

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Н. И. Заяц, О. В. Стасевич

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Рекомендовано
учебно-методическим объединением учреждений высшего образования
Республики Беларусь по химико-технологическому образованию
в качестве учебно-методического пособия для студентов
учреждений высшего образования по специальности
1-54 01 03 «Физико-химические методы
и приборы контроля качества продукции»

Минск 2012

УДК 006.91(075.8)
ББК 30.10я73
З-40

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра стандартизации, метрологии и управления качеством
БелГИПК по стандартизации, метрологии и управлению
качеством (кандидат технических наук, профессор *Б. В. Цитович*);
кандидат технических наук, доцент кафедры стандартизации, мет-
рологии и информационных систем Белорусского национального
технического университета *Е. Н. Савкова*

*Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или
ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образо-
вания «Белорусский государственный технологический университет»*

Заяц, Н. И.

З-40 Оценка неопределенности измерений : учеб.-метод. посо-
бие для студентов специальности 1-54 01 03 «Физико-
химические методы и приборы контроля качества продукции» /
Н. И. Заяц, О. В. Стасевич. – Минск : БГТУ, 2012. – 91 с.
ISBN 978-985-530-153-1.

Учебно-методическое пособие содержит сведения об организации
экспериментальных исследований в соответствии с СТБ ИСО 5725-2002
по оценке точности результатов измерений, использовании показате-
лей точности на практике и методических подходах к оценке неопре-
деленности измерений.

Предназначено для студентов специальности «Методы и приборы
контроля качества продукции», а также может использоваться студен-
тами других специальностей при выполнении лабораторных, курсовых
и дипломных работ, магистрантами и аспирантами.

УДК 006.91(075.8)

ББК 30.10я73

ISBN 978-985-530-153-1

© УО «Белорусский государственный
технологический университет», 2012
© Заяц Н. И., Стасевич О. В., 2012

ПРЕДИСЛОВИЕ

В последнее время усилился процесс экономической и научной интеграции международного сообщества. Важным элементом этого процесса является гармонизация стандартов и других нормативных документов, в том числе в области метрологии, с целью устранения барьеров в торговом, промышленном и научном сотрудничестве.

Республика Беларусь также гармонизирует национальные требования и процедуры с международными.

С целью способствования сотрудничеству между лабораториями и органами по аккредитации, взаимного признания результатов измерений (испытаний) в Республике Беларусь введен национальный стандарт СТБ ИСО/МЭК 17025–2007, в соответствии с требованиями которого оценка точности измерений (испытаний) и калибровки должна сопровождаться представлением оценки неопределенности.

Поэтому лаборатории, желающие аккредитоваться или аккредитованные в соответствии с международными требованиями, должны уметь оценивать неопределенности измерений, для чего им необходимо разработать свои методики расчета неопределенности. Выражение неопределенности в соответствии с международными требованиями является обязательным условием признания результатов измерений международными организациями, а также условием выполнения требований СТБ ИСО/МЭК 17025.

Кроме того, изменением 1 ВУ в ГОСТ 8.010–99 «Методики выполнения измерений» (МВИ) рекомендуется проводить оценку точности МВИ не только приписанной характеристикой погрешности измерений, но и неопределенностью.

Таким образом, неопределенность является в настоящее время единственной признанной на международном уровне оценкой точности результатов измерений и ее определение является важной практической задачей.

В Республике Беларусь введен в действие еще один международный стандарт по оценке точности результатов измерений (испытаний, анализа) – ИСО 5725, состоящий из шести частей. Стандарт устанавливает правила планирования и проведения экспериментов

по оценке показателей точности (правильности и прецизионности) результатов измерений, обработки и использования результатов этих экспериментов на практике, контроля качества выполнения измерений в испытательных лабораториях при оценке компетентности лабораторий в соответствии с требованиями СТБ ИСО/МЭК 17025.

Стандарт позволяет решить многие практические задачи: оценить показатели точности новых и уже используемых МВИ, оценить показатели точности методов при их валидации, провести проверку приемлемости результатов измерений, оценку технической компетентности работы испытательных лабораторий, осуществить внутрилабораторный контроль точности измерений, оценить неопределенность измерений и др.

Введение в действие указанных, достаточно сложных стандартов требует от специалистов определенных знаний о показателях точности (правильности и прецизионности) и неопределенности измерений и практических навыков их оценивания.

Настоящее пособие содержит необходимую информацию об организации экспериментальных исследований в соответствии с СТБ ИСО 5725 и теоретических основах оценки правильности, прецизионности измерений, а также неопределенности измерений двумя основными подходами – «моделирования» и «эмпирическим».

Приведенные в пособии примеры помогают разобраться в подходах к оценке неопределенности измерений, выявлению источников неопределенности, расчете стандартной и расширенной неопределенности и составлении бюджета неопределенности.

Пособие может быть полезно студентам специальности 1-54 01 03 «Методы и приборы контроля качества продукции» при написании курсовой работы «Оценка неопределенности результатов испытаний» по дисциплине «Организация и технология испытаний», а также при выполнении курсовых и дипломных работ, связанных с разработкой методик выполнения измерений, валидацией методик, организацией внутреннего контроля результатов измерений и других, в которых необходимо оценить точность результатов.

Кроме того, пособие может быть использовано для обработки результатов измерений и испытаний при выполнении лабораторных работ по различным дисциплинам.

Приведенная в пособии информация может быть полезна студентам других специальностей, а также магистрантам и аспирантам, проявляющим интерес к концепции неопределенности.

.....

1. ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ (ПРАВИЛЬНОСТИ И ПРЕЦИЗИОННОСТИ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

.....

В последнее время в связи с возрастающей ролью измерений при оценке соответствия проблема их метрологического обеспечения приобретает большое значение. Постоянно растут требования к качеству измерений не только с точки зрения их технического, экономического уровня, но и с точки зрения точности.

Для измерений, как и для любого процесса, подвергающегося контролю качества, необходимо выделить те показатели, которые будут наиболее полно характеризовать качество процесса, а затем периодически контролироваться и поддерживаться на заданном уровне. Информационным продуктом, произведенным в процессе измерений, является результат измерений, который может быть выражен в количественном и качественном виде. Основными показателями качества результатов измерений являются показатели, связанные с точностью.

Требования к оценке точности результатов измерений на международном уровне регламентирует стандарт ИСО 5725. Он был подготовлен Техническим комитетом ИСО/ТК 69 «Применение статистических методов», подкомитетом ПК 6 «Методы и результаты измерений».

Международный стандарт ИСО 5725 на территории Республики Беларусь введен в действие в качестве национального стандарта СТБ ИСО 5725 с 1 июля 2002 года.

Введение его в Республике Беларусь обусловлено рыночными стимулами к качественному выполнению измерений и методам их контроля, а также отсутствием отечественных документов, регламентирующих показатели точности методик выполнения измерений и методы их контроля, и документов для выполнения требований СТБ ИСО/МЭК 17025 по подтверждению правильности и прецизионности метода измерений.

В шести частях этого стандарта содержится следующая информация:

– основные принципы оценки точности (правильности и прецизионности) методов и результатов измерений, а также способы практической оценки различных показателей экспериментальным путем (СТБ ИСО 5725-1);

– основной метод оценки двух показателей прецизионности (повторяемости и воспроизводимости) методов измерений экспериментальным путем (СТБ ИСО 5725-2);

– методика получения промежуточных показателей прецизионности с заданием тех условий, при которых они применяются, и методов их оценки (СТБ ИСО 5725-3);

– основной метод определения правильности метода измерений (СТБ ИСО 5725-4);

– некоторые альтернативные методы определения прецизионности и правильности методов измерений с целью их использования при определенных обстоятельствах (СТБ ИСО 5725-5);

– некоторые виды практического применения показателей правильности и прецизионности (СТБ ИСО 5725-6).

Принятый стандарт является аутентичным переводом международного стандарта. Он обеспечивает прямое применение международных правил при оценке точности результатов измерений и может быть применен для решения следующих практических задач:

– оценки показателей точности методик выполнения измерений (испытаний, анализа, контроля) при их разработке, подтверждении пригодности и стандартизации;

– оценки показателей точности уже разработанных и стандартизованных методик выполнения измерений, в которых отсутствуют сведения об их точности или показатели точности были определены не в соответствии с международными требованиями ИСО 5725;

– оценки показателей точности при валидации методик выполнения измерений;

– проверки приемлемости результатов измерений (повторных результатов, полученных в одной лаборатории; результатов, полученных в разных лабораториях, например, в случае арбитражных проверок лабораторий поставщика и потребителя; при рассмотрении претензий, предъявляемых к точности выдаваемых лабораторией результатов);

– контроля стабильности результатов измерений в пределах лаборатории (внутрилабораторный контроль точности измерений), в том числе в соответствии с требованиями СТБ ИСО/МЭК 17025;

– оценки технической компетентности работы испытательных лабораторий;

– сравнения точности двух альтернативных методик выполнения измерений (при выборе той или иной методики для проведения измерений в зависимости от необходимой точности; при выборе одной из двух существующих методик с целью стандартизации одной из них; при разработке новой методики для оценивания ее точности по сравнению с существующей и т. п.);

– подтверждения правильности и обоснованности методов измерений, в том числе в соответствии с требованиями СТБ ИСО/МЭК 17025;

– оценивания неопределенности измерений.

Основными целями СТБ ИСО 5725 являются:

– регламентация системы показателей точности методов и результатов измерений;

– регламентация экспериментальных методов оценивания этих показателей;

– применение полученных значений показателей точности на практике.

СТБ ИСО 5725 распространяется на методы измерений непрерывных величин, дающих в качестве результата измерения единичное значение, несмотря на то, что данное единичное значение может быть результатом расчета, основанного на серии наблюдений.

Он может применяться для оценивания точности методов и результатов измерений состава и свойств очень широкой номенклатуры материалов, включая жидкости, порошкообразные и твердые материалы – продукты материального производства или существующие в природе.

Термин *«измерение»* в стандарте СТБ ИСО 5725 и в данном учебно-методическом пособии трактуется в расширенном смысле как получение численного значения измеряемой величины, в том числе и в процедурах испытаний, анализа, контроля.

Под термином *«метод измерений»*, используемым в ИСО 5725 и в СТБ ИСО/МЭК 17025, понимают «методику выполнения измерений» (МВИ). Метод измерений должен быть стандартизован, т. е. процедура измерений должна быть документирована.

Стандарт устанавливает определения значениям, которые характеризуют с количественной точки зрения способность метода измерений дать верный результат (правильность) или продублировать заданный результат (прецизионность).

Под **точностью** (ассигасу) понимают близость результата измерения к принятому эталонному (опорному) значению измеряемой величины.

Эталонное значение – это теоретическое или научно установленное значение, приписанное или согласованное, установленное экспериментальным путем (аттестованное значение стандартного образца, аттестованное значение смеси).

Понятие «точность», включает в себя комбинацию случайной погрешности (прецизионность) и общей систематической погрешности (правильность) (рис. 1).

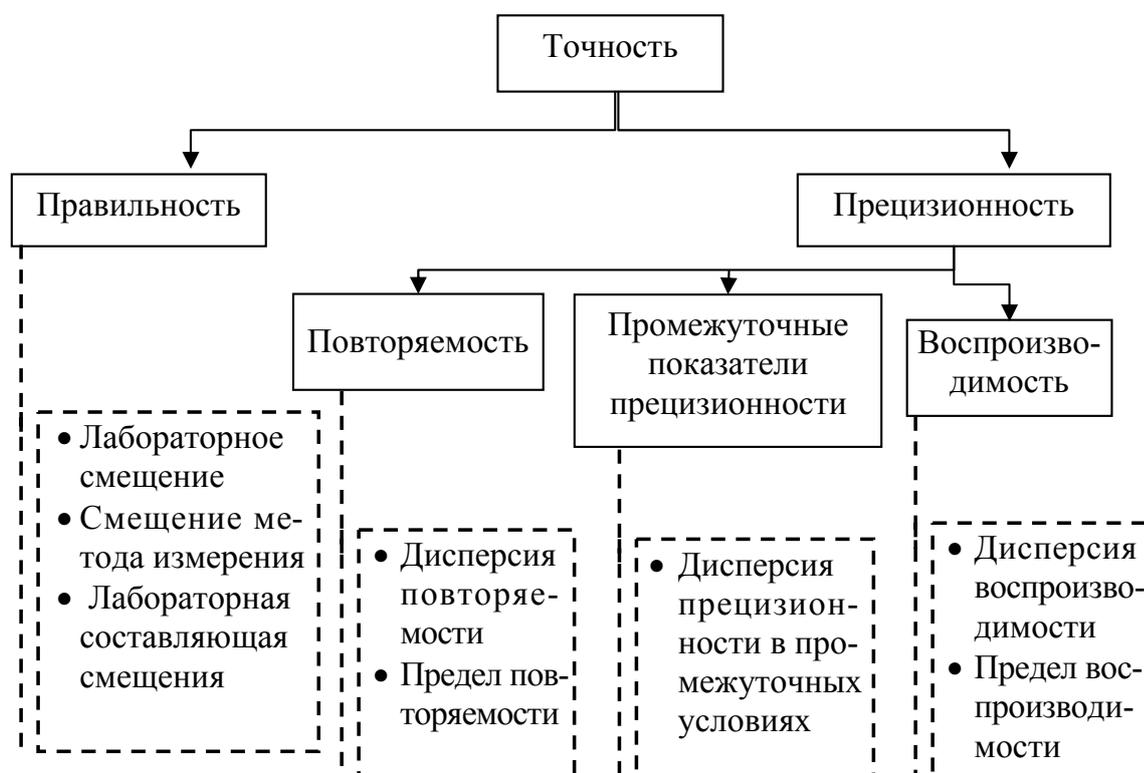


Рис. 1. Точность (правильность и прецизионность) результатов испытаний

Правильность (trueness) – близость среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений, к принятому эталонному значению величины.

Показатель правильности выражают в терминах смещения. Смещение – разность между математическим ожиданием результатов измерений и принятым эталонным значением. **Смещение** (bias) – это общая систематическая погрешность в противоположность случайной погрешности, может иметь одну или несколько составляющих. Большее систематическое отклонение от принятого

значения соответствует большему значению смещения. Различают смещение метода, лабораторное смещение, лабораторную составляющую смещения.

Лабораторное смещение (laboratory bias) – разность между математическим ожиданием результатов измерений, полученных в отдельной лаборатории, и принятым эталонным значением.

Смещение метода измерений (bias of the measurement method) – разность между математическим ожиданием результатов измерений, полученных во всех лабораториях, использующих данный метод, и принятым эталонным значением.

Лабораторная составляющая смещения (laboratory component of bias) – разность между лабораторным смещением и смещением метода измерений. Лабораторная составляющая смещения является специфической для данной лаборатории и условий измерений в пределах лаборатории, и ее значения также могут быть различными на разных уровнях измерений:

$$\bar{X}_i - X_{ref} = \underbrace{\bar{X}_i - \bar{\bar{X}}}_{laboratory} + \underbrace{\bar{\bar{X}} - X_{ref}}_{method}. \quad (1)$$

Прецизионность (precision) – близость между независимыми результатами измерений, полученными при определенных принятых условиях. Прецизионность зависит только от распределения случайных погрешностей и не связана ни с истинным значением, ни с заданным значением. Мету прецизионности обычно выражают в терминах рассеяния и вычисляют как стандартное отклонение результатов измерений. Малой прецизионности соответствует большее стандартное отклонение.

Количественные характеристики прецизионности зависят от принятых условий. Основными факторами, влияющими на изменчивость результата измерений, являются: время, калибровка, оператор и оборудование. В зависимости от сочетания и состояния этих факторов рассматриваются следующие виды прецизионности: повторяемость, воспроизводимость и промежуточная прецизионность (внутрилабораторная воспроизводимость).

Повторяемость (repeatability) – прецизионность в условиях повторяемости.

К условиям повторяемости относятся: один и тот же метод измерений; идентичные объекты измерения; одна и та же лаборатория;

один и тот же оператор; одно и то же оборудование и короткий промежуток времени, определяющий практическую неизменность основных факторов.

Воспроизводимость (reproducibility) – прецизионность в условиях воспроизводимости. Условия воспроизводимости: один и тот же метод измерений; идентичные объекты измерения; разные лаборатории; разные операторы; различное оборудование.

Промежуточная прецизионность – прецизионность в промежуточных условиях, т. е. один и тот же метод, идентичные образцы, одна лаборатория, но изменяющиеся условия (разные операторы, разное время, оборудование, калибровка).

В условиях повторяемости все факторы считаются постоянными и не влияют на изменчивость, в то время как в условиях воспроизводимости они изменяются и вносят вклад в изменчивость результатов измерений.

Таким образом, условия повторяемости и воспроизводимости являются двумя предельными (экстремальными) показателями прецизионности; первый описывает минимальную, второй – максимальную изменчивость результатов.

Показатели точности в соответствии с СТБ ИСО 5725 определяются на основании экспериментальных статистических данных, которые могут быть получены в условиях межлабораторного (показатели правильности, воспроизводимости и повторяемости) и внутрилабораторного эксперимента (показатели промежуточной прецизионности). В зависимости от цели эксперимент носит название «эксперимента по оценке точности» и может также называться «экспериментом по оценке прецизионности» или «экспериментом по оценке правильности».

Основные показатели определяются при проведении межлабораторного эксперимента (совместного оценочного эксперимента) на идентичных образцах и с использованием одного и того же метода измерений.

Межлабораторные эксперименты, объединенные в блоки, составляют основное содержание стандарта СТБ ИСО 5725. Это позволяет в одном блоке (в одном эксперименте) оценить все необходимые показатели. При этом уделяется внимание не только статистическим процедурам обработки данных межлабораторных сличений и расчетам нужных показателей точности в соответствии со статистической моделью, но и организационным, техническим и методическим моментам.

Любой эксперимент состоит из четырех этапов: подготовка, проведение, обработка данных, представление результатов.

В зависимости от тех или иных обстоятельств (свойств объекта измерений, метода, условий проведения измерений и т. д.) и необходимости получения тех или иных количественных показателей межлабораторные эксперименты проводятся по различным планам. Эти планы специально выбираются в соответствии с существующими правилами теории планирования эксперимента в зависимости от определяемого показателя точности и метрологической специфики самой методики измерений или измеряемого объекта:

- сбалансированный с однородными уровнями;
- М-факторный с полной группировкой;
- М-факторный со ступенчатой группировкой;
- с расщепленными уровнями.

При планировании межлабораторных экспериментов для оценки показателей точности измерений используются статистические модели, применяемые при факторных экспериментах и дисперсионном анализе.

Основная статистическая модель представляет собой выражение, в котором каждый результат измерений y является суммой трех составляющих:

$$y = m + B + e, \quad (2)$$

где m – общее среднее значение (математическое ожидание); B – лабораторная составляющая смещения согласно условиям повторяемости; e – случайная погрешность, имеющая место при каждом измерении согласно условиям повторяемости.

В рамках данной модели предполагается, что распределение переменной случайной величины e , а также лабораторных составляющих смещения B являются приблизительно нормальными (распределениями Гаусса), однако на практике такие методы обработки применимы для большинства распределений при условии, что они являются унимодальными (одновершинными) распределениями.

Общее среднее m – это общее среднее арифметическое всех результатов измерений. Значение m зависит от истинного значения и метода измерений и не зависит от лаборатории, оборудования, оператора или времени, за которое был получен результат.

Лабораторная составляющая смещения, согласно условиям повторяемости B , рассматривается как величина, которая должна

быть постоянной на протяжении любой серии измерений, осуществляемых в условиях повторяемости, но различающейся для измерений, выполняемых по другим условиям. Член B может рассматриваться в качестве суммы как случайных, так и систематических составляющих.

Дисперсия B носит название межлабораторной дисперсии:

$$\text{var}(B) = \sigma_L^2. \quad (3)$$

Межлабораторная дисперсия σ_L^2 включает в себя изменчивость между операторами и оборудованием.

Член e представляет собой случайную погрешность, имеющую место при каждом измерении согласно условиям повторяемости.

В пределах одной лаборатории изменчивость дисперсии согласно условиям повторяемости носит название внутрилабораторной дисперсии:

$$\text{var}(e) = \sigma_W^2. \quad (4)$$

Значение внутрилабораторной дисперсии будет различным вследствие таких факторов, как например, квалификация операторов, однако такие различия будут невелики, что позволяет установить общее значение внутрилабораторной дисперсии для всех лабораторий, пользующихся данным методом измерений. Общее значение, которое оценивается средним арифметическим внутрилабораторных дисперсий, носит название дисперсии повторяемости:

$$\sigma_r^2 = \overline{\text{var}(e)} = \overline{\sigma_W^2}. \quad (5)$$

На основании этой модели и принятых предположений о распределениях, входящих в нее случайных величин, а также некоторых метрологических допущений в соответствии с теорией дисперсионного анализа находят показатели точности, такие как стандартное отклонение повторяемости σ_r и стандартное отклонение воспроизводимости σ_R :

$$\sigma_r = \sqrt{\overline{\text{var}(e)}}; \quad (6)$$

$$\sigma_R = \sqrt{\sigma_L^2 + \sigma_r^2}. \quad (7)$$

Стандартное отклонение повторяемости σ_r определяется непосредственно из случайной погрешности e .

