ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

УДК 543.062:53.088

К ДИСКУССИИ ПО ПОВОДУ СОПОСТАВЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК «ПОГРЕШНОСТЬ» И «НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ»

Поступило в редакцию 13 января 2009 г.

В журнале «Заводская лаборатория» опубликована статья Р.Л. Кадиса [1] в формате дискуссии по содержанию статьи [2]. Основная тема последней [2]: вследствие многофакторности процессов измерения химического состава вещества предлагаемая в ряде публикаций оценка неопределенности (обозначим ее $\Delta_{\Sigma}^{НО}$) является не лучшей характеристикой качества методики количественного химического анализа (**КХА**), если ее величину определять суммированием вкладов индивидуальных составляющих неопределенности $\Delta_{k}^{НО}$, вносимых при проверке значимости влияния различных факторов (влияние сопутствующих компонентов, размера частиц, ликваций и т.д.) на результат анализа.

С рядом замечаний, сделанных в статье [1], следует согласиться, и они обусловлены тем, что автор статьи [2] не метролог, а аналитик (специалист в области рентгенофлоуресцентного анализа), но на некоторые из них попытаюсь возразить.

Метрологической характеристикой (**МХ**) называют отличительную особенность, которая может повлиять на результаты измерения [3, п. 3.10.5]. МХ, устанавливаемые нормативно-техническими документами, называются нормированными, а определяемые экспериментально – действительными [4]. В номенклатуру МХ входят градуировочные характеристики, определяющие соотношение между сигналом на входе и выходе средств измерений (отметим, в КХА градуировочный график (функция)), пределы и цена деления шкалы, чувствительность, нормированные и действительные характеристики случайной и систематической составляющей погрешности и т.д. [5]. Таким образом, оценки повторяемости, точности и т.д. можно назвать одним объединяющим термином – метрологические характеристики.

Замечание о неправильно сделанной ссылке на статью. Когда формулировалось определение термина «неопределенность» в статье [6] со ссылкой на работу [7] отсутствовало несогласие автора статьи с его содержанием, поэтому я имела право сослаться на работу [6], так как статью [7] я не читала, и было бы не корректно на нее ссылаться в статье [2].

Пояснение к комментарию аргумента 1 [1]. В статье [2] предлагается не учитывать погрешность (Δ_0) аттестации стандартного образца (**СО**) при оценивании неопределенности результата анализа, подразумевая СО, которые применяются при определении характеристик систематических погрешностей, а не СО, используемые при построении градуировочной функции. В этом случае нормативные документы (**НД)** на используемые СО никаких ограничений не налагают, так как погрешность, которая вносится в результат анализа из-за низкого качества градуировочных образцов при оценивании показателя его правильности, учтет любой метод выявления систематических погрешностей, рекомендуемый в НД [8, 9].

Пояснение к комментарию аргумента 2. В статье [6] указывается, что для определения характеристики неопределенности нужно «проследить» все этапы методики выполнения измерений (**МВИ**) с целью выявления всех источников погрешности, которые могут внести вклад в оценку суммарной неопределенности $\Delta_{\Sigma}^{НО}$. В более ранней работе [10] также при оценивании значения $\Delta_{\Sigma}^{НО}$ с помощью, так называемого, метода «снизу-вверх» предлагается рассмотрение всех возможных источников погрешности (неопределенности) и суммирование их составляющих. Такой прием нормативно утвержден в алгоритме 7 НД [8, 9; п. 7.4.2], хотя термин «неопределенность» не используется, поэтому сложно понять заявление автора статьи [1]: «Никто не применял и не собирается применять эти НД (имеется в виду работы [8, 9]) для нахождения неопределенности в химическом анализе, этой цели служит документ [11], который дает общую схему оценивания и детально разработанные примеры». Подчеркнем, что работы [8, 9] являются нормативными документами, а работа [11] таковым не является.

Пояснение к комментарию аргумента 3. Совершенно верно отмечается в статье [1], что «выявление и анализ влияющих факторов – важный этап оценивания неопределенности измерений. Число этих факторов, если не выделять существенные, может быть велико. Именно это обстоятельство привело к признанию двух возможных подходов к оцениванию неопределенности: 1) путем суммирования индивидуальных составляющих («снизу-вверх») и 2) на основе данных, получаемых в межлабораторном эксперименте («сверху-вниз»),

причем второй подход при наличии таких данных является более эффективным».

