

УДК 006.91 (083.131)

А.А. Полищук<sup>1</sup>, Т.Н. Мозолева<sup>1</sup>, К.А. Полищук<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ООО «Инфокс» филиал «Инфоксводоканал», Одесса, Украина

<sup>2</sup>Киевский национальный университет им. Т.Г. Шевченко, Киев, Украина

## ПРИМЕНЕНИЕ ОСНОВНЫХ СПОСОБОВ ОЦЕНКИ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ В ПРАКТИКЕ ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

*Оценивание неопределенности обязательно для многих измерений. На основе интервала, определенного расширенной неопределенностью результата измерения, делается вывод о соответствии продукции требованиям стандарта. В данной работе рассмотрено оценивание расширенной неопределенности с помощью модельного и эмпирических подходов на примере определения хлоридов в питьевой воде. Приведено сравнение результатов и перспективы применения различных подходов в оценке неопределенности измерений на практике.*

**Ключевые слова:** неопределенность измерений, методы оценки, практические результаты.

### Введение

Без информации о неопределенности измерения трудно разумно интерпретировать результат работы химика-аналитика. Неопределенность измерения позволяет нам оценить, будут ли результаты пригодными для конечной цели проводимого анализа. В одном случае может допускаться относительно большая неопределенность, в другом она может быть абсолютно недопустима. Хотя неопределенность обозначает „сомнение”, обладание знанием о неопределенности измерения позволяет нам количественно оценить это сомнение.

Согласно п. 5.4.6. ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 [1] от современной испытательной лаборатории требуется "...мати і застосовувати процедури оцінювання невизначеності вимірювання." Оценивание неопределенности измерения в испытательных лабораториях Украины является ключевым фактором при сопоставлении результатов испытаний с европейскими и мировыми лабораториями.

Оценка неопределенности измерения учитывает эффект всех значимых факторов, как случайных, так и систематических, вызывающих различия в результатах измерения.

### Основной материал

В качестве основных подходов, с помощью которых можно получить полную оценку неопределенности, в научно-практических публикациях предлагаются модельный и три экспериментальных подхода [2].

В случае моделирования неопределенность измерения вычисляется на основе уравнения или алгоритма, моделирующего измеряемую величину как функцию входных величин. Модельный подход в свою очередь делится на базовый алгоритм (закон распространения неопределенности) и метод Монте-Карло (закон распространения распределений) [3]. Подробная процедура оценки по базовому алгоритму применима в случае, когда возможно составле-

ние сложного уравнения измерения и когда неопределенности имеют небольшие значения по сравнению с соответствующими значениями. Применение метода Монте-Карло особенно важно в случаях недифференцируемых моделей, когда модель является строго нелинейной, а распределения ненормальными.

Способ валидации одной лаборатории предполагает вычисление неопределенности измерения по результатам валидации метода и внутреннего контроля качества.

Межлабораторный способ валидации подразумевает вычисление неопределенности измерения по воспроизводимости, оцененной при межлабораторном сличении.

Данные профессионального тестирования применяются для верификации оценок неопределенности, оценивания неопределенности измерения по воспроизводимости таким же образом, как в межлабораторном принципе валидации, оценивания систематической погрешности и неопределенности от систематической погрешности, как части оценива-

ния неопределенности измерения.

Используя вышеуказанные подходы, мы провели оценку неопределенности измерений на примере простой и распространенной методики титриметрического определения содержания хлоридов в питьевой воде в соответствии с ДСТУ 4079-2001 (ISO 9297:1989) “Якість води. Визначання загального вмісту хлоридів титруванням нітратом срібла із застосуванням хромату як індикатора (метод Мора)”.

В случае использования базовой математической модели [4], за основу взяли формулу расчета содержания хлоридов в исследуемом растворе:

$$C_{CL} = \frac{V_{iAgNO_3} \cdot 35453 \cdot m_{NaCl} \cdot P_{NaCl} \cdot 1000}{V_a \cdot M_{NaCl} \cdot V_{stAgNO_3}}, \text{ мг/дм}^3. \quad (1)$$