Стандартное отклонение воспроизводимости σ_R в соответствии с формулой (7) зависит от суммы дисперсии повторяемости и межлабораторной дисперсии.

В зависимости от того, какие именно показатели точности определяются (воспроизводимость, повторяемость, промежуточная прецизионность, смещение), основная модель может быть представлена в несколько иных формах.

1.1. Определение показателей повторяемости и воспроизводимости

Оценки показателей повторяемости и воспроизводимости получают при использовании основной модели (формула (2)). Для получения статистических данных проводят межлабораторный эксперимент, конечной целью которого является расчет стандартного отклонения повторяемости σ_r и стандартного отклонения воспроизводимости σ_R .

Показатели прецизионности, полученные по результатам измерений небольшой выборки, являются выборочными оценками и для их обозначения вместо символа σ используют символ S : S_r – стандартное отклонение повторяемости; S_L – межлабораторное стандартное отклонение; S_R – стандартное отклонение воспроизводимости, рассчитываемое как

$$S_R = \sqrt{S_L^2 + S_r^2}. \quad (8)$$

Но, учитывая то, что эти оценки получают по значительному числу результатов измерений, их могут обозначать σ .

В межлабораторном эксперименте по оценке прецизионности участвуют p лабораторий, которые проводят измерения нескольких образцов (q уровней) и получают n повторных (параллельных) результатов в условиях повторяемости. Количество лабораторий, принимающих участие в эксперименте, должно быть оптимизировано, так как это влияет на неопределенность полученных оценок. Обычно выбирают значение p между 8 и 15.

Под уровнем понимают идентичные образцы с различным содержанием определяемого вещества, различные материалы (например, различные типы сталей) и др. в зависимости от области применения методики выполнения измерений.

Объектами измерений могут служить эталонные образцы или любые исследуемые образцы. В случае использования эталонных

образцов эксперимент по оценке прецизионности может быть совмещен с экспериментом по оценке правильности.

Полученные статистические данные представляют в виде табл. 1.

Таблица 1

Форма представление исходных данных

Лаборатория	Уровень						
	1	2	...	j	...	$q-1$	q
1							
2							
...				...			
...				...			
i				y_{ijk}			
...				...			
...							
p							

Исходными данными измерений являются: n_{ij} – число результатов измерений в ячейке для i -й лаборатории j -го уровня; p_j – количество лабораторий для уровня j ($k = 1, 2, \dots, n_{ij}$); y_{ijk} – k результат измерений в i -й лаборатории для уровня j .

Под «ячейкой» понимают результаты измерений на одном уровне, полученные в одной лабораторий.

Полученные данные подвергают предварительной обработке с целью обнаружения среди результатов выбросов. Для чего используют метод графического анализа (критерий Манделя) или числовые методы – критерии Кохрена и Граббса.

Критерий Кохрена используется для проверки однородности дисперсий данных, полученных в каждой лаборатории (S_{ji}), перед тем, как рассчитывать внутрिलाбораторную дисперсию:

$$C_j = \frac{S_{j_{\max}}^2}{\sum_{i=1}^p S_{ji}^2}; \quad (9)$$

$$S_{j_{\max}}^2 = \max \{ S_{j1}^2, \dots, S_{jp}^2 \}.$$

Критерий Граббса используют для проверки однородности средних значений (\bar{y}_{ji}), представленных разными лабораториями перед вычислением показателей воспроизводимости методики:

$$G_p = \frac{\max_i |\bar{y}_{ji} - \bar{\bar{y}}_j|}{S_j}, \quad (10)$$

где $\overline{\overline{y}}_j$ и \overline{y}_{ij} – среднее арифметическое значение уровня в разных лабораториях и среднее значение в ячейке соответственно, определяемые по формулам (11)–(12):

$$\overline{\overline{y}}_j = \frac{\sum_{i=1}^p \overline{y}_{ij}}{p}; \quad (11)$$

$$\overline{y}_{ij} = \frac{1}{n_{ij}} \sum_{k=1}^{n_{ij}} y_{ijk}. \quad (12)$$

Стандартное отклонение S_j вычисляется по формуле

$$S_j = \sqrt{\frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p (\overline{y}_{ij} - \overline{\overline{y}}_j)^2}. \quad (13)$$

После проверки экспериментальных данных на выбросы находят меру рассеяния в ячейках – внутриячейковое стандартное отклонение S_{ij} :

$$S_{ij} = \sqrt{\frac{1}{n_{ij}-1} \sum_{k=1}^{n_{ij}} (y_{ijk} - \overline{y}_{ij})^2}, \quad (14)$$

где y_{ijk} – k результат измерений в i -й лаборатории для уровня j ; \overline{y}_{ij} – среднее значение в ячейке, рассчитанное по формуле (12); n_{ij} – количество результатов в ячейке.

Для каждого уровня j вычисляют дисперсию повторяемости S_{rj}^2 , межлабораторную дисперсию S_{Lj}^2 и дисперсию воспроизводимости S_{dj}^2 по формулам (15)–(19):

$$S_{rj}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1) S_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p (n_{ij} - 1)}; \quad (15)$$

$$S_{Lj}^2 = \frac{S_{dj}^2 - S_{rj}^2}{n_j}; \quad (16)$$

$$S_{dj}^2 = \frac{1}{p-1} \sum_{i=1}^p n_{ij} (\overline{y}_{ij} - \overline{\overline{y}}_j)^2; \quad (17)$$

$$\bar{n}_j = \frac{1}{p-1} \left[\sum_{i=1}^p n_{ij} - \frac{\sum_{i=1}^p n_{ij}^2}{\sum_{i=1}^p n_{ij}} \right]; \quad (18)$$

$$S_{Rj}^2 = S_{rj}^2 + S_{Lj}^2. \quad (19)$$

По полученным значениям дисперсий рассчитывают стандартные отклонения повторяемости S_{rj} и воспроизводимости S_{Rj} как корень квадратный из соответствующих дисперсий (формулы (15), (19)). Так как оценки получены по результатам полномасштабных исследований, то можно считать, что $S_r = \sigma_r$, а $S_R = \sigma_R$.

В дальнейшем, когда речь идет о показателях прецизионности стандартного метода, используется символ σ , о показателях, полученных по более ограниченному числу данных, – S .

1.2. Определение показателей правильности

Для определения показателей правильности используют следующую модель, полученную из основной модели:

$$y = m + B + e = \mu + \delta + B + e = \mu + \Delta + e, \quad (20)$$

где m – общее среднее значение (математическое ожидание), рассчитанное на основании всех результатов измерений; B – лабораторная составляющая смещения согласно условиям повторяемости; e – случайная погрешность, имеющая место при каждом измерении согласно условиям повторяемости; μ – принятое эталонное значение; δ – смещение метода; $\Delta = \delta + B$ – лабораторное смещение.

Правильность метода также оценивается по результатам проведения межлабораторного эксперимента. Для расчета показателей правильности необходимо использовать эталонные материалы (стандартные образцы, аттестованные смеси, специально приготовленные образцы), которые должны иметь известные характеристики измеряемой величины (μ) и матрицу, близкую к матрице материала, подвергаемого испытанию. При необходимости можно включить в эксперимент несколько серий эталонных материалов, каждая из которых соответствовала бы различным уровням.

Цель эксперимента по оценке правильности – получить оценки смещения метода и лабораторного смещения и провести проверку их значимости.

Предполагается, что стандартное отклонение правильности σ_r и стандартное отклонение воспроизводимости σ_R метода предварительно определены.

Схема проведения эксперимента по оценке правильности такая же, как и для эксперимента по оценке прецизионности, т. е. p лабораторий проводят измерения нескольких образцов (q уровней) и получают n повторных (параллельных) результатов в условиях повторяемости. Единственное отличие от эксперимента по оценке прецизионности состоит в том, что объектом измерений являются эталонные образцы.

Оценка смещения метода $\hat{\delta}$ рассчитывается по следующей формуле:

$$\hat{\delta} = \bar{y} - \mu, \quad (21)$$

где μ – принятое эталонное значение; \bar{y} – среднее арифметическое значение, полученное в разных лабораториях, рассчитанное по формуле

$$\bar{y} = \frac{1}{p} \sum_{i=1}^p \bar{y}_i. \quad (22)$$

Среднее значение n результатов измерений y_{ik} , полученных i -й лабораторией, определяют по формуле

$$\bar{y}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n y_{ik}. \quad (23)$$

Оценка смещения $\hat{\delta}$ может иметь как отрицательное, так и положительное значение.

Смещение метода считается незначимым при уровне значимости $\alpha = 5\%$, если в доверительный интервал $\hat{\delta} - A\sigma_R \leq \delta \leq \hat{\delta} + A\sigma_R$ попадает нулевое значение.

Значение коэффициента A рассчитывают по следующей формуле:

$$A = 1,96 \sqrt{\frac{n(\gamma^2 - 1) + 1}{\gamma^2 pn}}, \quad (24)$$

где

$$\gamma = \frac{\sigma_R}{\sigma_r}. \quad (25)$$

Оценки лабораторного смещения рассчитывают следующим образом:

$$\hat{\Delta} = \bar{y}_i - \mu. \quad (26)$$

Если в доверительный интервал $\hat{\Delta} - A_W \sigma_R \leq \Delta \leq \hat{\Delta} + A_W \sigma_R$ попадает нулевое значение, то лабораторное смещение считается незначимым при уровне значимости $\alpha = 5\%$.

Коэффициент A_W в формуле доверительного интервала определяют следующим образом:

$$A_W = \frac{1,96}{\sqrt{n}}. \quad (27)$$

1.3. Определение показателей промежуточной прецизионности

Модель для оценки промежуточного стандартного отклонения получают из основной модели, описываемой формулой (2): $y = m + B + e$.

B является членом, представляющим отклонение результатов лабораторных измерений от математического ожидания m по той или иной причине, не связанной со случайной погрешностью e , он имеет место в каждом результате измерений. В условиях повторяемости в одной лаборатории член B считается постоянным и называется «лабораторной составляющей смещения».

Однако при постоянном использовании одного метода измерений очевидно, что в общее значение члена B входит большое число эффектов, которые вызваны, например, сменой оборудования, оператора, перекалибровкой, окружающей средой (температура, влажность и т. д.). Поэтому статистическую модель $y = m + B + e$ можно переписать в виде

$$y = \mu + \delta + B_{(0)} + B_{(1)} + B_{(2)} + \dots + e, \quad (28)$$

где член B состоит из вкладов от случайных величин $B_{(0)}$, $B_{(1)}$, $B_{(2)}$, ... и может отвечать за ряд факторов промежуточных условий прецизионности.

Для получения показателя промежуточной прецизионности в одной лаборатории могут изменяться следующие условия: время (T), калибровка (C), оборудование (E) и оператор (O).

Простейший подход к организации внутрилабораторного эксперимента состоит в том, что проводят n ($n \geq 15$) измерений образца с изменением факторов условий.

Оценка промежуточного стандартного отклонения с изменяющимися М-факторами, указанными выше, производится по формуле

$$S_{I0} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y})^2}, \quad (29)$$

где y_k – k -й результат измерений из n повторных результатов измерений; \bar{y} – среднее значение n повторных результатов измерений.

В скобках S_{I0} должны указываться символы, обозначающие промежуточные условия прецизионности (T, C, E, O).

1.4. Использование показателей точности на практике

Стандарт СТБ ИСО 5725 применим не только для организации экспериментов и установления численных значений различных показателей точности. Он также дает указания к тому, как применять эти показатели на практике (СТБ ИСО 5725-6).

Данные о точности могут быть использованы для решения различных практических задач:

- проверки приемлемости результатов измерений, полученных с использованием стандартного метода измерений одной или несколькими лабораториями;
- внутрилабораторного контроля точности результатов измерений в лабораториях;
- оценки технической компетентности испытательных лабораторий;
- сравнения методов измерений;
- использования показателей точности при оценивании неопределенности.

1.4.1. Проверка приемлемости результатов испытаний и определение конечного заявленного результата

При получении результатов в одной или разных лабораториях возникает необходимость в установлении приемлемости этих результатов для получения конечного заявленного значения.

Такая процедура необходима при проверке точности выполненных в условиях повторяемости (параллельных) результатов измерений, когда на их основе производится расчет окончательного результата. Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в разных лабораториях, осуществляется в случае, когда две лаборатории, например поставщик и покупатель, подвергают испытанию один и тот же материал и их результаты различаются между собой.

Для проверки приемлемости результатов измерений используют:

- пределы повторяемости или воспроизводимости для проверки приемлемости двух результатов;
- критические размахи для проверки приемлемости более двух результатов;
- критические разности для групп результатов измерений.

При проверке приемлемости осуществляется сравнение:

- двух групп результатов измерений, полученных в одной лаборатории;
- средних арифметических значений двух групп результатов измерений, полученных в двух лабораториях;
- среднего арифметического значения группы результатов измерений, полученного в одной лаборатории, с эталонным значением;
- среднего арифметического значения, полученного на основании нескольких групп результатов измерений в разных лабораториях, с эталонным значением.

При сопоставлении и решении вопросов приемлемости результатов измерений используются критерии значимости, основанные на принадлежности результатов измерений к одному или различным множествам. Полученные ранее значения стандартного отклонения повторяемости σ_r и стандартного отклонения воспроизводимости σ_R используются для получения пределов для этих критериев, за которые значения мер, определяющих приемлемость, не должны выходить.

Проверка приемлемости результатов измерений, полученных в одной лаборатории, состоит в сравнении двух результатов, полученных в условиях повторяемости. Если выполняется условие $|y_1 - y_2| \leq r$, где r – предел повторяемости, рассчитанный по формуле

$$r = 2,8\sigma_r, \quad (30)$$

то результаты считаются приемлемыми и за окончательный результат берут среднее значение.

Если это условие не выполняется, то получают еще два результата и анализируют выборку из четырех результатов. Если выполняется неравенство $|y_{\max} - y_{\min}| \leq f(4)\sigma_r$, то в качестве результата берут среднее значение из четырех повторных результатов. Если это неравенство не выполняется, то в качестве результата измерения берут медиану – среднее арифметическое из двух центральных значений ранжированного ряда.

Методика проверки приемлемости результатов измерений, полученных в разных лабораториях, зависит от количества результатов.

Если в каждой лаборатории выполняется по одному результату измерения, то проверяют выполнение неравенства $|y_1 - y_2| \leq R$, где R – предел воспроизводимости, рассчитанный по формуле

$$R = 2,8\sigma_R. \quad (31)$$

Если неравенство выполняется, то в качестве окончательного результата можно взять их среднее значение.

Если в лабораториях проводилось несколько результатов измерений, то сравнивают средние арифметические \bar{y}_1, \bar{y}_2 , полученные в этих лабораториях, по следующей формуле:

$$|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq \sqrt{R^2 - r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2} \right)}. \quad (32)$$

Если выполняется условие, то оба заявленных результата, полученных двумя лабораториями, считаются приемлемыми и в качестве конечного заявленного результата можно взять общее среднее.

1.4.2. Внутрिलाбораторный контроль точности результатов испытаний

В соответствии с требованиями СТБ ИСО/МЭК 17025 лаборатория должна осуществлять внутренний контроль качества результатов измерений. Без внутреннего контроля невозможно гарантировать качество технически сложных косвенных измерений (таких, как количественный химический анализ, измерения интегральных показателей объектов окружающей среды, показателей качества нефтепродуктов и т. д.), а также многих других объектов измерений.

Внутренний контроль (контроль стабильности результатов измерений) связан с периодическим контролем показателей правильности и прецизионности (повторяемости, промежуточной прецизионности).

Для проверки стабильности результатов, получаемых в лаборатории, предлагается использовать контрольные карты Шухарта (ИСО 8258) и контрольные карты кумулятивных сумм (ISO/TR 7871).

В тех случаях, когда прецизионность и правильность имеют тренд или сдвиг, использование контрольной карты кумулятивных сумм более эффективно, чем карты Шухарта, в то время как при наличии внезапных изменений (скачков) использование карты кумулятивных сумм вместо контрольной карты Шухарта не дает никаких преимуществ.

Поскольку возникновение тренда или сдвига наиболее вероятно в отношении правильности, а внезапные изменения (скачки) в отношении прецизионности, карта кумулятивных сумм рекомендуются для проверки правильности, а карта Шухарта – для проверки прецизионности.

Контрольные карты представляют собой графики, на которых по горизонтальной оси откладывают порядковый номер подгруппы измерений, а по вертикальной – результаты измерений, обычно значения измеряемой величины для стандартного образца или другие параметры, рассчитанные по результатам измерений: стандартное отклонение, размах, кумулятивные суммы и т. д. (рис. 2).

На картах имеется центральная линия – как правило, среднее значение измеряемой величины или параметра, определенное по результатам большого числа предшествующих измерений, предупреждающие границы, а также предельные границы – границы регулирования, выход результата за которые свидетельствует о нестабильности процесса измерений.

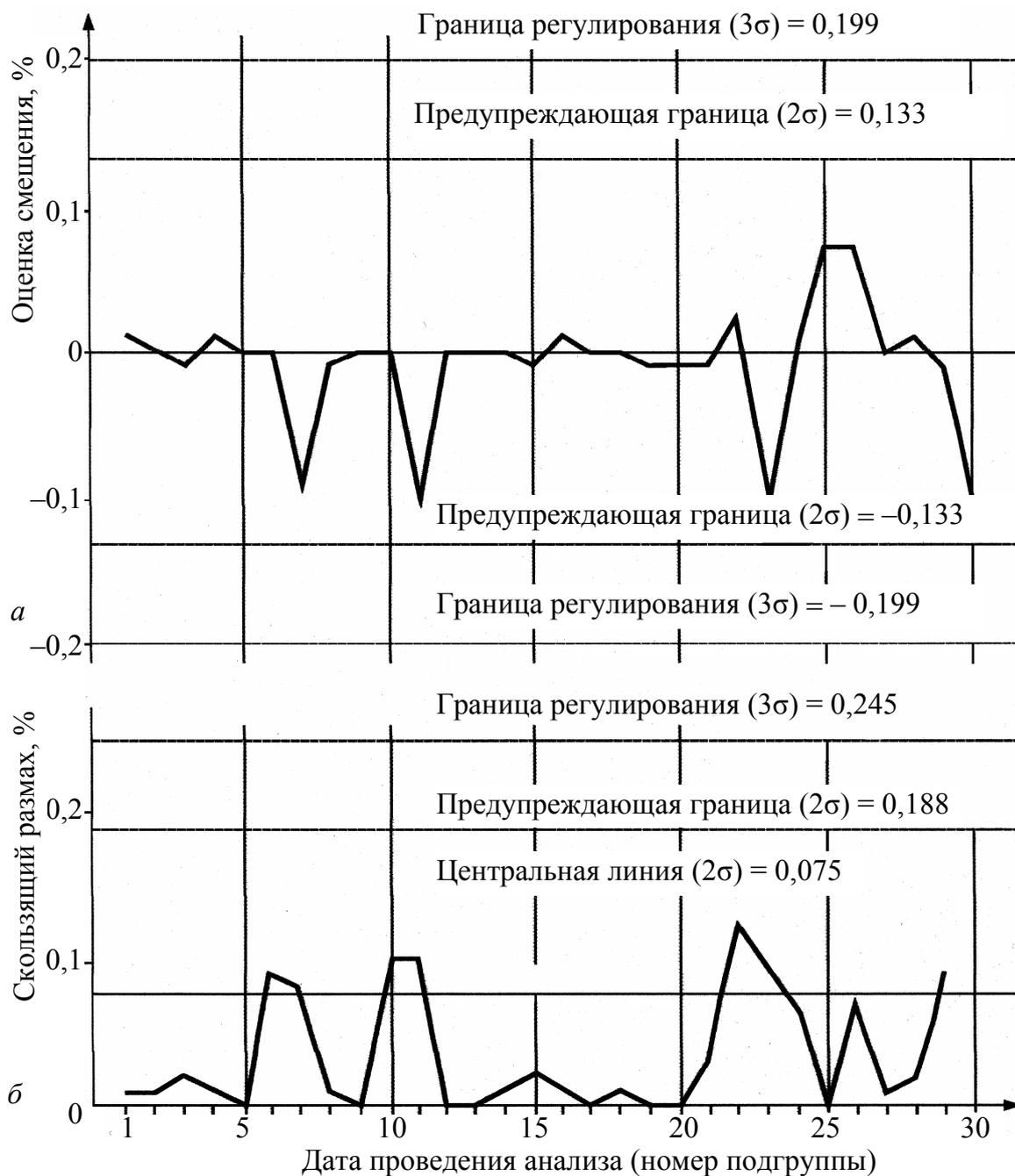


Рис. 2. Контрольные карты Шухарта

Контроль стабильности результатов измерений обычно осуществляется с использованием стандартных образцов.