Как аналитик, отмечу, что выявление влияющих факторов важный этап прежде всего разработки МВИ химического состава. Обычно без экспериментальной проверки выделить факторы, влияющие на аналитический сигнал (результат анализа), не представляется возможным. При этом не только нужно количественно оценить эффект фактора, но найти условия анализа, при которых он будет незначим. Это является основой разработки МВИ КХА. На этапе метрологических исследований разработанной МВИ при экспериментальной проверке «этой незначимости» из-за случайной погрешности производимых измерений будет вноситься индивидуальная составляющая ($\Delta_k^{НО}$) неопределенности. Допустим, с этой целью мы применили многофакторное планирование эксперимента. Такой метод оценивания признается допустимым в статье [1, стр.62]. По алгоритму, предложенному в работе [12], установили, что результаты анализа, полученные с помощью исследуемой МВИ, не содержат значимых систематических погрешностей: все коэффициенты модели, кроме свободного члена, оказались незначимыми. В этих условиях в соответствии с методом «снизу-вверх», характеристику неопределенности $\Delta_\Sigma^{НО}$ следует рассчитывать по формуле $\Delta_\Sigma^{НО} = \sum_{k=1}^{K}(\Delta a)^2$, где Δa – доверительный интервал коэффициентов модели; K – число факторов модели.

Аналогично в примере, рассмотренном в статье [2], влияние Ni, Co, Zn, Fe и Cu на результаты определения Ag оценивали не любопытства ради, а потому что эти элементы могут сорбироваться вместе с Ag. Благодаря проведенным исследованиям, удалось выбрать условия, при которых Ni, Co и Zn не сорбируются с Ag, а Fe и Cu частично извлекаются из раствора, поэтому при анализе вводится поправка на их присутствие [13]. Допустим, что требования к точности результатов определения Ag в руде характеризуется погрешностью $\Delta_{доп}$. Для определения характеристики внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{Rл}$ результаты измерения содержания Ag (C_{Ag}) в руде получали в одной лаборатории, но варьировали другие факторы (оператор, время и т.д.), как это рекомендуется НД [8, 9]. Опираясь на это значение $\sigma_{Rл}$, разработчики методики [13] рассчитали оценку погрешности $\Delta_п$ результата анализа государственного стандартного образца (**ГСО**) руды на Ag, а в работе [2], «проследив» за индивидуальными составляющими неопределенности, возникшими из-за изучения влияния Ni, Co, Zn, Fe и Cu на процесс сорбции Ag из раствора, установили характеристику неопределенности $\Delta_\Sigma^{НО}$ = ± 0,6·10^{-4} % в соответствии с рекомендациями НД [8, 9 алгоритм 7]. Согласно стандартизованному определению, качество методики анализа в первом случае будет определяться величиной $\pm\frac{0,3\cdot 10^{-4}}{\Delta_{доп}}$, а во втором – $\pm\frac{0,6\cdot 10^{-4}}{\Delta_{доп}}$. Таким образом, показатель качества ухудшится в 2 раза, то есть в статье [2] были основания для утверждения, что показатель качества результатов анализа ухудшился при использовании оценки неопределенности вместо оценки погрешности.

Автор статей [1, 6, 10] указывает, что лучшим методом определения характеристики неопределенности методики анализа является проведение межлабораторного (оценочного) эксперимента (метод «сверху-вниз»). Совершенно справедливо указано, что «… проведение такого межлабораторного исследования целесообразно, если вообще возможно, далеко не во всех случаях, имея в виду технические, организационные и финансовые аспекты» [6, с. 55]. Действительно, реально организовать и провести полноценный межлабораторный эксперимент под силу только отраслевому институту, и совершенно недоступно обычному методисту-разработчику. В отдельных случаях его можно провести, если опираться на рекомендации, данные в НД [8, п. 6.1.10, примечание]: «Одна лаборатория в общепринятом значении этого слова представляет собой несколько «лабораторий» в том случае, если она может предусматривать наличие нескольких операторов, каждый из которых располагает своим рабочим местом с комплектом оборудования и *условиями, в которых выполняют работу*». Однако признать такой эксперимент межлабораторным некорректно, так как условия его проведения фактически такие же, как и при получении результатов измерения для оценивания характеристики внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{Rл}$. Отличие состоит только в четырех последних загадочных словах примечания, которые не несет никакой конкретной информации.

