разосланы пробы, требовавшие измельчения перед анализом. Следовательно, неопределенности, связанные с влиянием матрицы и предварительной обработкой проб, не требуют какого-либо дополнительного учета. Другие параметры, которые влияют на результат, относятся к используемым в методике условиям экстракции и сушки. Хотя стандартное отклонение воспроизводимости должно включать влияние изменения этих параметров, их исследовали отдельно для того, чтобы установить, находится ли под контролем смещение, присущее лаборатории (т. е. установить, будет ли оно мало по сравнению со стандартным отклонением, характеризующим воспроизводимость). Результаты исследования этих влияющих

Таблица А6.2: Сводка результатов межлабораторного исследования методики и внутрилабораторной проверки повторяемости

Образец	Содержание клетчатки, % (масс.)			
	Результаты межлабораторного исследования			Стандартное отклонение повторяемости по данным внутрилабораторной проверки
	Среднее значение	Стандартное отклонение воспроизводимости (s_R)	Стандартное отклонение повторяемости (s_r)	
А	2,3	0,293	0,198	0,193
В	12,1	0,563	0,358	0,312
С	5,4	0,390	0,264	0,259
Д	3,4	0,347	0,232	0,213
Е	10,1	0,575	0,391	0,327

факторов обсуждаются ниже.

Потеря массы при озолении

Поскольку у нас нет подходящего стандартного образца для этой методики, внутрилабораторное смещение следует оценивать путем рассмотрения неопределенностей, связанных с отдельными операциями. В неопределенность, связанную с потерей массы при озолении, будут вносить вклад следующие факторы:

- концентрация кислоты;
- концентрация щелочи;
- продолжительность кислотного разложения;
- продолжительность щелочного разложения;
- температура и продолжительность сушки;
- температура и продолжительность озоления.

Концентрации реагентов и продолжительность разложения

Влияние концентрации кислоты, концентрации щелочи и продолжительности кислотного и щелочного разложения было исследовано в ранее опубликованных работах. В этих исследованиях оценивали влияние изменения определенного параметра на результат анализа. Для каждого параметра находили коэффициент чувствительности (т. е. степень изменения конечного результата при изменении параметра) и неопределенность этого параметра.

Приведенные в Таблице А6.3 неопределенности малы по сравнению со значениями воспроизводимости, представленными в Таблице А6.2. Например, стандартное отклонение воспроизводимости для пробы, содержащей 2,3 % (масс.) клетчатки, равно 0,293 % (масс.), а неопределенность, связанная с вариацией времени кислотного разложения, оценивается величиной 0,021 % (полученной как $2,3 \times 0,009$). Поэтому мы можем с уверенностью пренебречь

неопределенностями, связанными с изменениями этих параметров методики.

Температура и продолжительность сушки

В данном случае у нас отсутствовали какие-либо предварительные данные. Методика устанавливает, что осадок следует сушить при 130 °С до “постоянной массы”. С этой целью его сушат в течение 3 часов при 130 °С и затем взвешивают. После этого осадок сушат еще один час и вновь взвешивают. В данной лаборатории масса осадка считалась постоянной, если ее изменение при последовательных взвешиваниях не превышало 2 мг. В проведенном исследовании осадки параллельных проб четырех образцов корма сушили при 110, 130 и 150 °С и взвешивали после 3 и 4 часов сушки. В большинстве случаев изменение веса между 3 и 4 часами сушки было меньше, чем 2 мг. Поэтому это значение было взято для оценки неопределенности, связанной с изменением массы при сушке. Принимая ± 2 мг в качестве границ прямоугольного распределения, находим стандартную неопределенность путем деления на $\sqrt{3}$. Тогда неопределенность массы, найденной после сушки, составит 0,00115 г. Методика анализа предусматривает, что масса пробы составляет 1 г. Для пробы такого размера неопределенность сушки “до постоянной массы” соответствует стандартной неопределенности содержания клетчатки 0,115 % (масс.). Эта составляющая неопределенности не зависит от содержания клетчатки в пробе, поэтому при любом содержании клетчатки мы будем иметь постоянную составляющую в бюджете неопределенности, равную 0,115 % (масс.). Эта неопределенность меньше стандартного отклонения воспроизводимости; для всех проб, кроме проб с самыми малыми содержаниями, она составляет меньше 1/3 значения s_R . Вновь, как и в предыдущем случае, этим источником неопределенности можно пренебречь. Однако при низких содержаниях клетчатки эта составляющая будет больше 1/3 s_R , и ее следует учесть в бюджете неопределенности (см. Таблицу А6.4).

Температура и продолжительность озоления

Методика требует проводить озоление при 475 °С – 500 °С не менее 30 мин. Опубликованное исследование по влиянию условий озоления рассматривает определение содержания клетчатки при нескольких комбинациях параметров температура/продолжительность озоления в диапазоне от 450 °С / 30 мин до 650 °С / 3 ч. При этом не наблюдалось значимых различий в содержаниях клетчатки, полученных в этих условиях. Поэтому принимаем, что влиянием небольших изменений температуры и продолжительности озоления на результат

анализа можно пренебречь.

Потеря массы при озолении в холостом опыте

Относительно этого параметра экспериментальных данных не было. Однако неопределенности возникают, прежде всего, от взвешивания (до постоянной массы). Поэтому влияние изменений этого параметра, вероятно, мало и достаточно полно представлено в результатах межлабораторного исследования.

Таблица А6.3: Неопределенности, связанные с параметрами методики анализа

Параметр	Коэффициент чувствительности ПРИМЕЧАНИЕ 1	Стандартная неопределенность параметра	Относительная стандартная неопределенность конечного результата ПРИМЕЧАНИЕ 4
Концентрация кислоты	0,23 (моль л ⁻¹) ⁻¹	0,0013 моль л ⁻¹ ПРИМЕЧАНИЕ 2	0,00030
Концентрация щелочи	0,21 (моль л ⁻¹) ⁻¹	0,0023 моль л ⁻¹ ПРИМЕЧАНИЕ 2	0,00048
Продолжительность кислотного разложения	0,0031 мин ⁻¹	2,89 мин ПРИМЕЧАНИЕ 3	0,0090
Продолжительность щелочного разложения	0,0025 мин ⁻¹	2,89 мин ПРИМЕЧАНИЕ 3	0,0072

ПРИМЕЧАНИЕ 1. Коэффициенты чувствительности были найдены путем построения зависимости относительного изменения содержания клетчатки от концентрации реагента или продолжительности разложения. Для вычисления степени изменения результата анализа при изменении соответствующего параметра использовали линейную регрессию.

ПРИМЕЧАНИЕ 2. Стандартные неопределенности в концентрации растворов кислоты и щелочи вычисляли на основе оценок прецизионности и правильности для мерной посуды, использованной для их приготовления, влияния температуры и т. д. В качестве дополнительных примеров вычисления неопределенности при приготовлении растворов (см. примеры А1-А3).

ПРИМЕЧАНИЕ 3. Методика устанавливает продолжительность разложения 30 мин. Время разложения контролируется в пределах ± 5 мин. Принимая, что распределение в указанных границах имеет прямоугольную форму, стандартную неопределенность получают делением на $\sqrt{3}$.

ПРИМЕЧАНИЕ 4. Неопределенность конечного результата в виде относительного стандартного отклонения получают умножением коэффициента чувствительности на неопределенность параметра.

А6.5 Этап 4: Вычисление суммарной стандартной неопределенности

Мы рассматриваем пример эмпирического метода, для которого имеются данные межлабораторного эксперимента. Кроме того, была оценена повторяемость в данной лаборатории и установлено, что найденная оценка сравнима с той, которая была получена в межлабораторном исследовании. Поэтому вполне обосновано использование значений s_R , взятых из межлабораторного эксперимента. Обсуждение на этапе 3 приводит к выводу, что, за исключением влияния условий сушки при низких содержаниях клетчатки, другие выявленные источники неопределенности малы по сравнению с s_R . В этом и подобных ему случаях оценка неопределенности может быть основана на стандартном отклонении воспроизводимости s_R , полученном в межлабораторном эксперименте. Для проб с

содержанием клетчатки 2,5 % (масс.) в оценку неопределенности включено дополнительное слагаемое, учитывающее неопределенность, связанную с условиями сушки до постоянной массы.

Стандартная неопределенность

Типичные значения стандартной неопределенности для нескольких значений содержания клетчатки приведены в Таблице А6.4.

Расширенная неопределенность

Типичные значения расширенной неопределенности приведены в Таблице А6.5. Они вычислены с применением коэффициента охвата $k = 2$, что дает уровень доверия приблизительно 95 %.

Таблица А6.4: Значения суммарной стандартной неопределенности

Содержание клетчатки % (масс.)	Стандартная неопределенность $u_c(C_{\text{fibre}})$ % (масс.)	Относительная стандартная неопределенность $u_c(C_{\text{fibre}}) / C_{\text{fibre}}$
2,5	$\sqrt{0,29^2 + 0,115^2} = 0,31$	0,12
5	0,4	0,08
10	0,6	0,06

Таблица А6.5: Значения расширенной неопределенности

Содержание клетчатки % (масс.)	Расширенная неопределенность $U(C_{\text{fibre}})$ % (масс.)	Относительная расширенная неопределенность, %
2,5	0,62	25
5	0,8	16
10	0,12	12

Рисунок А6.9: Диаграмма “причина-следствие” для определения клетчатки в кормах для животных

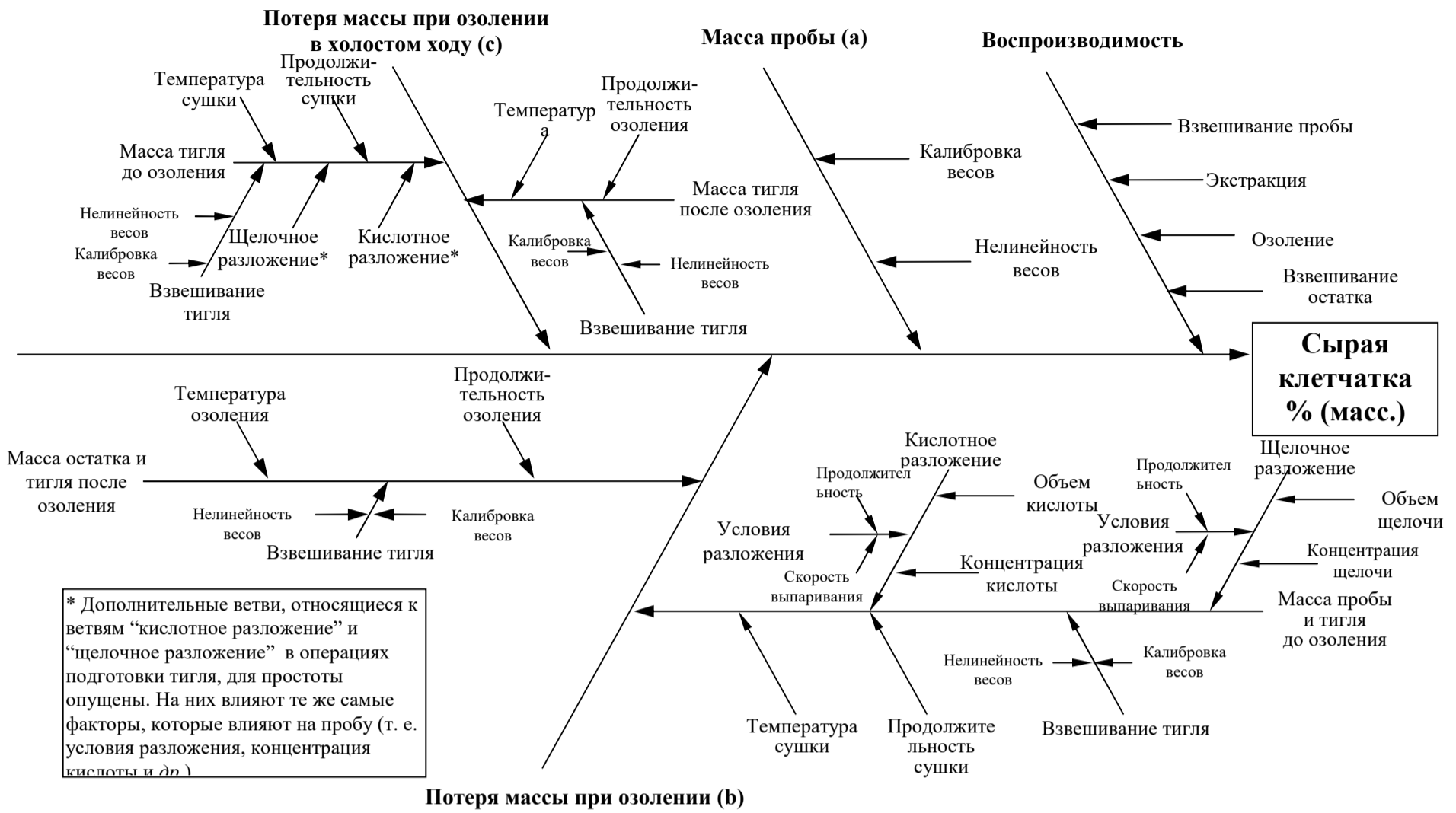
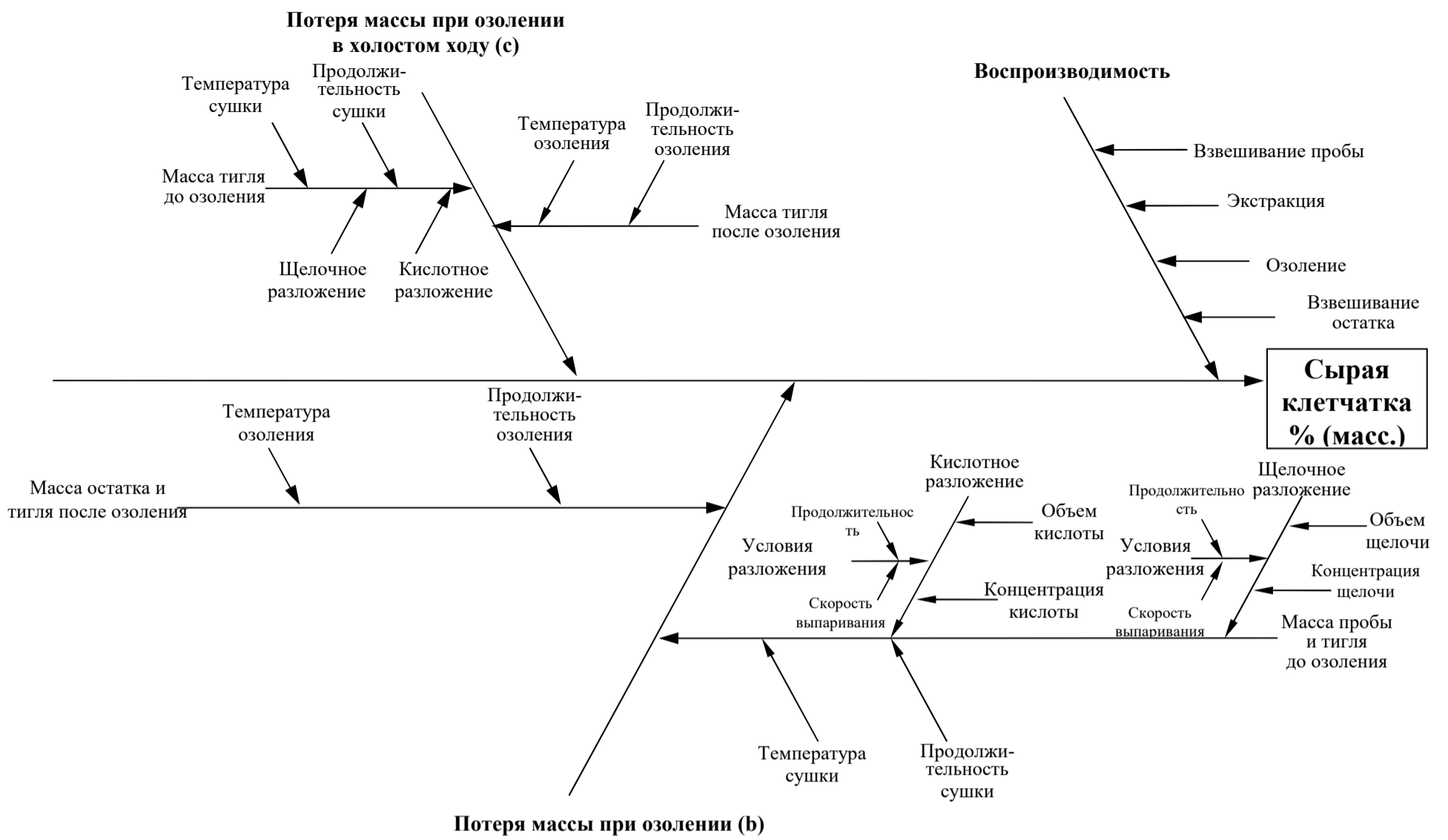


Рисунок А6.10: Упрощенная диаграмма “причина-следствие”



Пример А7: Определение свинца в воде методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и двойным изотопным разбавлением

А7.1 Введение

Этот пример показывает, как понятие неопределенности можно применить к измерению молярного содержания свинца в пробе воды с помощью масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (IDMS) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

Общее введение в масс-спектрометрию с двойным изотопным разбавлением

Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением признана Консультативным Комитетом по Количеству Вещества (CCQM) в качестве метода, который может стать первичным методом измерений. Для этого метода имеется хорошо определенное выражение, описывающее измеряемую величину. В простейшем случае изотопного разбавления с использованием добавки изотопно-обогащенного стандартного образца измеряют отношения интенсивностей изотопных пиков в пробе, добавке, и смеси с известными массами пробы и добавки. Молярное содержание элемента в пробе определяется из выражения

$$c_x = c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})} \quad (1)$$

где c_x и c_y – молярное содержание элемента в пробе и добавке соответственно (для обозначения молярного содержания здесь используется символ c вместо символа k^1 , чтобы избежать путаницы с поправочными коэффициентами K и коэффициентами охвата k). m_x и m_y масса пробы и масса добавки, соответственно. R_x , R_y и R_b – отношения интенсивностей изотопных пиков. Индексы x , y и b относятся, соответственно, к пробе, добавке и смеси. Выбирают один изотоп, обычно наиболее распространенный для пробы, и изотопные отношения для всех остальных изотопов выражают относительно выбранного. Затем определенную пару изотопов: изотоп сравнения и (предпочтительно) изотоп, наиболее

распространенный для добавки, выбирают в качестве контрольного изотопного отношения, например, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$. R_{xi} и R_{yi} есть все возможные изотопные отношения в пробе и добавке соответственно. Для изотопа сравнения это отношение равно 1. K_{xi} , K_{yi} и K_b представляют собой коэффициенты, вводящие поправку на дискриминацию по массам для отдельных изотопных отношений, связанных с пробой, добавкой и смесью соответственно. Коэффициенты K находят с помощью стандартного образца изотопного состава согласно уравнению (2).

$$K = K_0 + K_{\text{bias}}; \text{ где } K_0 = \frac{R_{\text{certified}}}{R_{\text{observed}}} \quad (2)$$

где K_0 – поправочный коэффициент на дискриминацию по массам в момент времени “ноль”; K_{bias} – коэффициент смещения, используемый, когда коэффициент K вводит поправку в изотопные отношения, измеряемые в разные моменты времени в ходе эксперимента. K_{bias} включает также другие возможные источники смещения, такие как поправку на мертвое время усилителя, влияние матрицы и др. $R_{\text{certified}}$ есть изотопное отношение, взятое из сертификата на стандартный образец изотопного состава, а R_{observed} – наблюдаемое отношение интенсивностей изотопных пиков для этого стандартного образца. В экспериментах по IDMS с использованием индуктивно-связанной плазмы разделение ионов по массам изменяется во времени, что обуславливает необходимость отдельных поправок на дискриминацию по массам для всех отношений интенсивностей изотопных пиков в уравнении (1).

