

504.064.2

**Д.В. СТАЛИНСКИЙ**, д.т.н., генеральный директор,  
**С.В. СПИРИНА**, к.х.н., заведующий отделом, **В.Ю. СПИРИН**, старший научный сотрудник  
Украинский государственный научно-технический центр «Энергосталь» (УкрГНТЦ «Энергосталь»), г. Харьков

## НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ОБЪЕКТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ. МЕТОДЫ ВЫРАЖЕНИЯ И ОЦЕНИВАНИЯ

Разработан отраслевой нормативный документ – Руководство Министерства промышленной политики Украины СОУ-Н МПП 77.080-093, устанавливающий методы оценивания и выражения неопределенности измерений химического состава веществ и материалов, в т.ч. объектов окружающей природной среды. Документ содержит детальное описание процедур оценивания неопределенности подобных измерений, а также рекомендации и примеры выражения неопределенности.

**неопределенность измерений, стандартная неопределенность, расширенная неопределенность, методика выполнения измерений, прецизионность (сходимость, воспроизводимость) измерений, коэффициент охвата, уровень доверия**

В настоящее время в метрологической практике развитых стран мира при оценке точности результатов измерений все шире используется концепция неопределенности, которая пришла на смену концепции погрешности. По мере усиления процесса интеграции Украины в Европейское сообщество и в связи с вступлением во Всемирную торговую организацию (ВТО) постепенный переход к концепции неопределенности осуществляется и в нашей стране. Первыми с необходимостью оценивания неопределенности измерения столкнулись лаборатории предприятий, отправляющих свою продукцию на экспорт, при контроле качества своей продукции, и лаборатории, которые аккредитуются на право проведения измерений в соответствии со стандартом ДСТУ ISO/IEC 17025 [1]. Следующим этапом будет внедрение процедур оценивания неопределенности в лабораториях при контроле над состоянием окружающей природной среды, так как данные измерения относятся к сфере государственного контроля и надзора.

Неопределенность измерений представляет собой альтернативный погрешности показатель точности результатов измерений. Этот термин впервые появился в Рекомендации INC-1 «Выражение экспериментальных неопределенностей» еще в 1980 г. Наиболее полно общие правила для оценивания и выражения неопределенности в широком спектре измерений изложены в Руководстве по выражению неопределенности измерения [2], разработанном в 1993 г. при участии таких влиятельных в области стандартизации и метрологии организаций, как Международная организация по стан-

дартизации ISO, Международный комитет мер и весов, Международная организация законодательной метрологии и др.

Измерения химического состава объектов окружающей природной среды, к которым относятся вода, почва, атмосферный воздух, воздух рабочей зоны и организованные выбросы промышленных стационарных источников загрязнения атмосферного воздуха, характеризуются большим количеством источников неопределенности. Для оценивания неопределенности таких измерений предпочтительно использование эмпирических подходов или подходов «сверху-вниз». Такие подходы основываются на исследованиях действия метода измерений в целом, разработаны и внедряются для охвата влияний от возможно большего количества соответствующих источников неопределенности. Использование подобных подходов для измерений химического состава рекомендовано также рядом международных нормативных документов, например, [3] и [4].

Руководство по выражению неопределенности измерения [2] и единственный действующий в Украине нормативный документ РМГ 43 [5] ориентированы на расчетные подходы к оцениванию неопределенности или подходы «снизу-вверх». Поэтому прямое использование данных документов при оценивании неопределенности измерений химического состава объектов окружающей природной среды является практически невозможным.

Принимая во внимание все вышеизложенное, УкрГНТЦ «Энергосталь» разработал отраслевой нормативный документ – Руководство Министерства промыш-



ленной политики Украины СОУ-Н МПП 77.080-093 [6] (далее – Руководство), устанавливающий методы оценивания и выражения неопределенности измерений химического состава веществ и материалов, в т.ч. объектов окружающей природной среды. Этот документ содержит детальное описание процедур оценивания неопределенности подобных измерений именно с применением эмпирических подходов, а также рекомендации и примеры выражения неопределенности, что позволит специалистам лабораторий применять его без специальной научно-технической подготовки в данной области.

Данные, используемые в этих подходах, представляют собой показатели прецизионности измерений (сходимость, воспроизводимость или промежуточные показатели) и систематическую погрешность (или смещение), полученные в процессе межлабораторных или внутрилабораторных измерений. Неопределенность, возникающая за счет факторов, вклад которых не учтен в показателях прецизионности (например, неопределенность, связанная с используемым опорным или эталонным значением), комбинируется с этими показателями расчетными способами.