Так же трудно признать корректным прием пересчета оценок внутрилабораторной прецизионности $\sigma_{Rл}$ в воспроизводимость σ_R [8. п.п. 6.2.2.2; 7.4.7; 8.3.9; 9.3.6]: $\sigma_R = k\sigma_{Rл}$, где коэффициент k без каких либо конкретных разъяснений предложено изменять в пределах от 1.2 до 2,0. Возникают вопросы: при каких условиях использовать 1.2, а при каких – 2, и

почему именно эти пределы? Ранее в НД [14] предлагалось аналогично пересчитывать, пользуясь современной терминологией, оценки повторяемости и внутрилабораторной прецизионности ($\sigma_{Rл} = k\sigma_r$) и при этом коэффициент *k* изменяли в указанных выше пределах. Наши исследования [15] на примере **семи** методик анализа, основанных на различных физических и химических принципах, показали, что значение *k* может изменяться в пределах 0.5–3.8.

Вместе с тем, если оценивать характеристику неопределенности с помощью полноценного межлабораторного эксперимента, то, мне кажется, отличие оценок неопределенности и погрешности заключается только в терминах. Если это так, то я готова поддержать использование этого термина, так как он имеет большую смысловую нагрузку, чем термин «погрешность». Последняя не является следствием ошибки, допущенной оператором, а «спутник» результата любого измерения и составляет элемент неопределенности, указывающий пределы, в которых находится его истинное значение при заданной вероятности.

Хотя эта «чехарда» терминов, которая имеет место в последние годы в аналитической химии (сходимость – повторяемость, воспроизводимость – внутрилабораторная прецизионность, коэффициент чувствительности – чувствительность, предел определения – определяемый минимум – предел определения и т.д.) существенно затрудняет преподавание метрологии студентам, так как в учебниках одни термины, а в лекциях и статьях другие.

Теперь сопоставим два метода оценивания характеристики неопределенности: метод «снизу-вверх» и метод «сверху-вниз». Выше уже отметили причины, по которым хороший второй метод сложно реализовать на практике. С помощью первого метода можно получить примерно такие же значения $\Delta_{\Sigma}^{НО}$, как и с помощью второго, если при определении составляющих систематической погрешности θ_k суммировать только значимые θ_k в соответствии с НД [16], не добавляя к этой сумме оценки индивидуальных неопределенностей $\Delta_k^{НО}$, возникающих из-за случайной составляющей погрешности, которые имеют место при выявлении значимых и незначимых систематических погрешностей, как это рекомендуется в НД [8, 9]. Отметим, что при соблюдении предлагаемого нами условия значения характеристик неопределенности и погрешности должны примерно совпадать.

Выводы. Выход из сложившейся ситуации видится в том, чтобы отечественные метрологи четко установили, как следует оценивать характеристику неопределенности, а не ограничивались туманным «проследить» все источники погрешностей. Затем после сопоставления экспериментальных оценок неопределенности и погрешности, полученных на этапе метрологических исследований многих методик КХА, утвердить этот алгоритм нормативным документом.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кадис Р.Л. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 2. С. 61- 65.
2. Смагунова А.Н. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 1. С. 116-119.
3. ГОСТ Р ИСО 9000-2001. Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь. М: ИПК Изд-во стандартов, 2001.
4. РМГ 29-99. ГСИ. Метрология. Основные термины и определения. М: ИПК Изд-во стандартов, 2000.
5. ГОСТ 8.009-84. ГСИ. Нормируемые метрологические характеристики средств измерения. М: ИПК Изд-во стандартов, 2006.
6. Кадис Р.Л. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2006. Т. 72, № 2. С. 53-65.
7. Campion P.Y., Burns J. E., Williams A. A code of practice for the detailed statement of accuracy by National Laboratory. London: Her Majesty's Stationery Office, 1973. 52 p.
8. МИ 2336-2002. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Екатеринбург: УНИИМ, 2004.
9. РМГ 61 – 2003. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2004.
10. Кадис Р.Л. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2002. Т. 68, № 6. С. 52- 60.
11. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. СПб: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002.
12. Смагунова А.Н., Белых Л.И., Коржова Е.Н., Козлов В.А. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2003. Т. 69, № 4. С. 56-62.
13. Шаулина Л.П. [и др]. // Изв. Вузов. Химия и химическая технология. 2001. Т. 44, № 4. С. 16-18.

14. МИ 2336-95. Характеристики погрешностей результатов количественного химического анализа. Алгоритмы оценивания. Екатеринбург: УНИИМ, 1995.
15. Смагунова А.Н. [и др]. // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 6. С. 68-72.
16. ГОСТ 8.207-76. ГСИ. Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Общие положения / Основополагающие стандарты в области метрологического обеспечения. М.: Изд-во стандартов, 1983. С. 150-158.

А.Н. Смагунова
Иркутский государственный университет
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1
smag@chem.isu.ru