Стандартный образец, обогащенный определенным изотопом, часто отсутствует. Чтобы преодолеть эту трудность, применяют “двойное изотопное разбавление”. Эта методика использует менее изученный изотопно-обогащенный материал-добавку вместе с аттестованным образцом (он обозначен через z), имеющим природный

изотопный состав. Аттестованный образец с природным составом выступает здесь в качестве исходного образца (эталоны). Используют две смеси: смесь *b* является смесью пробы и обогащенной добавки, как и в уравнении (1); вторую смесь *b'* готовят из упомянутого исходного образца *z* и обогащенного материала *y*. Это дает выражение, похожее на уравнение (1):

$$c_z = c_y \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})} \quad (3)$$

где c_z – молярное содержание элемента в растворе исходного образца; m_z – масса этого образца, взятая для приготовления новой смеси. m'_y – масса обогащенного раствора-добавки, K'_b , R'_b , K_{z1} и R_{z1} есть поправочные коэффициенты K и изотопное отношение для

новой смеси и исходного образца соответственно. Индекс z относится к этому исходному образцу. Деление уравнения (1) на уравнение (3) дает

$$\frac{c_x}{c_z} = \frac{c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}}{c_y \cdot \frac{m'_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b}{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}} \quad (4)$$

Упрощая это уравнение и вводя поправку на холостой опыт, c_{blank} , получим:

Таблица А7.1. Сводка параметров для метода масс-спектрометрии с изотопным разбавлением

Параметр	Описание	Параметр	Описание
m_x	масса пробы в смеси <i>b</i> [г]	m_y	масса обогащенной добавки в смеси <i>b</i> [г]
m'_y	масса обогащенной добавки в смеси <i>b'</i> [г]	m_z	масса исходного образца в смеси <i>b'</i> [г]
c_x	молярное содержание элемента в пробе <i>x</i> [моль г^{-1} или мкмоль г^{-1}] ПРИМЕЧАНИЕ 1	c_z	молярное содержание элемента в исходном образце <i>z</i> [моль г^{-1} или мкмоль г^{-1}] ПРИМЕЧАНИЕ 1
c_y	молярное содержание элемента в добавке <i>y</i> [моль г^{-1} или мкмоль г^{-1}] ПРИМЕЧАНИЕ 1	c_{blank}	наблюдаемое молярное содержание элемента в холостом опыте [моль г^{-1} или мкмоль г^{-1}] ПРИМЕЧАНИЕ 1
R_b	измеренное изотопное отношение в смеси <i>b</i> , $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$	K_b	поправочный коэффициент на смещение при R_b
R'_b	измеренное изотопное отношение в смеси <i>b'</i> , $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$	K'_b	поправочный коэффициент на смещение при R'_b
R_{y1}	измеренное изотопное отношение обогащенного изотопа к изотопу сравнения в обогащенной добавке	K_{y1}	поправочный коэффициент на смещение при R_{y1}
R_{zi}	все изотопные отношения для исходного образца, R_{z1} , R_{z2} и т.д.	K_{zi}	поправочные коэффициенты на смещение при R_{zi}
R_{xi}	все изотопные отношения в анализируемой пробе	K_{xi}	поправочные коэффициенты на смещение при R_{xi}
R_{x1}	измеренное изотопное отношение обогащенного изотопа к изотопу сравнения в пробе <i>x</i>	R_{z1}	измеренное изотопное отношение обогащенного изотопа к изотопу сравнения в исходном образце

ПРИМЕЧАНИЕ 1: Единицы молярного содержания конкретизированы в тексте.

$$c_x = c_z \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{m_z}{m'_y} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \times \frac{K'_b \cdot R'_b - K_{z1} \cdot R_{z1}}{K_{y1} \cdot R_{y1} - K'_b \cdot R'_b} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})} - c_{\text{blank}} \quad (5)$$

Уравнение (5) – это окончательное выражение, в которое уже не входит переменная c_y . Числовой индекс при R представляет следующие действительные изотопные отношения:

$$R_1 = n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb}) \quad R_2 = n(^{206}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb}) \\ R_3 = n(^{207}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb}) \quad R_4 = n(^{204}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$$

Для справки все параметры приведены в Таблице А7.1.

А7.2 Этап 1: Описание

Операции общей методики измерений представлены в Таблице А7.2. Входящие в нее вычисления и измерения описаны ниже.

Нахождение молярного содержания c_x

Для данного определения свинца в воде готовили четыре смеси каждого типа: b' (исходный образец + добавка), и b (проба + добавка). Это дает четыре значения c_x . Одно из этих определений (этапы 1-4 в Таблице А7.2) детально описано далее. Выдаваемое значение c_x представляет собой среднее этих четырех определений.

Таблица А7.2. Последовательность операций

Операция	Описание
1	Приготовление исходного образца
2	Приготовление смесей: b' и b
3	Измерение изотопных отношений
4	Вычисление молярного содержания свинца в пробе, c_x
5	Оценивание неопределенности значения c_x

Вычисление молярной массы

Ввиду колебаний природного изотопного состава некоторых элементов, например

свинца, следует определить молярную массу M исходного образца, поскольку она будет влиять на молярное содержание c_z . Молярная масса $M(E)$ элемента E численно равна атомной массе элемента E , $A_r(E)$. Атомную массу можно вычислить в соответствии с общим выражением:

$$A_r(E) = \frac{\sum_{i=1}^p R_i \cdot M(^iE)}{\sum_{i=1}^p R_i} \quad (6)$$

в котором значения R_i представляют собой истинные изотопные отношения элемента E , а $M(^iE)$ – табличные массы ядер.

Отметим, что изотопные отношения в уравнении (6) должны представлять собой абсолютные отношения, т. е. в них должны быть внесены поправки на дискриминацию по массам. При использовании соответствующих индексов это дает уравнение (7). Массы ядер $M(^iE)$, для этих вычислений брали из литературы², тогда как отношения R_{zi} и коэффициенты $K_0(z_i)$ находили экспериментально (см. Таблицу А7.8). В результате получено

$$M(\text{Pb, Образец } 1) = \frac{\sum_{i=1}^p K_{zi} \cdot R_{zi} \cdot M_z(^iE)}{\sum_{i=1}^p K_{zi} \cdot R_{zi}} \quad (7) \\ = 207,21034 \text{ г моль}^{-1}$$

Измерение коэффициентов K и изотопных отношений

Выше уже говорилось, что для введения поправки на дискриминацию по массам используют коэффициент K в соответствии с уравнением (2). Коэффициент K_0 можно найти с помощью стандартного образца, аттестованного по изотопному составу. В данном случае для контроля возможного изменения коэффициента K_0 использовали образец NIST SRM 981. Значения K_0 находят до и после измерения отношения интенсивностей изотопных пиков, которое корректируют. Типичная последовательность измерений такова: 1. (холостой опыт), 2. (NIST SRM 981), 3. (холостой опыт), 4. (смесь 1), 5. (холостой опыт), 6. (NIST SRM 981), 7. (холостой опыт), 8. (анализируемая проба), и т.д.

Таблица А7.3

Смесь	b		b'	
	Добавка а	Проба	Добавка а	Образец 2
Использованные растворы				
Параметр	m_y	m_x	m'_y	m_z
Масса (г)	1,1360	1,0440	1,0654	1,1029

Холостой опыт необходим не только для введения соответствующей поправки, он используется также для контроля фона. Серию новых измерений не начинали до тех пор, пока холодной опыт не давал постоянный фоновый сигнал, отвечающий нормальному уровню. Отметим, что до проведения измерений анализируемую пробу, смеси, добавку и исходный образец разбавляли до необходимого молярного содержания. Результаты измерения изотопных отношений и вычисленные коэффициенты K_0 и K_{bias} сведены в Таблицу А7.8.

Приготовление исходного образца и вычисление молярного содержания, c_z .

Были приготовлены два исходных образца, каждый из разных кусочков металлического свинца с химической чистотой $w=99,999\%$. Эти два кусочка были взяты из одной партии высокочистого свинца. Кусочки растворяли при осторожном нагревании приблизительно в 10 мл разбавленной азотной кислоты HNO_3 (1:3) (по массе) с последующим разбавлением. Из каждого исходного образца готовили две смеси. Числовые значения для одного из этих образцов приведены ниже.

Растворили 0,36544 г свинца, m_1 , и далее разбавили раствором HNO_3 (0,5 моль л⁻¹) до общей массы $d_1=196,14$ г. Этот раствор назван *Образец 1*. Необходим более разбавленный раствор, и $m_2=1,0292$ г *Образца 1* было разбавлено раствором HNO_3 (0,5 моль л⁻¹) до общей массы $d_2=99,931$ г. Этот раствор назван *Образец 2*. Молярное содержание свинца в *Образце 2*, c_z , вычисляют по уравнению (8)

$$c_z = \frac{m_2}{d_2} \cdot \frac{m_1 \cdot w}{d_1} \cdot \frac{1}{M(\text{Pb, Образец 1})}$$

$$= 9,2605 \times 10^{-8} \text{ моль г}^{-1} = 0,092605 \text{ мкмоль г}^{-1}$$

(8)

Таблица А7.4

	c_x (мкмоль г ⁻¹)
1 (наш пример)	0,053738
2	0,053621
3	0,053610
4	0,053822
Среднее значение	0,05370
Экспериментальное стандартное отклонение (s)	0,0001

Приготовление смесей

Известно, что массовая доля добавки составляет около 20 мкг Pb на 1 г раствора, а массовая доля свинца в пробе также лежит в этом диапазоне. В Таблице А7.3 приведены данные по взвешиванию для двух смесей, использованных в этом примере.

Установление поправки холостого опыта c_{Blank}

В данном случае поправка холостого опыта установлена с помощью внешней градуировки. Более обстоятельный подход состоит во внесении обогащенной добавки в холостую пробу и ее обработке аналогично анализируемой пробе. Однако вследствие того, что в данном примере использовались только реактивы высокой чистоты, это могло бы привести к крайним значениям изотопных отношений в смесях и, как следствие, к недостаточной надежности процедуры с введением обогащенной добавки. Значение молярного содержания свинца в холостом опыте измеряли четыре раза при внешней градуировке, и найденное значение c_{Blank} равно $4,5 \times 10^{-7}$ мкмоль г⁻¹ со стандартной неопределенностью $4,0 \times 10^{-7}$ мкмоль г⁻¹ (оценка по типу А).

Вычисление молярного содержания c_x

Подстановка измеренных и вычисленных значений (Таблица А7.8) в уравнение (5) дает $c_x=0,053738$ мкмоль г⁻¹. Результаты всех четырех определений приведены в Таблице А7.4.

А7.3 Этапы 2 и 3 Выявление и количественное выражение источников неопределенности

Стратегия вычисления неопределенности

Если уравнения (2), (7) и (8) подставить в конечное уравнение (5) метода IDMS, то слишком большое число параметров в этом уравнении сделало бы работу с ним затруднительной. Чтобы упростить задачу, коэффициенты K_0 и молярное содержание в растворе исходного образца, а также связанные с ними неопределенности вычисляли по отдельности, а затем вводили в уравнение (5). Такой прием не влияет на конечную суммарную неопределенность значения c_x , и потому он рекомендуется по практическим соображениям.

Для вычисления суммарной стандартной неопределенности $u_c(c_x)$ здесь использованы значения одного из измерений, как оно описано в разделе А7.2. Суммарная неопределенность c_x вычисляется методом электронных таблиц (Приложение Е).

Неопределенность коэффициентов K

Таблица А7.5

	Значение	Стандартная неопределенность	Тип ПРИМЕЧАНИЕ 1
$K_{bias}(z_i)$	0	0,001	В
R_{z1}	2,1429	0,0054	А
$K_0(z1)$	0,9989	0,0025	А
$K_0(z3)$	0,9993	0,0035	А
$K_0(z4)$	1,0002	0,0060	А
R_{z2}	1	0	А
R_{z3}	0,9147	0,0032	А
R_{z4}	0,05870	0,00035	А
M_1	207,976636	0,000003	В
M_2	205,974449	0,000003	В
M_3	206,975880	0,000003	В
M_4	203,973028	0,000003	В

ПРИМЕЧАНИЕ 1. Оценивание неопределенности по типу А (статистическими методами) или по типу В (другими методами)

i) Неопределенность K_0

Коэффициенты K вычисляют согласно уравнению (2); использование значений K_{x1} дает для K_0 :

$$K_0(x1) = \frac{R_{\text{certified}}}{R_{\text{observed}}} = \frac{2,1681}{2,1699} = 0,9992 \quad (9)$$

Чтобы вычислить неопределенность K_0 , мы сначала должны обратиться к сертификату, в котором аттестованное изотопное отношение, равное 2,1681, имеет установленную неопределенность 0,0008, основанную на 95 %-ном доверительном интервале. Для преобразования этой оценки в стандартную неопределенность делим это значение на 2. Это дает стандартную неопределенность $u(R_{\text{certified}})=0,0004$. Наблюдаемое отношение интенсивностей изотопных пиков $R_{\text{observed}}=n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ имеет относительную стандартную неопределенность 0,0025. Суммарную относительную неопределенность коэффициента K можно вычислить следующим образом:

$$\frac{u_c(K_0(x1))}{K_0(x1)} = \sqrt{\left(\frac{0,0004}{2,1681}\right)^2 + (0,0025)^2} = 0,002507$$

(10)

Полученное значение ясно указывает, что составляющие неопределенности, связанные с аттестованными изотопными отношениями, пренебрежимо малы. Поэтому для нахождения неопределенностей коэффициентов K_0 мы будем использовать только неопределенности измеренных изотопных отношений R_{observed} .

Неопределенность K_{bias}

Этот коэффициент смещения вводится для учета возможных отклонений в значении поправочного коэффициента дискриминации по массам. Как можно видеть из уравнения (2), имеется смещение, связанное с каждым коэффициентом K . В нашем случае значения этих смещений неизвестны, и мы принимаем, что они равны нулю. С каждым смещением связана, конечно, какая-то неопределенность, и ее следует учитывать при вычислении окончательной неопределенности. В принципе, смещение можно было бы учесть так, как это сделано в уравнении (11),

используя фрагмент уравнения (5) и параметры K_{y1} и R_{y1} :

$$c_x = \dots \cdot \frac{(K_0(y1) + K_{\text{bias}}(y1)) \cdot R_{y1} - \dots}{\dots} \cdot \dots \quad (11)$$

Значения всех смещений $K_{\text{bias}}(y_i, x_i, z_i)$ равны (0 ± 0.001) . Эта оценка основана на длительном опыте измерений свинца методом. Не все параметры $K_{\text{bias}}(y_i, x_i, z_i)$ включены в Таблицу А7.5, Таблицу А7.8 или в уравнение (5), но они используются во всех вычислениях неопределенности.

Неопределенность измерения масс

В данном случае все взвешивания в лаборатории, специализирующейся на точных измерениях массы. Применявшаяся при этом методика состояла в компарировании взвешиваемого образца с двумя калиброванными гирями, большей и меньшей массы. Для каждого образца эту процедуру повторяли не менее шести раз. При этом учитывали поправку на выталкивающую силу воздуха. (Поправки на отклонение от нормального состава и примеси в воздухе не учитывали.) Неопределенности из протоколов взвешивания обрабатывали как стандартные неопределенности - они приведены в Таблице А7.8.

Неопределенность молярного содержания свинца в растворе исходного образца, c_z

i) Неопределенность атомной массы Рb

Прежде всего, найдем суммарную неопределенность молярной массы исходного образца, *Образец 1*. Значения, приведенные в Таблице А7.5, известны или были измерены.

В соответствии с уравнением (7) вычисление молярной массы проводят по формуле:

$$M(\text{Pb}, \text{Образец1}) =$$

$$\frac{K_{z1} \cdot R_{z1} \cdot M_1 + R_{z2} \cdot M_2 + K_{z3} \cdot R_{z3} \cdot M_3 + K_{z4} \cdot R_{z4} \cdot M_4}{K_{z1} \cdot R_{z1} + K_{z2} \cdot R_{z2} + K_{z3} \cdot R_{z3} + K_{z4} \cdot R_{z4}} \quad (12)$$

Для вычисления суммарной стандартной неопределенности молярной массы Рb в растворе исходного образца использовали метод электронных таблиц, описанный в приложении Е. Всего было выполнено по восемь измерений каждого изотопного отношения и коэффициента K_0 . В результате для молярной массы $M(\text{Pb}, \text{Образец 1})$ получено значение $207,2103 \text{ г моль}^{-1}$ с неопределенностью $0,0010 \text{ г моль}^{-1}$.

ii) Вычисление суммарной стандартной неопределенности величины c_z

Для вычисления неопределенности молярного содержания свинца c_z в растворе исходного образца используют уравнение (8) и данные из раздела А7.2. Неопределенности брали из протоколов взвешивания (см. раздел А7.3). Все параметры, использованные при вычислении, вместе со своими неопределенностями приведены в Таблице А7.6.

Молярное содержание c_z вычислялось по уравнению (8). В итоге найдено $c_z = 0,092606 \text{ мкмоль г}^{-1}$ со стандартной неопределенностью $0,000028 \text{ мкмоль г}^{-1}$ (0,03 % в виде относительной неопределенности).

При вычислении неопределенности $u_c(c_x)$, относящейся к определению 1, использовали метод электронных таблиц (Приложение Е). Бюджет неопределенности для одного определения будет отражать измерение в целом. Ввиду большого числа параметров в уравнении (5) электронная таблица здесь не представлена. Значения параметров и их неопределенности, а также суммарная неопределенность величины c_x сведены в Таблицу А7.8.

Таблица А7.6

	Значение	Неопределенность
Масса свинца, m_1 (г)	0,36544	0,00005
Общая масса раствора после первого разбавления, d_1 (г)	196,14	0,03
Аликвота для второго разбавления, m_2 (г)	1,0292	0,0002
Общая масса раствора после второго разбавления, d_2 (г)	99,931	0,01
Степень чистоты металлического свинца, w (доли единицы)	0,99999	0,000005
Молярная масса свинца в исходном образце, M (г моль ⁻¹)	207,2104	0,0010

А7.4 Этап 4: Вычисление суммарной стандартной неопределенности

Среднее значение и экспериментальное стандартное отклонение для четырех параллельных определений приведены в Таблице А7.7. Исходные значения взяты из Таблицы А7.4 и Таблицы А7.8.