В Руководстве термин «неопределенность измерения» эквивалентен термину «неопределенность методики выполнения измерений». Методика выполнения измерений (МВИ) представляет собой базирующийся на определенной технике измерения документ, разработанный и утвержденный для указанных объектов и условий измерений. Только МВИ можно приписать неопределенность измерения, которая может использоваться в рамках конкретного измерения. Если оценка неопределенности измерений получена для определенной МВИ, то она может быть сопоставлена всем результатам измерений, полученным с применением этой МВИ при условии, что эта оценка подтверждается соответствующими данными по контролю качества результатов измерений, проводимому, например, в соответствии с [7].

На первом этапе оценивания неопределенности задается величина  $Y$ , которая измеряется, и процедура для определения ее значения. В дополнение к самому измерению эта процедура охватывает все подготовительные шаги, например, отбор проб и их подготовку, условия, которые необходимо поддерживать при измерении, а также обработку данных. Вся эта информация, как правило, содержится в соответствующей МВИ.

Далее идентифицируются входные величины  $X_i$  ( $i = 1, 2, \dots, N$ ), от которых зависит результат измерения, и определяются все потенциальные источники неопределенности результата измерения. Входные величины определяются таким образом, чтобы охватить влияние всех потенциальных источников неопределенности.

Входными величинами могут быть:

- основные измеренные величины, по которым определяется конечная величина, например, масса и объем, если определяется плотность, которая выражается через них;
- параметры, т.е. величины, которые не являются предметом измерения, но влияют на результаты, например, давление и температура пробы во время измерения объема;
- опорные величины, т.е. величины, которые используются во время градуировки или для внесения поправок на систематические погрешности, например, значения, привнесенные эталонами или стандартными образцами;
- характеристики индивидуальных этапов полной процедуры выполнения измерений, например, эффективность процедур подготовки проб, коэффициенты поправок на выявленные систематические погрешности, параметры градуировочной кривой и т.п.;
- другие величины, используемые для оценивания неопределенности, данные о которых берутся из литературы, например, физические стали или характеристики материалов.

После того, как составлен перечень источников неопределенности, их влияние на результат можно, в принципе, представить формальной моделью измерения, в которой каждое влияние связано с некоторым параметром или переменной  $X_i$  в уравнении

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N). \quad (1)$$

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 возможно, это следует делать, поскольку такая форма выражения будет определять в общем случае способ суммирования индивидуальных составляющих неопределенности.

Следующий шаг после выявления источников неопределенности состоит в количественном описании неопределенности, возникающей от этих источников. Это может быть сделано путем:

- оценивания стандартной неопределенности, возникающей от каждого отдельного источника, и последующего суммирования составляющих или
- непосредственного определения суммарного вклада в неопределенность от некоторых (или всех) этих источников с использованием данных об эффективности метода в целом. В разделе 6 Руководства применен как раз такой подход.

Из определения стандартной неопределенности следует, что она выражается в виде стандартного отклонения. Руководство по выражению неопределенности измерения [2] устанавливает два способа оценивания этого стандартного отклонения – по типу А или В.

Классификация методов вычисления составляющих неопределенности по типу А и В используется только для удобства и не требуется для определения суммарной стандартной неопределенности или расширенной неопределенности результата измерения, так как все составляющие неопределенности, как бы они ни оценивались, рассматриваются одним и тем же образом. Следовательно, методы, используемые для оценивания конкретных составляющих неопределенности, не идентифицируют составляющие специально по их типу. Однако из обсуждения становится ясно, из какого типа оценивания (А или В) получена составляющая.

По этой причине составляющие неопределенности не классифицируют на «случайные» и «систематические». Их природа определяется использованием соответствующих величин или, более формально, контекстом, в котором эти величины предстают в математической модели, описывающей измерение. Таким образом, когда значение величины используется в другом контексте, «случайная» составляющая может стать «систематической», и наоборот.

Метод оценивания неопределенности по типу А подразумевает оценивание неопределенности путем статистического анализа рядов наблюдений. Простейшим примером оценивания по типу А является оценивание неопределенности результата, полученного из  $n$  независимых повторных наблюдений  $x_1, x_2, \dots, x_n$  величины  $X$ . В предположении нормального распределения экспериментальное стандартное отклонение  $S$  может быть использовано в качестве оценки стандартного отклонения  $\sigma$  этого распределения

$$S(x_j) = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (x_j - \bar{x})^2}, \quad (2)$$

$$\text{где } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n x_j. \quad (3)$$

Тогда среднее арифметическое значение  $\bar{x}$  является оценкой значения измеряемой величины  $X$ , а стандартная неопределенность  $u(\bar{x})$  этого результата определяется выражением

$$u(\bar{x}) = S(\bar{x}) = \frac{S(x_j)}{\sqrt{n}}. \quad (4)$$

Оценивание стандартной неопределенности  $u(x_j)$  по типу В осуществляется на базе научного суждения, осно-

