

Оценивание неопределенности в аналитических измерениях.

От Руководства ИСО к Руководству ЕВРАХИМ/СИТАК

Р.Л. Кадис, ВНИИМ, Россия

Публикация в 1995 г. документа ЕВРАХИМ "Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях" явилась важным событием в реализации усилий, предпринимаемых на международном уровне для достижения сопоставимости результатов химического анализа и адекватного выражения их достоверности. Основная цель этого документа – показать как на основе общего подхода, изложенного в "Руководство по выражению неопределенности в измерениях" (Руководство ИСО), следует оценивать неопределенности в такой специфической области измерений, какой является количественный химический анализ. Важно, что уже сейчас многие национальные органы по аккредитации требуют от аналитических лабораторий предоставления информации о неопределенности выдаваемых ими результатов. Именно поэтому проблема выработки единых правил оценивания неопределенности в химическом анализе приобрела свою актуальность.

Документ ЕВРАХИМ, по существу представляющий собой "химическую адаптацию" Руководства ИСО, вызвал серьезные споры среди химиков-аналитиков. Прежде всего, схема оценивания неопределенности предполагает детальный анализ возможных источников – входных величин уравнения измерений. Однако, далеко не все факторы, влияющие на результат химического анализа, заранее известны и могут быть включены в уравнение измерений. К тому же, оценивание отдельных источников неопределенности сложной, многостадийной аналитической методики представляет собой нетривиальную задачу; то, что мы получаем на практике, часто представляет собой суммарные оценки, которые нельзя суммировать как индивидуальные составляющие. Неучет этого обстоятельства привел к ошибкам в некоторых рабочих примерах, помещенных в Руководстве ЕВРАХИМ.

Кроме того, принципы оценивания неопределенности, развитые в Руководстве ИСО, существенно отличаются от методологии, традиционно принятой в аналитической химии. Действующая практика разработки и утверждения методик химического анализа основывается на установлении их "характеристик эффективности" и не требует знания математической модели измерительного процесса. Характеристики эффективности, такие как воспроизводимость и правильность, предел обнаружения, селективность, чувствительность и т. д. устанавливаются по результатам экспериментального

исследования методики, предпочтительно на основе межлабораторного эксперимента в соответствии с принятыми стандартами, например ИСО 5725.

Отмеченные проблемы стали предметом дискуссий на двух международных семинарах (Берлин, 1997; Хельсинки, 1999), организованных ЕВРАХИМ и посвященных оцениванию неопределенности в химическом анализе. Результатом этих усилий явилась публикация (от имени двух организаций, ЕВРАХИМ и СИТАК) проекта нового Руководства, которое учитывает опыт, накопленный в химических лабораториях, и предложения, сделанные в ходе обсуждений.

Новое издание отличается разнообразием методов, применяемых для оценивания неопределенности. При этом рекомендуется использовать следующие источники информации:

- данные по влиянию отдельных факторов (источников неопределенности) на результаты анализа по определенной методике;
- результаты межлабораторных исследований по оценке пригодности методики;
- результаты установленных в лаборатории процедур внутреннего контроля качества;
- результаты участия лаборатории в программах проверки квалификации, служащих для оценки ее компетентности.

В соответствии с этим неопределенность измерений может быть найдена как путем оценивания отдельных источников с последующим суммированием составляющих, как того требует Руководство ИСО, так и путем непосредственного определения общего вклада в неопределенность от некоторых или всех этих источников на основе имеющихся данных по точности рассматриваемой методики.

Очевидно, что значение Руководства ЕВРАХИМ, мыслившегося как некий частный случай общего подхода, выходит за рамки, первоначально для него предназначенные. Нужно признать, что метод оценивания неопределенности по составляющим, принятый в метрологических исследованиях, не является единственно возможным. В тех случаях, когда измеряемая величина не может быть строго описана в терминах входных величин (именно это имеет место для большинства методов испытаний), возможен другой подход, основанный на пассивном варьировании влияющих факторов в ходе межлабораторного эксперимента. Можно сказать, что специфика аналитических измерений позволила шире взглянуть на способы оценивания неопределенности. В итоге путь от общего к частному привел к своего рода новому обобщению.