Таблица А7.7

Определение 1		Среднее определений 1-4		
c_x	0,05374	c_x	0,05370	мкмоль г ⁻¹
$u_c(c_x)$	0,00018	s	0,00010 ПРИМЕЧАНИЕ 1	мкмоль г ⁻¹

ПРИМЕЧАНИЕ 1. Это экспериментальная стандартная неопределенность, а не стандартное отклонение среднего.

В методе масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, как и во многих других нерядовых методах анализа, полный статистический контроль методики измерений

может потребовать чрезвычайно больших затрат сил и времени. В таком случае хороший способ проверить, не пропущен ли какой-либо из источников неопределенности, состоит в сравнении неопределенностей, полученных как оценки по типу А, с экспериментальным стандартным отклонением (в данном случае – четырех) параллельных определений. Если экспериментальное стандартное отклонение больше чем вклады от источников неопределенности, оцененных по типу А, это может означать, что измерительный процесс недостаточно изучен. Исходя из данных Таблицы А7.8 сумма оцененных по типу А экспериментальных неопределенностей составляет 92,2 % общей экспериментальной неопределенности, равной 0,00041 мкмоль г⁻¹. Это значение явно больше, чем экспериментальное стандартное отклонение, которое равно 0,00010 мкмоль г⁻¹, см. Таблицу А7.7. Это указывает на то, что вклады от оцененных по типу А неопределенностей полностью охватывают экспериментальное стандартное отклонение и что нет необходимости учитывать какие-либо другие составляющие неопределенности типа А, например, связанные с приготовлением смесей. Тем не менее, смещение, связанное с приготовлением смесей, может иметь место. В данном примере предполагается, что такое смещение является незначимым по сравнению с основными источниками неопределенности.

Итак, молярное содержание свинца в пробе воды составляет:

$$c_x = (0,05370 \pm 0,00036) \text{ мкмоль г}^{-1}$$

Результат представлен с расширенной неопределенностью, вычисленной с использованием коэффициента охвата 2.

Литература

1. T. Cvitaš, *Metrologia*, 1996, **33**, 35-39
2. G. Audi and A.H. Wapstra, *Nuclear Physics*, A565 (1993)

Таблица А7.8

параметр	тип оценки неопределенности	значение	экспериментальная неопределенность (Примечание 1)	вклад в общую $u_c(\%)$	окончательная неопределенность (Примечание 2)	вклад в общую $u_c(\%)$
ΣK_{bias}	B	0	0,001 ^{Примечание 3}	7,2	0,001 ^{Примечание 3}	37,6
c_z	B	0,092605	0,000028	0,2	0,000028	0,8
$K_0(\mathbf{b})$	A	0,9987	0,0025	14,4	0,00088	9,5
$K_0(\mathbf{b}')$	A	0,9983	0,0025	18,3	0,00088	11,9
$K_0(x1)$	A	0,9992	0,0025	4,3	0,00088	2,8
$K_0(x3)$	A	1,0004	0,0035	1	0,0012	0,6
$K_0(x4)$	A	1,001	0,006	0	0,0021	0
$K_0(y1)$	A	0,9999	0,0025	0	0,00088	0
$K_0(z1)$	A	0,9989	0,0025	6,6	0,00088	4,3
$K_0(z3)$	A	0,9993	0,0035	1	0,0012	0,6
$K_0(z4)$	A	1,0002	0,006	0	0,0021	0
m_x	B	1,0440	0,0002	0,1	0,0002	0,3
m_{y1}	B	1,1360	0,0002	0,1	0,0002	0,3
m_{y2}	B	1,0654	0,0002	0,1	0,0002	0,3
m_z	B	1,1029	0,0002	0,1	0,0002	0,3
R_b	A	0,29360	0,00073	14,2	0,00026 ^{Примечание 4}	9,5
R'_b	A	0,5050	0,0013	19,3	0,00046	12,7
R_{x1}	A	2,1402	0,0054	4,4	0,0019	2,9
R_{x2}	Cons.	1	0		0	
R_{x3}	A	0,9142	0,0032	1	0,0011	0,6
R_{x4}	A	0,05901	0,00035	0	0,00012	0
R_{y1}	A	0,00064	0,00004	0	0,000014	0
R_{z1}	A	2,1429	0,0054	6,7	0,0019	4,4
R_{z2}	Cons.	1	0		0	
R_{z3}	A	0,9147	0,0032	1	0,0011	0,6
R_{z4}	A	0,05870	0,00035	0	0,00012	0
c_{Blank}	A	$4,5 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-7}$	0	$2,0 \times 10^{-7}$	0
c_x		0,05374	0,00041		0,00018	
			$\Sigma A_{contrib.} =$	92,2	$\Sigma A_{contrib.} =$	60,4
			$\Sigma B_{contrib.} =$	7,8	$\Sigma B_{contrib.} =$	39,6

Примечания к Таблице А7.8

Примечание 1. Экспериментальная неопределенность вычисляется без учета числа измерений каждого параметра.

Примечание 2. Число измерений учтено в значении окончательной неопределенности. В данном случае все параметры, оцениваемые по типу А, измеряли 8 раз. Их стандартные неопределенности поделены на $\sqrt{8}$.

Примечание 3. Это значение относится к одному параметру K_{bias} . Обозначение ΣK_{bias} использовано здесь вместо перечисления всех $K_{\text{bias}}(z_i, x_i, y_i)$, поскольку все они имеют одно и то же значение ($0 \pm 0,001$).

Примечание 4. R_b измеряли 8 раз для каждой смеси, что дает всего 32 наблюдения. В случае, когда группы наблюдений однородны, как в данном примере, модель эксперимента с тем же числом наблюдений могла быть реализована при выполнении четырех определений для каждой пары смесей b и b' . Такой эксперимент потребовал бы, однако, больших затрат времени, и в данном случае этого не делали, поскольку нет заметного влияния на результирующую неопределенность.

Приложение В. Определения

Общие термины

В.1 Прецизионность

Близость друг к другу независимых результатов испытаний, полученных при оговоренных условиях [Н.8].

ПРИМЕЧАНИЕ 1

Прецизионность зависит только от распределения случайных погрешностей и не связана с истинным или принятым значением измеряемой величины.

ПРИМЕЧАНИЕ 2

Количественно прецизионность обычно выражается как непрецизионность (*imprecision*) и вычисляется в виде стандартного отклонения результатов испытаний. Меньшей прецизионности соответствует большее стандартное отклонение.

ПРИМЕЧАНИЕ 3

Выражение “независимые результаты испытаний” означает, что эти результаты получены таким образом, что на них не оказывают влияния какие-либо предшествующие результаты, полученные на том же самом или аналогичном объекте испытаний. Количественные характеристики прецизионности решающим образом зависят от оговоренных условий. Условия сходимости и воспроизводимости представляют собой крайние случаи таких оговоренных условий.

В.2 Истинное значение

Значение, которое идеальным образом характеризует величину или количественную характеристику при тех условиях, при которых рассматривают эту величину или количественную характеристику [Н.8].

ПРИМЕЧАНИЕ 1

Истинное значение величины или количественной характеристики - теоретическое понятие, и, в общем случае, оно не может быть известно точно.

ПРИМЕЧАНИЕ 2*

При объяснении термина “величина” ИСО 3534-2 ссылается на Примечание 1 к параграфу 3.2.1, которое устанавливает, что “В этом определении величина может быть либо “основной величиной”, такой как масса, длина, время, либо “производной величиной”, такой как скорость (длина, деленная на время).

* Это примечание в данном Руководстве заменяет Примечание 2 в ИСО 3534-2.

В.3 Влияющая величина

Величина, которая при прямом измерении не влияет на величину, которую фактически измеряют, но влияет на соотношение между показанием и результатом измерения [Н.7].

ПРИМЕРЫ

1. Частота при прямом измерении постоянной амплитуды переменного тока с помощью амперметра.
2. Молярная концентрация билирубина при прямом измерении молярной концентрации гемоглобина в плазме крови человека.
3. Температура микрометра, применяемого для измерения длины стержня, но не температура самого стержня, которая может входить в определение измеряемой величины.
4. Фоновое давление в источнике ионов масс-спектрометра во время измерения молярной доли вещества.

ПРИМЕЧАНИЕ 1

Косвенное измерение включает комбинацию прямых измерений, каждое из которых может находиться под воздействием влияющих величин.

ПРИМЕЧАНИЕ 2

В GUM понятие “влияющая величина” определено так же, как во 2-м издании VIM, и охватывает не только величины, влияющие на

измерительную систему, как в определении выше, но также и те величины, которые влияют на фактически измеряемые величины. Кроме того, в GUM это понятие не ограничивается прямыми измерениями.

Измерение

В.4 Измеряемая величина

Величина, подлежащая измерению [Н.7].

ПРИМЕЧАНИЕ

В [Н.5] можно найти все примечания к этому определению и подробное обсуждение понятия “измеряемая величина” и его связи с количеством или концентрацией “аналита”.

В.5 Измерение

Процесс экспериментального получения одного или более значений величины, которые могут быть обоснованно приписаны величине [Н.7].

ПРИМЕЧАНИЕ

В [Н.5] можно найти все примечания к этому определению и подробное обсуждение понятий “измерение” и “результат измерения”.

В.6 Методика измерений

Совокупность конкретно описанных операций, используемых при выполнении измерений в соответствии с данным методом [Н.7].

ПРИМЕЧАНИЕ

Методика измерений обычно фиксируется в документе, который сам иногда называется “методикой измерений” (или *методом измерений*), и обычно это описание является достаточно подробным, чтобы позволить оператору выполнить измерения, не прибегая к дополнительной информации.

В.7 Метод измерений

Логическая последовательность операций, описанных в общем виде и

используемых при выполнении измерений [Н.7].

ПРИМЕЧАНИЕ

Методы измерений могут быть квалифицированы различным образом, например:

- метод замещения
- дифференциальный метод
- нулевой метод

Неопределенность

В.8 Неопределенность (измерения)

Параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине [Н.2].

ПРИМЕЧАНИЕ 1

Этим параметром может быть, например, стандартное отклонение (или кратное ему число) или ширина доверительного интервала.

ПРИМЕЧАНИЕ 2

В общем, неопределенность измерения включает в себя много составляющих. Некоторые из этих составляющих могут быть оценены на основании статистического распределения результатов ряда наблюдений и охарактеризованы своими стандартными отклонениями. Другие составляющие, которые также могут быть выражены в виде стандартных отклонений, оценивают на основании предполагаемых распределений вероятностей, основанных на опыте или иной информации.

ПРИМЕЧАНИЕ 3

Подразумевается, что результат измерения является наилучшей оценкой значения измеряемой величины и что все составляющие неопределенности, включая и те, которые обусловлены систематическими эффектами, например составляющие, связанные с поправками и исходными эталонами, вносят свой вклад в разброс.

В.9 Прослеживаемость

Свойство результата измерения, в соответствии с которым результат

может быть соотнесен с основой для сравнения через документированную непрерывную цепь калибровок, каждая из которых вносит вклад в неопределенность измерений [Н.7].

ПРИМЕЧАНИЕ

В [Н.5] можно найти все примечания к этому определению и подробное обсуждение понятия “метрологическая прослеживаемость”, а в разделе 3.3. – обсуждение для целей данного Руководства.

В.10 Стандартная неопределенность

$u(x_i)$ Неопределенность результата измерения x_i , выраженная в виде стандартного отклонения [Н.2].

В.11 Суммарная стандартная неопределенность

$u_c(y)$ Стандартная неопределенность результата измерения y , когда этот результат получают из значений ряда других величин, равная положительному значению корня квадратного суммы членов, представляющих собой дисперсии и ковариации этих других величин, и они берутся с весами в зависимости от того, как результат измерения изменяется при изменении этих величин [Н.2].

В.12 Расширенная неопределенность

U Величина, определяющая интервал вокруг результата измерения, в пределах которого, как можно ожидать, содержится большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине [Н.2].

ПРИМЕЧАНИЕ 1

Эту часть распределения можно рассматривать как вероятность охвата или уровень доверия для данного интервала.

ПРИМЕЧАНИЕ 2

Для приписывания конкретного уровня доверия интервалу,

определяемому расширенной неопределенностью, требуется наличие явных или неявных допущений в отношении распределения вероятностей, характеризуемого результатом измерения и его суммарной стандартной неопределенностью. Уровень доверия, который можно приписать этому интервалу, известен лишь в той степени, в которой такие допущения могут быть обоснованы.

ПРИМЕЧАНИЕ 3

Расширенную неопределенность U вычисляют исходя из суммарной стандартной неопределенности u_c и коэффициента охвата k по формуле

$$U = k \times u_c$$

В.13 Коэффициент охвата

k Числовой коэффициент, используемый как множитель суммарной стандартной неопределенности для получения расширенной неопределенности [Н.2].

ПРИМЕЧАНИЕ

Значения коэффициента охвата обычно лежат в диапазоне от 2 до 3.

В.14 Оценивание (неопределенности) типа А

Метод оценивания неопределенности путем статистического анализа ряда наблюдений [Н.2].

В.15 Оценивание (неопределенности) типа В

Метод оценивания неопределенности способами, отличными от статистического анализа ряда наблюдений [Н.2].

Погрешность**В.16 Погрешность (измерения)**

Разность между измеренным значением величины и опорным значением величины [Н.7]

ПРИМЕЧАНИЕ

В [Н.5] можно найти подробное обсуждение понятия “погрешность измерения” и связанных с ним терминов.

В.17 Случайная погрешность

Составляющая погрешности измерения, которая при повторных измерениях изменяется непредсказуемым образом [Н.7].

ПРИМЕЧАНИЕ

В [Н.5] можно найти подробное обсуждение понятия “погрешность измерения” и связанных с ним терминов.

В.18 Систематическая погрешность

Составляющая погрешности измерения, которая остается постоянной или закономерно изменяется при повторных измерениях [Н.7].

ПРИМЕЧАНИЕ

В [Н.5] можно найти подробное обсуждение понятия “погрешность измерения” и связанных с ним терминов.

Статистические термины**В.19 Арифметическое среднее**

\bar{x} Арифметическое среднее значение выборки из n результатов.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1, n} x_i}{n}$$

В.20 Выборочное стандартное отклонение

s Оценка генерального стандартного отклонения σ на основе выборки из n результатов.

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

В.21 Стандартное отклонение среднего

$s_{\bar{x}}$ Стандартное отклонение среднего \bar{x} из n результатов, взятых из какой-либо совокупности, определяется по формуле

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Для этих величин применяются также термины “стандартная погрешность” и “стандартная погрешность среднего”.

В.22 Относительное стандартное отклонение (RSD)

RSD Оценка генерального стандартного отклонения на основании (статистической) выборки из n результатов, деленная на среднее значение этой выборки.

Часто называют коэффициентом вариации (CV) и нередко выражают в процентах (в данном Руководстве обозначается %RSD или %CV).

$$\text{RSD} = \frac{s}{\bar{x}}$$

Приложение С. Неопределенности в аналитических процессах

С.1 Для выявления возможных источников неопределенности в какой-либо аналитической методике полезно разбить процесс анализа на ряд общих стадий:

1. **Пробоотбор**
2. **Подготовка пробы**
3. **Введение стандартных образцов в измерительную систему**
4. **Градуировка прибора**
5. **Анализ (получение данных)**
6. **Обработка данных**
7. **Представление результатов**
8. **Интерпретация данных**

С.2 Каждый из этих этапов можно разбить на составляющие, отвечающие вкладом в неопределенность. Приведенный ниже перечень, хотя и не исчерпывающий, дает общий обзор факторов, которые подлежат рассмотрению.

1. **Пробоотбор**
 - Неоднородность.
 - Влияние определенной стратегии пробоотбора (*например*, случайный, чередующийся случайный, пропорциональный и другие способы пробоотбора).
 - Влияние движения среды (особенно при градиенте плотности).
 - Физическое состояние материала (твердое вещество, жидкость, газ).
 - Влияние температуры и давления.
 - Оказывает ли влияние процесс пробоотбора на состав пробы? Например, в случае различной адсорбции в системе пробоотбора.
2. **Подготовка пробы**
 - Гомогенизация и/или влияние способа получения подпробы.
 - Сушка.
 - Измельчение.
 - Растворение.
 - Экстрагирование.
 - Возможное загрязнение.

- Получение производных (химические эффекты).
- Неточное разбавление.
- (Предварительное) концентрирование.
- Контроль влияния формы существования компонента.

3. **Введение стандартных образцов (СО) в измерительную систему**
 - Неопределенность СО.
 - Адекватность СО анализируемым пробам.
4. **Градуировка прибора**
 - Погрешности градуировки прибора при использовании стандартных образцов.
 - Стандартный образец и его неопределенность.
 - Адекватность образцов для градуировки анализируемым пробам.
 - Прецизионность прибора.
5. **Анализ**
 - Перегрузка в автоматизированных анализаторах.
 - Влияние оператора, например, дальтонизм, параллакс, другие систематические ошибки.
 - Мешающие влияния матрицы, реактивов или других определяемых компонентов.
 - Чистота реактивов.
 - Установка инструментальных параметров, например, параметров интегрирования.
 - Прецизионность от серии к серии.
6. **Обработка данных**
 - Усреднение.
 - Правильность округления и отбрасывания цифр.
 - Статистика.
 - Алгоритмы обработки данных (подгонка модели, например, применение линейного метода наименьших квадратов).
7. **Представление результатов**
 - Окончательный результат.
 - Оценка неопределенности.

- | | | | |
|-------------------------------------|----------|----------------------|-------------|
| - Доверительный уровень. | | - Соответствие | нормативным |
| 8. Интерпретация результатов | | требованиям. | |
| - Соответствие | заданным | - Соответствие цели. | |
| пределам/границам. | | | |

Приложение D. Анализ источников неопределенности

D.1 Введение

Обычно необходимо составить список источников неопределенности, присущих методике анализа. Полезно структурировать этот процесс, чтобы обеспечить исчерпывающий охват всех источников неопределенности и, с другой стороны, избежать избыточности. Описываемая в этом разделе процедура (основанная на ранее опубликованной работе [Н.26]) представляет собой один из возможных способов структурированного анализа составляющих неопределенности.

D.2 Принципы подхода

D.2.1 Поставленная цель достигается в два этапа:

- Выявление влияющих факторов
На практике необходимый структурный анализ осуществляют с помощью *диаграммы “причина – следствие”* (известной как диаграмма Ишикавы (Ishikava), или “елочка”) [Н.27].
- Упрощение диаграммы и устранение дублирования
Исходный перечень источников уточняют, чтобы упростить картину и избежать ненужного дублирования.

D.3 Анализ “причина – следствие”

D.3.1 Принципы построения диаграммы “причина – следствие” описаны в других работах. Рекомендуемая здесь процедура состоит в следующем.

1. Записывают полное уравнение для результата измерений. Параметры этого уравнения образуют главные ветви на диаграмме. Почти всегда необходимо добавить ветвь, номинально представляющую поправку на общее смещение, например, найденную степень извлечения. Это рекомендуется сделать на первой стадии рассмотрения.