ванного на всей доступной информации о возможной изменчивости величины  $X_j$ . В качестве исходных данных для вычисления  $u(x_j)$  используют:

- данные предшествующих измерений величин, входящих в уравнение измерения;
- сведения о виде распределения вероятностей;
- данные, основанные на опыте исследователя или общих знаниях о поведении и свойствах соответствующих приборов и материалов;
- неопределенности, приписываемые справочным данным;
- данные, которые приводятся в свидетельствах поверки, калибровки средств измерительной техники;
- информация из технических условий, паспортов на средства измерительной техники и т.п.

Важно не вести «повторный счет» составляющих неопределенности. Если составляющая неопределенности, возникающая от конкретного эффекта, получена оцениванием по типу В, то она должна быть включена как независимая составляющая неопределенности в вычисление суммарной стандартной неопределенности результата измерения только до той степени, чтобы эффект не вносил вклад в проявляющуюся изменчивость наблюдений. Это объясняется тем, что неопределенность, обусловленная той частью эффекта, которая вносит вклад в наблюдаемую изменчивость, уже включена в составляющую неопределенности, полученную из статистического анализа наблюдений.

Суммарная стандартная неопределенность  $u_c(y)$  конечного результата измерения  $y$  в случае некоррелированных входных величин получается путем соответствующего суммирования стандартных неопределенностей входных оценок  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Она представляет собой положительный квадратный корень из суммарной дисперсии  $u_c^2(y)$ , рассчитываемой по формуле

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^N \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i), \quad (5)$$

где  $f$  – функция, приведенная в уравнении (1);  $u(x_i)$  – стандартная неопределенность  $i$ -ой входной величины, оцененная по типу А или В.

Суммарная стандартная неопределенность  $u_c(y)$  представляет собой оцененное стандартное отклонение и характеризует разброс значений, которые могут быть с достаточным основанием приписаны измеряемой величине  $Y$ .

Уравнение (5) и его эквивалент для коррелированных входных величин – уравнение (11), оба из которых базируются на аппроксимации  $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$  рядом Тейлора первого порядка, выражают закон распространения неопределенности.





Частные производные  $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ , часто называемые коэффициентами чувствительности, показывают, как выходная оценка  $y$  изменяется с изменением значений входных оценок  $x_1, x_2, \dots, x_n$ . Коэффициенты чувствительности  $\frac{\partial f}{\partial x_i}$  иногда рассчитываются не из функции  $f$ , а определяются экспериментальным путем с помощью измерения изменения в  $Y$ , вызванного изменением в выбранном  $X_i$ , поддерживая при этом остальные входные величины неизменными. В этом случае знание функции (или ее части, когда так определяются только некоторые коэффициенты чувствительности) соответственно сводится к эмпирическому разложению в ряд Тейлора первого порядка, основанного на измеренных коэффициентах чувствительности.

Для некоторых сравнительно простых соотношений между измеряемой величиной и входными величинами формула (5) может быть упрощена. Если измеряемая величина является линейной функцией входных величин  $Y = c_1 X_1 + c_2 X_2 + \dots + c_n X_n$ , то формула (5) приобретает вид

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n c_i^2 u^2(x_i), \quad (6)$$

а при  $c_i = \pm 1$

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n u^2(x_i), \quad (7)$$

то есть квадрат суммарной стандартной неопределенности результата измерений  $y$  просто равен сумме квадратов стандартных неопределенностей входных величин  $x_i$ .

Если же  $Y$  имеет вид  $Y = c X_1^{p_1} X_2^{p_2} \dots X_n^{p_n}$  и известно, что степени  $p_i$  представляют собой положительные или отрицательные числа, имеющие пренебрежимо малые неопределенности, то суммарную дисперсию – уравнение (5) – можно выразить

$$\left[ \frac{u_c(y)}{y} \right]^2 = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{p_i u(x_i)}{x_i} \right]^2. \quad (8)$$

**Примечание 1.** Преобразование измеряемой величины  $Y$  в этом виде в линейную функцию переменных легко достичь путем логарифмического преобразования  $Z = \ln Y$  и  $W_i = \ln X_i$ . Функция в терминах новых переменных тогда принимает вид

$$Z = \ln c + \sum_{i=1}^n p_i W_i \quad (9)$$

**Примечание 2.** Если каждое  $p_i$  равно  $\pm 1$ , то уравнение (8) принимает вид

$$\left[ \frac{u_c(y)}{y} \right]^2 = \sum_{i=1}^n \left[ \frac{u(x_i)}{x_i} \right]^2, \quad (10)$$

из которого видно, что в этом особом случае относительная суммарная дисперсия, связанная с оценкой  $y$  просто равна сумме оцененных относительных дисперсий, связанных с входными оценками  $x_i$ .