Количественно описав каждый источник неопределенности по соответствующему алгоритму [4] и получив таким образом неопределенности, связанные с каждым фактором, вычислили суммарную стандартную неопределенность по формуле:

$$u(C_{Cl}) = C_{Cl} \cdot \sqrt{\left(\frac{u(m_{NaCl})}{m_{NaCl}}\right)^2 + \left(\frac{u(P_{NaCl})}{P_{NaCl}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{iAgNO_3})}{V_{iAgNO_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(M_{NaCl})}{M_{NaCl}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{stAgNO_3})}{V_{stAgNO_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_a)}{V_a}\right)^2}; \quad (2)$$

$$u(C_{Cl}) = 39,7 \cdot \sqrt{\left(\frac{0,0002}{0,0117}\right)^2 + \left(\frac{0,0029}{1}\right)^2 + \left(\frac{0,04388}{5,6}\right)^2 + \left(\frac{0,000013}{58,44}\right)^2 + \left(\frac{0,04388}{10}\right)^2 + \left(\frac{0,05756}{100}\right)^2},$$

$$u(C_{Cl}) = 0,78 \text{ мг/дм}^3, u(C_{Cl}) = 1,95\%, \text{ расширенная неопределенность } U(C_{Cl}) = 3,9\%.$$

Таблица 1

Расчет неопределенности методом приращений

|    | A                                | B        | C         | D | E              | F          | H                   | G                               | I                       | J                                |
|----|----------------------------------|----------|-----------|---|----------------|------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------|----------------------------------|
| 1  |                                  | Значение | $u_i$     |   | $m_{NaCl}$ , г | $P_{NaCl}$ | $M_{NaCl}$ , г/моль | $V_{iAgNO_3}$ , см <sup>3</sup> | $V_a$ , см <sup>3</sup> | $V_{stAgNO_3}$ , см <sup>3</sup> |
| 2  | $m_{NaCl}$ , г                   | 0,0117   | 0,0002    |   | 0,0119         | 0,0117     | 0,0117              | 0,0117                          | 0,0117                  | 0,0117                           |
| 3  | $P_{NaCl}$                       | 1        | 0,0029    |   | 1              | 1,0029     | 1                   | 1                               | 1                       | 1                                |
| 4  | $M_{NaCl}$ , г/моль              | 58,4428  | 0,0000013 |   | 58,4428        | 58,4428    | 58,4428             | 58,4428                         | 58,4428                 | 58,4428                          |
| 5  | $V_{iAgNO_3}$ , см <sup>3</sup>  | 5,6      | 0,04388   |   | 5,6            | 5,6        | 5,6                 | 5,64388                         | 5,6                     | 5,6                              |
| 6  | $V_a$ , см <sup>3</sup>          | 100      | 0,05756   |   | 100            | 100        | 100                 | 100                             | 100,05756               | 100                              |
| 7  | $V_{stAgNO_3}$ , см <sup>3</sup> | 10       | 0,04388   |   | 10             | 10         | 10                  | 10                              | 10                      | 10,04388                         |
| 8  |                                  |          |           |   |                |            |                     |                                 |                         |                                  |
| 9  | $C_{Cl}$ , мг/дм <sup>3</sup>    | 39,75    |           |   | 40,42565       | 39,8615    | 39,74622            | 40,0577                         | 39,723358               | 39,57258                         |
| 10 | $u(C_{Cl})$ , мг/дм <sup>3</sup> | 0,78     |           |   | -0,67942       | -0,11526   | 8,84E-07            | -0,31144                        | 0,0228648               | 0,173644                         |
| 11 | $U(C_{Cl})$ , мг/дм <sup>3</sup> | 1,55     |           |   | 0,461615       | 0,01329    | 7,82E-13            | 0,09699                         | 0,0005228               | 0,030152                         |
| 12 | $U(C_{Cl})$ , %                  | 3,9      |           |   |                |            |                     |                                 |                         | 0,602571                         |

Использование метода частных приращений в среде Excel дает аналогичные результаты.

В случае эмпирического подхода, использующего данные отдельной лаборатории, расчет неопределенности основывается на значениях прецизи-

онности и систематической погрешности.

В случае, если внутрилабораторные исследования систематической погрешности не проводились, для расширения внутрилабораторного стандартного отклонения используется приблизительный коэф-

фіцієнт «2» [5].

Поэтому удвоенное значение внутрилабораторного стандартного отклонения может использоваться в качестве предварительной оценки неопределенности измерений.

Используя результаты исследований контрольного материала ( $C_{CL} \approx 40 \text{ мг/дм}^3$ ) в течение двух месяцев (контрольная карта Шухарта), мы получили следующее: суммарная неопределенность – 2,2%, расширенная неопределенность – 4,4%.