Для контроля за стабильностью прецизионности могут использоваться следующие виды контрольных карт Шухарта:

- стандартных отклонений S (S -карта);
- расхождений (размахов) $R = X_{\max} - X_{\min}$ (R -карта);
- текущих (скользящих) расхождений $R_{\text{СК}} = X_{n+1} - X_n$ ($R_{\text{СК}}$ -карта).

Для контроля за стабильностью правильности могут быть использованы следующие карты:

- средних арифметических (\bar{X} -карта);
- отклонений средних арифметических от эталонного значения ($\bar{X} - \mu$)-карта);
- кумулятивная сумма $\sum(\bar{X} - \mu)$ -карта).

1.4.3. Оценка технической компетентности лаборатории

Оценка технической компетентности лабораторий проводится с целью установления качества результатов измерений в лабораториях, использующих один и тот же метод, прецизионность (σ_r , σ_R) которого определена в ходе экспериментов по ее оценке.

Оценка компетентности может осуществляться органами по аккредитации лабораторий, а также другими уполномоченными организациями, осуществляющими оценку компетентности испытательных лабораторий, или даже самими испытательными лабораториями, желающими оценить свою техническую компетентность или компетентность лаборатории-подрядчика.

В зависимости от наличия эталонных материалов для конкретного метода или арбитражной лаборатории выделяют три типа оценки работы лаборатории.

1. В том случае, когда на требуемом числе уровней имеются эталонные материалы, оценка проводится в отношении любой лаборатории. Такая простая оценка по конкретному методу измерений невозможна в случае отсутствия эталонных материалов.

2. Работа любой лаборатории может сравниваться с работой арбитражной лаборатории, высокая точность измерений которой общепризнанна и обеспечивает приемлемые для сравнения эталонные значения.

3. Часто оцениваются совместно несколько лабораторий. В этом случае целесообразно проводить совместный оценочный эксперимент. Цель проведения совместного оценочного эксперимента – сравнить результаты лабораторий друг с другом и принять меры для повышения качества их работы.

В случае, если имеются эталонные образцы, оценка работы лаборатории заключается в проверке стабильности показателей повторяемости, промежуточной прецизионности и смещения. Для

этого проводят n повторных измерений эталонных образцов на нескольких уровнях в условиях повторяемости или промежуточной прецизионности.

При оценке внутренней прецизионности рассчитанная по результатам измерений дисперсия s_r^2 сравнивается с дисперсией повторяемости метода σ_r^2 .

Приемочный критерий следующий:

$$\frac{s_r^2}{\sigma_r^2} < \frac{\chi_{(1-\alpha)(v)}^2}{v}, \quad (33)$$

где $\chi_{(1-\alpha)(v)}^2$ – является $(1 - \alpha)$ квантилем распределения χ^2 с $v = n - 1$ степенями свободы. Если отдельно не оговорено, уровень значимости α принимается равным 0,05.

При проверке смещения среднее значение \bar{y} по каждому уровню сравнивается с соответствующим эталонным значением μ . Приемочный критерий будет следующим:

$$|\bar{y} - \mu| < 2\sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(\frac{n-1}{n}\right)}. \quad (34)$$

В случае, если нет стандартных образцов, необходимо участие арбитражной лаборатории, обеспечивающей высокую (или эталонную) точность измерений. Сравниваются средние арифметические результатов измерений, полученные в двух лабораториях на каждом уровне. Приемочный критерий имеет вид

$$|\bar{y}_1 - \bar{y}_2| \leq 2\sqrt{2}\sqrt{\sigma_R^2 - \sigma_r^2 \left(1 - \frac{1}{2n_1} - \frac{1}{2n_2}\right)}. \quad (35)$$

1.4.4. Сопоставление методов измерений

Иногда при разработке методик измерений (испытаний) встает проблема выбора метода для придания ему статуса международного, национального или регионального стандарта. Порой возникает необходимость в разработке альтернативного метода или более простого метода измерений, который не уступал бы стандартному методу по точности. В этом случае проводится эксперимент по сравнению альтернативных методов измерений.

Цель проведения такого эксперимента – сравнить метод B со стандартизованным методом A и показать, что он не хуже в определенной области применения или сравнить два равноценных по точности метода для выбора лучшего метода, в качестве кандидата для стандартизации.

Для этого сравнивают:

- прецизионность двух методов;
- правильность двух методов (расхождение средних или отклонение от эталонного значения).

В случае, если один из методов (метод A) является стандартным методом измерений, сравнение внутрилабораторной прецизионности осуществляется по критерию Пирсона согласно следующей формуле:

$$\frac{s_{rB}^2}{\sigma_{rA}^2} \leq \frac{\chi_{(1-\alpha)(v_{rB})}^2}{v_{rB}}, \quad (36)$$

где s_{rB}^2 – дисперсия результатов измерений, выполненных по методу B ; σ_{rA}^2 – дисперсия результатов измерений, выполненных по методу A ; $\chi_{(1-\alpha)(v_{rB})}^2$ – квантиль распределения χ^2 с v_{rB} степенями свободы, которые определяются по формуле

$$v_{rB} = p_B (n_B - 1), \quad (37)$$

где p_B – количество лабораторий, выполнивших измерения по методу B ; n_B – число измерений в каждой лаборатории.

Если неравенство (36) выполняется, то нет оснований полагать, что прецизионность метода B хуже прецизионности метода A .

При сравнении правильности двух методов должно выполняться условие:

$$\left| \frac{\bar{\bar{y}}_A - \bar{\bar{y}}_B}{s} \right| \leq 2,0, \quad (38)$$

где

$$s = \sqrt{s_A^2 + s_B^2}; \quad (39)$$

$$s_A^2 = \left[s_{rA}^2 - (1 - 1/n_A) s_{rA}^2 \right] / p_A; \quad (40)$$

$$s_B^2 = \left[s_{rB}^2 - (1 - 1/n_B) s_{rB}^2 \right] / p_B. \quad (41)$$

В этом случае разница между средними значениями метода A и метода B статистически не значима.

В случае, если оба метода претендуют на статус стандартных, внутрилабораторная прецизионность результатов, полученных по двум методам, сравнивается по критерию Фишера:

$$F_r = \frac{s_{rB}^2}{s_{rA}^2}. \quad (42)$$

Если выполняется неравенство $F_{\alpha/2(v_{rB}, v_{rA})} \leq F_r \leq F_{(1-\alpha/2)(v_{rB}, v_{rA})}$, то нет оснований полагать, что методы имеют различную внутрилабораторную прецизионность, где $F_{\alpha/2(v_{rB}, v_{rA})}$ и $F_{(1-\alpha/2)(v_{rB}, v_{rA})}$ являются $\alpha/2$ и $(1-\alpha/2)$ квантилями F распределения со степенями свободы числителя v_{rB} и знаменателя v_{rA} :

$$v_{rB} = p_B (n_B - 1); \quad (43)$$

$$v_{rA} = p_A (n_A - 1). \quad (44)$$

1.4.5. Применение показателей точности при оценивании неопределенности измерений

Результаты межлабораторных исследований, которые проводились для оценивания показателей точности метода измерений, могут являться источником данных для оценивания неопределенности. Степень полезности этой информации зависит от факторов, которые учитывались при проведении эксперимента. Некоторые показатели качества измерений, полученные при межлабораторном исследовании, могут напрямую использоваться при оценке неопределенности, некоторые же могут потребовать проверки с тем, чтобы выявить источники неопределенности, которые лежат за рамками данного межлабораторного эксперимента.

В любом случае имеющиеся данные межлабораторных экспериментов могут существенно сократить усилия, требующиеся для оценки неопределенности измерений.

Для оценки неопределенности измерений по показателям точности в ИСО/ТС 21748–2002 «Руководство по применению оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценивании неопределенности измерений» предложена модель

$$y = m + \delta + B + (\sum c_i x'_i) + e, \quad (45)$$

где y – результат измерения; m – значение измеряемой величины; δ – сдвиг метода измерений; B – лабораторная составляющая систематического сдвига; x_i' – это отклонение от номинального значения x_i ; c_i – линейный коэффициент; e – случайная погрешность.

В соответствии с этой моделью вычисление стандартной неопределенности осуществляют по формуле

$$u(y)^2 = \underbrace{s_L^2 + s_r^2}_{s_R^2} + u(\delta)^2 + \sum c_i^2 u(x_i)^2, \quad (46)$$

где s_L^2 – оценка межлабораторной дисперсии B ; s_r^2 – оценка внутрिलाбораторной дисперсии e ; s_R^2 – оценка дисперсии воспроизводимости; $u(\delta)^2$ – неопределенность, связанная с установлением систематического сдвига метода измерений; $u(x_i)$ – неопределенность, связанная с x_i' ; c_i – линейный коэффициент.

При использовании модели необходимо выявить влияющие величины, не предусмотренные условиями эксперимента по определению стандартного отклонения воспроизводимости, а также влияющие величины, значения которых остались в ходе эксперимента постоянными. Для этого должна быть доступна полная информация о плане и результатах проведенного межлабораторного эксперимента.

2. ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Понятие «неопределенность измерений» (англ. «uncertainty») появилось более 30 лет назад и связано с точностью результатов измерений. Необходимость разработки новой концепции оценки точности результатов измерений была вызвана отсутствием международного единства в этих вопросах.

Разработку концепции осуществляли международные организации: Международное бюро мер и весов (МБМВ), Международная электротехническая комиссия (МЭК), Международная федерация по клинической химии (МФКХ), Международная организация по стандартизации (ИСО), Международный союз по чистой и прикладной физике (ИЮПАК), Международный союз по чистой и прикладной химии (ИЮПАК), Международная организация законодательной метрологии (МОЗМ). Под эгидой этих организаций был опубликован в 1993 г. документ «Руководство по выражению неопределенности в измерениях» (GUM), который сразу после издания приобрел статус неформального международного стандарта. Руководство внесло согласованность в оценивание точности результатов измерений в широкий спектр измерений на основе концепции неопределенности измерений.

Концепция неопределенности явилась результатом развития теоретической метрологии и в настоящее время наиболее полно отвечает современным требованиям технического прогресса, а неопределенность является единственной признанной на международном уровне мерой оценки точности.

Цели разработки руководства:

- обеспечить полную информацию о том, как составлять отчеты о неопределенностях;
- предоставить основу для международного сличения результатов измерений.

Принципы этого руководства предназначены для использования в широком спектре измерений и испытаний, включая те, которые требуются для поддержания контроля качества и обеспечения его в процессе производства; проведения фундаментальных и прикладных исследований в науке и технике; разработки, поддержания

и сличения международных и национальных эталонов единиц физических величин, включая стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов.

Основным положением руководства является отказ (по возможности) при изложении от использования понятий «погрешность» и «истинное значение измеряемой величины» в пользу понятий «неопределенность» и «оцененное значение измеряемой величины».

Идейной основой замены термина «погрешность» на «неопределенность» является философское понимание того, что «истинное значение» непознаваемо и погрешность как базирующаяся на использовании истинного значения измеряемой величины теряет смысл. Новизну концепции авторы руководства видят в том, что «неопределенность» – мера сомнений, является неотъемлемой частью результата измерения, тогда как погрешность часто трактуется как некоторая самодостаточная конкретная величина.

Неопределенность измерения трактуется в двух смыслах – широком и узком. В широком смысле «неопределенность» – «сомнение» например, «когда все известные и предполагаемые составляющие поправки оценены и внесены, все еще остается неопределенность относительно истинности указанного результата, т. е. сомнение в том, насколько точно результат измерения представляет значение измеряемой величины». В узком смысле *«неопределенность»* есть параметр, связанный с результатом измерений, характеризующий разброс значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

Неопределенность может быть выражена средним квадратическим отклонением (стандартная неопределенность) или интервалом (расширенная неопределенность) и рассчитана по типу *A* (методами математической статистики на основании ряда экспериментальных данных) или по типу *B* (иными методами, основанными на использовании дополнительной информации). Неопределенность является количественной мерой того, насколько надежной оценкой измеряемой величины является полученный результат.

Неопределенность является мерой:

- наших знаний об измеряемой величине после измерений;
- качества измерений с точки зрения точности;
- надежности результата измерения.

Методика оценки неопределенности, представленная в GUM (Guide to the expression of uncertainty in measurement), является

одним из нескольких возможных подходов по оцениванию неопределенности.

В настоящее время выделяют три надежных способа (подхода) по количественной оценке неопределенности измерения.

1. Метод моделирования, изложенный в GUM, с применением закона распределения неопределенности.

2. Метод моделирования Монте-Карло (Приложение 1 к GUM).

3. Эмпирические методы, основанные на внутрилабораторном или межлабораторном исследовании методов измерений (испытаний).

Метод моделирования основан на составлении модели зависимости измеряемой величины от всех влияющих величин, которые значительно воздействуют на измеряемую величину. В некоторых случаях метод моделирования недопустим по экономическим или другим причинам. В таких случаях могут использоваться другие альтернативные методы, дающие иногда более надежные результаты.

Метод Монте-Карло применим, когда модель не дифференцируема или сильно нелинейная, а также когда распределение значительно отличается от нормального.

Эмпирические подходы, которые включают результаты внутрилабораторных или межлабораторных исследований, находят применение там, где нельзя применить метод моделирования и смоделировать вклады влияющих величин в неопределенность, а также когда имеется вся необходимая информация по межлабораторным или внутрилабораторным исследованиям для расчета неопределенности измерений.

Очень часто для оценки неопределенности необходимо применять комбинацию различных подходов. Например:

– при использовании метода моделирования модель обязательно включает связанные со случайными факторами составляющие, которые обычно лучше оценивать с использованием данных о контроле качества измерений, контрольных карт или другого периодического контроля;

– оценки неопределенности могут основываться на модели, включающей только те эффекты, которые рассматриваются как систематические за длительный период времени. Контрольные карты или другие данные по внутрилабораторной воспроизводимости могут использоваться для оценки вклада из-за случайных факторов;

– при применении эмпирического подхода и результатов оценки правильности и прецизионности для оценки неопределенности могут использоваться результаты межлабораторного или внутрिलाбораторного контроля. Для оценки неопределенности эталонного значения, которое применяется для оценки правильности метода, может потребоваться использование подхода моделирования;

– если измеряемая величина включает отбор образцов, то эмпирические методы наиболее пригодны для оценивания составляющей изменчивости от отбора образцов. Заключительный процесс измерения исследуется методом моделирования или эмпирическим методом.

2.1. Подход моделирования

Метод моделирования является наиболее разработанным и широко используемым для оценки неопределенности измерений. Он заключается в установлении модели измерений, которая связывает измеряемую величину с влияющими величинами, расчете стандартной неопределенности каждой влияющей величины и оценке с учетом весовых коэффициентов (коэффициентов чувствительности) стандартной неопределенности измеряемой величины. При использовании этого метода предполагается, что поправки на значимые систематические эффекты включены в модель. Применение закона распространения неопределенности дает возможность оценить суммарную неопределенность, связанную с результатом.

Типичными выходными данными подхода моделирования является «бюджет неопределенности», дающий возможность получить итоговую оценку суммарной стандартной неопределенности результата измерения из неопределенностей входных величин. Бюджет неопределенности включает данные о каждой «входной величине» и ее вкладе в результат измерения и неопределенность и сами данные о результате измерения и ее неопределенности, как показано ниже на схеме (рис. 3).

Бюджет неопределенности относится к конкретному результату измерения. Однако разработанный алгоритм расчета бюджета неопределенности, обычно изложенный в методике оценивания неопределенности, можно применить ко всем измерениям, проведенным

с использованием того же метода. Для любого нового измерения суммарная стандартная неопределенность $u(y)$ получается путем расчета после введения в алгоритм входных данных x_i и $u(x_i)$ для этого измерения, на основании которых затем будут получены y и $u(y)$.

Входные величины	Результат измерения
значение x_i	значение y
стандартная неопределенность $u(x_i)$	(суммарная) стандартная неопределенность $u(y)$
коэффициент чувствительности $c_i = (\partial y / \partial x_i)$	коэффициент охвата k
вклад в неопределенность $u_i(y) = c_i u(x_i)$	расширенная неопределенность $U(y) = k u(y)$

Рис. 3. Элементы бюджета неопределенности

Так как бюджет неопределенности содержит информацию об относительных величинах вкладов различных входных величин в неопределенность, то эта информация может быть использована для улучшения методики измерения и повышения ее точности.

Процесс оценивания неопределенности по методу моделирования состоит из следующих этапов (рис. 4).

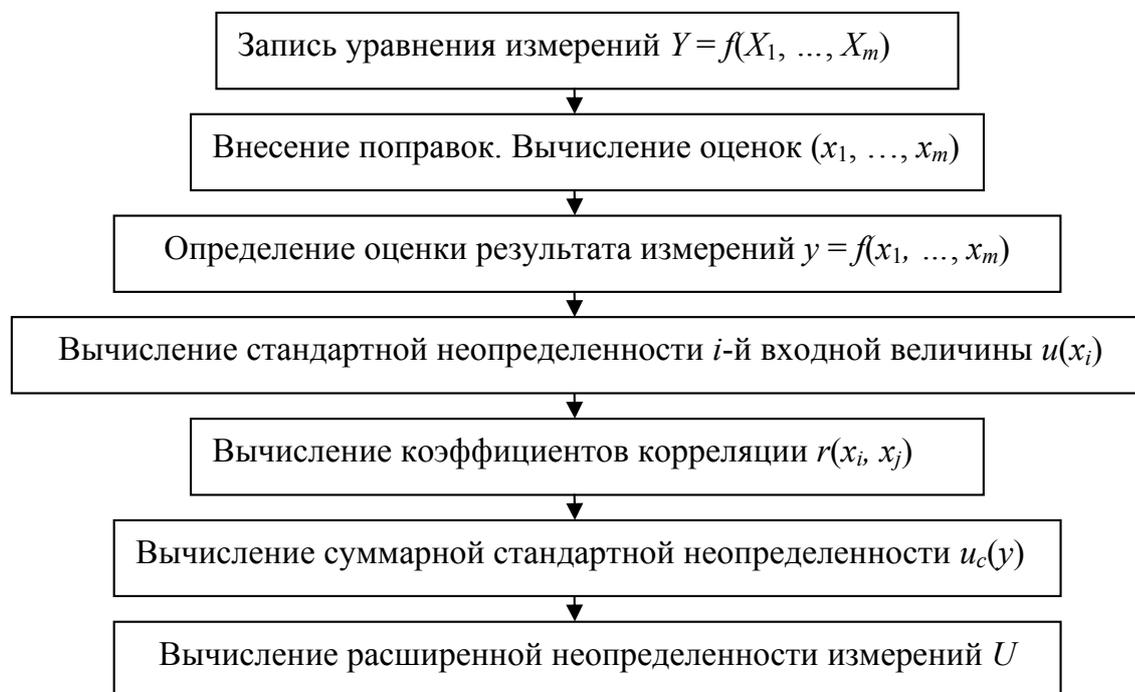


Рис. 4. Последовательность вычисления расширенной неопределенности

1. Описание измерения, составление его модели и выявление источников неопределенности.

Любой процесс измерения можно представить в виде последовательности выполняемых операций. Поэтому для описания измеряемой величины и выявления источников неопределенности целесообразно представить цепь преобразования измеряемой величины в виде схемы, отображающей последовательность процесса измерений.

В значительном числе случаев измеряемая величина Y не является прямо измеряемой, а зависит от N других измеряемых величин X_1, X_2, \dots, X_N и выражается через функциональную зависимость

$$Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N), \quad (47)$$

где X_1, X_2, \dots, X_N – входные величины; Y – выходная величина.

Входные величины X_1, X_2, \dots, X_N , от которых зависит выходная величина Y , являются непосредственно измеряемыми и сами могут зависеть от других величин, включая поправки и поправочные коэффициенты на систематические эффекты:

$$\begin{aligned} X_1 &= f(Z_1, Z_2, \dots, Z_l); \\ X_2 &= f(W_1, W_2, \dots, W_k) \text{ и т. д.} \end{aligned} \quad (48)$$

Описание измеряемой величины в виде функциональной зависимости (математической модели), связывающей измеряемую величину с параметрами, от которых она зависит, называется моделированием.

Стадия моделирования является чрезвычайно важной, так как от правильности и тщательности составления модели измерения, которая определяется необходимой точностью, зависит количество источников неопределенности.