Уравнение (5) и те уравнения, которые выведены из него, справедливы только в том случае, когда входные величины  $X_i$  независимы или некоррелированы. Если какие-либо из  $X_i$  в значительной степени коррелированы, то корреляцию необходимо брать в расчет. Значительная корреляция между двумя входными величинами может существовать, если при их определении используют одно и то же средство измерительной техники, физический эталон измерения или справочные данные, имеющие значительную стандартную неопределенность.

Если входные величины коррелированы, соответствующее выражение для суммарной дисперсии  $u_c^2(y)$ , связанной с результатом измерения (квадрата суммарной неопределенности результата измерения  $y$ ), будет иметь вид

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right) u(x_i, x_j), \quad (11)$$

где  $x_i$  и  $x_j$  являются оценками  $X_i$  и  $X_j$ ;  $u(x_i, x_j) = u(x_j, x_i)$  – ковариация, связанная с оценками  $x_i$  и  $x_j$ .

Степень корреляции между  $x_i$  и  $x_j$  характеризуется коэффициентом корреляции

$$r(x_i, x_j) = \frac{u(x_i, x_j)}{u(x_i)u(x_j)}, \quad (12)$$

где  $r(x_i, x_j) = r(x_j, x_i)$  и  $-1 \leq r(x_i, x_j) \leq 1$ .

В терминах коэффициентов корреляции, которые легче истолковать, чем ковариации, уравнение (11) принимает вид

$$u_c^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right) \left( \frac{\partial f}{\partial x_j} \right) u(x_i)u(x_j)r(x_i, x_j). \quad (13)$$

**Примечание 3.** Для особого случая, когда все входные оценки коррелированы с коэффициентами корреляции  $r(x_i, x_j) = 1$ , уравнение (11) сводится к

$$u_c^2(y) = \left( \sum_{i=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} u(x_i) \right)^2 \quad (14)$$

Таким образом, суммарная стандартная неопределенность  $u_c(y)$  является просто положительным квадратным корнем из линейной суммы членов, представляющих собой дисперсию выходной оценки  $y$ , вызванной стандартной неопределенностью каждой входной оценки  $x_i$ .

Необходимость введения ковариации  $u(x_j, x_i)$  можно обойти, если исходное множество входных величин  $X_1, X_2, \dots, X_N$ , от которых зависит измеряемая величина  $Y$  (1), переопределяется таким образом, чтобы включить в качестве дополнительных независимых входных величин те величины  $Z_i$ , которые являются общими для двух или более исходных  $X_i$ . Вместе с тем, в некоторых ситуациях, возможно, более удобно сохранить ковариации, чем увеличивать число входных величин.

Расширенная неопределенность представляет собой дополнительную меру неопределенности, которую получают путем умножения суммарной стандартной неопределенности  $u_c(y)$  на коэффициент охвата  $k_p$

$$U = k_p u_c(y) \quad (15)$$

Коэффициент охвата связан с определенным уровнем доверия  $p$  и определяется распределением вероятностей, характеризуемым результатом измерения  $y$  и его суммарной стандартной неопределенностью  $u_c(y)$ . Тогда результат измерения удобно выражается как  $y \pm U$ , что означает, что наилучшей оценкой значения, приписываемого измеряемой величине  $Y$ , является  $y$ , и что интервал от  $y - U$  до  $y + U$  содержит, можно ожидать, большую часть  $p$  распределения значений, которые можно с достаточным основанием приписать  $Y$ . Такой интервал также выражается как  $y - U \leq Y \leq y + U$ .

Коэффициент охвата  $k_p$ , который обеспечивает интервал с уровнем доверия  $p$ , близким к заданному, может быть найден только при наличии обширных данных о распределении вероятностей каждой входной величины, и эти распределения «объединены» для получения распределения выходной величины. Входные оценки  $u(x_i)$  сами по себе являются недостаточными для этой цели.

Поскольку громоздкие вычисления, необходимые для «объединения» распределений вероятностей, редко оправдываются количеством и надежностью имеющейся информации, то допускается аппроксимация распределения выходной величины. Благодаря Центральной Предельной Теореме, обычно бывает достаточно допустить, что распределение вероятностей  $(y - Y)/u_c(y)$  есть распределение Стьюдента, и принять коэффициент охвата  $k_p$  равным квантили распределения Стьюдента

$t_p(v_{\text{eff}})$  с эффективным числом степеней свободы  $v_{\text{eff}}$  для  $u_c(y)$  и уровнем доверия  $p$

$$k_p = t_p(v_{\text{eff}}) \quad (16)$$

где  $v_{\text{eff}}$  – эффективное число степеней свободы, рассчитанное по формуле Велча-Саттерсвейта

$$v_{\text{eff}} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u^4(x_i)}{v_i}} \quad (17)$$

где  $v_i$  – число степеней свободы при определении оценки  $i$ -й входной величины.