2. Рассматривают каждый этап методики анализа и добавляют на диаграмму все факторы, которые могут иметь место помимо главных эффектов. К ним относятся, например, влияющие факторы окружающей среды, матричные эффекты и т. д.

3. Для каждой ветви добавляют сопутствующие факторы, отражающие отдаленные эффекты, пока их влияние на результат не станет пренебрежимо малым.

4. Устраняют дублирование и перегруппировывают диаграмму таким образом, чтобы упростить картину и объединить родственные источники. На этой стадии удобно сгруппировать составляющие прецизионности в отдельную ветвь “прецизионность”.

D.3.2 Конечная стадия анализа “причина – следствие” требует дополнительных пояснений. Дублирование возникает естественным образом при последовательном описании вкладов от каждого входного параметра. Например, изменчивость от одной серии измерений к другой всегда имеет место, по крайней мере, номинально, при рассмотрении любого влияющего фактора. Эти влияния дают вклады в общую дисперсию, наблюдаемую для методики в целом, и их не нужно учитывать по отдельности, если оценка дисперсии уже имеется. Аналогичным образом часто учитывают одни и те же веса, использовавшиеся для взвешивания веществ, что (при формальном подходе) ведет к избыточной оценке неопределенности их калибровки. Эти соображения приводят к следующим дополнительным правилам, необходимым для уточнения диаграммы (в равной мере применимым к любому структурированному списку влияющих факторов):

- Взаимно компенсирующие эффекты – удалить оба. Например, при определении массы по разности мы имеем результаты двух взвешиваний, каждое из которых подтверждено ‘смещению нуля’ весов. При

таком способе измерений эти смещения взаимно компенсируются, и их можно удалить из тех областей на диаграмме, которые соответствуют отдельным взвешиваниям.

- Сходные влияния, одно и то же время — объединить в один входной параметр. Например, изменчивость многих входных параметров от серии измерений к серии можно объединить в общую ветвь прецизионности от серии к серии. Здесь требуется некоторая осторожность. В частности, изменчивость в операциях, которые выполняются по отдельности для каждого определения, можно объединить, в то время как изменчивость в операциях, выполняемых для партии проб (например, при градуировке прибора), будет проявляться только в прецизионности, характеризующей расхождение результатов между партиями.
- Разные случаи проявления — переименовать факторы. Часто можно встретить влияющие факторы под одним и тем же именем, которые в действительности относятся к разным случаям измерений. Следует проводить четкое различие между ними.

D.3.3 И все же такой анализ не дает однозначно структурированного списка. Например, температуру можно рассматривать как величину, непосредственно влияющую на измерение плотности, и как величину, влияющую на измерение массы материала, содержащегося в пикнометре, либо можно сформулировать какую-то другую связь. На практике это не будет влиять на применимость методики. Если все значимые эффекты проявляются один раз (неважно, в каком месте списка), общая методология остается действующей.

D.3.4 По завершении анализа “причина – следствие” может оказаться уместным вернуться к исходному уравнению измерений и добавить в это уравнение какие-то новые величины, например температуру.

D.4 Пример

D.4.1 Проиллюстрируем эту процедуру на примере простого измерения плотности. Рассмотрим определение плотности этанола $d(\text{EtOH})$ путем взвешивания известного

объема V в мерной колбе массой $m_{\text{тара}}$, масса колбы с этанолом $m_{\text{общая}}$. Плотность вычисляется по уравнению

$$d(\text{EtOH}) = (m_{\text{общая}} - m_{\text{тара}}) / V$$

Для простоты рассмотрим только три влияющих фактора: калибровка средств измерений, температура и прецизионность. Рисунки D1-D3 иллюстрируют анализ источников неопределенности.

D.4.2 Диаграмма “причина – следствие” представляет собой направленную слева направо иерархическую структуру. В данном случае мы имеем на выходе определенный аналитический результат ($d(\text{EtOH})$) на рисунке D1). Стрелки, последовательно ведущие к выходу, отражают различные влияния, включающие как результаты отдельных промежуточных измерений, так и другие факторы, например, условия внешней среды или матричные эффекты. Каждая такая стрелка может нести дополнительные влияния, дающие вклад в конечный результат. Все эти эффекты отражают факторы, влияние которых может быть как переменным, так и постоянным. Неопределенность в любом из этих влияний будет давать вклад в неопределенность результата.

D.4.3 На рисунке D1 показана диаграмма, полученная на этапах 1–3. Основные ветви отражают параметры в уравнении измерений, а влияния на каждый из этих параметров показаны дополнительными стрелками. Отметим, что есть две стрелки ‘температура’, три стрелки ‘прецизионность’ и три стрелки ‘калибровка’.

D.4.4 Рисунок D2 обобщает влияние факторов прецизионности и температуры, которые сгруппированы теперь, следуя второму из уточняющих правил (то же влияние/то же время). Температуру рассматривают здесь как единый фактор, влияющий на плотность. Индивидуальные составляющие изменчивости в каждом определении дают вклад в общую изменчивость, которая будет наблюдаться при повторении всей процедуры измерения.

D.4.5 Составляющие смещения, связанные с калибровкой весов, по результатам двух взвешиваний взаимно уничтожаются, и их можно просто зачеркнуть (рисунок D3) в соответствии с первым уточняющим правилом (взаимная компенсация)

D.4.6 Наконец, оставшиеся стрелки ‘калибровка’ нужно дифференцировать как две различные составляющие, относящиеся к возможной нелинейности отклика весов и к калибровке при измерении объема.

Рисунок D1: Исходная диаграмма

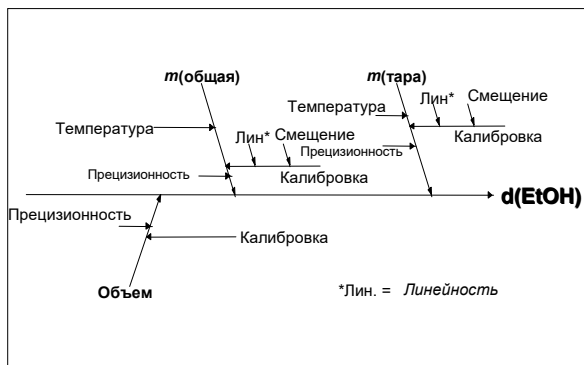


Рисунок D2: Объединение сходных эффектов

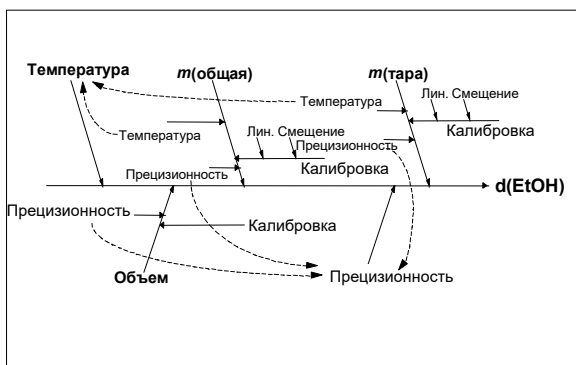
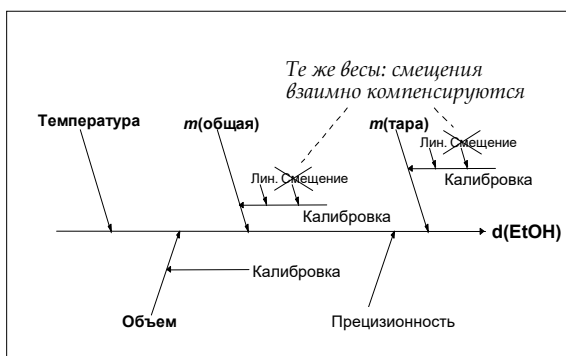


Рисунок D3: Взаимная компенсация эффектов



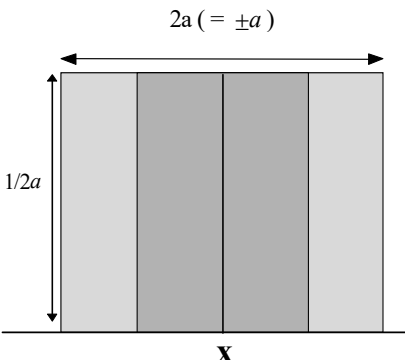
Приложение Е. Полезные статистические процедуры

Е.1 Функции распределения

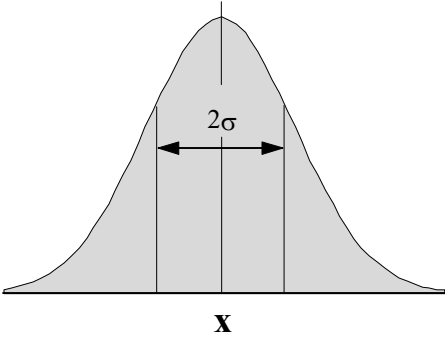
Следующая ниже таблица показывает, как следует вычислять стандартную неопределенность на основе параметров некоторых общеизвестных функций распределения, и указывает на обстоятельства, при которых их следует применять.

ПРИМЕР

Аналитик оценивает значение некоторой составляющей как “не меньше 7 и не более 10” и сознает, что это значение находится внутри указанного интервала без каких-либо оснований полагать, что какая-то часть этого интервала более вероятна, чем другая. Эта ситуация представляет собой описание прямоугольного (равномерного) распределения с шириной $2a=3$ (полушириной $a=1,5$). Используя эту функцию распределения, можно получить оценку стандартной неопределенности. Указанное выше значение $a=1,5$, приводит к стандартной неопределенности $(1,5/\sqrt{3}) = 0,87$.

Прямоугольное распределение		
Форма	Случаи применения	Стандартная неопределенность
	<ul style="list-style-type: none"> • В сертификате или иной технической документации даны пределы без указания уровня доверия, например, $(25 \pm 0,05)$ мл • Оценка дана в виде максимального диапазона $(\pm a)$ и форма распределения неизвестна. 	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$

Треугольное распределение		
Форма	Случаи применения	Стандартная неопределенность
	<ul style="list-style-type: none"> Информация о величине x не так ограничена, как в случае прямоугольного распределения. Значения в центре интервала более вероятны, чем вблизи его границ. Оценка дана в виде максимального диапазона $(\pm a)$, описываемого симметричным распределением. 	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$

Нормальное распределение		
Форма	Случаи применения	Стандартная неопределенность
	<ul style="list-style-type: none"> Оценка проводится исходя из повторных наблюдений случайной величины. Неопределенность дана в виде стандартного отклонения s, относительного стандартного отклонения s/\bar{x} или коэффициента вариации %CV без указания вида распределения. Неопределенность дана в виде 95 %-ного (или иного) доверительного интервала $x \pm c$ без указания вида распределения. 	$u(x) = s$ $u(x) = s$ $u(x) = x \cdot (s / \bar{x})$ $u(x) = \frac{\% CV}{100} \cdot x$ $u(x) = c/2$ (при 95 %) $u(x) = c/3$ (при 99,7 %)

Е.2 Метод электронных таблиц для вычисления неопределенности

Е.2.1 Компьютерные программы для работы с электронными таблицами можно использовать для упрощения расчетов, указанных в главе 8. Эта процедура использует преимущества приближенного численного дифференцирования и требует только знания формул для получения окончательного результата (включая любые необходимые поправочные коэффициенты или влияния) и числовых значений параметров и их неопределенностей. Приведенное здесь описание основывается на работе Крагтена [Н.22].

Е.2.2 В выражении для $u(y(x_1, x_2, \dots, x_n))$

$$\sqrt{\sum_{i=1,n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot u(x_i) \right)^2 + \sum_{i,k=1,n} \left(\frac{\partial y}{\partial x_i} \cdot \frac{\partial y}{\partial x_k} \cdot u(x_i, x_k) \right)}$$

при условии, что либо $y(x_1, x_2, \dots, x_n)$ является линейной функцией от x_i либо $u(x_i)$ мало по сравнению с x_i , частные производные $(\partial y / \partial x_i)$ можно аппроксимировать следующим образом:

$$\frac{\partial y}{\partial x_i} \approx \frac{y(x_i + u(x_i)) - y(x_i)}{u(x_i)}$$

При умножении на $u(x_i)$ получается неопределенность $u(y, x_i)$ величины y обусловленная неопределенностью в x_i

$$u(y, x_i) \approx y(x_1, x_2, \dots, (x_i + u(x_i)), \dots, x_n) - y(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n)$$

Таким образом, $u(y, x_i)$ представляет собой разность значений y вычисленных для $[x_i + u(x_i)]$ и x_i соответственно.

Е.2.3 Допущение о линейности или малости значений $u(x_i)/x_i$ не будет выполняться строго во всех случаях. Несмотря на это, данный метод обеспечивает точность, приемлемую для практических целей, учитывая другие допущения при оценке значений $u(x_i)$. В работе [Н.22] этот вопрос обсуждается более подробно и предлагаются методы проверки справедливости принятого допущения

Е.2.4. В предположении, что результат y является функцией четырех параметров $p, q, r,$ и s основная таблица строится следующим образом.

i) Вносят значения $p, q,$ и t и формулу для вычисления y в столбец А of the таблицы. Копируют столбец А в последующие

столбцы, последовательно для каждой переменной, от которой зависит y (см. Рисунок Е2.1). Удобно разместить значения неопределенностей $u(p), u(q)$ и т. д. в строке 1, как это показано в таблицах.

ii) Прибавляют $u(p)$ к p в ячейке В3, $u(q)$ к q в ячейке С4 и т.д., как это показано на рисунке Е2.2. После пересчета таблицы ячейка В8 дает $f(p+u(p), q, r, \dots)$ (обозначено как $f(p', q, r, \dots)$ на рисунках Е2.2 и Е2.3), ячейка С8 дает $f(p, q+u(q), r, \dots)$ и т.д.

iii) В строку 9 вносят строку 8 за вычетом А8 (например, в ячейке В9 будет В8-А8). Это дает значения $u(y, p)$ в виде

$$u(y, p) = f(p+u(p), q, r, \dots) - f(p, q, r, \dots) \text{ и т.д.}$$

ПРИМЕЧАНИЕ

Это даст разность с определенным знаком; ее величина определяется оцененной стандартной неопределенностью, а знак обозначает направление изменения.

iv) Для получения стандартной неопределенности y эти отдельные составляющие возводят в квадрат, суммируют и затем извлекают квадратный корень, при этом $u(y, p)^2$ вносят в строку 10 (рисунок Е2.3) а квадратный корень суммы – в А10. То есть ячейка А10 устанавливается на формулу

$$\text{SQRT}(\text{SUM}(\text{B10}+\text{C10}+\text{D10}+\text{E10}))$$

что дает стандартную неопределенность в y .

Е.2.5 Ячейки В10, С10 и т.д. показывают возведенные в квадрат вклады $u(y, x_i)^2 = (c_i u(x_i))^2$ индивидуальных составляющих неопределенности в y и поэтому легко видеть, какие составляющие существенны, а какие нет.

Е.2.6 По мере того как изменяются значения отдельных параметров или уточняются неопределенности, можно легко провести новые вычисления. На стадии i) вместо копирования столбца А в столбцы В–Е, копируют значения от p до s путем отсылки, т. е. ячейки В3–Е3 относят к А3, ячейки В4–Е4 относят к А4 и т.д. Горизонтальные стрелки на рисунке Е2.1 показывают это для строки 3. Заметьте, что ячейки В8–Е8 должны все равно служить основой для отнесения значений в столбцах от В до Е соответственно, как это показано на рисунке Е2.1 вертикальными

стрелками для столбца В. На стадии ii) добавляют отсылки к строке 1 (см. рисунок Е2.1). Например, ячейка В3 становится А3+В1, ячейка С4 становится А4+С1 и т.д. При таком подходе изменения параметров и неопределенностей будут немедленно отражены в общем результате (ячейка А8) и в суммарной стандартной неопределенности (ячейка А10).

Е.2.7 Если какие-либо из переменных являются коррелированными, к SUM в А10

добавляется необходимый в таких случаях дополнительный член. Например, если p и q коррелируют и коэффициент корреляции равен $r(p,q)$, то тогда до того, как извлекается квадратный корень, к вычисленной сумме добавляется дополнительный член $2 \times r(p,q) \times u(y,p) \times u(y,q)$. Поэтому корреляцию можно легко включать в рассмотрение, добавляя в таблицу соответствующие дополнительные члены.

Рисунок E2.1

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	p	p	p	p	p
4	q	q	q	q	q
5	r	r	r	r	r
6	s	s	s	s	s
7					
8	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p,q,..)$
9					
10					
11					

Рисунок E2.2

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	p	$p+u(p)$	p	p	p
4	q	q	$q+u(q)$	q	q
5	r	r	r	$r+u(r)$	r
6	s	s	s	s	$s+u(s)$
7					
8	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p',...)$	$y=f(..q',...)$	$y=f(..r',...)$	$y=f(..s',...)$
9		$u(y,p)$	$u(y,q)$	$u(y,r)$	$u(y,s)$
10					
11					

Рисунок E2.3

	A	B	C	D	E
1		$u(p)$	$u(q)$	$u(r)$	$u(s)$
2					
3	p	$p+u(p)$	p	p	p
4	q	q	$q+u(q)$	q	q
5	r	r	r	$r+u(r)$	r
6	s	s	s	s	$s+u(s)$
7					
8	$y=f(p,q,..)$	$y=f(p',...)$	$y=f(..q',...)$	$y=f(..r',...)$	$y=f(..s',...)$
9		$u(y,p)$	$u(y,q)$	$u(y,r)$	$u(y,s)$
10	$u(y)$	$u(y,p)^2$	$u(y,q)^2$	$u(y,r)^2$	$u(y,s)^2$
11					

Е.3 Оценивание неопределенности с использованием моделирования по методу Монте-Карло

Е.3.1 Введение

Рабочая группа 1 (WG1) Объединенного комитета по руководствам в области метрологии (JCGM) в 2008 году опубликовала Дополнение 1 (GS1) к Руководству по выражению неопределенности в измерениях GUM [Н.23]. Дополнение 1 описывает общий подход, названный “трансформирование распределений” для оценивания неопределенности измерений. Этот подход реализуется численно как метод имитационного моделирования Монте-Карло. При наличии подходящего программного обеспечения этот метод является простым и легким для использования. Он применим практически во всех случаях, в которых можно использовать GUM и подход Краггена; кроме того, его можно использовать, когда результат измерений вычисляется с помощью итерационной процедуры. Этот раздел дает краткое описание данного метода.