Таблица 2

Таблица индивидуальных значений (ККШ)

| Номер опред. | I, мг/дм <sup>3</sup> | II, мг/дм <sup>3</sup> | Хср., мг/дм <sup>3</sup> | Номер опред. | I, мг/дм <sup>3</sup> | II, мг/дм <sup>3</sup> | Хср., мг/дм <sup>3</sup> |
|--------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|--------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|
| 1            | 40,0                  | 40,0                   | 40,0                     | 11           | 39,0                  | 40,0                   | 39,5                     |
| 2            | 40,0                  | 41,0                   | 40,5                     | 12           | 39,0                  | 40,0                   | 39,5                     |
| 3            | 39,0                  | 40,0                   | 39,5                     | 13           | 40,0                  | 41,0                   | 40,5                     |
| 4            | 40,0                  | 39,0                   | 39,5                     | 14           | 41,0                  | 40,0                   | 40,5                     |
| 5            | 40,0                  | 40,0                   | 40,0                     | 15           | 40,0                  | 39,0                   | 39,5                     |
| 6            | 40,0                  | 40,0                   | 40,0                     | 16           | 41,0                  | 39,0                   | 40,0                     |
| 7            | 39,0                  | 40,0                   | 39,5                     | 17           | 41,0                  | 40,0                   | 40,5                     |
| 8            | 40,0                  | 40,0                   | 40,0                     | 18           | 39,0                  | 40,0                   | 39,5                     |
| 9            | 39,0                  | 40,0                   | 39,5                     | 19           | 40,0                  | 41,0                   | 40,5                     |
| 10           | 41,0                  | 40,0                   | 40,5                     | 20           | 40,0                  | 41,0                   | 40,5                     |
|              |                       |                        | X                        | 39,975       | мг/дм <sup>3</sup>    |                        |                          |
|              |                       |                        | S <sub>R</sub>           | 0,4435       | мг/дм <sup>3</sup>    |                        |                          |
|              |                       |                        |                          | 1,11         | %                     |                        |                          |

Подход, основанный на использовании данных, полученных несколькими лабораториями, предполагает стандартные процедуры испытаний, при которых правильность и прецизионность, как правило, определяются в результате межлабораторных сличений. Полученное межлабораторное значение стандартного отклонения воспроизводимости уже учитывает систематические воздействия, так как участвующие в сличениях лаборатории используют различные способы проведения исследований (систематические погрешности).

В ДСТУ 4079-2001 (ISO 9297:1989) приведены результаты валидации методики измерений хлоридов в питьевой воде: стандартное отклонение воспроизводимости составляет 4,5%. Если лаборатория работает четко в соответствии со стандартной методикой,

т.е. оценка ее результатов находится в пределах результатов межлабораторных сличений ( $s_t$  и  $s_R$ ), суммарная неопределенность в этом случае выражается как стандартное отклонение,  $u_c = S_R$  [6] и составляет 4,5%, а расширенная неопределенность – 9,0%.

Подход, основанный на использовании данных квалификационных испытаний, позволяет использовать результаты реализованной измерительной процедуры. Это возможно при условии, что лаборатория по своим результатам «попала» в интервал  $Z \leq 2$  [6,7]. По результатам тестирования «Aquacheck» (5 раундов) [8] в рамках проекта Tasis EuropeAid/120944/C/SV/UA мы получили стандартное отклонение результатов по хлоридам  $S_R = 4,33\%$ , соответственно суммарная неопределенность равна 4,33%, а расширенная – 8,66%.

Таблица 3

Результаты тестирования «Aquacheck» 2006 – 2007

| Distribution number | Lab mean, mg/l | Median of all labs, mg/l | No. | RSD, % | Bias, % | Z-Score |
|---------------------|----------------|--------------------------|-----|--------|---------|---------|
| 305                 | 56,8           | 58,0                     | 98  | 4,00   | -2,04   | -0,2    |
| 309                 | 26,9           | 26,6                     | 62  | 4,77   | 1,25    | 0,12    |
| 313                 | 23,9           | 28,5                     | 74  | 4,44   | -16,3   | -1,63   |
| 317                 | 26,6           | 27,8                     | 87  | 4,27   | -4,32   | -0,43   |
| 321                 | 37,9           | 37,8                     | 82  | 4,18   | 0,265   | 0,03    |

Таблица 4

Оценки неопределенности, полученные при использовании различных методов

| Моделирование | Внутрилабораторные испытания | Межлабораторные исследования | Квалификационные испытания |
|---------------|------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| 3,9 %         | 4,4%                         | 9,0 %                        | 8,7%                       |

## Выводы

Способы математического моделирования являются малопонятными и трудоемкими в практических условиях измерительных лабораторий. Их достоинствами служат наглядное выражение конкретных вкладов всех основных факторов в общую неопределенность, что указывает на пути уменьшения последней, и возможность компьютеризации этих процедур. Программное обеспечение сегодня достаточно распространено, однако, как правило, разрабатывается оно вне лабораторий, а последними покупается и используется, часто без понимания сути происходящего.