С целью обобщения источников неопределенности измеряемую (выходную) величину и выявленные источники неопределенности: входные величины и величины, на них влияющие, целесообразно представить на диаграмме «причина – следствие» (рис. 5).

Источниками неопределенности могут быть пробоотбор, условия хранения, аппаратурные эффекты, чистота реактивов, условия измерений, влияние пробы, вычислительные эффекты, влияние оператора и др.

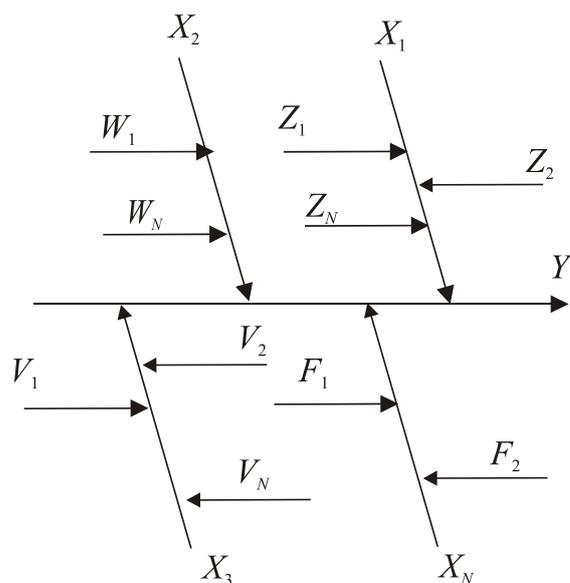


Рис. 5. Диаграмма «причина – следствие»

2. Оценивание значений входных величин и их стандартных неопределенностей. Следующим этапом после выявления источников неопределенности является количественное описание неопределенностей, возникающих от этих источников. Это может быть сделано двумя путями:

- оцениванием неопределенности, возникающей от каждого отдельного источника с последующим суммированием составляющих;
- непосредственным определением суммарного вклада в неопределенность от некоторых или всех источников с использованием данных внутрилабораторных или межлабораторных исследований об эффективности метода в целом (см. подраздел 2.2).

Для каждой входной величины необходимо определить ее оценку и стандартную неопределенность. При этом все входные величины являются случайными непрерывными величинами. Тогда оценками входных величин (x_1, x_2, \dots, x_N) , обозначаемыми строчными буквами, являются их математические ожидания, а стандартными неопределенностями $u(x_i)$ входных величин – стандартные отклонения. Оценку входной величины x_i и связанную с ней стандартную неопределенность $u(x_i)$ получают из закона распределения вероятностей входной величины.

Оценивание неопределенности от каждого источника возможно двумя способами: по типу *A* и по типу *B*. Исходными данными для оценивания стандартной неопределенности по типу *A* являются результаты многократных измерений $x_{i1}, \dots, x_{im}; i = 1, \dots, m$. На основании полученных результатов рассчитывается среднее

арифметическое \bar{x}_i по формуле (49), которое является оценкой входной величины X_i :

$$\bar{x}_i = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_{ik}. \quad (49)$$

Стандартная неопределенность, связанная с оценкой \bar{x} , является экспериментальным стандартным отклонением среднего значения и равна положительному квадратному корню из экспериментальной дисперсии среднего значения.

Стандартная неопределенность $u(x_i)$ определяется по формуле

$$u(x_i) = u_A(x_i) = \sqrt{\frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_i)^2} \quad (50)$$

для результата измерения $x_i = \bar{x}_i$, вычисленного как среднее арифметическое.

Исходными данными для оценивания стандартной неопределенности по типу B может быть следующая априорная информация:

- данные предшествовавших измерений величин, входящих в уравнение измерения;
- сведения о виде распределения вероятностей;
- данные, основанные на опыте исследователя или общих знаниях о поведении и свойствах соответствующих средств измерений и материалов;
- неопределенности констант и справочных данных;
- данные поверки, калибровки, сведения изготовителя о средстве измерения и др.

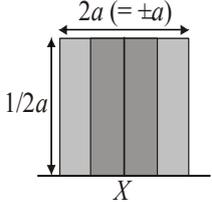
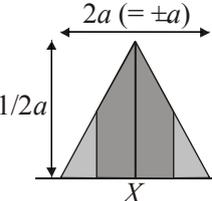
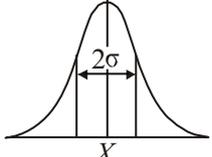
Если оценка x_i берется из спецификации изготовителя, свидетельства о поверке, справочника или другого источника, то неопределенность обычно дается как интервал $\pm a$ отклонения входной величины от ее оценки. Имеющуюся информацию о величинах x_i необходимо правильно описать с помощью функции распределения вероятностей. Для установления стандартной неопределенности входных величин нужно воспользоваться законом распределения вероятностей x_i . При этом чаще всего применяют следующие основные законы распределения:

- равновероятное (прямоугольное, равномерное);
- треугольное;
- нормальное (Гаусса);
- трапецеидальное;
- Стьюдента и др.

Формулы и способы применения некоторых законов распределения представлены в табл. 2.

Таблица 2

Формулы расчета стандартной неопределенности

Вид функции и плотности вероятности	Способ применения	Стандартная неопределенность
Равномерное распределение		
	<p>Об измеряемой величине известно только, что ее значение наверняка лежит в определенной области и что каждое значение между границами этой области с одинаковой вероятностью может приниматься в расчет. Сертификат или другой документ дает пределы без определения доверительной вероятности (например, 25,00 мл ± 0,05 мл). Оценка получена в форме максимальных значений ($\pm a$) с неизвестной формой распределения</p>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
Треугольное распределение		
	<p>Доступная информация относительно значений величины менее ограничена, чем для прямоугольного распределения. Значения возле среднего арифметического более вероятны, чем у границ. Оценка получена в форме максимальных значений диапазона ($\pm a$), описанного симметричным распределением вероятностей. Величина является суммой или разностью двух величин, распределение вероятностей значений которых описывается равномерным законом с одинаковыми диапазонами</p>	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$
Нормальное распределение		
	<p>Оценка получена из повторных наблюдений случайно изменяющейся величины. Неопределенность дана в форме:</p> <ul style="list-style-type: none"> – стандартного отклонения наблюдений; – относительного стандартного отклонения $\frac{S}{\bar{x}}$; – коэффициента вариации $CV\%$ без установления вида распределения <p>Неопределенность дается в форме 95%-ной или другой доверительной вероятности Q без указания вида распределения</p>	$u(x) = S$ $u(x) = S$ $u(x) = x \left(\frac{S}{\bar{x}} \right)$ $u(x) = \frac{CV\%}{100} x$ $u(x_i) = \frac{Q}{2} \text{ при } P = 0,95$

3. Анализ корреляций. Две входные величины могут быть независимы или стохастически связаны между собой (коррелированы).

Мерой взаимной корреляции двух случайных величин является ковариация. Если две входные величины X_i и X_j являются коррелированными, т. е. зависимыми друг от друга, то при оценивании суммарной стандартной неопределенности должна учитываться их ковариация $u(x_i, x_j)$, оцениваемая по следующей формуле:

$$u(x_i, x_j) = u(x_i)u(x_j)r(x_i, x_j) \text{ при } i \neq j, \quad (51)$$

где $u(x_i)$, $u(x_j)$ – стандартные неопределенности; $r(x_i, x_j)$ – коэффициент корреляции.

Для расчета коэффициента корреляции используются согласованные пары измерений (x_{ik}, x_{jk}) , $k = 1, \dots, n$:

$$r(x_i, x_j) = \frac{\sum_{k=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_i)(x_{jk} - \bar{x}_j)}{\sqrt{\sum_{k=1}^n (x_{ik} - \bar{x}_i)^2 \sum_{k=1}^n (x_{jk} - \bar{x}_j)^2}}. \quad (52)$$

4. Расчет оценки выходной величины. Оценка выходной величины y является результатом измерения. Эту оценку получают из уравнения связи, заменяя входные величины X_i их оценками x_i :

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N). \quad (53)$$

5. Расчет стандартной неопределенности выходной величины. Стандартная неопределенность выходной величины Y представляет собой стандартное отклонение оценки выходной величины или результата измерения и характеризует разброс значений, которые могут быть с достаточным основанием приписаны измеряемой величине. Определяется суммированием стандартных неопределенностей входных величин $u(x_i)$ и является суммарной, или комбинированной, стандартной неопределенностью, обозначаемой $u_c(y)$.

Применяемый для суммирования метод в терминах концепции неопределенности называется законом распределения неопределенностей или корнем из суммы квадратов.

В случае некоррелированных входных величин суммарная стандартная неопределенность рассчитывается по формуле

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)}, \quad (54)$$

где $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ – частная производная функции f по аргументу x_i ; $u(x_i)$ –

стандартная неопределенность, оцененная по типу A или B .

В случае коррелированных входных величин:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j)} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j)}, \quad (55)$$

где $u(x_i, x_j)$ определяется по формуле (51).

Частные производные являются весовыми коэффициентами c_i и показывают, как выходная величина y изменяется с изменением значения входных оценок x_i :

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i}. \quad (56)$$

С учетом c_i формулы преобразуются в следующие выражения:

– в случае некоррелированных входных величин

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N (c_i)^2 u^2(x_i)} = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y)}; \quad (57)$$

– в случае коррелированных входных величин

$$\begin{aligned} u_c(y) &= \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j)} = \\ &= \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u_i(y) u_j(y) r(x_i, x_j)}, \end{aligned} \quad (58)$$

где $r(x_i, x_j)$ определяется по формуле (52).

Во многих случаях общие выражения для суммирования неопределенностей сокращаются до гораздо более простых формул.

Так, если функция модели f является суммой или разностью некоррелированных входных величин X_i , например $y = (x_1 + x_2 + \dots)$, то суммарная стандартная неопределенность $u_c(y)$ определяется выражением

$$u_c(y) = \sqrt{u^2(x_1) + u^2(x_2) + \dots} \quad (59)$$

Если функция модели f является произведением или отношением некоррелированных входных величин X_i , то суммарная стандартная неопределенность $u_c(y)$ определяется выражением

$$\frac{u_c(y)}{y} = \sqrt{\left(\frac{u(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{u(x_2)}{x_2}\right)^2 + \dots}, \quad (60)$$

где $(u(x_i) / x_i)$ – неопределенности параметров, выраженные в виде относительных стандартных отклонений.

6. Расчет расширенной неопределенности. Расширенную неопределенность U получают путем умножения стандартной неопределенности выходной величины $u_c(y)$ на коэффициент охвата k .

$$U = k u_c(y). \quad (61)$$

При выборе значения коэффициента охвата следует учитывать:

- требуемый уровень достоверности;
- информацию о предполагаемом распределении;
- информацию о количестве наблюдений, использованных для оценки случайных эффектов.

Коэффициент охвата k при оценивании расширенной неопределенности выбирают в соответствии со следующими рекомендациями.

В случаях, когда измеряемой величине может приписываться нормальное распределение вероятностей, коэффициент охвата k равен квантилю нормированного нормального распределения при доверительной вероятности P (табл. 3).

Таблица 3

Значения коэффициента охвата k при уровне доверия P

Доверительная вероятность P , %	Коэффициент охвата k
68,27	1
90	1,645
95	1,960
95,45	2
99	2,576
99,73	3

Часто на практике принимают $k = 2$ для интервала, имеющего доверительную вероятность $P = 95\%$ и $k = 3$ для интервала, имеющего доверительную вероятность $P = 99\%$.

Если все стандартные неопределенности, оцененные по типу A , определялись на основании ряда наблюдений, количество которых менее 10, то распределение вероятностей результата измерения описывается распределением Стьюдента (t -распределением) с эффективной степенью свободы ν_{eff} . В общем случае

$$k = t_p(\nu_{eff}), \quad (62)$$

где $t_p(\nu_{eff})$ – квантиль распределения Стьюдента с эффективным числом степеней свободы ν_{eff} и уровнем доверия P .

Эффективное число степеней свободы рассчитывается по формуле

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u^4(x_i)}{\nu_i} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^4}, \quad (63)$$

где $\nu_i = n - 1$ – число степеней свободы при определении оценки i -й входной величины для оценивания неопределенностей по типу A (n – число результатов измерений); $\nu = \infty$ для установления неопределенности по типу B .

Значения коэффициента охвата, который равен квантилю распределения Стьюдента $k = t_p(\nu_{eff})$, представлены в табл. 4.

Таблица 4

Коэффициенты охвата k для различных степеней свободы ν_{eff}

ν_{eff}	1	2	3	4	5	6
k_{95}	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52
k_{99}	235,8	19,21	9,22	6,22	5,51	4,90
ν_{eff}	7	8	10	20	50	∞
k_{95}	2,43	2,37	2,28	2,13	2,05	2,00
k_{99}	235,8	19,21	9,22	6,22	5,51	4,90

Когда вклад источника неопределенности входной величины, имеющей равномерное распределение, является доминирующим

(в три и более раз, чем все остальные вместе взятые), k равно 1,65 при $P = 95\%$ и 1,71 при $P = 99\%$.

7. Представление конечного результата измерений.

Если мерой неопределенности является суммарная стандартная неопределенность $u_c(y)$, то результат может быть записан так: результат: y (единиц) при стандартной неопределенности $u_c(y)$ (единиц).

Если мерой неопределенности является расширенная неопределенность U , то лучше всего указывать результат в виде: результат $y \pm U$ (единиц).

Источники неопределенности при проведении количественных химических измерений. При использовании «модельного» подхода для оценки неопределенности измерений вначале необходимо выявить источники неопределенности. Ими, как правило, являются параметры, входящие в функциональную зависимость, используемую для вычисления результата из промежуточных величин. Кроме того, могут быть другие параметры, которые в явном виде не входят в выражение, используемое для нахождения значения измеряемой величины, но которые влияют на результат.

Типичными источниками при проведении количественных химических измерений являются неопределенности оценивания:

- 1) массы;
- 2) объема раствора (жидкости);
- 3) степени чистоты реактива;
- 4) молярной массы;
- 5) значения эталонного образца;
- 6) градуировочной функции;
- 7) эквивалентного объема титранта;
- 8) погрешности средств измерений и испытательного оборудования;
- 9) влияния случайных факторов и др.

Более подробное описание каждого из возможных источников и их количественная оценка представлены ниже.

1) Неопределенность оценивания массы.

Неопределенность, связанную с нахождением массы анализируемой навески, оценивают исходя из данных о погрешности весов, которые, как правило, приведены в свидетельстве о поверке или калибровке весов или в документации производителя.

Причинно-следственная диаграмма в данном случае показана на рис. 6.



Рис. 6. Источники неопределенности при взвешивании

ПРИМЕР 1. Необходимо оценить стандартную неопределенность массы навески $m = 30,2378$ г, которую определяли с помощью весов лабораторных модели ВЛР-200г-М 2-го класса точности с пределом допускаемой погрешности $\Delta m = \pm 0,0005$ г.

Предполагая равномерный закон распределения погрешности весов, стандартную неопределенность массы вычисляют по уравнению

$$u(m) = \frac{\Delta m}{\sqrt{3}} = \frac{0,0005}{\sqrt{3}} = 0,0003 \text{ г.}$$

2) Неопределенность оценивания объема жидкости.

Объем жидкости, находящейся в мерной посуде, подвержен влиянию двух основных источников неопределенности: калибровка и влияние температуры (рис. 7).

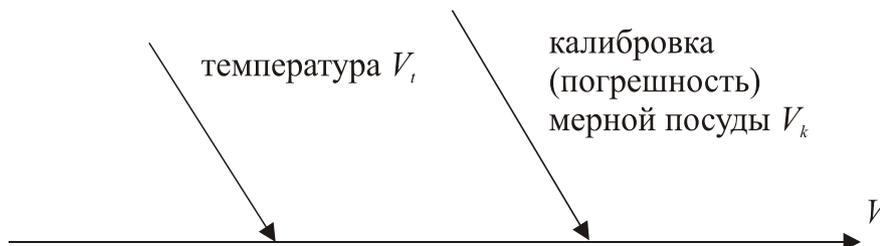


Рис. 7. Источники неопределенности при измерении объема жидкости

ПРИМЕР 2. Необходимо рассчитать стандартную неопределенность объема воды, в котором растворяли навеску вещества, при этом использовали мерную колбу исполнения 1, вместимостью 100 мл, 1-го класса точности (1-100-1 ГОСТ 1770–74).

Калибровка. Стандартная неопределенность $u(V_k)$ вычисляется исходя из предположения о треугольном распределении вероятностей отклонений объемов от номинальных вместимостей в интервале, ограниченном пределами допускаемых погрешностей

номинальной вместимости посуды, информацию о которых получают из свидетельств о калибровке, стандартов на мерную посуду или других источников. Отклонение объемов от номинальной вместимости лучше аппроксимировать треугольным распределением, чем прямоугольным, так как в реальном процессе ее производства номинальные значения объема более вероятны, чем крайние значения.

В данном случае для колбы 1-100-1 ГОСТ 1770–74 допустимая погрешность равна 0,1 мл, а стандартная неопределенность:

$$u(V_k) = \frac{a}{\sqrt{6}} = \frac{0,1}{\sqrt{6}} = 0,041 \text{ мл.}$$

Влияние температуры. По данным производителя, мерную стеклянную посуду калибруют при температуре 20°C, в то время как температура в лаборатории колеблется в пределах $\pm t^\circ\text{C}$ (например, $20 \pm 5^\circ\text{C}$). Неопределенность, вызванную этим эффектом, можно вычислить исходя из указанного диапазона температур и коэффициента объемного расширения стекла и жидкости. Этот показатель для жидкостей существенно больше, чем для стекла, поэтому учитывают только объемное расширение жидкости. Коэффициент объемного расширения воды и, следовательно, водных растворов равен $\alpha = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Коэффициенты объемного расширения некоторых жидкостей приведены в приложении В.

Возможные колебания объема a из-за отличия температуры, при которой проводятся испытания, от температуры, при которой калибруется мерная посуда, определяют по формуле

$$a = V\alpha\Delta t = 100 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 5 = 0,105 \text{ мл.}$$

Исходя из равномерного распределения вероятностей значений объема в указанном интервале стандартная неопределенность

$$u(V_t) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,105}{\sqrt{3}} = 0,061 \text{ мл.}$$

Эти два вклада суммируют, получая стандартную неопределенность объема $u(V)$:

$$u(V) = \sqrt{u^2(V_k) + u^2(V_t)} = \sqrt{0,041^2 + 0,061^2} = 0,073 \text{ мл.}$$

3) Неопределенность оценивания степени чистоты реактива.

Стандартную неопределенность чистоты реактива $u(P)$, или неопределенность содержания вещества в реактиве, рассчитывают исходя из информации о степени его чистоты или содержании основного вещества и его неопределенности (погрешности), указанных в сертификате производителя или другой документации (рис. 8).



Рис. 8. Источники неопределенности степени чистоты реактива

ПРИМЕР 3. Необходимо рассчитать стандартную неопределенность чистоты гидроксида натрия марки х. ч. по ГОСТ 4328–77.

В соответствии с ГОСТ 4328–77, содержание гидроксида натрия составляет $(100 \pm 1)\%$.

Стандартная неопределенность $u(P)$ рассчитывается исходя из предположения о равномерном распределении:

$$u(P) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{1}{\sqrt{3}} = 0,58\%,$$

или в неименованных относительных единицах:

$$u(P) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,01}{\sqrt{3}} = 0,0058.$$

4) Неопределенность оценивания молярной массы.

Стандартную неопределенность молярной массы соединения $Mr(\text{абв})$ рассчитывают исходя из стандартных неопределенностей атомных масс каждого элемента: $Ar(\text{а}), Ar(\text{б}), Ar(\text{в})$ (рис. 9).

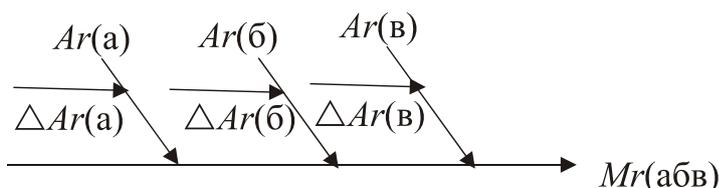


Рис. 9. Источники неопределенности при установлении молярной массы соединения

Информацию об атомных массах и их расширенных неопределенностях можно найти в таблицах ИЮПАК (Международный союз теоретической и прикладной химии) (см. приложение Г).

ПРИМЕР 4. Необходимо рассчитать неопределенность молярной массы гидроксида натрия (NaOH). В соответствии с таблицами ИЮПАК, атомные массы элементов NaOH и их расширенные неопределенности равны: $Ar(\text{Na}) = 22,989770 \pm 0,000002$ г/моль, $Ar(\text{O}) = 15,9994 \pm 0,0003$ г/моль, $Ar(\text{H}) = 1,00794 \pm 0,00007$ г/моль.