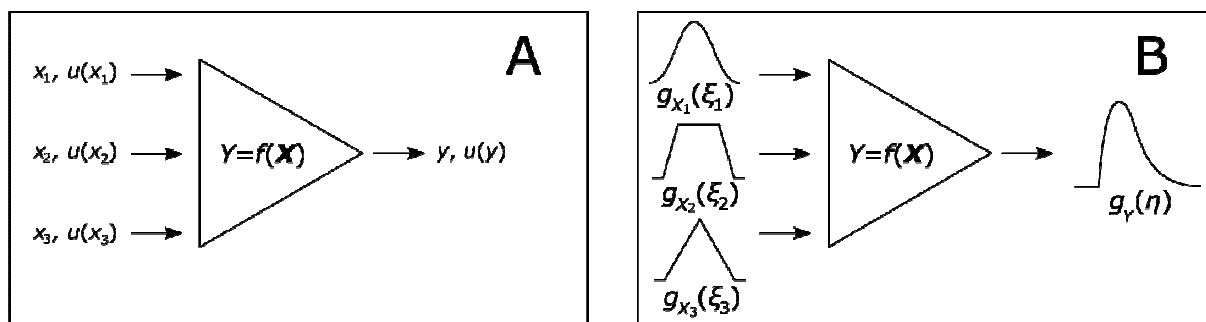
Е.3.2 Основные положения

Как и метод, изложенный в приложении Е.2, метод Монте-Карло требует наличия модели измерения, в которой описан измерительный процесс в зависимости от всех индивидуальных факторов, влияющих на результат. Модель измерений может быть выражена в виде уравнения, как в приложении Е.2, компьютерной программы или функции, которая дает результат измерения. Кроме того, для входных величин требуется информация о распределении вероятностей в виде плотности распределения (PDF), например, нормальное,

треугольное или прямоугольное распределения, описанные в приложении Е.1. Раздел 8.1. описывает, как эти плотности распределения вероятностей могут быть получены из обычно доступной информации о входных величинах, например, верхнем и нижнем пределе, оценках величин и связанных с ними стандартных неопределенностях; документ GS1 дает также дополнительное руководство и для других случаев.

В методе Монте-Карло вычисляется результат, соответствующий значению каждой входной величины, взятому случайным образом из его плотности распределения вероятностей, и это вычисление повторяется большое число раз (число испытаний), обычно от 10^5 до 10^6 . Этот процесс дает набор смоделированных результатов, которые, при определенных допущениях, формируют приближенную функцию плотности распределения вероятностей для значения измеряемой величины. Из этого набора смоделированных результатов получают среднее значение и стандартное отклонение. В Дополнении 1 к GUM они используются как оценка измеряемой величины и связанная с ней стандартная неопределенность соответственно. Этот процесс проиллюстрирован на Рисунке Е.3.1В в сравнении с обычной процедурой GUM, показанной на Рисунке Е.3.1А. Согласно GUM суммируют стандартные неопределенности оценок входных величин и получают стандартную неопределенность, связанную с

Рисунок Е.3.1



Приведено сравнение закона распространения неопределенности (А) и распространения распределений (В) для трех независимых входных величин. $g(\xi_i)$ – плотность распределения вероятностей, связанная с x_i и $g(\eta)$ – плотность распределения вероятностей результата.

оценкой измеряемой величины; Процедура, описанная в Дополнении 1 к GUM (Рисунок Е.3.1В), использует распределения входных величин для вычисления распределения выходной величины.

Е.3.3 Связь между методом Монте-Карло, GUM и подходом Крагтена

В большинстве случаев методы GUM, Крагтена и Монте-Карло дают практически одно и то же значение для стандартной неопределенности, связанной с оценкой измеряемой величины. Различия становятся заметными, когда распределения далеки от нормального и в случаях, когда зависимость результата измерения от одной или нескольких входных величин нелинейна. Базовый подход GUM, рассмотренный в главе 8., плохо применим там, где есть существенная нелинейность. Нелинейность учитывается в GUM включением в рассмотрение членов более высокого порядка (в [Н.2] это описано подробно). Если эта проблема имеет место, подход Крагтена (Приложение Е2), вероятно, даст более реалистичную оценку неопределенности, чем уравнение первого порядка в разделе 8.2.2., поскольку подход Крагтена учитывает действительные изменения результата при изменении входных величин на величину стандартной неопределенности. Метод Монте-Карло (при достаточно большом числе имитаций) даст все же лучшее приближение, потому что он дополнительно исследует экстремумы входных и выходного распределений. В тех случаях, когда распределения существенно отличаются от нормального, подход Крагтена и основной подход GUM дают оценку стандартной неопределенности, в то время как метод Монте-Карло может предоставить информацию о виде распределения и, соответственно, лучше обозначить действительный ‘интервал охвата’, чем просто интервал $y \pm U$.

Главными недостатками метода Монте-Карло являются:

- большая сложность расчетов и время вычислений, особенно когда требуется получить надежные интервалы;
- рассчитываемые неопределенности изменяются от одного испытания к другому

из-за заведомо случайного характера моделирования;

- трудно определить наиболее значимые вклады в суммарную неопределенность без повторения моделирования.

Тем не менее, совместное применение базового метода GUM, подхода Крагтена и метода Монте-Карло почти всегда полезно в разработке подходящей стратегии, так как каждый из трех подходов освещает разные стороны проблемы. Существенные различия между результатами, полученными по GUM и методу Крагтена, часто указывают на заметную нелинейность, в то время как большие различия между подходами Крагтена или GUM, с одной стороны, и методом Монте-Карло, с другой – может свидетельствовать о значительных отклонениях от нормальности. Если различные методы дают существенно разные результаты, то причина этого различия должна быть исследована.

Е.3.4 Реализация с помощью электронных таблиц

Метод Монте-Карло лучше всего реализуется с помощью специально разработанного программного обеспечения. Однако можно использовать функции электронных таблиц, указанные, например, в Таблице Е3.1, для получения оценок Монте-Карло при небольшом числе имитаций. Эта процедура вычислений иллюстрируется с помощью следующего простого примера, в котором значение y вычисляется из значений входных величин a , b и c в соответствии с уравнением

$$y = \frac{a}{b - c}$$

(Это может быть, например, массовая доля, вычисляемая из измеренной массы аналита a , общей массы b и массы тары c соответственно). Значения параметров, стандартные неопределенности и приписанные распределения приведены в строках 3 и 4 Таблицы Е3.2.

Таблица Е3.2 также иллюстрирует процедуру вычислений.

- В строки 3 и 4 электронной таблицы вводят значения входных параметров и их стандартные неопределенности (или, в

Таблица Е3.1: Формулы электронных таблиц для моделирования по методу Монте-Карло

Распределение	Формула для плотности распределения вероятностей ^{ПРИМЕЧАНИЕ1}
Нормальное	NORMINV(RAND(), x,u)
Прямоугольное	
заданная полуширина a :	$x+2*a*(RAND()-0.5)$
заданная стандартная неопределенность u :	$x+2*u*SQRT(3)*(RAND()-0.5)$
Треугольное	
заданная полуширина a :	$x+a*(RAND()-RAND())$
заданная стандартная неопределенность u :	$x+u*SQRT(6)*(RAND()-RAND())$
^t ПРИМЕЧАНИЕ2	$x+u*TINV(RAND(),v_{eff})$

ПРИМЕЧАНИЕ 1. В этой формуле x должен быть заменен значением входной величины x_i , u – соответствующей стандартной неопределенностью, a – полушириной соответствующего прямоугольного или треугольного распределения и v – подходящим числом степеней свободы.

ПРИМЕЧАНИЕ 2. Эта формула применима, когда задана стандартная неопределенность и известно, что она связана с t -распределением, имеющим v степеней свободы. Это обычно имеет место для сообщаемой стандартной неопределенности с эффективным числом степеней свободы v_{eff} .

случаях прямоугольного или треугольного распределений, полуширину интервала).

- ii) Вычисление результата y вводят в строку 3, справа от набора входных значений.
- iii) Начиная с подходящей строки ниже строки значений и неопределенностей (строка 8 является начальной в Таблице Е3.2), необходимые формулы для каждого распределения вводят под каждым входным параметром. Полезные формулы электронных таблиц для генерирования случайных выборок с использованием

различных видов плотности распределения приведены в Таблице Е3.1. Заметим, что формулы должны содержать *фиксированные* ссылки на строки, содержащие значения параметра и неопределенности (они обозначены в формуле знаком \$).

- iv) Вычисление результата y копируется в первую строку случайных значений, справа от набора значений входных величин.
- v) Строка, содержащая формулы для случайных значений и формулу соответствующего вычисленного результата, копируется ниже, чтобы получить желаемое число повторов (500 в Таблице Е3.2)
- vi) Оценка стандартной неопределенности в y , полученная по методу Монте-Карло, – это стандартное отклонение всех смоделированных значений y ; оно показано в ячейке G4 Таблицы Е3.2.

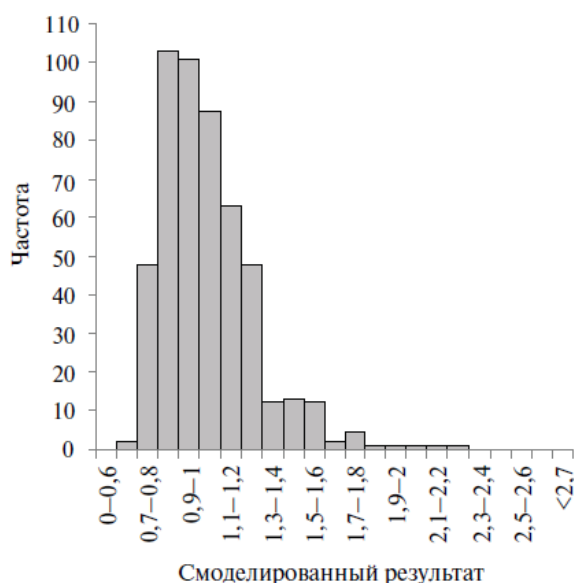
Полученное распределение можно исследовать с помощью построения гистограммы, используя встроенные функции электронных таблиц. Для приведенного здесь примера с использованием значений из Таблицы Е3.2, 500 повторов дают стандартную неопределенность в y , равную 0,23. Повторение моделирования 10 раз (путем пересчета электронной таблицы) дало значения стандартной неопределенности в диапазоне от 0,197 до 0,247. Сравнение со стандартной неопределенностью 0,187, вычисленной с использованием базового подхода GUM, показывает, что моделирование по Монте-Карло обычно дает более высокие оценки стандартной неопределенности. Причину этого можно увидеть на гистограмме смоделированных результатов (Рисунок Е3.1); хотя входные параметры имели нормальное распределение, выходная величина обнаруживает заметную положительную асимметрию, что ведет к более высокой стандартной неопределенности, чем ожидалось. Это является следствием существенной нелинейности; Отметим, что неопределенности в b и c составляют значительную долю в знаменателе $b-c$, что дает пропорционально малые значения в знаменателе и, соответственно, высокие оценки для y .

Таблица Е3.2: Реализация моделирования по методу Монте-Карло с помощью электронных таблиц

	A	B	C	D	E	F	G
1							
2			a	b	c		y
3		Значение	1,00	3,00	2,00		=C3/(D3-E3)
4		Стандартная неопределенность	0,05	0,15	0,10		=STDEV (G8:G507)
5		Распределение	Нормальное	Нормальное	Нормальное		
6							
7		Моделирование	a	b	c		y
8			=NORMINV(RAND(), C\$3,C\$4)	=NORMINV(RAND(), D\$3,D\$4)	=NORMINV(RAND(), E\$3,E\$4)		=C8/(D8-E8)
9			1,024702	2,68585	1,949235		1,39110
10			1,080073	3,054451	1,925224		0,95647
11			0,943848	2,824335	2,067062		1,24638
12			0,970668	2,662181	1,926588		1,31957
⋮			⋮	⋮	⋮		⋮
506			1,004032	3,025418	1,861292		0,86248
507			0,949053	2,890523	2,082682		1,17480
508							

Значения параметров вводят во второй строке от C2 до E2, их стандартные неопределенности - в строке ниже (C3:E3). Расчет результата y вводят в ячейку G3. Необходимые формулы для генерирования случайных чисел вводят в строку 8 вместе с копированием вычисления результата (здесь в графе G8). Следует отметить, что G8 относится к смоделированным значениям в строке 8. Строка 8 копируется ниже, что даст желаемое число повторов; на рисунке показаны результирующие случайные значения (со строки 9 и далее). Стандартная неопределенность в y вычисляется как стандартное отклонение смоделированных значений y.

Рисунок Е3.1: Пример гистограммы смоделированных результатов



Е.3.5 Практические рекомендации по использованию метода Монте-Карло для оценивания неопределенности

Число испытаний

Метод Монте-Карло дает хорошую оценку стандартной неопределенности уже при числе испытаний в несколько сотен; при 200 испытаниях оцениваемые стандартные неопределенности будут отличаться, как ожидается, на $\pm 10\%$ от оценки, в то время как при 1000 и 10000 испытаний ожидаемые диапазоны составляют примерно $\pm 5\%$ и $\pm 1,5\%$ (на основе 95 %-ного интервала для χ^2 -распределения). Принимая во внимание, что для многих входных величин неопределенности получены на основе намного меньшего числа наблюдений, сравнительно небольшое число моделирований, т. е. выборки Монте-Карло размером 500-5000 испытаний, будут, вероятно, достаточны, по меньшей мере, для исследовательских работ и часто – для предоставления информации о стандартных неопределенностях.

Доверительные интервалы, вычисляемые по методу Монте-Карло

Из результатов моделирования по методу Монте-Карло можно также оценить доверительные интервалы – без использования эффективного числа степеней свободы, например с помощью соответствующих квантилей. При этом не следует обращать внимание на излишне детальную картину полученной плотности распределения. Нужно иметь в виду, что информация, на которой основаны плотности распределения вероятностей входных величин, не всегда надежна. Хвосты распределения особенно чувствительны к имеющейся информации. Вследствие этого, как указано в GUM, раздел G 1.2, “обычно неразумно стараться обнаружить различие между очень близкими уровнями доверия (скажем, между уровнями 94 и 96 %)”. GUM указывает также, что получение интервалов с уровнями доверия 99 % и выше является особенно трудным. К тому же для получения достаточной информации о хвостах плотности распределения вероятностей выходной величины может потребоваться, по меньшей мере, 10^6

испытаний. Тогда важно обеспечить, чтобы генератор случайных чисел был способен поддерживать случайный характер для таких больших выборок из распределений входных величин; это требует наличия надежного программного обеспечения. В дополнении GSI рекомендуются некоторые надежные генераторы случайных чисел.

Смещение из-за асимметрии выходного распределения

В том случае, когда модель измерений является нелинейной, а стандартная неопределенность, связанная с оценкой y велика в сравнении с u (т. е. $u(y)/y$ существенно больше 10 %) плотность распределения вероятностей, вычисленная по методу Монте-Карло, будет, вероятно, несимметричной. В этом случае среднее значение, вычисленное из смоделированных результатов, будет отличаться от значения измеряемой величины, полученного, как в GUM, исходя из оценок входных величин. Для большинства практических целей в химических измерениях следует предоставлять результат, вычисленный из исходных входных величин. Однако для представления соответствующей стандартной неопределенности можно использовать оценку по методу Монте-Карло.

Е.3.6 Пример оценивания неопределенности с помощью метода Монте-Карло

Настоящий пример основан на Примере А2, определение концентрации гидроксида натрия с использованием стандартного образца кислого фталата калия (КНР).

Измеряемая величина – молярная концентрация NaOH, c_{NaOH} , - дается уравнением

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000 m_{\text{КНР}} P_{\text{КНР}}}{M_{\text{КНР}} V} \quad [\text{моль л}^{-1}],$$

где

$m_{\text{КНР}}$ – масса КНР,

$P_{\text{КНР}}$ – степень чистоты КНР,

$M_{\text{КНР}}$ – молярная масса КНР,

V – объем NaOH, пошедший на титрование КНР.

Некоторые из величин в этом уравнении измерений сами выражаются через другие величины. Вначале нужно представить это уравнение в виде функции главных величин, и каждая из этих величин должна быть описана плотностью распределения вероятностей – это является основой расчетов по методу Монте-Карло.

$m_{\text{КНР}}$ получают по разности взвешиваний:

$$m_{\text{КНР}} = m_{\text{КНР},1} - m_{\text{КНР},2}.$$

$M_{\text{КНР}}$ молярная масса КНР включает четыре слагаемых для четырех элементов молекулярной формулы:

$$M_{\text{КНР}} = M_{\text{C}_8} + M_{\text{H}_5} + M_{\text{O}_4} + M_{\text{K}}.$$

V зависит от температуры в лаборатории и температуры калибровки измерительного прибора:

$$V = V_T [1 + \alpha(T - T_0)]$$

где α – коэффициент объемного расширения воды, T – температура в лаборатории и T_0 – температура, при которой откалибрована колба.

Кроме того, нужно включить коэффициент R , учитывающий эффекты, связанные с повторяемостью измерений.

Результирующее уравнение измерений имеет вид

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{1000(m_{\text{КНР},1} - m_{\text{КНР},2})}{(M_{\text{C}_8} + M_{\text{H}_5} + M_{\text{O}_4} + M_{\text{K}})V_T [1 - \alpha(T - T_0)]} \quad [\text{мол л}^{-1}]$$

В зависимости от имеющейся в распоряжении информации каждая из входных величин характеризуется соответствующей плотностью распределения вероятностей. Все величины (факторы) и соответствующие распределения приведены в таблице Е3.3.

Поскольку доминирующим является вклад V_T , то для этой составляющей исследовали, помимо прямоугольной, две других плотности распределения (треугольную и нормальную) – чтобы оценить их влияние на результаты вычислений.

Стандартная неопределенность $u(c_{\text{NaOH}})$, вычисленная для концентрации c_{NaOH} с тремя различными плотностями распределения для переменной V_T очень хорошо согласуется со стандартной неопределенностью, полученной обычным путем, следуя GUM (Таблица Е3.4) или подходу Крагтена. При этом коэффициент охвата k , полученный всеми тремя способами с отсечением 2,5 % результатов на хвостах, соответствует нормальному распределению, что подтверждает правильность использования $k=2$ при вычислении расширенной неопределенности. Однако использование прямоугольного распределения для составляющей V_T заметно влияет на плотность распределения вероятностей для концентрации c_{NaOH} . Расчеты были выполнены с использованием числа испытаний от 10^4 до 10^6 ; при этом значение 10^4 давало достаточно стабильные значения k и $u(c_{\text{NaOH}})$. Больше число испытаний дает более гладкие кривые для плотности распределения вероятностей.

