

ОСОБЕННОСТИ ОЦЕНИВАНИЯ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ АНАЛИТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ

Захаров И.П., Сергиенко М.П.

*Харьковский национальный университет радиоэлектроники,
61166, г. Харьков, пр. Ленина, 14,
тел.: 8-057-751-25-84, e-mail: newzip@ukr.net*

В основе аналитических измерений лежит количественный химический анализ, который заключается в экспериментальном определении содержания одного или ряда компонентов в пробе. Результат химического анализа должен сопровождаться характеристиками погрешности (неопределенности). Оцениванию неопределенности аналитических измерений посвящены документы EURACHEM/CITAC [1, 2]. Однако их применение на практике вызывает ряд затруднений и неточностей. Это обусловлено следующими особенностями оценивания неопределенности в аналитических измерениях.

1. Широкий спектр применяемых модельных уравнений (однократные, многократные прямые и косвенные измерения используются при непосредственном проведении аналитических измерений, обработка несколько групп прямых (косвенных) измерений – при проведении внутри- и межлабораторных сличений; совместные измерения – при градуировке средств измерений, например газового хроматографа) приводит к необходимости применения различных методов обработки результатов измерений и оценивания их неопределенности [3].

2. В модельных уравнениях аналитических измерений, в отличие от геометрических, электрических и др. используется больше входных величин. Это приводит к необходимости применения на начальных этапах оценивания неопределенности измерений причинно-следственных диаграмм и использования в процессе работы специализированных программных средств [4]. Разработку последних целесообразно производить на основе бюджетов неопределенности [5-9] не описанных в [1, 2].

3. При проведении совместных измерений используются стандартные образцы, неопределенностью которых нельзя пренебречь. Этот факт должен учитываться при определении коэффициентов градуировочной зависимости путем применения методов конфлюэнтного анализа [10].

4. Малое количество параллельных измерений n приводит к смещению оценки стандартной неопределенности и к ее сильному рассеиванию [3]. Первое устраняется введением поправочного коэффициента $k = 1 + 0,25/(n - 1)$, второе – к необходимости учета степеней свободы (формула Велча-Саттерсвейта) при оценивании расширенной неопределенности.

5. При проведении параллельных измерений из-за использования одной и той же пробы налицо значительная корреляция между результатами измерения. Этот факт должен учитываться при оценивании неопределенности среднего арифметического этих измерений. Кроме того, оценку коэффициент корреляции в ряде случаев целесообразно определять не в виде выборочного значения, а как коэффициент корреляции Спирмена или Кендала [11].

6. Руководства [1, 2] не учитывают нелинейность модельных уравнений. Не смотря на то, что модельные уравнения косвенных измерений, применяемые при количественном химическом анализе чаще всего представляют собой произведение или частное от деления входных величин, исследования границ применимости метода линеаризации при обработке косвенных измерений [12] показывают, что при существенных значениях неопределенности входных величин, входящих в уравнение измерений со степенью -1 , приводит не только к смещенной оценке результата измерения, но и к

существенным погрешностям оценивания стандартной и расширенной неопределенности измеряемой величины.

7. В ряде случаев, в соответствии с рекомендациями [2] оценивание неопределенности измерений целесообразно производить по результатам внутрилабораторных исследований пригодности метода. Как показывает сравнительный анализ [13] различных подходов к оцениванию неопределенности, недостатками классического подхода является существенная трудоемкость и возможность получения завышенных оценок неопределенности. Для оценивания неопределенности измерений по результатам внутрилабораторных исследований целесообразно применять специализированное программное средство, разработанное авторами.

Литература

1. EURACHEM. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. LGS, 1995. ISBN 0-948926-08-2.
2. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 2-е издание, 2000. Пер с англ. – С.-Петербург: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002 -149 с.
3. Захаров И.П., Кукуш В.Д. Теория неопределенности измерений. Учебное пособие. Харьков: Консум, 2002 - 256 с.
4. Захаров И.П., Водотыка С.В. Программное средство для расчета неопределенности измерений // Системи обробки інформації. 2007. №6 (64). С. 41-43.
5. Захаров И.П. Неопределенность измерений: общие подходы к составлению бюджета неопределенности // Український метрологічний журнал. 2004. №2. С. 10-15.
6. Захаров И.П. Составление бюджета неопределенности прямых измерений // Український метрологічний журнал. 2004. №3. С. 6-12.
7. Захаров И.П. Составление бюджета неопределенности косвенных измерений с некоррелированными входными величинами // Український метрологічний журнал. 2004. №4. С. 33-39.
8. Захаров И.П. Составление бюджета неопределенности косвенных измерений с коррелированными входными величинами // Український метрологічний журнал. 2005. №1. С. 7-15.
9. Захаров И.П. Составление бюджета неопределенности совместных измерений // Український метрологічний журнал. 2005. №2. С. 10-17.
10. Грановский В.А., Сирая Т.Н. Методы обработки экспериментальных данных при измерениях. Л.: Энергоатомиздат, 1990. – 288 с.
11. Сафарян Г.Г., Сергієнко М.П. Исследования параметрических и непараметрических методов определения коэффициентов корреляции данных с аномальными законами распределения. // АСУ и приборы автоматики. 2006, вып. 2. С.
12. Захаров И.П., Пономарева О.В., Сафарян Г.Г., Сергиенко М.П. Исследование границ применимости метода линеаризации при обработке косвенных измерений // АСУ и приборы автоматики. 2005. Вып. 130. С. 86-90.
13. Голодняк В.А., Граница Н.П., Захаров И.П., Петик П.Ф., Сергиенко М.П. Анализ различных подходов к оцениванию неопределенности измерения массовой доли пестицидов в сырье и продуктах животного и растительного происхождения. // Системи обробки інформації. 2007. №6 (64). С. 99-100.