Стандартные неопределенности атомных масс элементов рассчитывают исходя из предположения о равномерном распределении:

$$u(Ar(\text{Na})) = \frac{\Delta Ar(\text{Na})}{\sqrt{3}} = \frac{0,000002}{\sqrt{3}} = 0,0000012 \text{ г/моль};$$

$$u(Ar(\text{O})) = \frac{\Delta Ar(\text{O})}{\sqrt{3}} = \frac{0,0003}{\sqrt{3}} = 0,00017 \text{ г/моль};$$

$$u(Ar(\text{H})) = \frac{\Delta Ar(\text{H})}{\sqrt{3}} = \frac{0,00007}{\sqrt{3}} = 0,000040 \text{ г/моль}.$$

Вклады в неопределенность массы атомов одного вида не являются независимыми, поэтому их суммарную неопределенность вычисляют умножением стандартной неопределенности значения атомной масс на число атомов в молекуле, а суммарную неопределенность молярной массы соединения $u(Mr(\text{абв}))$ рассчитывают по формуле

$$u(Mr(\text{абв})) = \sqrt{a \cdot u^2(Ar(a)) + б \cdot u^2(Ar(б)) + в \cdot u^2(Ar(в))}, \quad (64)$$

где а, б, в – количество атомов элемента (а), (б), (в) в молекуле соответственно.

В данном случае в молекулу входят по одному атому каждого элемента, поэтому стандартную неопределенность молярной массы $u(Mr)$ находят по формуле

$$\begin{aligned} u(Mr) &= \sqrt{u^2(Ar(\text{Na})) + u^2(Ar(\text{O})) + u^2(Ar(\text{H}))} = \\ &= \sqrt{0,0000012^2 + 0,00017^2 + 0,000040^2} = 0,00017 \text{ г/моль}. \end{aligned}$$

5) Неопределенность оценивания значения эталонного образца.

Стандартная неопределенность значения эталонного образца (государственного стандартного образца (ГСО), стандартного образца, аттестованного образца или приготовленного из чистых реактивов) рассчитывается исходя из погрешности аттестации ΔQ или другой информации (рис. 10).

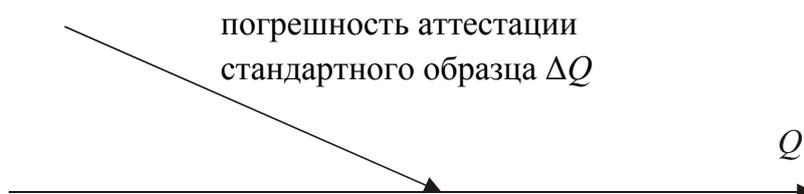


Рис. 10. Источники неопределенности эталонного образца

Если образец готовят из стандарт-титра (фиксанала) со строго определенным количеством вещества, то необходимо при оценке неопределенности учесть погрешность содержания вещества и погрешность, вносимую при разбавлении (см. пример 2).

Если образец готовят из чистых реактивов, то необходимо учесть чистоту реактива, погрешность взвешивания, а также погрешность объема, вносимую при его растворении (см. примеры 1–3).

ПРИМЕР 7. Необходимо рассчитать стандартную неопределенность стандартного образца состава водного раствора этанола с номинальным значением массовой концентрации этанола 2 мг/см^3 (ГСО 7969–2001), который имеет границы относительной погрешности 1% (при $P = 0,95$). Стандартную неопределенность $u(Q)$ рассчитывают исходя из нормального закона распределения (так как известны границы погрешности и доверительная вероятность P):

$$u(Q) = \frac{0,01 \cdot 2}{1,96} = 0,01 \text{ мг/см}^3.$$

б) Неопределенность оценивания градуировочной функции.

Часто в аналитических измерениях при определении концентрации соединений рядом методов, таких как хроматография, фотометрия и др., используют метод абсолютной калибровки, который предполагает установление концентрации соединения по градуировочному графику. Для этого из стандартных образцов или чистых реактивов готовят градуировочные растворы с известной

концентрацией анализируемого соединения (x_i) и измеряют их аналитический сигнал (y_i).

На основании результатов измерений (y_i) градуировочных растворов и значений концентрации соединений в растворах (x_i) строят градуировочный график, откладывая по оси абсцисс концентрацию соединения в градуировочных растворах x_i , а по оси ординат – соответствующее измеренное значение отклика y_i .

Уравнение градуировочной характеристики обычно имеет линейный вид:

$$y = a + bx, \quad (65)$$

где a – точка пересечения градуировочного графика с осью ординат; b – угловой коэффициент линейного градуировочного графика.

Коэффициенты a и b и коэффициент их корреляции $r(a, b)$ находят методом наименьших квадратов по формулам:

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - (\sum_{i=1}^m x_i)^2}; \quad (66)$$

$$a = \frac{\left(\sum_{i=1}^m y_i - b \sum_{i=1}^m x_i \right)}{m}; \quad (67)$$

$$r(a, b) = - \frac{\sum_{i=1}^m x_i}{\sqrt{m \sum_{i=1}^m x_i^2}}, \quad (68)$$

где x_i – концентрация вещества в i -м градуировочном растворе; y_i – измеренный отклик i -того градуировочного раствора; m – количество пар точек, используемых для построения градуировочного графика (количество градуировочных растворов, умноженное на число повторных измерений, выполненных для каждого из них); i – индекс точки, $i = 1, 2, \dots, m$.

Также возможно нахождение коэффициентов a и b с помощью программы «Microsoft Office Excel 2003». Для этого необходимо выделить две ячейки, обратиться к мастеру функций, выбрать

функцию «Линейн», заполнить появившееся диалоговое окно соответствующими значениями x и y . В результате вычисленное значение появится только в одной ячейке и будет соответствовать коэффициенту b . Для того чтобы вычисленное значение a появилось в другой ячейке, необходимо войти в режим редактирования, нажав клавишу «F2», а затем нажать комбинацию клавиш «Ctrl + Shift + Enter».

Полученная линейная градуировочная зависимость используется затем для вычисления концентрации соединения $x_{\text{изм}}$ в исследуемом растворе, которую дает наблюдаемый отклик $y_{\text{изм}}$:

$$x_{\text{изм}} = \frac{y_{\text{изм}} - a}{b}. \quad (69)$$

При нахождении неопределенности концентрации соединения ($x_{\text{изм}}$) рассматривают следующие основные источники неопределенности (рис. 11):

а) случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов x_i ;

б) случайные колебания при измерении y , которые оказывают влияние как на отклики при градуировке y_i , так и на измеряемый отклик $y_{\text{изм}}$.

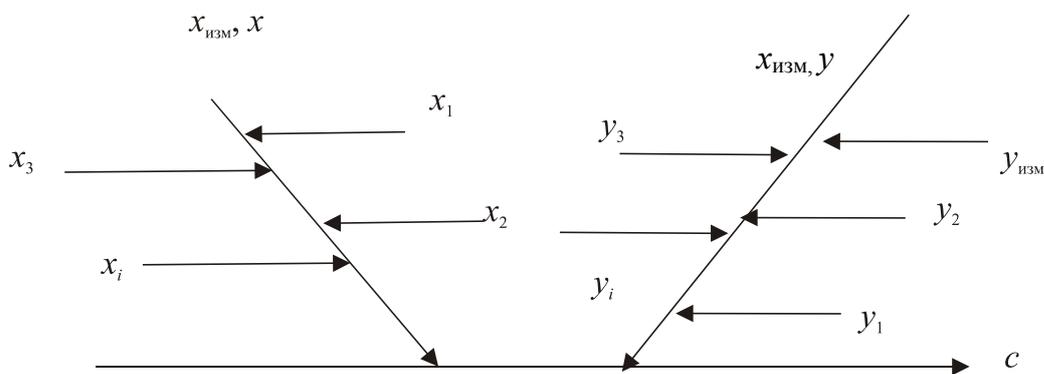


Рис. 11. Источники неопределенности при установлении концентрации методом абсолютной калибровки

Оценивание неопределенности $u(x_{\text{изм}}, x)$, обусловленной неопределенностями приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов x_i , проводится в зависимости от того, каким образом осуществлялось приготовление градуировочных растворов (примеры 1–5).

Оценивание неопределенности $u(x_{\text{изм}}, y)$, обусловленной случайными колебаниями величины y , можно осуществить несколькими способами.

Способ 1. По рассчитанной дисперсии и ковариации

$$u(x_{\text{изм}}, y) = \sqrt{\frac{\frac{S_0^2}{k} + x_{\text{изм}}^2 S^2(b) + 2x_{\text{изм}} S(a)S(b)r(a,b) + S^2(a)}{b^2}}, \quad (70)$$

где S_0 – стандартное отклонение разностей между экспериментальной величиной и найденной зависимостью (по оси ординат); $S(a)$ – стандартная неопределенность, оцененная на основании результатов измерений величины отрезка a , отсекаемого на оси ординат; $S(b)$ – стандартная неопределенность оцененной величины b ; k – количество измерений при определении $x_{\text{изм}}$.

Величины S_0 , $S(a)$, $S(b)$ находят методом наименьших квадратов по следующим формулам:

$$S_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m y_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^m y_i)^2}{m} - \left(\sum_{i=1}^m x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m} \right)^2}{\sum_{i=1}^m x_i^2 - \frac{(\sum_{i=1}^m x_i)^2}{m}}}; \quad (71)$$

$$S(b) = \sqrt{\frac{m S_0^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - (\sum_{i=1}^m x_i)^2}}; \quad (72)$$

$$S(a) = S(b) \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m x_i^2}{m}}. \quad (73)$$

Способ 2. По данным градуировки

$$u(x_{\text{изм}}, y) = \frac{S}{b} \sqrt{\frac{1}{p} + \frac{1}{m} + \frac{(x_{\text{изм}} - \bar{x})^2}{S_{xx}^2}}; \quad (74)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m [y_i - (a + bx_i)]^2}{m - 2}}; \quad (75)$$

$$S_{xx} = \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2, \quad (76)$$

где \bar{x} – среднее значение для концентрации градуировочных растворов; p – число измерений при определении $x_{\text{изм}}$.

Способ 3. На основе информации, которую дают компьютерные программы при нахождении градуировочных зависимостей.

Многие программы вычисляют S , выраженное, например, в виде относительного среднего квадрата (RMS) или остаточного стандартного отклонения. Эти данные можно использовать в уравнении (74). Некоторые программы вычисляют также стандартное отклонение значения y , найденного по градуировочному графику для некоторого нового значения x , и его можно использовать для определения $u(x_{\text{изм}}, y)$.

Расчет суммарной стандартной неопределенности определяемой концентрации соединения в испытуемом растворе $u(x_{\text{изм}})$ осуществляется суммированием неопределенностей, оцененных исходя из указанных двух источников:

$$u(x_{\text{изм}}) = \sqrt{u^2(x_{\text{изм}}, x) + u^2(x_{\text{изм}}, y)}. \quad (77)$$

7) Эквивалентный объем титранта.

Эквивалентный объем жидкости, пошедшей на титрование, подвержен влиянию трех основных источников неопределенности: калибровка, воздействие температуры и смещение в результате визуального установления конечной точки титрования (рис. 12).

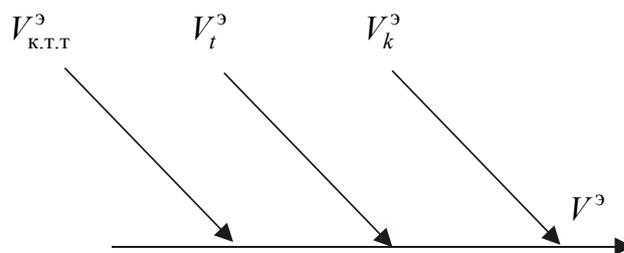


Рис. 12. Источники неопределенности при установлении эквивалентного объема титранта

ПРИМЕР 7. Необходимо рассчитать стандартную неопределенность эквивалентного объема гидроксида натрия $V^3 = 22$ мл, пошедшего на титрование раствора соляной кислоты. Для титрования использовали бюретку типа 1, исполнения 3-го, 2-го класса точности вместимостью 25 мл, с ценой деления 0,1 мл (1-3-2-25-0,1 ГОСТ 29251–91).

Калибровка. Стандартная неопределенность эквивалентного объема титранта, возникающая из-за отклонения бюретки 1-3-2-25-0,1 ГОСТ 29251–91 от номинальной вместимости ($a = 0,1$ мл) при ее изготовлении,

$$u(V_k^3) = \frac{a}{\sqrt{6}} = \frac{0,1}{\sqrt{6}} = 0,041 \text{ мл.}$$

Влияние температуры. Возможные колебания эквивалентного объема титранта a из-за отличия температуры, при которой проводятся испытания, от температуры, при которой калибруется бюретка, определяют по формуле

$$a = V^3 \alpha \Delta t = 22 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} \cdot 5 = 0,023 \text{ мл.}$$

Исходя из равномерного распределения вероятностей значений эквивалентного объема титранта в указанном интервале стандартная неопределенность

$$u(V_t^3) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,023}{\sqrt{3}} = 0,013 \text{ мл.}$$

Визуальное установление конечной точки титрования. Если вместо системы автоматического титрования, которая определяет точку эквивалентности по форме рН-кривой, используют индикатор для визуального установления конечной точки, то появляется смещение. Изменение цвета индикатора происходит в некотором диапазоне рН, что приводит к избыточному объему титранта и смещению результата титрования по сравнению с установлением конечной точки с помощью рН-метра.

Избыточный объем титранта равен объему одной капли и для данной бюретки составляет 0,05 мл. Исходя из равномерного распределения вероятностей значений избыточного объема титранта в указанном интервале стандартная неопределенность

$$u(V_{\text{к.т.т}}^3) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,029 \text{ мл.}$$

Эти три вклада суммируют и получают стандартную неопределенность эквивалентного объема $u(V^3)$:

$$u(V^3) = \sqrt{u^2(V_k^3) + u^2(V_t^3) + u^2(V_{\text{к.т.т}}^3)} = \\ = \sqrt{0,041^2 + 0,013^2 + 0,029^2} = 0,052 \text{ мл.}$$

8) Погрешность средств измерений и оборудования.

Источниками неопределенности является погрешность средств измерений и оборудования, используемого для создания условий испытаний. Информацию о погрешностях можно найти в свидетельстве о калибровке средств измерений, свидетельстве об аттестации испытательного оборудования, паспорте или другой документации.

При проведении измерений с помощью стрелочных приборов, а также контрольно-измерительных мер и приборов (линейка, штангенциркуль и т. д.) неопределенность включает в себя помимо погрешности средства измерения вклад из-за погрешности оператора при снятии показаний со шкалы средства измерения (рис. 13).

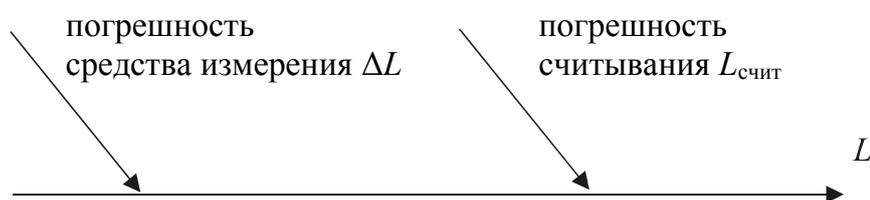


Рис. 13. Источники неопределенности при измерении на шкальных приборах

Погрешность оператора при снятии показаний со шкалы средства измерений может не учитываться, если проводятся повторные измерения одной и той же величины и вычисляется неопределенность типа A . В этом случае погрешность отсчитывания попадет в число случайных отклонений, охватываемых неопределенностью типа A .

ПРИМЕР 8. Необходимо рассчитать стандартную неопределенность длины образца, которую определяли при помощи линейки 300 ГОСТ 427–75 с ценой деления 1 мм и допускаемой погрешностью $\pm 0,1$ мм.

Стандартную неопределенность измерения рассчитывают исходя из равномерного закона распределения и пределов допускаемой погрешности измерения $\pm 0,1$ мм:

$$u(L_{\text{лин}}) = \frac{\Delta L}{\sqrt{3}} = \frac{0,1}{\sqrt{3}} = 0,058 \text{ мм.}$$

Вклад из-за погрешности оператора при снятии показаний со шкалы линейки также рассчитывается исходя из равномерного закона распределения по формуле

$$u(L_{\text{счит}}) = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{0,5}{\sqrt{3}} = 0,29 \text{ мм,}$$

где

$$a = \frac{\text{цена деления}}{2} = \frac{1}{2} = 0,5 \text{ мм.}$$

Эти два вклада суммируют, получая стандартную неопределенность измерения длины образца:

$$u(L) = \sqrt{u^2(L_{\text{лин}}) + u^2(L_{\text{счит}})} = \sqrt{0,058^2 + 0,29^2} = 0,3 \text{ мм.}$$

9) Влияние случайных факторов.

Влияние случайных факторов при получении параллельных результатов оценивается повторяемостью. Стандартная неопределенность повторяемости $u_{x(\text{повт})}$ оценивается на основании данных среднеквадратического отклонения (СКО) повторяемости.

Среднеквадратическое отклонение повторяемости результатов измерений может быть получено из результатов:

- нескольких параллельных измерений, выполненных для получения результата измерений в соответствии с МВИ. Расчет СКО повторяемости результата измерения осуществляется по формуле (50).

- внутрилабораторного эксперимента, специально организованного с целью оценки СКО повторяемости. Расчет СКО повторяемости осуществляют по формуле (50).

- межлабораторных или внутрилабораторных исследований, проведенных с целью оценки точности МВИ в соответствии с СТБ ИСО 5725 при ее разработке. Информация о повторяемости результатов измерений приводятся в МВИ в виде СКО повторяемости (S_r) или предела повторяемости (r) (предел разности нескольких параллельных измерений). В этом случае стандартная неопределенность

$$u(x_{\text{повт}}) = \frac{S_r}{\sqrt{n}} \quad (78)$$

или

$$u(x_{\text{повт}}) = \frac{r}{1,96 \cdot \sqrt{n}},$$

где n – число параллельных измерений; r – предел повторяемости.

Если получают два параллельных результата, то

$$u(x_{\text{повт}}) = \frac{r}{2,8};$$

– внутреннего контроля (в том числе с использованием карт Шухарта), позволяющих получить информацию о СКО повторяемости (S_r).

ПРИМЕР 9. Необходимо рассчитать стандартную неопределенность повторяемости при определении концентрации раствора гидроксида натрия NaOH. Известно, что допускаемое расхождение между результатами двух параллельных измерений в одной лаборатории не должно превышать 0,05 моль/л.

В данном случае стандартную неопределенность повторяемости можно вычислить исходя из предела повторяемости $r = 0,05$ моль/л по формуле (78):

$$u(\delta) = S_r = \frac{r}{2,8} = \frac{0,05}{2,8} = 0,018 \text{ моль/л.}$$

10) Суммирование неопределенностей.

При оценивании неопределенности с целью установления суммарной неопределенности от разных источников необходимо производить суммирование стандартных неопределенностей входных величин. Суммирование в случае отсутствия корреляции входных величин осуществляется с учетом весовых коэффициентов, в качестве которых используют соответствующие частные производные (пример 10):

$$u_c(y) = \sqrt{\left(\frac{\partial y}{\partial x_1}\right)^2 u^2(x_1) + \left(\frac{\partial y}{\partial x_2}\right)^2 u^2(x_2) + \dots + \left(\frac{\partial y}{\partial x_k}\right)^2 u^2(x_k)}. \quad (79)$$

Если величина y выражается произведением входных величин, стоящих в определенных степенях $y = x_1^p \cdot x_2^q \cdot \dots \cdot x_k^r$, то суммарная неопределенность может быть найдена по упрощенной формуле без вычисления весовых коэффициентов (пример 11):

$$\frac{u_c(y)}{y} = \sqrt{\left(p \frac{u^2(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(q \frac{u^2(x_2)}{x_2}\right)^2 + \dots + \left(r \frac{u^2(x_k)}{x_k}\right)^2}. \quad (80)$$

Аналогичным образом, т. е. суммированием стандартных неопределенностей, можно рассчитать суммарную стандартную неопределенность в случае, если есть влияющие величины, не входящие в модель измерения, но их вклад в неопределенность нужно учесть.

ПРИМЕР 10. Необходимо рассчитать расширенную неопределенность концентрации раствора гидроксида натрия марки х. ч., приготовленного из навески массой $m = 30,2378$ г и растворенного в 0,1 л.

Молярную концентрацию раствора NaOH вычисляют по формуле

$$C = \frac{mP}{MrV}, \quad (81)$$

где m – масса NaOH, г; P – степень чистоты NaOH; Mr – молярная масса NaOH, г/моль; V – объем раствора NaOH, л.