Таблица Е3.3: Значения факторов, их неопределенности и распределения вероятностей в примере А2

Величина	Описание	Единица	Значение	Стандартная неопределенность или полуширина	Распределение
R	фактор повторяемости	1	1,0000	0,0005	Нормальное
$m_{\text{КНР},1}$	контейнер с КНР	г	60,5450	0,00015	Прямоугольное
$m_{\text{КНР},2}$	контейнер без КНР	г	60,1562	0,00015	Прямоугольное
$P_{\text{КНР}}$	степень чистоты КНР	1	1,0000	0,0005	Прямоугольное
M_{C_8}	молярная масса C_8	моль ⁻¹	96,0856	0,0037	Прямоугольное
M_{H_5}	молярная масса H_5	моль ⁻¹	5,0397	0,00020	Прямоугольное
M_{O_4}	молярная масса O_4	моль ⁻¹	63,9976	0,00068	Прямоугольное
M_{K}	молярная масса К	моль ⁻¹	39,0983	0,000058	Прямоугольное
V_{T}	объем NaOH, пошедший на титрование КНР	мл	18,64	0,03	Прямоугольное
$T-T_0$	разность температур калибровки и применения	К	0,0	1,53	Нормальное
α	коэффициент объемного расширения	°C ⁻¹	$2,1 \times 10^{-4}$	Пренебрежимо	

Таблица Е3.4: Сравнение значений неопределенности $u(c_{\text{NaOH}})$, вычисленных по GUM и методу Монте-Карло с различными плотностями распределения (PDF) для составляющей неопределенности V_T

	V_T Треугольная PDF	V_T Нормальная PDF	V_T Прямоугольная PDF
GUM*	0,000099 моль л ⁻¹	0,000085 моль л ⁻¹	0,00011 моль л ⁻¹
Метод Монте-Карло	0,000087 моль л ⁻¹	0,000087 моль л ⁻¹	0,00011 моль л ⁻¹

* Результаты вычислений по GUM и методу Краггена [Е.2] согласуются, по меньшей мере, в двух значащих цифрах.

Рисунок Е3.2: Концентрация c_{NaOH} , вычисленная исходя из V_T с треугольной плотностью распределения

$k_{95}=1,94$, $u=0,000087$ моль л⁻¹, значение u по GUM **0,000099** моль л⁻¹

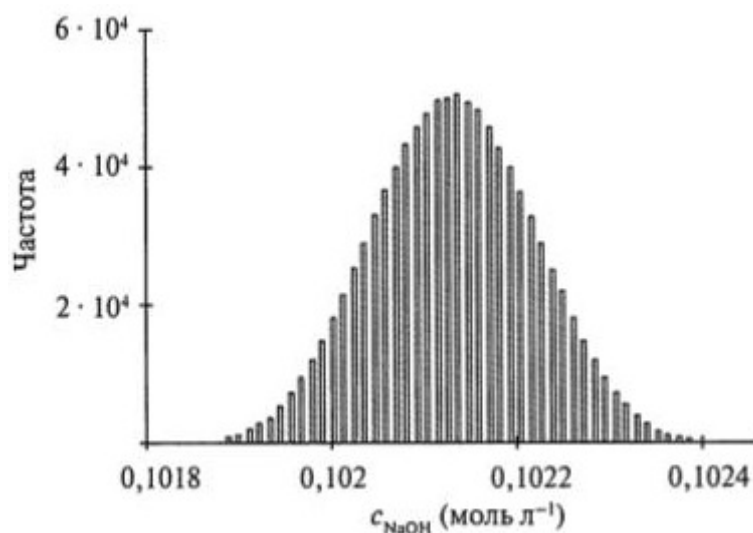
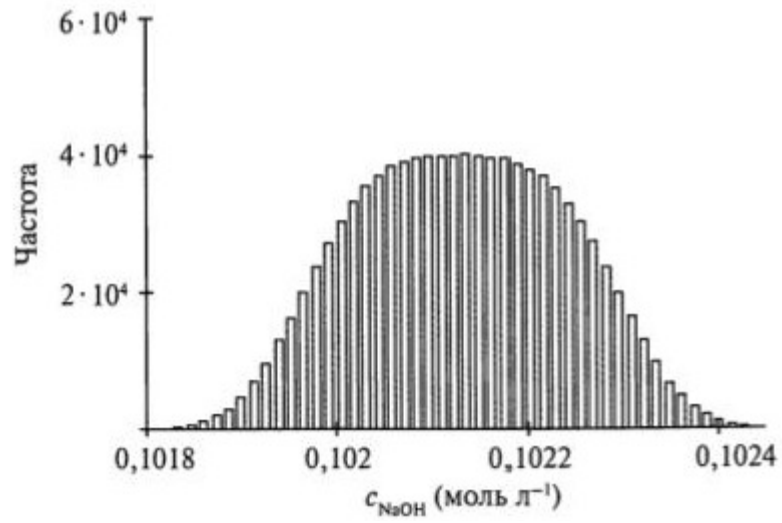


Рисунок Е3.3: Концентрация c_{NaOH} , вычисленная исходя из V_T с прямоугольной плотностью распределения
 $k_{95}=1,83$, $u=0,00011$ моль л⁻¹



Е.4 Неопределенности, связанные с линейной градуировкой по методу наименьших квадратов

Е.4.1 В аналитических методах и приборах часто применяют градуировку, получаемую путем регистрации откликов y при различных значениях содержания аналита x . В большинстве случаев принимается линейная функциональная зависимость:

$$y = b_0 + b_1x \quad (\text{Е3.1})$$

Эта градуировочная функция используется затем для вычисления концентрации x_{pred} аналита в пробе, соответствующей наблюдаемому отклику y_{obs} с помощью выражения

$$x_{\text{pred}} = (y_{\text{obs}} - b_0)/b_1 \quad (\text{Е3.2})$$

Обычно константы b_1 и b_0 находят методом взвешенных или невзвешенных наименьших квадратов на основании n пар значений (x_i, y_i) .

Е.4.2 Имеется четыре основных источника неопределенности, которые следует принимать во внимание при нахождении неопределенности концентрации x_{pred} :

- случайные колебания при измерении y , которые оказывают влияние как на отклик при градуировке y_i , так и на измеряемый отклик y_{obs} ;
- случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений x_i ;
- значения x_i и y_i могут быть подвержены влиянию постоянного неизвестного смещения, например, когда значения концентрации x получают в результате последовательных разбавлений основного раствора;
- предположение о линейности может не соответствовать действительности.

Из этих источников наиболее существенными на практике являются случайные колебания переменной y , методы оценивания неопределенности, обусловленной этим источником, подробно описаны ниже. Вкратце рассмотрены также остальные источники неопределенности и соответствующие методы оценивания.

Е.4.3 Неопределенность $u(x_{\text{pred}}, y)$ предсказываемого значения x_{pred} , обусловленная изменчивостью y , можно оценить несколькими способами.

По рассчитанной дисперсии и ковариации.

Если значения b_1 и b_0 , их дисперсии $\text{var}(b_1)$, $\text{var}(b_0)$ и ковариация $\text{covar}(b_1, b_0)$ вычисляются с помощью метода наименьших квадратов, то дисперсия x , $\text{var}(x)$, которая получается по формуле из главы 8. путем дифференцирования нормальных уравнений, определяется как

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = \frac{\text{var}(y_{\text{obs}}) + x_{\text{pred}}^2 \cdot \text{var}(b_1) + 2 \cdot x_{\text{pred}} \cdot \text{covar}(b_0, b_1) + \text{var}(b_0)}{b_1^2} \quad (\text{Е3.3})$$

и соответствующая неопределенность $u(x_{\text{pred}}, y)$ равна $\sqrt{\text{var}(x_{\text{pred}})}$.

По градуировочным данным.

Вышеприведенную формулу для $\text{var}(x_{\text{pred}})$ можно записать для набора n пар точек (x_i, y_i) , использованных для установления градуировочной зависимости:

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = \text{var}(y_{\text{obs}}) / b_1^2 + \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left(\frac{1}{\sum w_i} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{(\sum w_i x_i^2) - (\sum w_i x_i)^2 / \sum w_i} \right) \quad (\text{Е3.4})$$

где $S^2 = \frac{\sum w_i (y_i - y_{fi})^2}{(n-2)}$, $(y_i - y_{fi})$ есть

остаток для i -й точки, n – число пар точек при градуировке, b_1 – вычисленный коэффициент наклона, w_i – вес, приписанный y_i и $(x_{\text{pred}} - \bar{x})$ – разность между x_{pred} и средним \bar{x} из n значений x_1, x_2, \dots

Если веса не вводятся и дисперсия $\text{var}(y_{\text{obs}})$ основана на p измерениях, уравнение (Е3.4) принимает вид

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = \frac{S^2}{b_1^2} \cdot \left(\frac{1}{p} + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{(\sum x_i^2) - (\sum x_i)^2 / n} \right) \quad (\text{Е3.5})$$

Именно эта формула используется в примере 5,

$$S_{xx} = \frac{1}{n} \left[\sum (x_i^2) - \left(\sum x_i \right)^2 / n \right] = \sum (x_i - \bar{x})^2.$$

На основе информации, которую выдают компьютерные программы при нахождении градуировочных зависимостей.

Многие программы дают значение S , выраженное, например, в виде относительного среднего квадрата (RMS) или остаточного стандартного отклонения. Его можно использовать в уравнениях (Е3.4) или (Е3.5). Некоторые программы дают также стандартное отклонение $s(y_c)$ значения y , вычисленного по градуировочной функции для некоторого нового значения x , и его можно использовать для вычисления $\text{var}(x_{\text{pred}})$. При $p=1$ имеем

$$s(y_c) = S \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{(x_{\text{pred}} - \bar{x})^2}{\left[\sum (x_i^2) - \left(\sum x_i \right)^2 / n \right]}}$$

что при сравнении с уравнением (Е3.5) дает

$$\text{var}(x_{\text{pred}}) = [s(y_c) / b_1]^2 \quad (\text{Е3.6})$$

Е.4.4 Значения x_i могут иметь свои неопределенности, которые влияют на конечный результат. На практике эти неопределенности обычно малы по сравнению с неопределенностями откликов y_i , и ими можно пренебречь. Приблизительная оценка неопределенности $u(x_{\text{pred}}, x_i)$ значения x_{pred} из-за неопределенности значения x_i дается равенством

$$u(x_{\text{pred}}, x_i) \approx u(x_i) / n \quad (\text{Е3.7})$$

где n число точек x_i , взятых для градуировки. Это выражение можно использовать для проверки значимости $u(x_{\text{pred}}, x_i)$.

Е.4.5 Неопределенность, связанная с возможной нелинейностью зависимости y от x обычно невелика, и ее оценка не требуется. При условии, что наблюдаемые остатки не обнаруживают значимого систематического отклонения от принятой линейной модели, неопределенность, обусловленную этим допущением (в дополнение к той, которая охватывается результирующим увеличением

дисперсии в y), можно считать пренебрежимо малой. Если, однако, остатки говорят о наличии систематического смещения, то может оказаться необходимым включение в градуировочную зависимость членов более высокого порядка. Методы вычисления $\text{var}(x)$ в таких случаях можно найти в литературе. Определенный вывод может быть сделан также исходя из величины систематического смещения.

Е.4.6 Значения x и y могут быть подвержены влиянию неизвестного постоянного смещения (возникающего, например, когда значения концентрации x получают при последовательном разбавлении исходного раствора, концентрация которого имеет неопределенность по аттестованному значению). Если стандартные неопределенности y и x , обусловленные этим эффектом, обозначить через $u(y, \text{const})$ и $u(x, \text{const})$, то неопределенность значения x_{pred} определяется равенством:

$$u(x_{\text{pred}})^2 = u(x, \text{const})^2 + (u(y, \text{const}) / b_1)^2 + \text{var}(x) \quad (\text{Е3.8})$$

Е.4.7 Четыре составляющих неопределенности, описанные в разделе Е.4.2, можно вычислить с помощью уравнений (Е3.3) – (Е3.8). Тогда общая неопределенность, возникающая в результате линейной градуировки, может быть получена суммированием этих составляющих обычным путем.

Е.4.8 Рассмотренные подходы пригодны для наиболее часто встречающегося случая линейной регрессии методом наименьших квадратов. Они неприменимы, однако, для более общих задач, когда принимают во внимание неопределенности значений x или корреляцию по x и/или по y . Обсуждение этих более сложных случаев можно найти в ИСО ТС 28037, *Определение и применение линейных градуировочных функций* [Н.28].

Е.5 Представление неопределенности, зависящей от содержания аналита

Е.5.1 Введение

Е.5.1.1 В химических измерениях часто наблюдается, что доминирующие вклады в общую неопределенность изменяются примерно пропорционально содержанию аналита в широком диапазоне значений, т. е. $u(x) \propto x$. В таких случаях имеет смысл приводить неопределенность в виде относительного стандартного отклонения или коэффициента вариации (например, %CV).

Е.5.1.2 Если неопределенность не зависит от содержания аналита, например, при низких содержаниях или в относительно узком диапазоне, то обычно разумно приводить абсолютное значение неопределенности.

Е.5.1.3 В некоторых случаях важно отразить как постоянные, так и пропорциональные эффекты. Этот раздел описывает общий подход к представлению неопределенности, когда ее зависимость от содержания является существенной, и выражение неопределенности просто в виде коэффициента вариации недостаточно.

Е.5.2 Исходные положения

Е.5.2.1 Чтобы учесть как пропорциональную зависимость, так и возможность примерно постоянного значения неопределенности при изменении содержания, используется следующее общее выражение:

$$u(x) = \sqrt{s_0^2 + (x \cdot s_1)^2} \quad [1]$$

где

$u(x)$ – суммарная стандартная неопределенность результата x (т. е. неопределенность, выраженная в виде стандартного отклонения)

s_0 – постоянная составляющая неопределенности;

s_1 – коэффициент пропорциональности.

Это выражение основано на обычном методе сложения двух составляющих суммарной неопределенности в предположении, что одна составляющая (s_0) является постоянной, а другая ($x s_1$) пропорциональна содержанию. На Рисунке Е.5.1 показан график этой зависимости.

ПРИМЕЧАНИЕ

Такой подход применим только тогда, когда можно получить достаточно большое число точек. В действительности в экспериментальных исследованиях нечасто есть возможность установить подходящую параболическую зависимость. При таких обстоятельствах адекватное приближение можно получить с помощью простой линейной регрессии, включающей четыре или более значений суммарной неопределенности, полученных при различных концентрациях аналита. Эта процедура согласуется с той, которая используется при определении воспроизводимости и повторяемости согласно ИСО 5725:1994. В этом случае зависимость дается выражением

$$u(x) \approx s'_0 + x \cdot s'_1$$

Е.5.2.2 Представленный график можно разделить на три области (обозначены **A–C** на рисунке):

A: Неопределенность определяется слагаемым s_0 и примерно постоянна по величине и близка к значению s_0 .

B: Оба слагаемых дают существенный вклад; результирующая неопределенность значительно больше, чем s_0 или $x s_1$, и на графике заметна некоторая кривизна.

C: Преобладает слагаемое $x s_1$; неопределенность увеличивается приблизительно пропорционально с ростом x и близка к значению $x s_1$.

Е.5.2.3 Отметим, что в реальных условиях форма всей кривой может не проявляться. Очень часто указанный в методике диапазон содержаний аналита находится в пределах одной из трех указанных областей. Поэтому имеет смысл рассмотреть ряд особых случаев, которые подробно обсуждаются ниже.

Е.5.3 Представление неопределенности в зависимости от содержания

Е.5.3.1 В общем случае, неопределенности могут быть представлены в виде значений s_0 и s_1 . Эти значения можно использовать для того, чтобы дать оценку неопределенности в области применения методики. Такой способ особенно уместен, когда вычисления проводятся с помощью компьютера, и общая

форма уравнения может быть реализована независимо от значений параметров (один из которых может быть равен нулю – см. ниже). Поэтому рекомендуется, чтобы за исключением особых случаев, рассмотренных ниже, или когда зависимость явно нелинейна*, неопределенность представляли в виде значений s_0 , т. е. постоянной составляющей, и коэффициента s_I , характеризующего переменную составляющую.

Е.5.4. Частные случаи

Е.5.4.1. Неопределенность не зависит от содержания аналита (преобладает слагаемое s_0)

По существу, неопределенность не будет зависеть от наблюдаемого содержания аналита в следующих случаях:

- результат близок к нулю (например, ниже установленного предела обнаружения) – область **A** на Рисунке Е.5.1;
- диапазон возможных содержаний компонента, указанный в методике (или диапазон, установленный при оценивании неопределенности), мал по сравнению с найденным содержанием.

При этих обстоятельствах значение s_I можно принять равным нулю. s_0 представляет собой вычисленную стандартную неопределенность.

* Характерным примером нелинейной зависимости может служить влияние инструментальных шумов при измерении оптического поглощения вблизи верхнего предела измерений прибора. Это особенно заметно тогда, когда поглощение вычисляется исходя из пропускания (как в инфракрасной спектроскопии). В этом случае при высоких уровнях поглощения шум фоновой линии приводит к очень большой неопределенности, и эта неопределенность растет гораздо быстрее, чем можно было бы ожидать при линейной зависимости. Обычный прием состоит в уменьшении концентрации, например, с помощью разбавления, чтобы значения поглощения оставались в рабочем диапазоне; тогда используемая здесь линейная модель будет адекватна. Другие примеры связаны с ‘сигмоидальным’ характером отклика в некоторых методах иммунохимического анализа.

Е.5.4.2. Неопределенность явно зависит от содержания аналита (преобладает слагаемое s_I)

В тех случаях, когда результат далек от нуля (например, выше ‘предела определения’) и есть явное свидетельство того, что неопределенность изменяется пропорционально содержанию аналита в пределах области применения методики, доминирует член xs_I (см. область **C** на Рисунке Е.5.1). При этих обстоятельствах, а также когда область применения методики не охватывает близкие к нулю содержания, s_0 с достаточным основанием можно принять равным нулю, а s_I будет просто представлять собой неопределенность, выраженную в виде относительного стандартного отклонения.

Е.5.4.3. Промежуточный случай

В промежуточных случаях, соответствующих области **B** на Рисунке Е.5.1, можно применить два подхода:

а) Использование функциональной зависимости

Более общий подход состоит в нахождении и использовании как s_0 , так и s_I . Тогда при необходимости оценку неопределенности можно вычислить исходя из полученного результата. Если он удобен, этот подход является рекомендуемым.

ПРИМАЧАНИЕ

См. примечание к разделу Е.5.2.

б) Представление фиксированной оценки

Альтернативный прием можно использовать при испытаниях и в тех случаях, когда

- зависимость от содержания не выражена явно (т. е. нет очевидных признаков пропорциональности)

или

- диапазон значений измеряемой величины ограничен,

причем соответствующие изменения неопределенности не превышают 15 % от среднего уровня. Данный прием состоит в вычислении и представлении фиксированной оценки неопределенности, соответствующей среднему значению диапазона содержаний. Таким образом,

либо

берется среднее или типичное значение x , по которому вычисляется фиксированная оценка неопределенности, и эта оценка используется вместо индивидуальных оценок

либо

когда имеется мало данных, подтверждающих предположение о пропорциональности, получают единую оценку стандартной неопределенности на основании результатов исследования проб, охватывающих весь диапазон содержаний аналита. Такую ситуацию следует трактовать как отсутствие зависимости от содержания, и полученную оценку записывают как s_0 .

Е.5.5. Определение s_0 и s_1

Е.5.5.1. В частных случаях, когда преобладает одно из двух слагаемых, обычно достаточно использовать неопределенность, выраженную в виде стандартного отклонения или относительного стандартного отклонения, соответственно, т. е. в виде значений s_0 и s_1 . Если, однако, зависимость менее очевидна, может потребоваться нахождение s_0 и s_1 по серии оценок неопределенности при различных содержаниях аналита.