Чтобы получить  $v_{\text{eff}}$  из уравнения (17), необходимо знать число степеней свободы  $v_i$  для каждой составляющей стандартной неопределенности. Для составляющей, оцененной по типу А,  $v_i$  получают из ряда независимых повторных наблюдений, на основе которых сделана оценка соответствующей входной величины, и из числа независимых величин, определяемых по этим наблюдениям (например, для стандартной неопределенности, вычисляемой по формуле (4),  $v_i = n - 1$ ). Для составляющей, оцененной по типу В,  $v_i$  получают из суждения о надежности значения этой составляющей. В большинстве случаев можно предположить, что неопределенность оценки  $u(x_i)$  пренебрежимо мала. Действительно, при обосновании оценивания стандартной неопределенности по типу В на основе априорного распределения вероятностей в неявной форме предполагалось, что значение  $u(x_i)$  известно точно. Например, когда  $u(x_i)$  получают из прямоугольного распределения вероятностей с полушириной  $a = (a_+ - a_-)/2$ , то  $u(x_i) = a/\sqrt{3}$  рассматривается в качестве постоянной величины без неопределенности, так как  $a_+$  и  $a_-$ , следовательно, и  $a$  рассматриваются именно так. Это означает, что  $v_i \rightarrow \infty$ , что, впрочем, не создает никаких трудностей при оценивании по формуле (17). Кроме того, данное допущение является довольно реалистичным ввиду того, что границы  $a_+$  и  $a_-$  обычно выбирают таким образом, чтобы вероятность нахождения рассматриваемой величины вне интервала от  $a_+$  до  $a_-$  была исчезающе малой.

Для многих практических случаев измерений имеют место следующие условия:

- оценку  $y$  измеряемой величины  $Y$  получают из оценок  $x_i$  значительного числа входных величин  $X_i$ , которые описываются хорошо ведущими себя распределениями вероятностей (такими, как нормальное и прямоугольное);
- стандартные неопределенности  $u(x_i)$  этих оценок, которые могут быть получены как путем оценивания по



типу А, так и оценивания по типу В, дают сопоставимые вклады в суммарную стандартную неопределенность  $u_c(y)$  результата измерения  $y$ ;

- линейная аппроксимация, предполагаемая законом распространения неопределенностей, адекватна;
- неопределенность  $u_c(y)$  достаточно мала, так как эффективное число степеней свободы  $v_{\text{эф}}$  достаточно велико (более 10).

При таких обстоятельствах можно допустить, что распределение вероятностей, характеризуемое результатом измерения и его суммарной стандартной неопределенностью, может считаться нормальным благодаря Центральной Предельной Теореме, и  $u_c(y)$  может рассматриваться в качестве надежной оценки стандартного отклонения этого нормально-го распределения из-за значительной величины  $v_{\text{эф}}$ . Следовательно, принимая во внимание приблизительный характер процедуры оценивания неопределенности и непрактичности попыток различать интервалы с разницей уровней доверия в 1 или 2 процента, в качестве коэффициента охвата вместо квантилей распределения Стьюдента можно использовать квантили нормального распределения.

Измерения химического состава подразумевают определение содержания (массовой доли, массовой концентрации, объемной концентрации и т.д.) какого-либо компонента в веществе. В данном руководстве для всех этих характеристик в дальнейшем использован общий термин «измеряемая величина». Как уже упоминалось ранее, подробное описание измеряемой величины, как правило, должно быть представлено в конкретной методике выполнения измерения (МВИ) этой величины.

Оценивание неопределенности измерений проводится по установленным значениям ее составляющих во всем диапазоне измерений содержания определяемого компонента, для всех диапазонов сопутствующих компонентов (далее – влияющие факторы пробы), а также условий выполнения измерений, указываемых в документе на МВИ.

Предлагаемый метод оценивания предполагает представление результата измерения в виде суммы четырех слагаемых

$$Y = Y_0 + \Delta_{\text{см}} + \Delta_{\text{дл}} + \Delta_{\text{г}}, \quad (18)$$

где  $Y_0$  – принятое опорное значение;

$\Delta_{\text{см}}$  – систематическая погрешность МВИ;

$\Delta_{\text{дл}}$  – лабораторная составляющая систематической погрешности, формирующая межлабораторную вариацию;

$\Delta_{\text{г}}$  – случайная погрешность единичного результата измерения, полученного в условиях сходимости.