Стандартная неопределенность концентрации раствора NaOH включает в себя шесть вкладов:

$u(m)$ – стандартная неопределенность массы NaOH;

$u(V)$ – стандартная неопределенность объема, в котором был растворен NaOH;

$u(P)$ – стандартная неопределенность степени чистоты NaOH;

$u(Mr)$ – стандартная неопределенность молярной массы NaOH;

$u(\delta)$ – стандартная неопределенность повторяемости.

Причинно-следственная диаграмма показана на рис. 14.

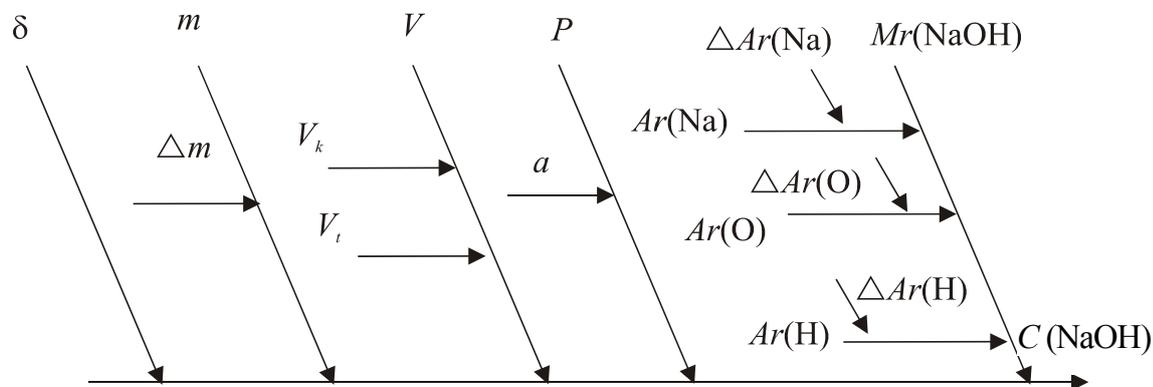


Рис. 14. Источники неопределенности концентрации раствора гидроксида натрия

Расчет стандартных неопределенностей $u(m)$, $u(V)$, $u(P)$, $u(Mr)$, $u(\delta)$ проводится в соответствии с примерами 1–4, 9.

Суммирование стандартных неопределенностей осуществляется с учетом весовых коэффициентов, которые рассчитываются как частные производные выходной величины от входной:

$$C_m = \frac{\partial C}{\partial m} = \frac{P}{MrV} = \frac{1}{39,9971 \cdot 0,1} = 0,25 \text{ моль/Г·л};$$

$$C_P = \frac{\partial C}{\partial P} = \frac{m}{MrV} = \frac{30,2378}{39,9971 \cdot 0,1} = 7,56 \text{ моль/л};$$

$$C_{Mr} = \frac{\partial C}{\partial Mr} = -\frac{mP}{Mr^2V} = -\frac{30,2378 \cdot 1}{39,9971^2 \cdot 0,1} = -0,19 \text{ моль}^2/\text{Г·л};$$

$$C_V = \frac{\partial C}{\partial V} = -\frac{mP}{V^2Mr} = \frac{30,2378 \cdot 1}{0,1^2 \cdot 39,9971} = -75,6 \text{ моль/л}^2.$$

Суммарная стандартная неопределенность

$$u_c(C) = \sqrt{u^2(m)(C_m)^2 + u^2(P)(C_P)^2 + u^2(Mr)(C_{Mr})^2 + u^2(V)(C_V)^2 + \delta^2}; \quad (82)$$

$$\begin{aligned} u_c(C) &= \sqrt{0,003^2 \cdot 0,25^2 + 0,0058^2 \cdot 7,56^2 + 0,00017^2 \cdot (-0,19)^2 +} \\ &+ 0,00073^2 \cdot (-75,6)^2 + 0,018^2} \\ &= 0,072 \text{ моль/л.} \end{aligned}$$

Расширенная с вероятностью охвата 0,95 неопределенность

$$U = ku_c(C) = 2 \cdot 0,073 = 0,15 \text{ моль/л.}$$

Таким образом, концентрация гидроксида натрия в приготовленном растворе составляет $(7,48 \pm 0,15)$ моль/л, где число, следующее за знаком \pm , является расширенной неопределенностью, рассчитанной при коэффициенте охвата $k = 2$ и вероятности охвата 0,95.

Бюджет неопределенности, в котором отражается основная информация о рассчитанных неопределенностях, представлен в табл. 5.

При этом процентный вклад каждой входной величины в суммарную неопределенность рассчитывается как

$$Z = \frac{C_{x_i}^2 u^2(x_i)}{\sum C_{x_i}^2 u^2(x_i)} \cdot 100\%. \quad (83)$$

Таблица 5

Бюджет неопределенности концентрации раствора гидроксида натрия

Наименование величины	Обозначение величины	Единица измерения	Значение величины	Тип неопределенности	Вид распределения	Стандартная неопределенность $u(x_i)$	Относительная стандартная неопределенность	Процентный вклад Z , %
Масса навески	m	г	30,24	В	прямоугольное	0,00030	$9,9 \cdot 10^{-6}$	0
Степень чистоты NaOH	P	–	1	В	прямоугольное	0,0058	0,0058	36,3
Объем раствора	V	л	0,1	В	треугольное / прямоугольное	0,00073	0,0073	57,5
Молярная масса NaOH	Mr	г/моль	39,9971	В	прямоугольное	0,00017	$4,3 \cdot 10^{-6}$	0
Повторяемость	δ	моль/л	7,48	А	нормальное	0,018	0,0024	6,2

Как видно из таблицы, наибольший вклад вносит неопределенность, возникающая из-за погрешности объема, в котором растворяют гидроксид натрия.

ПРИМЕР 11. Определить расширенную неопределенность измерения разрывной нагрузки ткани хлопчатобумажной при растяжении по утку по ГОСТ 3813–72. Из пробы вырезали 5 образцов размером 50×200 мм, испытания проводили на разрывной машине (допускаемая погрешность измерения нагрузки 1%). Линейные размеры образцов определяли линейкой длиной 300 мм с ценой деления 1 мм по ГОСТ 427–75. Результаты измерений разрывной нагрузки: $F_1 = 835$ Н; $F_2 = 850$ Н; $F_3 = 872$ Н; $F_4 = 844$ Н; $F_5 = 880$ Н. За результат разрывной нагрузки принимают среднеарифметическое значение результатов измерений пяти образцов.

Неопределенность будет включать в себя 4 вклада:

- 1) вклад из-за погрешности измерения длины образца $u(L_{\text{длина}})$;
- 2) вклад из-за погрешности измерения ширины образца $u(L_{\text{ширина}})$;
- 3) неопределенность разрывной нагрузки, возникающая из-за погрешности разрывной машины $u(\Delta F)$;

4) неопределенность разрывной нагрузки из-за изменчивости измеряемой величины от образца к образцу (стандартная неопределенность повторяемости $u(\delta)$).

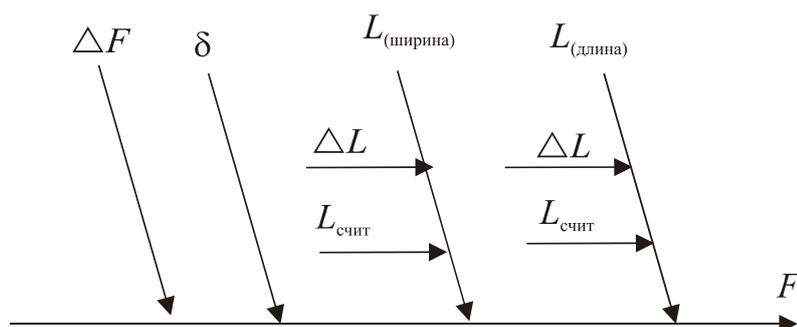


Рис. 15. Источники неопределенности измерений разрывной нагрузки ткани

Причинно-следственная диаграмма показана на рис. 15.

Стандартные неопределенности измерения длины $u(L_{(длина)})$ и ширины $u(L_{(ширина)})$ образца будут равны, так как при этом использовали одну и ту же линейку 300 ГОСТ 427–75 и их расчет производится в соответствии с примером 8.

Стандартную неопределенность разрывной нагрузки $u(\Delta F)$ рассчитывают, предполагая равномерное распределение для величины погрешности нагрузки в интервале $\pm 1\%$ по формуле

$$u(\Delta F) = \frac{\Delta F}{\sqrt{3}} = \frac{0,01}{\sqrt{3}} = 0,0058.$$

Стандартную неопределенность повторяемости $u(\delta)$ в данном случае можно вычислить по типу A по формуле (50):

$$u(\delta) = \sqrt{\frac{1}{5(5-1)} \sum_{i=1}^5 (F_i - \bar{F}_i)^2} = 8,52 \text{ Н.}$$

Суммарная стандартная неопределенность измерения разрывной нагрузки рассчитывается суммированием относительных стандартных неопределенностей:

$$\begin{aligned} u_c(F) &= \bar{F} \sqrt{\left(\frac{u(\Delta F)}{\bar{F}}\right)^2 + \left(\frac{u(L_{(ширина)})}{L_{(ширина)}}\right)^2 + \left(\frac{u(L_{(длина)})}{L_{(длина)}}\right)^2 + \left(\frac{u(\delta)}{\bar{F}}\right)^2} = \\ &= 856,2 \cdot \sqrt{(0,0058)^2 + \left(\frac{0,3}{50}\right)^2 + \left(\frac{0,3}{200}\right)^2 + \left(\frac{8,52}{856,2}\right)^2} = 11,2 \text{ Н.} \end{aligned}$$

Расширенная неопределенность с вероятностью охвата 0,95

$$U = ku(F) = 2 \cdot 11,2 = 22,4 \text{ Н.}$$

Таким образом, разрывная нагрузка ткани при растяжении по утку составляет (856 ± 22) Н ($k = 2, P = 0,95$). Бюджет неопределенности представлен в табл. 6. При этом процентный вклад каждой неопределенности рассчитывается как

$$Z = \frac{(u(x_i) / x_i)^2}{\sum (u(x_i) / x_i)^2} \cdot 100\% . \quad (84)$$

Таблица 6

Бюджет неопределенности измерения разрывной нагрузки ткани

Наименование величины	Обозначение величины	Единица измерения	Значение величины	Тип неопределенности	Вид распределения	Стандартная неопределенность $u(x_i)$	Относительная стандартная неопределенность	Процентный вклад $Z, \%$
Длина образца	L (длина)	мм	200	В	прямоугольное	0,3	0,0015	1,3
Ширина образца	L (ширина)	мм	50	В	прямоугольное	0,3	0,006	21,1
Погрешность измерения нагрузки	ΔF	Н	856,2	В	прямоугольное	0,0058	0,0058	19,7
Повторяемость	δ	Н	856,2	А	нормальное	8,52	$9,9 \cdot 10^{-3}$	57,9

Как видно из таблицы, в данном примере наибольший вклад в неопределенность вносят случайные факторы.

2.2. Эмпирический подход

Основной принцип этого подхода заключается в определении оценок неопределенности из оценок прецизионности и правильности (смещения).

Оценки прецизионности и смещения могут быть получены:

- по результатам экспериментальных исследований, проведенных в одной лаборатории;
- в разных лабораториях;
- по результатам контроля компетентности лаборатории.

2.2.1. Контроль в одной лаборатории

Основной принцип этого подхода заключается в синтезе оценок неопределенности из оценок прецизионности и оценок смещения:

Неопределенность измерения = прецизионность и правильность.

Неопределенность измерения = внутрилабораторная воспроизводимость и неопределенность смещения.

Оценки прецизионности (повторяемости, внутрилабораторной воспроизводимости) и смещения могут быть получены в результате специально организованных в одной лаборатории экспериментальных исследований, или необходимая информация может быть получена из результатов контроля качества измерений (внутреннего контроля), в том числе с использованием контрольных карт, а также из результатов валидации метода.

Оценки прецизионности и смещения, полученные с использованием способа исследования в одной лаборатории, как правило, охватывают все эффекты, влияние которых на измерение может проявиться при нормальных условиях выполнения измерений. Поэтому, при условии обеспечения статистического контроля, оценки неопределенности могут применяться ко всем измерениям, полученным в рамках области применения методики измерений. Диапазон применения оценок неопределенности устанавливается диапазоном действия методики, охваченным при внутрилабораторном исследовании и контроле качества измерений. Поэтому такие исследования должны включать измерения внутри области применения методики, например различные уровни измеряемой величины и различные типы исследованных образцов.

С использованием оценок прецизионности и смещения, полученных в одной лаборатории, неопределенность измерения оценивается как корень квадратный из суммы квадратов стандартного отклонения (s), характеризующего прецизионность измерения и оценки (b), рассчитанной для смещения измерения в соответствии с уравнением

$$u = \sqrt{s^2 + b^2}. \quad (85)$$

Прецизионность методики измерения исследуется по результатам контроля метода или его валидации и количественно определяется как стандартное отклонение, полученное из повторных

измерений соответствующих контрольных образцов. В зависимости от условий проведения повторных измерений получают два различных стандартных отклонения:

s_r – стандартное отклонение внутрилабораторной повторяемости, полученное в условиях повторяемости: один оператор, одно оборудование, повторения в течение короткого времени;

$S_{I(\cdot)}$ – стандартное отклонение внутрилабораторной воспроизводимости, полученное в условиях внутрилабораторной воспроизводимости (часто называемых «условиями промежуточной прецизионности»): различные операторы, различное оборудование, в разное время или после калибровки.

Для цели оценивания неопределенности измерения лучше использовать стандартное отклонение внутрилабораторной воспроизводимости s_R , так как оно по сравнению со стандартным отклонением повторяемости s_r включает больше составляющих неопределенности.

Если имеются данные о внутрилабораторной воспроизводимости, полученные из различных серий измерений, то их можно объединить в общую оценку прецизионности $S_{I(\cdot)}$, например, в виде функциональной зависимости внутрилабораторной воспроизводимости от уровня измеряемой величины.

Смещение исследуется лабораторией с использованием стандартных образцов или как альтернатива другой эталонной методики.

Типичными данными, полученными при исследовании и контроле смещения, будет Δ – среднее отклонение повторных результатов измерения от соответствующего эталонного значения.

Для расчета неопределенности должна быть известна оценка неопределенности u_{ref} эталонного значения.

Вклад смещения в неопределенность измерения получают из среднего отклонения (Δ), неопределенности эталонного значения (u_{ref}) и прецизионности среднего значения повторных измерений, выполненных при исследовании смещения (S):

$$b = \sqrt{\Delta^2 + u_{ref}^2 + \frac{S^2}{n}} . \quad (86)$$

Если имеются данные о смещении, полученные из различных серий измерений, то эти данные могут быть объединены в общую оценку для неопределенности смещения предпочтительно как функция от уровня измеряемой величины.

При отсутствии исследований внутрилабораторного смещения может применяться подход с использованием результатов оценки компетентности лаборатории (см. п. 2.2.3).

При отсутствии данных о смещении практический подход оценки неопределенности будет заключаться в увеличении внутрилабораторного стандартного отклонения при использовании коэффициента, полученного из практического опыта, равного 2, т. е. $u \approx 2 S_{I()}$.

2.2.2. Межлабораторный контроль

Результаты межлабораторных исследований по СТБ ИСО 5725 и ISO/TC 21748 «Руководство по применению оценок повторяемости, воспроизводимости и правильности при оценке неопределенности измерения» могут быть использованы для оценки неопределенности измерений. Межлабораторные исследования проводят при оценке точности методов выполнения измерений и их валидации.

В результате межлабораторных исследований получают оценки прецизионности и смещения, которые могут быть типичными при выполнении МВИ и поэтому могут использоваться любой лабораторией, применяемой данный метод измерений в случае, если:

- а) испытания проводятся в соответствии со стандартной (документированной) процедурой;
- б) условия измерений и контрольные образцы согласуются с теми, которые использовались при межлабораторном сличении;
- в) при осуществлении лабораторией методики измерений правильность и прецизионность соизмеримы с данными межлабораторных сличений.

Для стандартных методик измерений правильность и прецизионность обычно определяют через межлабораторные сличения (СТБ ИСО 5725-2). Характеристики прецизионности, получаемые при таких исследованиях, следующие:

- s_r – стандартное отклонение повторяемости;
- s_R – стандартное отклонение межлабораторной воспроизводимости.

Для цели оценивания неопределенности измерения используют стандартное отклонение воспроизводимости s_R , как включающее

большее по сравнению со стандартным отклонением повторяемости s_r , количество составляющих неопределенности.

Часто данные о прецизионности определяются для различных уровней рассматриваемой величины, и имеется функциональная зависимость между этими данными, относящимися к различным уровням.

Когда имеются соответствующие эталонные образцы для контроля, анализ межлабораторного контроля (валидации) может также включать исследование смещения. Однако, вследствие того, что стандартное отклонение воспроизводимости уже включает в себя систематические эффекты от различных способов деятельности в участвующих лабораториях (лабораторное смещение), результаты смещения можно не учитывать при расчете неопределенности.

В этом случае оценка неопределенности (u) из анализа межлабораторного контроля (валидации) является стандартной неопределенностью воспроизводимости S_R :

$$u = S_R. \quad (87)$$

Если условия измерений или объекты измерений отличаются от тех, которые применялись при межлабораторном контроле (валидации), то влияния этих отклонений должны быть оценены и объединены со стандартным отклонением воспроизводимости. В этом случае расчет неопределенности осуществляют по следующей формуле:

$$u = \sqrt{S_R^2 + \sum u_{\text{другие}}^2}. \quad (88)$$

ПРИМЕР 12. Необходимо определить расширенную неопределенность содержания фосфорорганических пестицидов в хлебе. Для этого использовали «эмпирический подход», т. е. применяли результаты внутрилабораторных исследований точности метода. Содержание фосфорорганических пестицидов в хлебе определяют методом газовой хроматографии.

Основными этапами проведения испытания являются:

- 1) гомогенизация пробы;
- 2) взвешивание пробы;
- 3) экстракция из хлеба фосфорорганических пестицидов органическим растворителем, декантирование, высушивание и концентрирование экстракта;

4) рекстракция фосфорорганических пестицидов смесью ацетонитрил-гексан, промывка ацетонитрильного экстракта гексаном, концентрирование и высушивание гексановой фракции;

5) разведение сухой гексановой фракции до заданного объема (порядка 2 мл) в градуированной пробирке вместимостью 10 мл;

6) измерение концентрации фосфороорганических пестицидов методом газовой хроматографии. Ввод 5 мкл экстракта и получение сигнала I_{op} ;

7) приготовление раствора сравнения с концентрацией пестицидов $C_{ref} = 5$ мкг/мл;

8) градуировка газового хроматографа. Ввод 5 мкл раствора сравнения и получение сигнала I_{op} .

Массовую концентрацию пестицида C_{op} , мкг/мл, в конечной пробе (экстракте) находят из выражения

$$C_{op} = \frac{C_{ref} I_{op}}{I_{ref}}. \quad (89)$$

Массовую долю пестицида P_{op} , мг/кг, в исходной пробе вычисляют по формуле

$$P_{op} = \frac{C_{op} V_{op}}{Rec\ m}, \quad (90)$$

или с заменой C_{op}

$$P_{op} = \frac{C_{ref} V_{op} I_{op}}{Rec\ m\ I_{ref}}, \quad (91)$$

где C_{ref} – массовая концентрация пестицидов в растворе сравнения, мкг/мл; V_{op} – объем экстракта, мл; I_{op} – интенсивность хроматографического сигнала при измерении анализируемого экстракта; m – масса пробы хлеба, кг; I_{ref} – интенсивность хроматографического сигнала при измерении раствора сравнения; Rec – степень извлечения пестицидов из хлеба в анализируемый экстракт.

Следует обратить внимание, что степень извлечения введена в формулу и учитывается при определении концентрации фосфорорганических пестицидов.

Таким образом, в соответствии с моделью измерения (формула (92)) источниками неопределенности являются: C_{ref} , V_{op} , m , I_{op} , I_{ref} , Rec . Проведенный анализ метода измерений показывает,

что источником неопределенности, влияющим на результат и не входящим в уравнение (91), является неоднородность аналитической пробы (F_{hom}).

Источники неопределенности располагаются на причинно-следственной диаграмме (рис. 16).