Е.5.5.2. При нахождении суммарной неопределенности исходя из составляющих, некоторые из которых зависят от содержания определяемого компонента, а другие нет, можно исследовать зависимость общей неопределенности от содержания с помощью моделирования. Рекомендуется следующая последовательность операций:

1: Вычислить (или получить экспериментально) неопределенности $u(x_i)$, по крайней мере, для десяти значений x_i , охватывающих весь допустимый диапазон содержаний.

2. Построить зависимость $u(x_i)^2$ от x_i^2
3. С помощью линейной регрессии получить оценки m и c для модели $u(x)^2 = mx^2 + c$
4. Вычислить s_0 и s_1 по формулам $s_0 = \sqrt{c}$, $s_1 = \sqrt{m}$
5. Записать s_0 и s_1

Е.5.6. Представление результатов

Е.5.6.1. Описанный здесь подход позволяет установить стандартную неопределенность любого отдельного результата. При представлении информации о неопределенности результата принимается следующая форма записи:

[результат] \pm [неопределенность]

где неопределенность в виде стандартного отклонения вычисляется, как указано выше, и увеличивается (обычно в два раза) ввиду необходимости иметь более высокий уровень доверия. Если представляют сразу несколько результатов, возможно и вполне приемлемо давать оценку неопределенности, применимую ко всем сообщаемым результатам.

Е.5.6.2. В Таблице Е.5.1 даны типичные примеры выражения неопределенности. Значения неопределенности для нескольких аналитов по списку можно представлять совместно, применяя те же принципы.

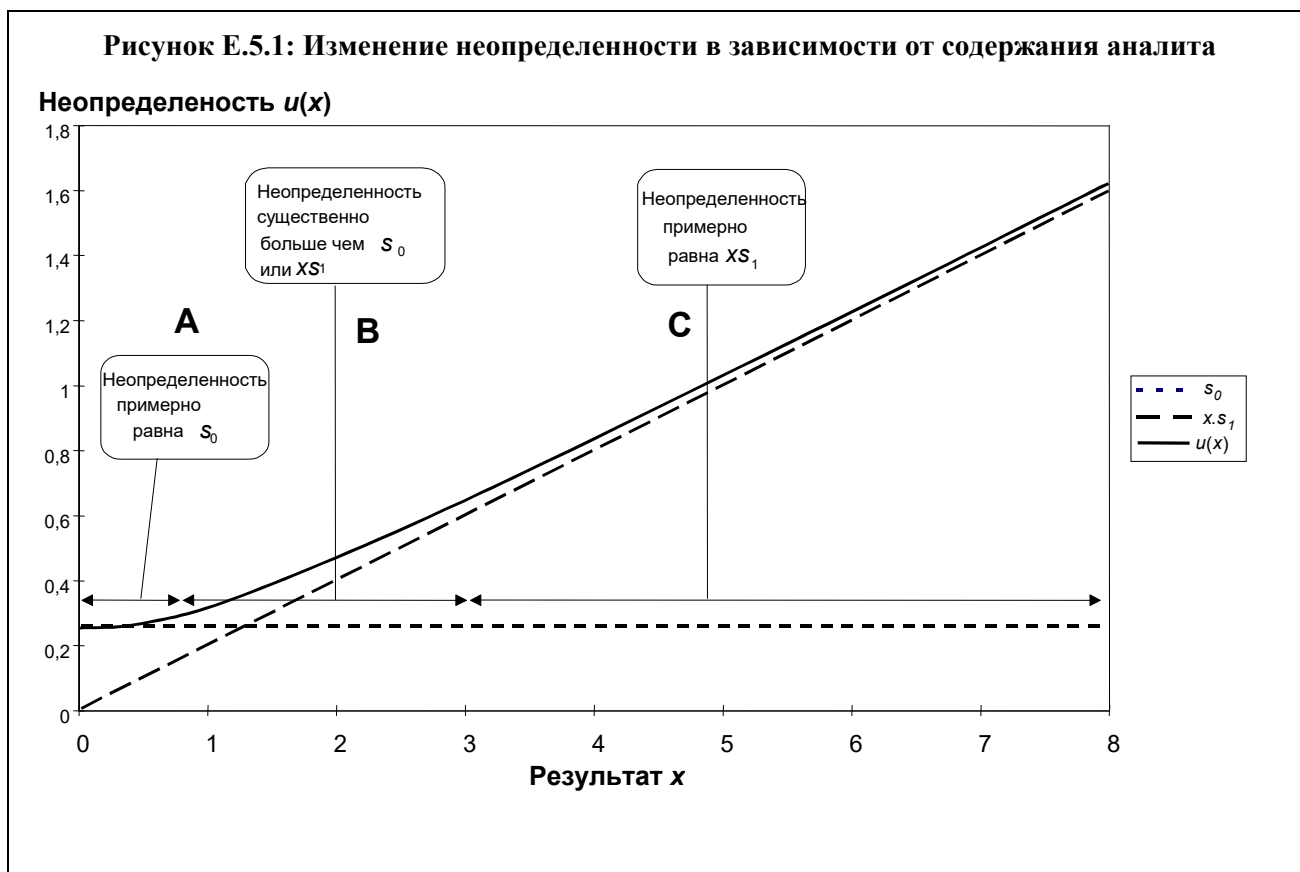
ПРИМЕЧАНИЕ

В случаях, когда, исходя из ‘предела обнаружения’ или ‘предела оповещения’, результаты представляют в виде “< x ” или “не обнаружено”, необходимо указывать значения этих пределов. Эта информация используется в дополнение к значениям неопределенности, которые относятся к результатам выше упомянутых пределов.

Таблица Е.5.1: Способы выражения неопределенности

Ситуация	Доминирующая составляющая	Примеры представления
неопределенность в основном не зависит от содержания	s_0 или фиксированная оценка (разделы Е.5.4.1. или Е.5.4.3.а)	стандартная неопределенность или расширенная неопределенность (95 %-ный уровень доверия)
неопределенность пропорциональна содержанию	$x s_1$ (раздел Е.5.4.2.)	относительная стандартная неопределенность или коэффициент вариации (например, в %)
неопределенность включает постоянное слагаемое и слагаемое, пропорциональное содержанию	промежуточный случай (раздел Е.5.4.3.)	коэффициент вариации (например, в %) или s_1 вместе с s_0

Рисунок Е.5.1: Изменение неопределенности в зависимости от содержания аналита



Приложение F. Неопределенность измерений вблизи предела обнаружения/предела определения

F.1. Введение

F.1.1. При низких концентрациях усиливается влияние различных источников помех, например, таких как:

- шум или нестабильность нулевой линии,
- мешающие компоненты, дающие вклад в (суммарный) аналитический сигнал,
- холостой опыт,
- потери при экстракции, выделении или очистке.

Вследствие этих эффектов относительная неопределенность результата анализа с уменьшением концентрации аналита постепенно увеличивается, достигая вначале значительной части самого результата, а в конечном итоге – точки, в которой (симметричный) интервал неопределенности включает и ноль. Эту область обычно ассоциируют с практическим пределом обнаружения для данного метода.

F.1.2. Терминология и соглашения, связанные с измерением и представлением данных при низких содержаниях аналита, широко обсуждались в литературе (см. библиографию [Н.29-Н.32] с примерами и определениями). Использование термина ‘предел обнаружения’ следует здесь Рекомендациям ИЮПАК [Н.31], определяющим предел обнаружения как содержание аналита, которое с высокой вероятностью приводит к заключению о его наличии в соответствии с конкретным критерием принятия решений. Этот критерий (‘критическое значение’) обычно выбирают так, чтобы обеспечить низкую вероятность утверждения, что аналит присутствует, когда он на самом деле отсутствует. Следуя этому соглашению, аналит считается присутствующим, когда наблюдаемый отклик выше критического уровня. Обычно предел обнаружения примерно в два раза превышает критическое значение, выраженное в единицах концентрации аналита.

F.1.3. Общеизвестно, что главная цель использования понятия ‘предел обнаружения’ состоит в том, чтобы установить ту область,

где метод анализа становится неэффективным для приемлемого количественного определения, и необходимы улучшения. Поэтому теоретически в этой области не следует проводить количественный анализ. Тем не менее, практическая важность информации о низких содержаниях многих веществ делает измерения в этой области неизбежными и ставит задачу представления их результатов.

F.1.4. Руководство ИСО по неопределенности измерений [Н.2] не дает прямых рекомендаций по оценке неопределенности при низких уровнях измеряемой величины и большой – по сравнению с результатами измерений – неопределенности. Действительно, ‘закон распространения неопределенностей’, описанный в главе 8 данного Руководства, в этих условиях перестает выполняться: одно из предположений, на котором основаны вычисления, состоит в том, что неопределенность мала по сравнению со значением измеряемой величины. Кроме того, с самых общих позиций, трудность проистекает уже из определения понятия неопределенность, данного в Руководстве ИСО. Хотя отрицательные наблюдения в этой области вполне возможны и даже обычны, предполагаемый определением разброс значений, если он включает значения ниже нуля, не может быть “...с достаточным основанием приписан измеряемой величине”, когда последняя представляет собой концентрацию, поскольку сама концентрация не может быть отрицательной.

F.1.5. Эти трудности не исключают применения методов, описанных в данном Руководстве, но в области низких концентраций требуется некоторая осторожность при интерпретации и представлении результатов с их неопределенностью. Цель настоящего приложения состоит в том, чтобы дать некоторые рекомендации в дополнение к тем, которые имеются в других источниках.

ПРИМЕЧАНИЕ

Сходные соображения применимы и к другим областям. Например, измерение молярной или массовой доли вблизи 100 % может привести к аналогичным трудностям.

F.2. Наблюдения и оценки

F.2.1. Основополагающий принцип измерений состоит в том, что *результаты являются оценками истинных значений*. В частности, аналитические результаты вначале получают в единицах наблюдаемого сигнала, например, мВ, единицах поглощения и т. д. Для сообщения их более широкой аудитории, заказчику или другим организациям, исходные данные необходимо перевести в соответствующую величину, такую как концентрация или количество вещества. Этот переход обычно требует процедуры градуировки (которая может включать, например, введение поправок на хорошо изученные эффекты). Однако независимо от этого преобразования полученное в опыте число остается результатом наблюдения, или сигналом. Если эксперимент проведен правильно, этот результат наблюдения представляет собой 'наилучшую оценку' значения измеряемой величины.

F.2.2. Наблюдения редко связывают с теми же принципиальными ограничениями, которые накладывают на реальные величины, в данном случае – концентрацию. Например, вполне можно сообщить о 'наблюдаемой концентрации', т. е. об оценке, которая лежит ниже нуля. Равным образом разумно говорить о разбросе возможных *наблюдений*, который захватывает отрицательную область значений. Например, при выполнении измерений на пробе, которая не содержит определяемого компонента, в отсутствие систематического смещения *можно* представить себе, что примерно половина наблюдений окажется ниже нуля. Другими словами, записи типа

$$\text{наблюдаемая концентрация} = 2,4 \pm 8 \text{ мг л}^{-1}$$

$$\text{наблюдаемая концентрация} = -4,2 \pm 8 \text{ мг л}^{-1}$$

не только возможны, но и могут считаться вполне обоснованными в отношении наблюдений и их средних значений.

F.2.3. При представлении результатов наблюдений и их неопределенностей под-

готовленной аудитории нет никаких препятствий или противоречий в представлении наилучшей оценки величины и связанной с этой оценкой неопределенности даже в том случае, когда результат означает физически невозможную ситуацию. Действительно, при некоторых обстоятельствах (например, при представлении значения холостого опыта, которое будет использоваться затем в качестве поправки к результатам) абсолютно необходимо сообщить результат наблюдения и его неопределенность, как бы велика она ни была.

F.2.4. Это остается верным и тогда, когда конечное использование результата не определено. Поскольку возможно непосредственное использование результата наблюдений и связанной с ним неопределенности (например, в последующих вычислениях, анализе тенденций или новой интерпретации), исходные наблюдения всегда должны быть доступны.

F.2.5. Таким образом, идеальный вариант состоит в представлении достоверных результатов наблюдений и связанных с ними неопределенностей независимо от их значений.

F.3. Интерпретация результатов и установление соответствия

F.3.1. Несмотря на вышесказанное, следует признать, что многие протоколы анализа и утверждения о соответствии заданным пределам включают некоторую интерпретацию, полезную для конечного пользователя. Обычно такая интерпретация состоит в уместном для данной ситуации и достаточно обоснованном заключении относительно содержания анализа в объекте анализа. Интерпретация отражает реальность окружающего мира, и указание реальных границ содержания отвечало бы интересам конечного пользователя. То же можно сказать и в отношении оценки неопределенности ‘реальных’ значений. В следующих параграфах описаны некоторые принятые подходы. Первый параграф (использование выражений ‘менее чем’ или ‘более чем’) в целом соответствует существующей практике. Раздел F.5. описывает подход, основанный на свойствах классических доверительных интервалов. Он очень прост в применении и, как правило, будет достаточен для большинства повседневных задач. Однако в ситуациях, когда наблюдения особенно часто оказываются меньше нуля (или больше 100 %), классический подход может приводить к нереально узким интервалам. В этих случаях, по-видимому, более подходит Байесовский подход, описанный в разделе F.6.

F.4. Использование выражений ‘менее чем’ или ‘более чем’ при представлении результатов

F.4.1. В тех случаях, когда конечное использование представляемых результатов совершенно ясно и когда невозможно информировать пользователя о природе полученных наблюдений, применение выражений типа ‘менее чем’, ‘более чем’ и им подобных должно следовать общим рекомендациям по представлению результатов в области низких содержаний (например, [H.31]).

F.4.2. Уместно только сделать одно предостережение. Большинство работ, обсуждающих возможности обнаружения при низких концентрациях, опирается, главным

образом, на статистику повторных наблюдений. Читателям данного руководства должно быть ясно, что наблюдаемая изменчивость только в редких случаях является верным ориентиром в оценивании полной неопределенности результатов. Так же, как и в любой другой области измерений, необходимо уделять должное внимание всем источникам неопределенности, влияющим на сообщаемый результат.

F.5. Расширенная неопределенность вблизи нуля: классический подход

F.5.1. Искомый интервал неопределенности должен удовлетворять трем основным требованиям:

1. Он должен лежать внутри диапазона возможных значений (для концентрации ‘диапазон возможных значений’ простирается от нуля и выше).
2. Вероятность охвата должна соответствовать определенному доверительному уровню, так что интервал, заявленный как примерно 95 %-ный, должен, как ожидается, содержать истинное значение в 95 % случаев.
3. Представляемые результаты в долгосрочной перспективе должны иметь минимальное смещение.

F.5.2. Если расширенная неопределенность была рассчитана с использованием классической статистики, то интервал, включая ту его часть, которая находится ниже нуля, будет, по определению, иметь 95 %-ную вероятность охвата. Однако поскольку (истинное) значение измеряемой величины не может находиться вне диапазона возможных значений, то можно просто сократить этот интервал на краю диапазона, сохранив при этом требуемую 95 %-ную вероятность охвата. Усеченный классический доверительный интервал в точности сохраняет 95 %-ную вероятность охвата; этот простой подход легко осуществить на практике.

F.5.3. В том случае, когда средний результат находится вне диапазона возможных значений и требуется указать интервал для истинного значения содержания, сообщаемый результат

следует просто сдвинуть к нулю. Такой сдвиг ведет, однако, к небольшому постоянному смещению, которое может быть не вполне приемлемо для пользователей (или провайдеров программ проверки квалификации), желающих иметь исходные данные для собственного статистического анализа. Эти пользователи будут настаивать на исходных данных независимо от наличия естественных пределов. Тем не менее, можно показать, что простое усечение на уровне нуля дает наименьшее смещение среди возможных вариантов действий в этой ситуации.

F.5.4. Если следовать вышеуказанной процедуре, интервал неопределенности становится все более асимметричным по мере того, как результат приближается к естественному пределу. Рисунок ниже иллюстрирует эту ситуацию, когда измеренное

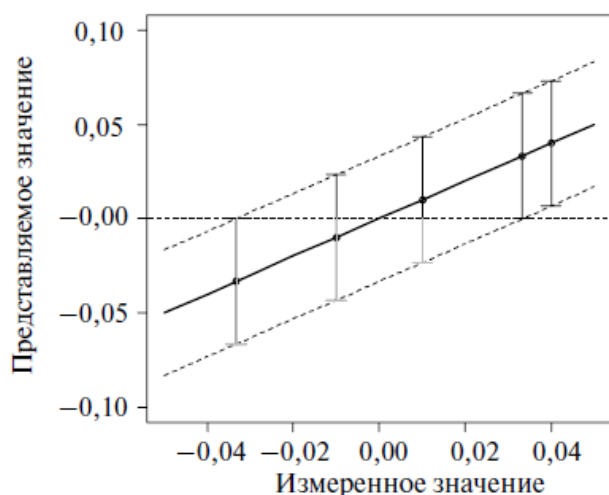


Рисунок F.5.1: Усечение классического доверительного интервала в области, близкой к нулю. Среднее значение меняется между -0,05 и 0,05, а стандартное отклонение зафиксировано как 0,01. Жирная диагональная линия показывает, как изменяется представляемое значение (в области до усечения) в зависимости от наблюдаемого значения; диагональные пунктирные линии показывают соответствующий интервал. Сплошные вертикальные линии с одной 'засечкой' показывают интервал неопределенности после усечения. Видно, что при наблюдаемых значениях меньше нуля простой усеченный интервал становится неоправданно узким (см. параграф F.5.5).

среднее по мере уменьшения представляют до тех пор, пока оно не окажется ниже нуля; при дальнейшем снижении результат представляют как ноль.

F.5.5. В конечном итоге классический интервал оказывается целиком вне естественного предела, подразумевая 'подогнанный' интервал $[0, 0]$. С достаточным основанием это может служить указанием на то, что получаемые результаты не соответствуют реальному содержанию. В нормальной ситуации аналитик должен обратиться к исходным данным и выяснить причину этой несогласованности, как, впрочем, и любого другого аномального результата контроля качества.

F.5.6. Если наряду с (асимметричным) интервалом расширенной неопределенности необходимо указать стандартную неопределенность, рекомендуется, чтобы была представлена исходная стандартная неопределенность, использованная для построения доверительного интервала.

F.6. Расширенная неопределенность вблизи нуля: Байесовский подход

F.6.1. Байесовские методы позволяют объединять измерительную информацию с имеющейся априорной информацией о возможном (или подобном) распределении значений измеряемой величины. Этот подход объединяет 'априорное' распределение с правдоподобием (распределением, выведенным только на основании результатов измерений) для получения 'апостериорного распределения' значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине. Интервал неопределенности выбирают так, чтобы он содержал подходящую долю распределения, а представляемым значением может быть любое значение, которое описывает положение этого распределения. Можно использовать, например, среднее значение, медиану и моду апостериорного распределения.