Практические способы достаточно просты для получения результата, хотя и не дают конкретного понимания сути неопределенности, ее составных частей, вкладов различных факторов и т.д. Однако вклады основных факторов влияния на суммарную неопределенность характерны и типичны для основных методов химического анализа, например титриметрии. Поэтому сотрудникам лабораторий достаточно знать и понимать это из учебников.

Наиболее оптимальным на наш взгляд методом нахождения неопределенности результатов измерений является способ учета результатов межлабораторной интеркалибрации, как простой, но при этом наиболее полным образом учитывающий все возможные факторы влияния метод. Работа по межлабораторному сличению результатов является сама по себе необходимой и важной составляющей системы менеджмента качества лаборатории. К сожалению, эта работа в Украине поставлена крайне плохо.

Существенное различие в результатах неопределенности, полученных различными способами, свидетельствует о существенных недостатках, заложенных в самих подходах. Факт такого различия нарушает один из главных принципов метрологии – единства измерений и возможность их сравнения. Так что «не все спокойно в датском королевстве».

## Список литературы

1. ДСТУ ISO/IEC 17025:2006 Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій (ISO/IEC 17025:2005, IDT).
2. EUROLAB Technical Report 1/2007 – Measurement uncertainty revisited. Alternative approaches to uncertainty evaluation. – 11 p.
3. Захаров И.П. Оценивание неопределенности аналитических измерений / И.П. Захаров // Школа-семинар «Методики химического анализа: разработка, валидация, оценивание неопределенности измерений». – Алушта, 2008.
4. EURACHEM/CITAC Guide, Quantifying uncertainty in analytical measurement, second edition. – 2000. – 50 p.
5. EUROLAB Technical Report 1/2007 – Measurement uncertainty revisited. Alternative approaches to uncertainty evaluation. – 16 p.
6. EUROLAB Technical Report 1/2002 - Measurement uncertainty in testing. – 12 p.
7. NORDTEST Report TR 537/2004 - Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. Edition 2. – 19 p.
8. [Электронный ресурс]. – Режим доступа к документу: <http://www.aquacheck.net>.

Поступила в редколлегию 23.07.2009

**Рецензент:** д-р техн. наук, проф. И.В. Руженцев, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков.

## ЗАСТОСУВАННЯ ОСНОВНИХ СПОСОБІВ ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ВИМІРЮВАНЬ У ПРАКТИЦІ ХІМІЧНОЇ ЛАБОРАТОРІЇ

А.А. Поліщук, Т.М. Мозолєвська, К.А. Поліщук

Оцінювання невизначеності є обов'язковим для більшості вимірювань. На основі інтервалу, заданого розширеною невизначеністю результату вимірювань, робиться висновок про відповідність продукції вимогам стандарту. В цій роботі проведено оцінювання розширеної невизначеності за допомогою модельного та емпіричних підходів на прикладі визначення хлоридів у питній воді. Дано порівняння результатів та перспективи використання різних методів щодо оцінки невизначеності вимірювань на практиці.

**Ключові слова:** невизначеність вимірювань, методи оцінювання, практичні результати.

## THE APPLICATION OF BASIC METHODS OF THE UNCERTAINTY ESTIMATION IN THE PRACTICE OF CHEMICAL LABORATORY

A.A. Polischuk, T.N. Mozolevskaya, K.A. Polischuk

The estimation of uncertainty is necessary for many measurements. On the basis of an interval, which is specified by the extended uncertainty of the outcome of measurements, the conclusion of the compliance with the requirements of the standard is made. In the given article the estimation of the extended uncertainty using modeling and empirical approaches on an example of determination of chlorides in potable water is considered. The comparison of outcomes and the prospects of the application of different approaches in the estimation of the uncertainty in practical measurements are indicated.

**Keywords:** the uncertainty of measurements, methods of the estimation, practical outcomes.