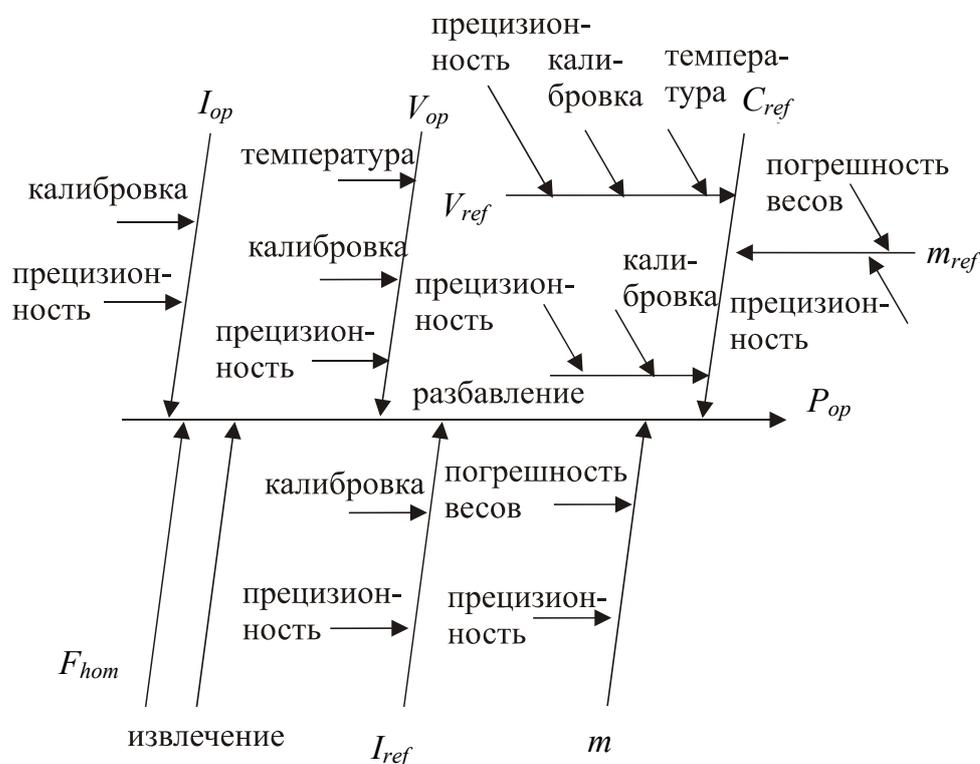


Рис. 16. Источники неопределенности измерений фосфорорганических пестицидов в хлебе

Были проведены внутрилабораторные исследования метода, в ходе которого получены данные о прецизионности и степени извлечения фосфорорганических пестицидов из пробы (смещение метода).

Данные о прецизионности (S).

Общий разброс результатов от определения к определению (прецизионность) был оценен с помощью ряда двукратных определений типичных фосфорорганических пестицидов в различных пробах хлеба (одна и та же гомогенизированная проба, полная процедура экстракции и анализа). Значение относительной стандартной неопределенности, обусловленной разбросом от определения к определению для всего аналитического процесса, включая изменения степени извлечения, но без учета неоднородности, равно 0,132.

Данные о смещении (b).

Вклад смещения в неопределенность рассчитывают из среднего смещения (Δ), неопределенности концентрации раствора сравнения (u_{ref}) и прецизионности среднего значения повторных измерений, выполненных при исследовании смещения (S_{Δ}), по формуле

$$b = \sqrt{\Delta^2 + S_{\Delta}^2 + u_{ref}^2} . \quad (92)$$

Смещение (Δ) получаемых по данной методике результатов изучалось в процессе внутрилабораторных исследований по оценке пригодности путем анализ проб с известными добавками. Гомогенизированную пробу делили на две части и в одну из них вносили добавку. Среднее значение степени извлечения пестицидов из хлеба для 42 проб равно $Rec = 90\% = 0,9$ со стандартным отклонением $S = 28\% = 0,28$.

Стандартная неопределенность (S_{Δ}) вычисляется как стандартное отклонение среднего:

$$S_{\Delta} = \frac{0,28}{\sqrt{42}} = 0,0432 .$$

Для установления того, значимо ли средняя степень извлечения отличается от 1, проводят проверку на значимость по критерию Стьюдента:

$$t = \frac{|t - Rec|}{S_{\Delta}} = \frac{|1 - 0,9|}{0,0432} = 2,315 .$$

Найденное значение сравнивают с двусторонним критическим значением t_{crit} для $n - 1$ степеней свободы при доверительной вероятности 0,95 ($n = 42$). Если t больше или равно критическому значению, то средняя степень извлечения значимо отличается от единицы. В данном случае

$$t = 2,315 \geq t_{0,05;41} \cong 2,021 .$$

Стандартная неопределенность концентрации раствора сравнения (u_{ref}) рассчитывается исходя из степени его чистоты (по данным производителя, $99,53\% \pm 0,06\%$) и равномерного закона распределения

$$u_{ref} = \frac{0,0006}{\sqrt{3}} = 0,00035 \text{ мкг/мл} .$$

При исследовании прецизионности и смещения учитывались влияние калибровки различных средств измерений, т. е. использовались различные экземпляры мерных колб, пипеток, влияние температуры окружающей среды, так как исследования проводились в течение длительного времени.

Таким образом, прецизионность и смещение учитывают суммарные влияния практически всех факторов неопределенности: C_{ref} , V_{op} , m , I_{op} , I_{ref} , Rec . Из неучтенных факторов остается неоднородность аналитической пробы (F_{hom}), которая связана с неоднородностью распределения фосфорорганических пестицидов в хлебопродуктах. Литературных данных о неоднородности нет, поэтому вклад неоднородности был оценен теоретически исходя из принятого метода пробоотбора с использованием биномиального распределения [12]. Полученная в результате расчетов относительная стандартная неопределенность неоднородности образца равна 0,2.

Суммирование стандартной неопределенности в соответствии с эмпирическим методом осуществляется по формулам:

$$u_c = \sqrt{S^2 + b^2 + u_{\text{другие}}^2} \quad (93)$$

Дополнительными факторами в данном случае является неоднородность образца $u_{\text{другие}} = u(F_{hom}) = 0,2$.

Так как оценка смещения (степень извлечения) входит в формулу (94) и учитывается при расчете результата, то составляющую Δ при расчетах не надо учитывать. Формула для оценки суммарной неопределенности имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{u_c(P_{op})}{P_{op}} &= \sqrt{S^2 + \left(\frac{S_{\Delta}}{Rec}\right)^2 + \left(\frac{u_{ref}}{P_{ref}}\right)^2 + u_{\text{другие}}^2} = \\ &= \sqrt{0,132^2 + \left(\frac{0,043}{0,9}\right)^2 + \left(\frac{0,00035}{0,9953}\right)^2 + 0,2^2} = 0,24; \\ u_c(P_{op}) &= 0,24P_{op}. \end{aligned}$$

Расширенная неопределенность с вероятностью охвата 0,95

$$U = ku_c(P_{op}) = 2 \cdot 0,24P_{op} = 0,48P_{op}.$$

Таким образом, массовая доля содержания пестицидов в хлебе составляет $\bar{P}_{op} \pm 0,48\bar{P}_{op}$ мг/кг ($k = 2$, $P = 0,95$).

**Количественные характеристики неопределенности измерения
фосфорорганических пестицидов в хлебе**

Наименование величины	Обозначение величины	Единица измерения	Значение величины	Стандартная неопределенность $u(x_i)$	Относительная стандартная неопределенность $\frac{u(x_i)}{x_i}$
Прецизионность	S	мг/кг	1	0,27	0,27
Смещение (степень извлечения)	Rec	мг/кг	0,9	0,0432	0,048
Концентрация раствора сравнения	u_{ref}	мкг/мл	0,9953	0,00035	0,00035
Неоднородность пробы	F_{hom}	–	1	0,2	0,2

2.2.3. Применение данных проверки квалификации лаборатории (EQA) «Подход РТ»

Периодически лаборатория подвергается внешнему контролю технической компетентности (EQA) путем участия в сличительных испытаниях. Если лаборатория успешно участвовала в межлабораторной проверке квалификации по Руководству ИСО/МЭК 43 и ИСО 13528, она может использовать результаты контроля для оценивания неопределенности измерения по применяемой методике измерения.

Оценка неопределенности с применением этого подхода, также как и при способе исследований в одной лаборатории, состоит из оценок внутрилабораторной воспроизводимости и неопределенности смещения.

Аналогично контролю в одной лаборатории, неопределенность измерения может быть оценена как корень квадратный из суммы квадратов стандартных отклонений, характеризующих прецизионность измерения (S) и оценки, рассчитанной для смещения измерения (b), в соответствии с уравнением

$$u = \sqrt{s^2 + b^2} . \quad (94)$$

Данные о прецизионности могут быть получены в результате исследований, проведенных в одной лаборатории (см. п. 2.2.1). Для цели начальной оценки неопределенности измерения с применением подхода РТ (proficiency tests) может быть использовано стандартное отклонение внутрилабораторной воспроизводимости $S_{I()}$, полученное из контроля методики измерения в одной лаборатории (см. подраздел 1.3).

Вклад смещения в неопределенность измерения b состоит из отклонения Δ , неопределенности приписанного значения u_{ass} и прецизионности измерения образца РТ, использованного для проверки квалификации лаборатории (S):

$$b = \sqrt{\Delta^2 + u_{ass}^2 + \frac{S^2}{n}}. \quad (95)$$

Данные о смещении Δ получают из контроля квалификации лаборатории. При межлабораторной проверке квалификации каждая участвующая в сличительных испытаниях лаборатория получает эталонные образцы и проводит измерения известной величины (X_{ass}). Отклонение результата лаборатории (или среднего нескольких результатов при повторных измерениях) от приписанного значения образца или пробы РТ $\Delta = (x - x_{ass})$ является оценкой смещения.

Для расчета неопределенности должна быть известна оценка неопределенности u_{ass} приписанного значения.

Так как результат лаборатории чаще всего является средним значением n повторных наблюдений, то стандартное отклонение повторных наблюдений является мерой прецизионности (S) в формуле (88) или может также быть использовано стандартное отклонение внутрилабораторной воспроизводимости $S_{I()}$.

Если же доступны данные из нескольких циклов программы проверки квалификации, которые охватывают широкий диапазон образцов испытаний, то диапазон применения оценок неопределенности, полученных способом РТ, может быть значительно расширен.

Таким образом, в подходе РТ два основных вклада в неопределенность измерения получают из различных исследований: прецизионность определяется при внутреннем контроле (валидации) метода, в то время как смещение оценивается из результатов РТ.

3. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ КУРСОВОЙ РАБОТЫ

Учебно-методическое пособие может быть использовано для выполнения курсовой работы по дисциплине «Организация и технология испытаний», которая посвящена разработке методики расчета неопределенности измерения какого-либо показателя стандартизированным методом.

Курсовая работа должна содержать:

титульный лист;

задание на выполнение курсовой работы, оформленное в соответствии с требованиями (приложение А);

реферат;

содержание;

введение;

основную часть;

заключение;

список использованных источников;

приложения.

На титульном листе должны быть приведены следующие сведения: наименование учреждения высшего образования и кафедры, где выполнялась курсовая работа; вид работы; название курсовой работы; фамилия, имя и отчество автора; ученая степень, ученое звание, должность, фамилия, имя и отчество руководителя работы; город и год выполнения работы.

Содержание включает в себя названия структурных частей курсовой работы («Реферат», «Введение», «Основная часть», «Заключение», «Список использованных источников», «Приложения»), названия всех разделов и подразделов с указанием номеров страниц, на которых размещается начало материала соответствующей части курсовой работы. Содержание размещается в начале курсовой работы после задания на ее выполнение.

Реферат должен содержать сведения об объеме курсовой работы: количество страниц пояснительной записки, рисунков, таблиц, использованных источников и приложений; перечень ключевых слов в алфавитном порядке; текст реферата, в котором указываются цель, объект курсовой работы, а также краткое содержание

курсовой работы с основными фактическими результатами. Объем реферата не должен превышать одну страницу.

Введение – вступительная (начальная) часть работы, в которой необходимо обосновать актуальность рассматриваемой темы, а также указать назначение разрабатываемых в рамках курсовой работы документов. Объем введения зависит от раскрываемой темы, но, как правило, не превышает трех страниц.

Основная часть работы включает в себя несколько разделов:

1 Методика выполнения измерений.

В данном разделе приводится подробное описание методики измерений с указанием используемого оборудования и средств измерений с метрологическими характеристиками и ссылками на ТНПА, материалов и реактивов. Также в данном разделе подробно описывается процедура проведения измерений и обработка полученных результатов.

2 Теоретические аспекты расчета неопределенности.

Данный раздел посвящен описанию теоретических аспектов, касающихся расчета неопределенности. Он, как правило, включает в себя два подраздела:

2.1 Понятие и классификация неопределенностей.

2.2 Оценивание неопределенностей.

3 Разработка методики расчета неопределенности измерений.

В данном разделе необходимо описать порядок разработки методики расчета неопределенности, охарактеризовать содержание каждого раздела методики без количественных данных, расчетов и формул. Методика расчета неопределенности должна быть приведена в приложении и оформлена как документ с титульным листом (приложение Б), включающий в себя следующие разделы:

3.1 Назначение.

В этом разделе указывается назначение разрабатываемой методики, ТНПА на метод испытаний и ТНПА, в соответствии с требованиями которого разработана методика.

3.2 Измерительная задача.

В разделе описывается суть метода измерений, а также оборудование, реактивы и средства измерений с их метрологическими характеристиками, используемые для проведения измерений.

3.3 Модель измерения.

Модель измерения представляет собой функциональную зависимость измеряемой величины от входных (влияющих) вели-

чин. Как правило, модель измерения – это формула, по которой рассчитывается результат измерения. Однако в модель могут входить и другие величины, которых нет в формуле, но они оказывают влияние на результат. Все выявленные источники должны быть обозначены, охарактеризованы, указаны на диаграмме причина – следствие и сведены в таблицу «Характеристика входных величин».

3.4 Результаты измерения.

В разделе указывается, что принимается за результат измерения и приводится формула, по которой рассчитывается значение измеряемой величины.

3.5 Анализ входных величин.

В данном разделе рассчитываются стандартные неопределенности входных величин на основании информации о границах оцененных значений и типа их распределения. Этот раздел представляется, как правило, в виде таблицы «Анализ входных величин».

3.6 Анализ корреляций.

В данном разделе приводятся результаты анализа корреляции входных величин.

3.7 Суммарная неопределенность.

Раздел содержит расчет суммарной неопределенности конечного результата измеряемой величины с использованием весовых коэффициентов.

3.8 Расширенная неопределенность.

Здесь приводится расчет расширенной неопределенности.

3.9 Полный результат измерения.

В данном разделе показано, как представлять результат измерения с его неопределенностью.

3.10 Бюджет неопределенности.

Раздел содержит обобщенные сведения о влияющих на результат измерения величинах с указанием процентного вклада, который они вносят в суммарную неопределенность измерения. Раздел оформляется в виде таблицы «Бюджет неопределенности».

4 Пример расчета неопределенности.

В данном разделе необходимо произвести расчет неопределенности для конкретных результатов измерений по разработанной автором методике.

В заключении приводятся основные результаты курсовой работы, обобщение рассматриваемых вопросов, особенности разработанного документа и область его практического применения.

Список использованных источников помещается после изложения текстового материала перед приложением и должен включать все использованные информационные источники в порядке появления ссылок на них в тексте. Список источников оформляется по ГОСТ 7.1–2003.

Приложение – в этом разделе приводится документ «Методика расчета неопределенности» (см. приложение Б).

.....

ПРИЛОЖЕНИЕ А

.....

УО «Белорусский государственный технологический университет»

Факультет технологии органических веществ
Кафедра физико-химических методов сертификации продукции
Специальность 1-54 01 03 «Физико-химические методы и приборы контроля качества продукции»
Специализация _____

«УТВЕРЖДАЮ»

Заведующий кафедрой

подпись

инициалы и фамилия

« ____ » _____ 20 __ г.

ЗАДАНИЕ

на курсовую работу по дисциплине

«Организация и технология испытаний»

студенту ____ курса _____

1. Тема работы Методика расчета неопределенности измерений _____

2. Срок сдачи курсовой работы _____

3. Исходные данные _____

4. Содержание курсовой работы:

Титульный лист

Задание

Реферат

Содержание

Введение

1. Методика выполнения измерений

2. Теоретические аспекты расчета неопределенности

2.1. Понятие и классификация неопределенностей

2.2. Оценивание неопределенностей

3. Разработка методики расчета неопределенности измерений

4. Пример расчета неопределенности

Список использованных источников

Приложение

5. Календарный график работы

Наименование этапа	
Описание методики измерений	
Изучение основ расчета неопределенности измерений	
Разработка методики расчета неопределенности измерений	
Расчет неопределенности измерений для конкретной продукции	

Дата выдачи задания _____

Руководитель _____

подпись

инициалы и фамилия

Задание принял(а) к исполнению _____

дата и подпись студента

.....
ПРИЛОЖЕНИЕ Б
.....

наименование организации (сокращенное наименование организации)

«УТВЕРЖДАЮ»
Заведующий кафедрой

« ____ » _____ 20 __ г.

**МЕТОДИКА РАСЧЕТА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ
ИЗМЕРЕНИЙ МАССОВОЙ ДОЛИ ЖИРА
В ХЛЕБОБУЛОЧНЫХ ИЗДЕЛИЯХ ПО ГОСТ 5668–68**

Разработано

Студент ____ курса ф-та _____ гр. _____

« ____ » _____ 20 __ г.

Минск 20____

1 Назначение

Настоящий документ устанавливает методику расчета неопределенности измерений массовой доли жира в хлебобулочных изделиях по ГОСТ 5668–68 п. 2 [1].

Методика разработана по требованиям СТБ ИСО/МЭК 17025–2001 [2] согласно Руководству по выражению неопределенности [3] и Руководству ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях» [4].

2 Измерительная задача

Метод измерения.

Метод основан на извлечении жира из предварительно гидролизованной навески хлебобулочного изделия растворителем и определении количества жира взвешиванием после удаления растворителя из определенного объема полученного экстракта.

Оборудование и средства измерений.

При проведении измерений используются следующие средства измерения и оборудование: весы лабораторные общего назначения Scout SPU 202 с допускаемой погрешностью $\pm 0,03$ г, пипетки исполнения 2, 2-го класса точности вместимостью 20 см³ и 50 см³ по ГОСТ 29169–91 [5].

3 Модель измерения и источники неопределенности

Модель измерения определяется функциональной зависимостью, в соответствии с которой рассчитывается результат:

$$X = \frac{(m - m_1) \cdot 100V_1}{V_2 m_2} \cdot \frac{100}{100 - W}, \quad (\text{Б1})$$

где X – массовая доля жира в пересчете на сухое вещество, %;

m – масса колбы с жиром после высушивания, г;

m_1 – масса пустой колбы, г;

V_1 – объем хлороформа, взятого для растворения жира, см³;

V_2 – объем экстракта жира, взятого для отгона, см³;

m_2 – навеска анализируемой пробы, г;

W – массовая доля влаги в испытуемом образце, %.

Массовая доля влаги хлебобулочных изделий определяется по ГОСТ 21094–75 [6] методом высушивания навески при определенной температуре в течение установленного времени:

$$W = \frac{m_{1W} - m_{2W}}{m_W} \cdot 100\%, \quad (\text{Б2})$$

где m_{1W} – масса чашечки с навеской до высушивания, г;
 m_{2W} – масса чашечки с навеской после высушивания, г;
 m_W – масса навески изделия, г.

Величины, входящие в модель измерения, являются источниками неопределенности. Источники неопределенности представлены на рисунке Б1.