F.6.2. Если известно, что величина находится в определенном диапазоне (например, выше нуля), а измерительная информация получается в форме t -распределения, можно показать [Н.32], что результирующее

распределение возможных значений приближенно является усеченным t -распределением. Для получения результата с наименьшим смещением и интервала неопределенности с подходящей вероятностью охвата рекомендуется, чтобы:

i) была представлена мода апостериорного распределения. В случае усеченного t -распределения нужно указать либо наблюдаемое среднее значение, либо ноль, если наблюдаемое среднее значение находится ниже нуля;

ii) искомый интервал был вычислен как интервал максимальной плотности, содержащий требуемую долю апостериорного распределения. Интервал максимальной плотности является минимальным, содержащим требуемую долю распределения.

F.6.3. Для t -распределения, основанного на наблюдаемом значении \bar{x} , стандартной неопределенности u и (эффективном) числе степеней свободы ν_{eff} интервал максимальной плотности для случая, когда нижняя граница совпадает с нулем, при уровне доверия p можно получить следующим образом:

i) вычисляют

$$P_{\text{tot}} = 1 - P_t(-\bar{x}/u, \nu_{\text{eff}})$$

где $P_t(q, \nu)$ кумулятивная вероятность для t -распределения Стьюдента;

ii) принимают

$$q_1 = q_t(1 - (1 - pP_{\text{tot}})/2, \nu_{\text{eff}})$$

где $q_t(P, \nu)$ квантиль t -распределения Стьюдента для кумулятивной вероятности P и числа степеней свободы ν_{eff} , p – требуемый уровень доверия (usually 0,95);

iii) если $(\bar{x} - uq_1) \geq 0$, искомый интервал равен $\bar{x} \pm uq_1$; если $(\bar{x} - uq_1) < 0$, то интервал устанавливают как

$$[0, \bar{x} + uq_t(P_t(-\bar{x}/s, \nu_{\text{eff}}) + pP_{\text{tot}} \cdot \nu_{\text{eff}})]$$

ПРИМЕЧАНИЕ

При использовании электронными таблицами MS Excel или OpenOffice Calc значения P_t и q_t получают следующим образом:

$$P_t(q, \nu) = \begin{cases} \text{TDIST}(\text{ABS}(q), \nu, 2)/2 & q < 0 \\ 1 - \text{TDIST}(q, \nu, 2)/2 & q \geq 0 \end{cases}$$

$$q_t(P, \nu) = -1 - \text{TINV}(2*(1-P), \nu),$$

где q и ν в табличных формулах нужно заменить на требуемый квантиль $(-\bar{x}/u)$ и, соответственно, число степеней свободы ν_{eff} ; P – это кумулятивная вероятность, (равная, например, 0,95).

Некоторая дополнительная сложность возникает из-за того, что функция TDIST дает для P_t только верхнюю одностороннюю вероятность, а функция TINV – только двустороннее значение q_t .

F.6.4. Байесовский подход дает такое же минимальное смещение, как и классический подход, описанный в разделе F.5., но обладает тем полезным свойством, что, когда наблюдаемое среднее оказывается ниже нуля, получающаяся неопределенность возрастает. Это свойство делает такой подход особенно подходящим для представления результатов, которые постоянно оказываются очень близко к пределу, например, к нулю или 100 %, как при оценивании степени чистоты высокочистых веществ. При этом получается существенно более узкий интервал, чем при классическом подходе, $0 < \bar{x} < 5u$, и соответствующая вероятность охвата не равна точно 0,95.

F.6.5. Что касается классического подхода, вычисление измеренного значения и интервала неопределенности должно производиться только после того, как завершены все другие вычисления. Например, при суммировании нескольких значений, близких к нулю, *сначала* нужно найти искомый результат, оценить его стандартную неопределенность и лишь *затем* вычислять расширенную неопределенность.

F.6.6. Если наряду с (асимметричным) интервалом неопределенности необходимо указать стандартную неопределенность, рекомендуется, как и для классического подхода, чтобы была представлена исходная стандартная неопределенность, использованная для построения этого интервала.

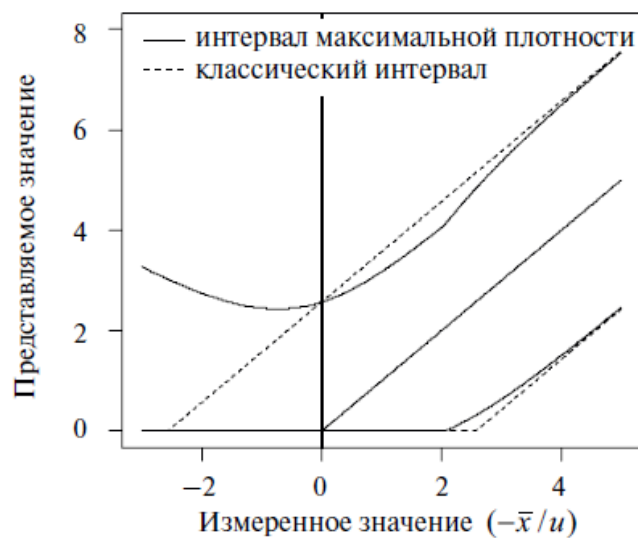


Рисунок F.6.1: Байесовский интервал максимальной плотности (сплошная линия) как функция \bar{x} для 5 степеней свободы. Пунктирная линия показывает соответствующий классический интервал.

Приложение G. Типичные источники и значения неопределенности

В приведенных ниже таблицах собрана информация о типичных составляющих неопределенности в аналитических измерениях. Здесь представлены:

- конкретная измеряемая величина или экспериментальная операция (определение массы, объема и т. д.);
- основные составляющие и источники неопределенности в каждом случае;
- предлагаемый метод нахождения неопределенности от каждого источника;

пример типичного случая, взятый из текста документа.

Эти таблицы предназначены только для обобщения и указания типичных методов оценивания неопределенности в химическом анализе. Их нельзя считать исчерпывающими, и, кроме того, приведенные здесь числовые значения не следует использовать непосредственно, без дополнительного подтверждения. Однако эти значения могут помочь в решении вопроса о том, является ли существенной какая-либо конкретная составляющая неопределенности.

Количественное описание неопределенности Приложение G – Типичные источники

Величина / операция	Составляющие неопределенности	Источники	Метод определения	Типичные значения	
				Пример	Значение
Масса	Неопределенность калибровки весов	Ограниченная точность калибровки	Указывается в сертификате калибровки; преобразуется в стандартную неопределенность	Весы с четырехразрядной шкалой	0,5 мг
	Нелинейность		i) Эксперимент с набором калиброванных гирь ii) Документация производителя		Приблизительно 0,5 единицы наименьшего разряда
	Считываемость показаний	Ограниченное разрешение на дисплее или шкале	По наименьшему разряду шкалы		0,5 единицы наименьшего разряда/ $\sqrt{3}$
	Суточный дрейф	Разные, включая температуру	Стандартное отклонение контрольных взвешиваний за длительный период времени. При необходимости вычисляют в виде относительного стандартного отклонения		Приблизительно 0,5 единицы наименьшего разряда
	Изменчивость от взвешивания к взвешиванию	Разные	Стандартное отклонение результатов последовательных взвешиваний пробы или контрольных взвешиваний		Приблизительно 0,5 единицы наименьшего разряда
	Влияния плотности (по соглашению об условной плотности) ПРИМЕЧАНИЕ1	Несовпадение плотности гирь и пробы вызывает различие в выталкивающей силе воздуха	Рассчитывают исходя из известной или предполагаемой плотности пробы и типичных атмосферных условий	Сталь, никель алюминий твердые органические вещества вода углеводороды	1 ppm 20 ppm 50-100 ppm 65 ppm 90 ppm
	Влияния плотности (в пересчете на условия вакуума) ПРИМЕЧАНИЕ1	Как и выше	Вычисляют выталкивающую силу воздуха для пробы и вычитают выталкивающую силу воздуха для гирь	100 г воды 10 г никеля	+0,1 г (различие) <1 мг (различие)

ПРИМЕЧАНИЕ 1. При определении фундаментальных констант или воспроизведении единиц СИ значения массы по результатам взвешивания обычно приводят к условиям вакуума. В большинстве других ситуаций на практике массу определяют исходя из единой условной плотности, как это установлено МОЗМ [Н.33]. Это соглашение состоит в том, что указывают массу для плотности воздуха, равной $1,2 \text{ кг м}^{-3}$ и плотности материала 8000 кг м^{-3} , что соответствует взвешиванию стали на уровне моря при нормальных атмосферных условиях. Поправка на выталкивающую силу для найденной таким образом массы равна нулю, когда плотность материала составляет 8000 кг м^{-3} , а плотность воздуха $1,2 \text{ кг м}^{-3}$. Поскольку плотность воздуха обычно очень близка к этому последнему значению, то соответствующую поправку можно не вводить. Приведенные в таблице значения стандартной неопределенности (в случае единой условной плотности) пригодны в качестве предварительных оценок неопределенности результатов взвешивания без поправок на выталкивающую силу воздуха на уровне моря. Масса,

Количественное описание неопределенности Приложение G – Типичные источники

определенная по соглашению о единой условной плотности, может, однако, отличаться от “действительной массы” (в вакууме) на 0,1 % или более (см. данные об этих различиях в нижней части таблицы).

Величина / операция	Составляющие неопределенности	Источники	Метод определения	Типичные значения	
				Пример	Значение
Объем (жидкости)	Неопределенность калибровки	Ограниченная точность калибровки	Указывается в документации изготовителя, преобразуется в стандартную неопределенность Для стеклянной посуды класса А (ASTM) с объемом V предел приблизительно равен $V^{0,6}/200$	Пипетка 10 мл (Класс А)	$0,02/\sqrt{3} = 0,01$ мл*
	Температура	Отличие температуры от той, при которой проводилась калибровка, вызывает отклонение объема от установленного	$\Delta T \cdot \alpha / (2\sqrt{3})$ дает относительную стандартную неопределенность, где ΔT – возможный диапазон температур и α – коэффициент объемного расширения жидкости; ориентировочные значения α : $2 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ для воды и $1 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для органических жидкостей В случае мерной посуды, изготовленной из пластика, может потребоваться также учет коэффициента расширения сосуда	100 мл воды	0,03 мл для отклонения температуры в пределах 3 °C Типичное значение α для полипропилена $4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$
	Колебания от операции к операции	Различные	Стандартное отклонение результатов последовательных операций по заполнению и взвешиванию	Пипетка 25 мл	Повторные заполнения и взвешивания: $s = 0,0092$ мл

* Предполагается прямоугольное распределение

Величина / операция	Составляющие неопределенности	Источники	Метод определения	Типичные значения	
				Пример	Значение
Концентрация аналита из сертификата на стандартный образец	Степень чистоты	Примеси уменьшают содержание основного компонента; они могут также мешать измерению.	Устанавливается на основании сертификата изготовителя. В сертификате обычно даны пределы (без указания вероятности); их следует рассматривать как границы прямоугольного распределения и делить на $\sqrt{3}$. ПРИМЕЧАНИЕ: В тех случаях, когда природа примесей не установлена, может потребоваться дополнительное рассмотрение или проверка для установления пределов содержания примесей.	Стандартный образец кислого фталата калия; аттестован как $(99,9 \pm 0,1) \%$	$0,1/\sqrt{3} = 0,06 \%$
	Концентрация вещества в растворе (аттестованное значение)	Неопределенность аттестованного значения концентрации	Устанавливается на основании сертификата изготовителя. В сертификате обычно даны пределы (без указания вероятности); их следует рассматривать как границы прямоугольного распределения и делить на $\sqrt{3}$.	Раствор ацетата кадмия в 4 %-ной уксусной кислоте; аттестован как $(1000 \pm 2) \text{ мг л}^{-1}$	$2/\sqrt{3} = 1,2 \text{ мг л}^{-1}$ (0,0012 в виде относительного стандартного отклонения)*
	Концентрация вещества в растворе, приготовленном из стандартного образца	Неопределенности аттестованного значения и операций приготовления раствора	Суммируют значения неопределенности в виде относительного стандартного отклонения.	Раствор ацетата кадмия после трех разбавлений от 1000 до $0,5 \text{ мг л}^{-1}$	$\sqrt{0,0012^2 + 0,0017^2 + 0,0021^2 + 0,0017^2}$ $= 0,0034$ как относительное стандартное отклонение

* Предполагается прямоугольное распределение

Величина / операция	Составляющие неопределенности	Источники	Метод определения	Типичные значения	
				Пример	Значение
Поглощение	Калибровка прибора ПРИМЕЧАНИЕ. Эта составляющая относится к оптическому поглощению, а не к концентрации, которую находят с помощью градуировочной характеристики	Ограниченная точность калибровки	Указывается в сертификате калибровки в форме пределов; преобразуется в стандартную неопределенность.		
	Колебания от измерения к измерению	Различные	Стандартное отклонение результатов параллельных измерений или данные по обеспечению качества.	Среднее из 7 измерений поглощения с $s=1,63$	$1,63/\sqrt{7} = 0,62$
Пробоотбор	Неоднородность	Подпробы, отобранные из неоднородного материала в общем случае не будут точно представлять среднее содержание аналита. ПРИМЕЧАНИЕ. Случайный пробоотбор в общем случае дает нулевое смещение. Может потребоваться проверка того, что пробоотбор действительно является случайным.	i) Стандартное отклонение результатов, полученных на отдельных подпробах (когда неоднородность велика по сравнению с точностью анализа). ii) Стандартное отклонение оценивается из известных или предполагаемых параметров совокупности.	Отбор проб хлеба в предположении двузначной неоднородности (см. Пример A4)	Для 15 из 72 загрязненных и 360 незагрязненных порций, отобранных от общей массы: относительное стандартное отклонение равно 0,58

Величина / операция	Составляющие неопределенности	Источники	Метод определения	Типичные значения	
				Пример	Значение
Извлечение при экстракции	Средняя степень извлечения	Экстракция редко, когда бывает полной и может включать или добавлять мешающие влияния	Вычисляют степень извлечения в процентах с использованием подходящего образца сравнения или с помощью введения добавок. Неопределённость получают исходя из стандартного отклонения среднего в экспериментах по извлечению. ПРИМЕЧАНИЕ. Извлечение может быть вычислено также исходя из ранее найденных коэффициентов распределения.	Извлечение пестицида из хлеба; 42 опыта, среднее 90 %, s=28% (см. Пример А4)	$28/\sqrt{42} = 4,3 \%$ (0,048 в виде относительного стандартного отклонения)
	Колебания от операции к операции	Различные	Стандартное отклонение результатов параллельных определений.	Извлечение пестицида из хлеба по данным парных определений (см. Пример А4)	0,31 в виде относительного стандартного отклонения

Приложение Н. Библиография

- H.1. ISO/IEC 17025:2005. General Requirements for the Competence of Calibration and Testing Laboratories. ISO, Geneva (2005).
- H.2. Guide To The Expression Of Uncertainty In Measurement. ISO, Geneva (1993). (ISBN 92-67-10188-9) (Reprinted 1995: Reissued as ISO Guide 98-3 (2008), also available from <http://www.bipm.org> as JCGM 100:2008)
- H.3. EURACHEM Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Laboratory of the Government Chemist, London (1995). ISBN 0-948926-08-2
- H.4. EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second Edition. Laboratory of the Government Chemist, London (2000). ISBN 0-948926-15-5. Also available from <http://www.eurachem.org>.
- H.5. EURACHEM Guide, Terminology in Analytical Measurement - Introduction to VIM 3 (2011). Available from <http://www.eurachem.org>.
- H.6. EURACHEM/CITAC Guide, Measurement uncertainty arising from sampling: A guide to methods and approaches. EURACHEM, (2007). Available from <http://www.eurachem.org>.
- H.7. ISO/IEC Guide 99:2007, International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms (VIM). ISO, Geneva, (2007). (Also available from <http://www.bipm.org> as JCGM 200:2008)
- H.8. ISO 3534-2:2006. Statistics - Vocabulary and Symbols - Part 2: Applied statistics. ISO, Geneva, Switzerland (2006).
- H.9. EURACHEM/CITAC Guide: Traceability in Chemical Measurement (2003). Available from <http://www.eurachem.org> and <http://www.citac.cc>.
- H.10. Analytical Methods Committee, *Analyst* (London). **120** 29-34 (1995).
- H.11. EURACHEM, The Fitness for Purpose of Analytical Methods. (1998) (ISBN 0-948926-12-0)
- H.12. ISO/IEC Guide 33:1989, Uses of Certified Reference Materials. ISO, Geneva (1989).
- H.13. International Union of Pure and Applied Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, **67**, 331-343, (1995).
- H.14. ISO 5725:1994 (Parts 1-4 and 6). Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. ISO, Geneva (1994). See also ISO 5725-5:1998 for alternative methods of estimating precision.
- H.15. ISO 21748:2010. Guide to the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation. ISO, Geneva (2010).
- H.16. M Thompson, S L R Ellison, R Wood; The International Harmonized Protocol for the proficiency testing of analytical chemistry laboratories (IUPAC Technical Report); *Pure Appl. Chem.* **78**(1) 145-196 (2006).
- H.17. EUROLAB Technical Report 1/2002, Measurement uncertainty in testing, EUROLAB (2002). Available from <http://www.eurolab.org>.
- H.18. EUROLAB Technical Report 1/2006, Guide to the Evaluation of Measurement Uncertainty for Quantitative Test Results, Eurolab (2006). Available from <http://www.eurolab.org>.

- H.19. EUROLAB Technical Report 1/2007, Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation. EUROLAB (2007). Available from <http://www.eurolab.org>.
- H.20. NORDTEST Technical Report 537: Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. NORDTEST 2003 (www.nordtest.org)
- H.21. I. J. Good, Degree of Belief, in Encyclopaedia of Statistical Sciences, Vol. 2, Wiley, New York (1982).
- H.22. J. Kragten, Calculating standard deviations and confidence intervals with a universally applicable spreadsheet technique, *Analyst*, **119**, 2161-2166 (1994).
- H.23. Evaluation of measurement data – Supplement 1 to the “Guide to the expression of uncertainty in measurement” – Propagation of distributions using a Monte Carlo method, JCGM 101:2008, <http://www.bipm.org/en/publications/guides/gum.html>
- H.24. EURACHEM/CITAC Guide: The use of uncertainty information in compliance assessment (2007). Available from <http://www.eurachem.org>.
- H.25. British Standard BS 6748:1986, Limits of metal release from ceramic ware, glassware, glass ceramic ware and vitreous enamel ware.
- H.26. S. L. R. Ellison, V. J. Barwick. *Accred. Qual. Assur.* **3** 101-105 (1998).
- H.27. ISO 9004-4:1993, Total Quality Management. Part 2. Guidelines for quality improvement. ISO, Geneva (1993).
- H.28. ISO/TS 28037:2010, Determination and use of straight-line calibration functions. ISO, Geneva (2010).
- H.29. H. Kaiser, *Anal. Chem.* **42** 24A (1970).
- H.30. L.A. Currie, *Anal. Chem.* **40** 583 (1968).
- H.31. L. A. Currie. Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities, *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 67, No. 10, pp. 1699-1723, (1995).
- H.32. Analytical Methods Committee. Measurement uncertainty evaluation for a non-negative measurement: an alternative to limit of detection. *Accred. Qual. Assur.* Vol 13, pp 29-32 (2008)
- H.33. OIML D 28:2004 Conventional value of the result of weighing in air.