Для оценки суммарной стандартной неопределенности необходимо оценить составляющие неопределенности, вносимые каждым из этих четырех слагаемых.

Неопределенность  $u_0$  опорного значения  $Y_0$  определяется в зависимости от того, какое именно опорное значение выбрано для оценки систематической погрешности МВИ. Если в качестве опорного значения выбрано аттестованное значение компонента в стандартном образце (СО) или аттестованной смеси (АС), неопределенность опорного значения равна неопределенности этого аттестованного значения. Если же результаты измерения сравниваются с результатами, полученными по другой (опорной) МВИ, данная составляющая неопределенности определяется неопределенностью результатов, полученных с применением опорной МВИ (неопределенностью опорной МВИ).

Оценку систематической погрешности МВИ  $\Delta_{\text{см}}$  включают в бюджет неопределенности в том случае, если она оказывается значимой по сравнению со стандартной неопределенностью ее оценки  $u_{\text{см}}$ , и поправку на ее величину в результаты анализа, получаемые при реализации данной методики, решено не вводить (21). В противном случае, в бюджет неопределенности включают только стандартную неопределенность оценки систематической погрешности МВИ  $u_{\text{см}}$  (22).

Составляющие неопределенности, связанные с лабораторной составляющей систематической погрешности, формирующей межлабораторную вариацию  $\Delta_{\text{дл}}$ , и случайной погрешности результата измерения, полученного в условиях сходимости  $\Delta_{\text{г}}$ , характеризуются, соответственно, стандартными отклонениями  $\sigma_{\text{л}}$  и  $\sigma_{\text{г}}$ , если результатом измерений является результат единичного определения, или  $\sigma_{\text{л}}$  и  $\sigma_{\text{г}}/\sqrt{n}$ , если результатом является среднее арифметическое из  $n$  параллельных определений. Сумма квадратов этих двух стандартных отклонений представляет собой в первом случае – квадрат стандартного отклонения воспроизводимости единичных определений  $\sigma_{\text{R}}$

$$\sigma_{\text{R}}^2 = \sigma_{\text{л}}^2 + \sigma_{\text{г}}^2, \quad (19)$$

а во втором – квадрат стандартного отклонения воспроизводимости средних результатов  $\sigma_{\text{R}\bar{x}}$

$$\sigma_{\text{R}\bar{x}}^2 = \sigma_{\text{л}}^2 + \frac{\sigma_{\text{г}}^2}{n}. \quad (20)$$

На основании данных лабораторных измерений определяется оценка генерального стандартного отклонения воспроизводимости  $S_{\text{R}}$  ( $S_{\text{R}\bar{x}}$ ). По причине ограниченности выборки эта оценка обладает собственной неопределенностью  $u_{\text{SR}}$  ( $u_{\text{S}\bar{x}}$ ), которую также следует



учесть при расчете суммарной стандартной неопределенности.

Неопределенность измерения может быть оценена как по данным специального (активного) эксперимента, так и по данным, накопленным при контроле качества результатов измерений в течение не более года, предшествовавшего началу работ по оценке неопределенности (пассивного эксперимента).

Оценивание показателей прецизионности может быть проведено на рабочих пробах контролируемого вещества (материала) либо с применением стандартных образцов (СО) по ГОСТ 8.315 [8], ГСТУ 3-018 [9] или СОУ-Н МПП 77.080-011 [10], либо аттестованных смесей (АС) по РМГ 60 [11].

Рабочие пробы должны быть однородны и стабильны по составу на все время проведения эксперимента.

Оценивание систематической погрешности МВИ может быть проведено либо с применением набора образцов для оценивания в виде СО или АС, либо стандартизованной или аттестованной МВИ с известной неопределенностью.

Оценивание неопределенности по данным, полученным в одной лаборатории, проводят с использованием описанных выше алгоритмов, подразумевая под «разными лабораториями» «разные серии измерений», а под «воспроизводимостью» – «внутрилабораторную прецизионность».

Исходя из формы уравнения (18) видно, что суммарная стандартная неопределенность результата измерения  $u$  может быть вычислена по формуле (7). Таким образом, с учетом замечаний, изложенных выше, суммарную стандартную неопределенность результата измерений  $u_c(y)$  вычисляют по формулам

$$u_c(y) = \sqrt{u_o^2 + u_{cm}^2 + S_{R\bar{x}}^2 + u_{S_{R\bar{x}}}^2 + \theta_{cm}^2} \quad (21)$$

или

$$u_c(y) = \sqrt{u_o^2 + u_{cm}^2 + S_{R\bar{x}}^2 + u_{S_{R\bar{x}}}^2}, \quad (22)$$

где  $u_o$  – стандартная неопределенность опорного значения, принятого для оценки систематической погрешности МВИ;

$u_{cm}$  – стандартная неопределенность оценки систематической погрешности МВИ (без учета неопределенности опорного значения);

$S_{R\bar{x}}^2$  – оценка стандартного отклонения воспроизводимости средних результатов измерений;

$u_{S_{R\bar{x}}}$  – стандартная неопределенность оценки стандартного отклонения воспроизводимости средних результатов измерений;

$\theta_{cm}$  – оценка систематической погрешности МВИ  $\Delta_{cm}$ .

**Примечание 4.** Оценка систематической погрешности МВИ  $\Delta_{cm}$  включена в бюджет суммарной стандартной неопределенности (формула (21)) в соответствии с процедурой Лира-Воджера [3].

**Примечание 5.** Для определенности в формулах (21) и (22) рассмотрен случай, когда результат измерения представляет собой среднее арифметическое результатов нескольких параллельных определений. Если результат измерения является результатом единичного определения, в формулах (21) и (22) оценку стандартного отклонения воспроизводимости средних результатов измерений  $S_{R\bar{x}}^2$  следует заменить оценкой стандартного отклонения воспроизводимости единичных определений  $S_R^2$ .

**Примечание 6.** Если неопределенность измерения оценивают по экспериментальным данным, полученным в одной лаборатории, вместо стандартных отклонений воспроизводимости в формулах (21) и (22) будут фигурировать стандартные отклонения внутрилабораторной прецизионности.

Исходя из того, что измерения химического состава удовлетворяют условиям, позволяющим считать распределение вероятностей, характеризуемое результатом измерения и его суммарной стандартной неопределенностью, нормальным, и, принимая во внимание тот факт, что неопределенность оценки стандартного отклонения воспроизводимости (внутрилабораторной прецизионности)  $u_{S_{R\bar{x}}}$  учтена при расчете суммарной стандартной неопределенности, расширенная неопределенность  $U$  может быть вычислена по формуле (15) с использованием квантилей нормального распределения в качестве коэффициентов охвата  $k_p$ .

Следовательно, расширенную неопределенность измерения вычисляют (при уровне доверия  $p = 0,95$ ) по формуле

$$U = 2u_c(y), \quad (23)$$

а при уровне доверия  $p = 0,99$  – по формуле

$$U = 3u_c(y). \quad (24)$$

Для расчета неопределенности измерения в любой точке диапазона, предусмотренного МВИ, необходима информация о функциональной зависимости неопределенности измерения от значения измеряемой величины. Если такая информация отсутствует, эту функциональную зависимость устанавливают на основании экспериментальных данных, проверяя при этом с использованием статистических критериев (например,  $g^*$ - критерия) их адекватность этим данным.

Диапазон измерений МВИ (для практического удобства использования значений неопределенности МВИ)



может быть разбит на поддиапазоны, в пределах которых изменением значений неопределенности измерения от значения измеряемой величины можно пренебречь. Разбивку на поддиапазоны осуществляют на основе показателя воспроизводимости –  $\sigma_R (\sigma_{R\bar{x}})$ . Для этого определяют во всем диапазоне измерений вид зависимости  $\sigma_R (\sigma_{R\bar{x}})$  от  $y$ . Устанавливают границы поддиапазонов, для которых значения  $\sigma_R (\sigma_{R\bar{x}})$ , соответствующие верхней и нижней границам поддиапазона, можно признать однородными, т.е. отношение максимальной дисперсии к минимальной не превосходит двух. На основе установленного вида зависимости  $u(y)$  определяют значения  $u$ , соответствующие серединам поддиапазонов, на которые был разбит весь диапазон измерений (по значениям  $\sigma_R (\sigma_{R\bar{x}})$ ). Найденные значения  $u$  принимают постоянными в пределах установленных поддиапазонов.

Если оценивание показателей прецизионности измерений проводили с использованием рабочих проб, то необходимое число образцов для оценивания систематической погрешности МВИ устанавливают с учетом числа поддиапазонов, на которые разбивают диапазон измерений МВИ – по значениям  $\sigma_R (\sigma_{R\bar{x}})$ .

При отсутствии выявляемой зависимости  $\sigma_R (\sigma_{R\bar{x}})$  от  $y$  устанавливают одно значение показателя воспроизводимости для всего диапазона. В этом случае для оценки показателя правильности допустимо использование одного образца для оценивания.

Информация, представляемая вместе с результатом измерения, зависит от цели его дальнейшего использования. При этом следует руководствоваться следующими принципами:

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

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;
- перечень всех составляющих неопределенности с полной документацией, касающейся оценки каждой из них;
- значения и источники всех поправок и констант, использованных как при вычислении, так и при анализе неопределенности.

Неопределенность измерения подается вместе с результатом измерения либо как стандартная неопределен-

ность  $u (u_c)$ , либо как расширенная неопределенность  $U$ . Результат измерения, являющийся конечным, пригодным для решения конкретной технической задачи (например, приводимый в сертификате качества на продукцию), рекомендуется подавать с расширенной неопределенностью. Если же результат измерения будет использоваться совместно с другими результатами измерения для расчета величин, функционально с ними связанных, то его предпочтительнее подавать со стандартной неопределенностью.

#### Пример 1

Массовая концентрация формальдегида в организованных выбросах промышленных стационарных источников загрязнения атмосферного воздуха  $\rho_{\text{ф}} = 2,5 \text{ мг/м}^3$  с  $u_c = 0,25 \text{ мг/м}^3$ . Результат измерения  $\rho_{\text{ф}}$  получен по методике выполнения измерений, изложенной в СОУ МПП 13.040-156:2006. Суммарная стандартная неопределенность  $u_c$  оценена в соответствии с СОУ-Н МПП 77.080-093:2008 (разделы 7 и 9). Результаты оценивания неопределенности приведены в Отчете № 28 от 15.02.2009.

#### Пример 2

Массовая концентрация формальдегида в организованных выбросах промышленных стационарных источников загрязнения атмосферного воздуха  $\rho_{\text{ф}} = (2,5 \pm 0,5) \text{ мг/м}^3$ . Результат измерения  $\rho_{\text{ф}}$  получен по методике выполнения измерений, изложенной в СОУ МПП 13.040-156:2006. Число, следующее за знаком  $\pm$ , является численным значением расширенной неопределенности  $U$  при уровне доверия  $p = 0,95$ , оцененной в соответствии с СОУ-Н МПП 77.080-093:2008 (разделы 7 и 9). Результаты оценивания неопределенности приведены в Отчете № 28 от 15.02.2009.

Разработанное УкрГНТЦ «Энергосталь» Руководство может быть рекомендовано для применения в аналитических службах предприятий (организаций) Министерства промышленной политики Украины для вычисления неопределенности измерений химического состава объектов окружающей природной среды.

Внедрение Руководства позволит установить единый подход к расчету и выражению неопределенности, что приведет к обеспечению единства и значительному повышению достоверности измерений.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. ДСТУ ISO/IEC 17025:2006. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій.
2. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, first edition, 1995. – ISO, Switzerland (Руководство по выражению неопределенности измерения, первая редакция, 1995).



3. EURACHEM/CITAC Guide. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, second edition, 2000 (Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях).
4. EUROLAB Technical Report 1/2006 «Measurement uncertainty revisited: Alternative approach to uncertainty evaluation» (Технический отчет Евролаб. 1/2006 «Руководство по оцениванию неопределенности измерения результатов количественного анализа»).
5. РМГ 43-2001 Государственная система обеспечения единства измерений. Применение «Руководства по выражению неопределенности измерений».
6. СОУ-Н МПП 77.080-093:2008 Невизначеність вимірювань хімічного складу речовин та матеріалів. Методи вираження та оцінювання.
7. СОУ-Н МПП 77.080-010:2004 Порядок організації та проведення контролю якості результатів кількісного хімічного аналізу складу матеріалів чорної металургії.
8. ГОСТ 8.315-97 Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения.
9. ГСТУ 3-018-2001 Порядок розроблення, затвердження та застосування галузевих стандартних зразків складу та властивостей речовин і матеріалів.
10. СОУ-Н МПП 77.080-011:2004 Розроблення та затвердження стандартних зразків підприємств складу матеріалів чорної металургії.
11. РМГ 60-2003 Государственная система обеспечения единства измерений. Смеси аттестованные. Общие требования к разработке.

*Поступила в редакцію 05.05.2009*

Розроблено галузевий нормативний документ – Настанова Міністерства промислової політики України СОУ-Н МПП 77.080-093, що встановлює методи оцінювання та вираження невизначеності вимірювань хімічного складу речовин та матеріалів, у т.ч. об'єктів навколишнього природного середовища. Документ містить детальний опис процедур оцінювання невизначеності подібних вимірювань, а також рекомендації та приклади вираження невизначеності.

Branch-wise standard – Guideline of the Ministry of Industrial Policy of Ukraine СОУ-Н МПП 77.080-093 designating the methods of estimating and expression of uncertainty of chemical composition measurement of substances and materials, including environmental objects was developed. The standard includes the detailed description of estimating procedures of uncertainty of similar measurements as well as recommendation and examples of uncertainty expression.