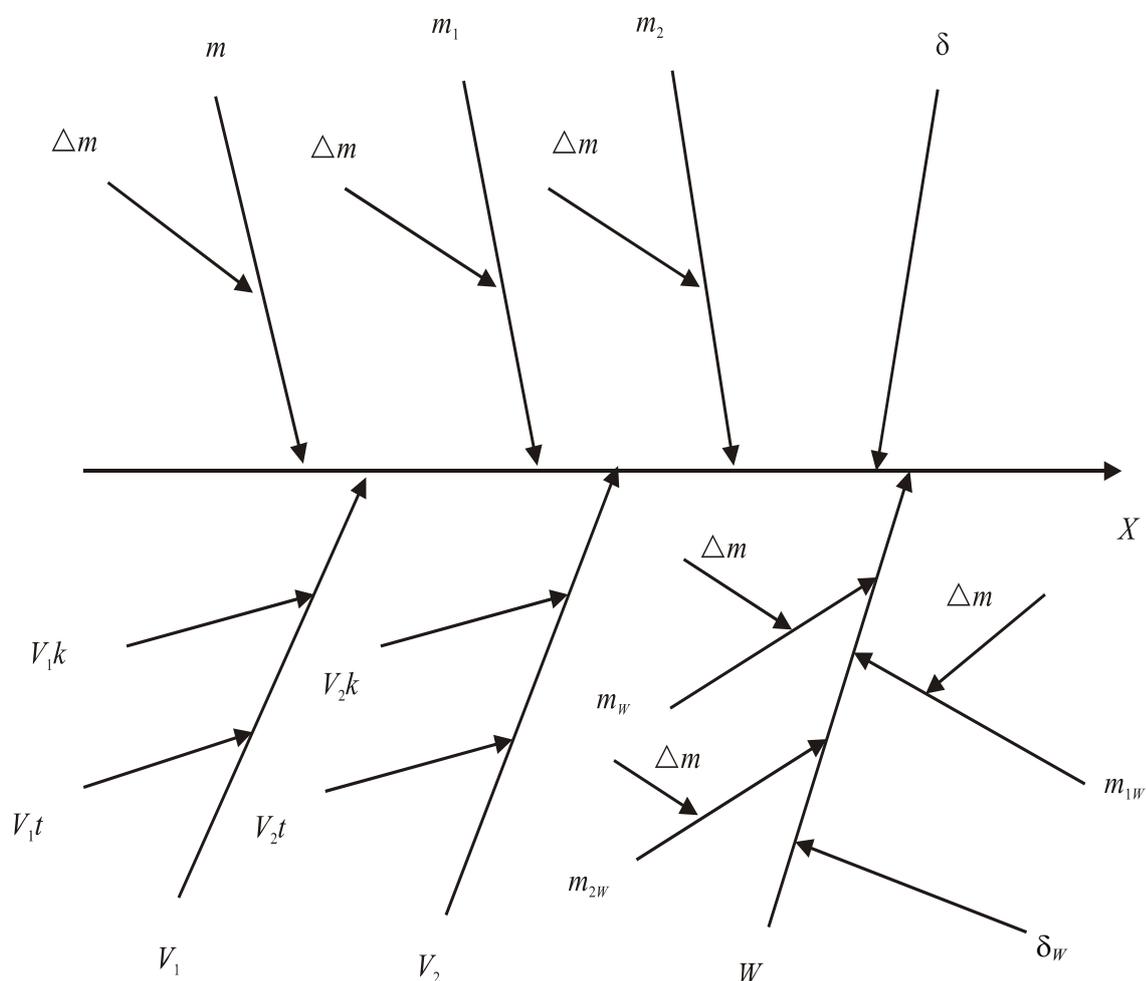


Рисунок Б.1. Источники неопределенности измерений массовой доли жира в хлебе

Все входные величины с указанием применяемых условных обозначений и единиц измерений, в которых они будут оцениваться, приведены в таблице Б1.

Таблица Б1 – Характеристика входных величин

Входная величина, X_j	Обозначение	Единица измерения
1 Масса колбы с жиром после высушивания	m	г
1.1 Погрешность весов	Δm	г
2 Масса пустой колбы	m_1	г
2.1 Погрешность весов	Δm	г
3 Навеска анализируемой пробы	m_2	г
3.1 Погрешность весов	Δm	г
4 Объем хлороформа, взятого для растворения жира	V_1	см ³
4.1 Поправка объема на температуру	$V_1 t$	см ³
4.2 Погрешность мерной посуды	$V_1 k$	см ³
5 Объем хлороформенного раствора жира, взятого для отгона	V_2	см ³
5.1 Объем хлороформа с учетом поправки на температуру	$V_2 t$	см ³
5.2 Погрешность мерной посуды	$V_2 k$	см ³
6 Массовая доля влаги в испытуемом продукте	W	%
6.1 Масса навески изделия при определении влажности	m_W	г
6.1.1 Погрешность весов	Δm	г
6.2 Масса чашечки с навеской до высушивания	m_{1W}	г
6.2.1 Погрешность весов	Δm	г
6.3 Масса чашечки с навеской после высушивания	m_{2W}	г
6.3.1 Погрешность весов	Δm	г
6.4 Повторяемость определения влажности	δ_W	%
7 Повторяемость определения массовой доли жира в хлебобулочном изделии	δ	%

4 Результат измерения

Массовую долю жира (X) вычисляют по формуле (Б1). За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений массовой доли жира в хлебобулочном изделии X , %:

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{2}. \quad (\text{Б3})$$

5 Анализ входных величин

Входные величины и их стандартные неопределенности представлены в таблице Б2.

Таблица Б2 – Анализ входных величин

Входная величина	Составляющие неопределенности и их расчет
m, m_1, m_2	<p>Тип оценивания неопределенности: B Вид распределения: равномерное Оцененное значение: m, m_1, m_2 Интервал, в котором находится значение входной величины: предел допускаемой погрешности весов Scout SPU 202, по данным производителя, составляет $\Delta m = \pm 0,03$ г Стандартная неопределенность: $u(m) = \frac{0,03}{\sqrt{3}} = 0,017$ г</p>
V_1	
V_1k	<p>Тип оценивания неопределенности: B Вид распределения: треугольное Оцененное значение: $V_1 = 50$ см³ Интервал, в котором находится значение входной величины: допустимое отклонение от номинальной вместимости для пипетки 2-2-50 ГОСТ 29169–91 равно $\pm 0,1$ см³ Стандартная неопределенность: $u(V_1k) = \frac{0,1}{\sqrt{6}} = 0,041$ см³</p>
V_1t	<p>Тип оценивания неопределенности: B Вид распределения: равномерное Оцененное значение: $V_1 = 50$ см³ Интервал, в котором находится значение входной величины – отклонение объема из-за колебаний температуры в пределах 20 ± 5 °С, определяется исходя из указанного диапазона температуры и коэффициента объемного расширения хлороформа $\alpha = 1,27 \cdot 10^{-3}$ °С⁻¹ и имеет значение $\pm V_1 \alpha \Delta t = 50 \cdot 1,27 \cdot 10^{-3} \cdot 5 = 0,318$ см³ Стандартная неопределенность: $u(V_1t) = \frac{0,318}{\sqrt{3}} = 0,184$ см³</p>
<p>Стандартная суммарная неопределенность объема хлороформа: $u(V_1) = \sqrt{u^2(V_1k) + u^2(V_1t)} = \sqrt{0,041^2 + 0,184^2} = 0,189$ см³</p>	
V_2	
V_2k	<p>Тип оценивания неопределенности: B Вид распределения: треугольное Оцененное значение: $V_2 = 20$ см³ Интервал, в котором находится значение входной величины: допустимое отклонение от номинальной вместимости для пипетки 2-2-20 ГОСТ 29169–91 равно $\pm 0,06$ см³ Стандартная неопределенность: $u(V_2k) = \frac{0,06}{\sqrt{6}} = 0,024$ см³</p>

Входная величина	Составляющие неопределенности и их расчет
V_2t	<p>Тип оценивания неопределенности: B Вид распределения: равномерное Оцененное значение: $V_2 = 20 \text{ см}^3$ Половина интервала, в котором находится значение входной величины: отклонение объема из-за колебаний температуры в пределах $20 \pm 5^\circ\text{C}$ определяется исходя из указанного диапазона температуры и коэффициента объемного расширения хлороформа $\alpha = 1,27 \cdot 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ и имеет значение $\pm V_2 \alpha \Delta t = 20 \cdot 1,27 \cdot 10^{-3} \cdot 5 = 0,127 \text{ см}^3$ Стандартная неопределенность: $u(V_2t) = \frac{0,127}{\sqrt{3}} = 0,073 \text{ см}^3$</p>
<p>Стандартная суммарная неопределенность объема хлороформенного раствора жира, взятого для отгона:</p> $u(V_2) = \sqrt{u^2(V_2k) + u^2(V_2t)} = \sqrt{0,024^2 + 0,073^2} = 0,077 \text{ см}^3$	
W	
m_W, m_{1W}, m_{2W}	<p>Тип оценивания неопределенности: B Вид распределения: равномерное Оцененное значение: m_W, m_{1W}, m_{2W} Интервал, в котором находится значение входной величины: предел допускаемой погрешности весов Scout SPU 202, по данным производителя, составляет $\Delta m = \pm 0,03 \text{ г}$ Стандартная неопределенность: $u(m) = \frac{0,03}{\sqrt{3}} = 0,017 \text{ г}$</p>
δ_W	<p>Тип оценивания неопределенности: A Вид распределения: нормальное Оцененное значение: \bar{W} Интервал, в котором находится значение входной величины: в соответствии с ГОСТ 21094–75 допускаемые расхождения между двумя параллельными результатами (предел повторяемости r) не должны превышать $\pm 1\%$. Стандартная неопределенность: $u(\delta_W) = \frac{r}{2,8} = \frac{1}{2,8} = 0,357\%$</p>
<p>Стандартная суммарная неопределенность массовой доли влаги с учетом коэффициентов чувствительности:</p> $C_{m_{1W}} = \frac{\partial W}{\partial m_{1W}} = \frac{100\%}{m_W}; C_{m_{2W}} = \frac{\partial W}{\partial m_{2W}} = -\frac{100\%}{m_W}; C_{m_W} = \frac{\partial W}{\partial m_W} = -\frac{m_{1W} - m_{2W}}{m_W^2} \cdot 100\%;$ $u(W) = \sqrt{u^2(m_{1W})(C_{m_{1W}})^2 + u^2(m_{2W})(C_{m_{2W}})^2 + u^2(m_W)(C_{m_W})^2 + \delta_W^2} =$ $= \sqrt{0,017^2 \left(\frac{100\%}{m_W}\right)^2 + 0,017^2 \left(-\frac{100\%}{m_W}\right)^2 + 0,017^2 \left(-\frac{m_{1W} - m_{2W}}{m_W^2} \cdot 100\%\right)^2 + 0,357^2}$	

Входная величина	Составляющие неопределенности и их расчет
δ	Тип оценивания неопределенности: <i>A</i> Вид распределения: нормальное Оцененное значение: \bar{X} Интервал, в котором находится значение входной величины: в соответствии с ГОСТ 5668–68 предел повторяемости <i>r</i> между двумя параллельными результатами не должен превышать ±0,5%. Стандартная неопределенность: $u(\delta) = \frac{r}{2,8} = \frac{0,5}{2,8} = 0,179\%$

6 Корреляция входных величин

Входные величины некоррелированные.

7 Суммарная неопределенность

Суммарная стандартная неопределенность содержания массовой доли жира в хлебобулочных изделиях рассчитывается с учетом коэффициентов чувствительности, представляющих собой частные производные выходной величины от входной:

$$C_m = \frac{\partial X}{\partial m} = \frac{100\% \cdot V_1}{V_2 m_2} \cdot \frac{100\%}{100\% - W}; \quad (\text{Б4})$$

$$C_{m_1} = \frac{\partial X}{\partial m_1} = -\frac{100\% \cdot V_1}{V_2 m_2} \cdot \frac{100\%}{100\% - W}; \quad (\text{Б5})$$

$$C_{m_2} = \frac{\partial X}{\partial m_2} = -\frac{(m - m_1) \cdot 100\% \cdot V_1}{V_2 m_2^2} \cdot \frac{100\%}{100\% - W}; \quad (\text{Б6})$$

$$C_{V_1} = \frac{\partial X}{\partial V_1} = \frac{(m - m_1) \cdot 100\%}{V_2 m_2} \cdot \frac{100\%}{100\% - W}; \quad (\text{Б7})$$

$$C_{V_2} = \frac{\partial X}{\partial V_2} = -\frac{(m - m_1) \cdot 100\% \cdot V_1}{V_2^2 m_2} \cdot \frac{100\%}{100\% - W}; \quad (\text{Б8})$$

$$C_W = \frac{\partial X}{\partial W} = \frac{(m - m_1) \cdot 100\% \cdot V_1}{V_2 m_2} \cdot \frac{100\%}{(100\% - W)^2}; \quad (\text{Б9})$$

$$u_c(X) = \sqrt{u^2(m)(C_m)^2 + u^2(m_1)(C_{m_1})^2 + u^2(m_2)(C_{m_2})^2 + u^2(V_1)(C_{V_1})^2 + u^2(V_2)(C_{V_2})^2 + u^2(W)(C_W)^2 + \delta^2}; \quad (\text{Б10})$$

$$u_c(X) = \sqrt{u^2(m) \left(\frac{100\% \cdot V_1}{V_2 \cdot m_2} \cdot \frac{100\%}{100\% - W} \right)^2 + u^2(m_1) \left(-\frac{100\% \cdot V_1}{V_2 m_2} \cdot \frac{100\%}{100\% - W} \right)^2 + u^2(m_2) \left(-\frac{(m - m_1) \cdot 100\% \cdot V_1}{V_2 m_2^2} \cdot \frac{100\%}{100\% - W} \right)^2 + u^2(V_1) \left(\frac{(m - m_1) \cdot 100\%}{V_2 m_2} \cdot \frac{100\%}{100\% - W} \right)^2 + u^2(V_2) \left(-\frac{(m - m_1) \cdot 100\% \cdot V_1}{V_2^2 m_2} \cdot \frac{100\%}{100\% - W} \right)^2 + u^2(W) \left(\frac{(m - m_1) \cdot 100\% \cdot 50}{20 m_2} \cdot \frac{100\%}{(100\% - W)^2} \right)^2 + \delta^2}.$$

8 Расширенная неопределенность

Расширенную неопределенность U рассчитывают путем умножения суммарной стандартной неопределенности массовой доли жира в хлебобулочных изделиях $u_c(X)$ на коэффициент охвата k , равный 2 в предположении нормального распределения с вероятностью охвата 0,95:

$$U = k u_c(X) = 2u(X).$$

9 Полный результат измерения

Полный результат измерения содержания массовой доли жира в хлебобулочных изделиях записывается в следующем виде: $(\bar{X} \pm U)\%$, где цифра, следующая за знаком \pm , является расширенной неопределенностью, рассчитанной при коэффициенте охвата $k = 2$ и вероятности охвата 0,95.

10 Бюджет неопределенности

Бюджет неопределенности представлен в таблице Б3.

Таблица Б3 – Бюджет неопределенности

Наименование величины	Обозначение величины	Единица измерения	Значение величины	Стандартная неопределенность $u(x_i)$	Относительная стандартная неопределенность $\frac{u(x_i)}{x_i}$	Процентный вклад, % $\frac{C_{x_i}^2 u^2(x_i)}{\sum C_{x_i}^2 u^2(x_i)} \cdot 100\%$
Масса колбы с жиром после высушивания	m	г	m	$u(m)$	$\frac{u(m)}{m}$	$\frac{C_m^2 u^2(m)}{\sum C_{x_i}^2 u^2(x_i)} \cdot 100\%$
Масса пустой колбы	m_1	г	m_1	$u(m_1)$	$\frac{u(m_1)}{m_1}$	$\frac{C_{m_1}^2 u^2(m_1)}{\sum C_{x_i}^2 u^2(x_i)} \cdot 100\%$
Навеска анализируемой пробы	m_2	г	m_2	$u(m_2)$	$\frac{u(m_2)}{m_2}$	$\frac{C_{m_2}^2 u^2(m_2)}{\sum C_{x_i}^2 u^2(x_i)} \cdot 100\%$
Объем хлороформа, взятого для растворения жира	V_1	см ³	50	0,189	0,004	$\frac{C_{V_1}^2 u^2(V_1)}{\sum C_{x_i}^2 u^2(x_i)} \cdot 100\%$
Объем хлороформенного раствора жира, взятого для отгона	V_2	см ³	20	0,077	0,004	$\frac{C_{V_2}^2 u^2(V_2)}{\sum C_{x_i}^2 u^2(x_i)} \cdot 100\%$
Массовая доля влаги в испытуемом продукте	W	%	W	$u(W)$	$\frac{u(W)}{W}$	$\frac{C_W^2 u^2(W)}{\sum C_{x_i}^2 u^2(x_i)} \cdot 100\%$
Повторяемость	δ	%	\bar{X}	0,179	$\frac{0,179}{\bar{X}}$	$\frac{u^2(\delta)}{\sum C_{x_i}^2 u^2(x_i)} \cdot 100\%$

11 Список использованных источников

1. Хлеб и хлебобулочные изделия. Методы определения массовой доли жира: ГОСТ 5668–68. – Введ. 01.07.68. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2010. – 16 с.

2. Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий: СТБ ИСО/МЭК 17025–2007. – Введ. 01.08.2007. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2007. – 40 с.

3. Руководство по выражению неопределенности измерения / пер. с англ. под ред. В. А. Слаева. – СПб.: ГП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 1999. – 134 с.

4. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / пер. с англ. – СПб.: ГП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2000. – 126 с.

5. Посуда лабораторная стеклянная. Пипетки с одной отметкой: ГОСТ 29169–91. – Введ. 01.01.1994. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 1994. – 16 с.

6. Хлеб и хлебобулочные изделия. Метод определения влажности: ГОСТ 21094–75. – Введ. 01.07.1976. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2010. – 8 с.

ПРИЛОЖЕНИЕ В

Коэффициенты объемного расширения жидкостей [20]

Жидкость	$\beta \cdot 10^5$	Жидкость	$\beta \cdot 10^5$
Анилин	85	Скипидар	96
Ацетон	143	Спирт метиловый	119
Бензол	122	Спирт этиловый	108
Вода	21	Толуол	107
Глицерин	47	Уксусная кислота	107
м-Ксилол	99	Фенол	79
Метил йодистый	120	Хлороформ	127
H ₂ SO ₄ , 100%	56	Четыреххлористый углерод	122
Ртуть	18,1	Этил бромистый	140
Сероуглерод	119	Эфир этиловый	163

ПРИЛОЖЕНИЕ Г

Атомные массы некоторых элементов с указанием расширенной неопределенности [21]

Символ элемента	Атомная масса, г/моль	Символ элемента	Атомная масса, г/моль
Al	26,981 538(2)	I	126,904 47(3)
Ba	137,327(7)	Fe	55,845(2)
Be	9,012 182(3)	Pb	207,2(1)
Br	79,904(1)	Mg	24,3050(6)
Cd	112,411(8)	Mn	54,938 049(9)
Cs	132,905 45(2)	Hg	200,59(2)
Ca	40,078(4)	Ni	58,6934(2)
C	12,0107(8)	N	14,0067(2)
Cl	35,453(2)	O	15,9994(3)
Cr	51,9961(6)	Pd	106,42(1)
Co	58,933 200(9)	P	30,973 761(2)
Cu	63,546(3)	Pt	195,078(2)
F	18,998 4032(5)	K	39,0983(1)
He	4,002 602(2)	Sn	118,710(7)
H	1,007 94(7)	Zn	65,409(4)

Примечание. Последняя значащая цифра интервала расширенной неопределенности приведена в скобках. Например: атомная масса кислорода 15,9994 г/моль с неопределенностью $\pm 0,0003$ г/моль.

.....

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

.....

1. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Общие принципы и определения: СТБ ИСО 5725-1-2002. – Введ. 01.07.2003. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 28 с.

2. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений: СТБ ИСО 5725-2-2002. – Введ. 01.07.2003. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 56 с.

3. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 3. Промежуточные показатели прецизионности стандартного метода измерения: СТБ ИСО 5725-3-2002. – Введ. 01.07.2003. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 36 с.

4. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы и определения правильности стандартного метода измерений: СТБ ИСО 5725-4-2002. – Введ. 01.07.2003. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 32 с.

5. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 5. Альтернативные методы определения прецизионности стандартного метода измерений: СТБ ИСО 5725-5-2002. – Введ. 01.07.2003. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 58 с.

6. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике: СТБ ИСО 5725-6-2002. – Введ. 01.07.2003. – Минск: Государственный комитет по стандартизации Республики Беларусь: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2002. – 48 с.

7. Ефремова, Н. Ю. Оценка неопределенности в измерениях: практ. пособие / Н. Ю. Ефремова, С. А. Качур. – Минск: БелГИМ, 2003. – 50 с.

8. Ефремова, Н. Ю. Примеры оценивания неопределенностей из различных областей измерений и испытаний: практ. пособие / Н. Ю. Ефремова, С. А. Качур. – Минск: БелГИМ, 2006. – 60 с.

9. Руководство по выражению неопределенности измерения / пер. с англ. под ред. В.А. Слаева. – СПб.: ГП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 1999. – 134 с.

10. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение Руководства по выражению неопределенности измерений: РМГ 43-2001. – Введ. 07.01.2003. – Минск: Госстандарт: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2001. – 19 с.

11. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Государственная система обеспечения единства измерений. Применение Руководства по выражению неопределенности измерений: МИ 2552-99. – СПб.: ГП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 1999. – 31 с.

12. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / пер. с англ. – СПб.: ГП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2000. – 126 с.

13. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях / пер. Р. Л. Кадиса, Г. Р. Нежиховского, В. Б. Сими́на; под ред. Л. А. Конопелько. – СПб.: ГП ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002. – 149 с.

14. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Неопределенность измерения, источником которой является отбор проб. Руководство по методам и подходам (на англ. языке) / Первая редакция. Разработано совместно с EUROLAB, Nordtest и комитетом по аналитическим методам RSC Великобритании. – LGC, UK, 2007. – 102 с. (www.eurachem.org).

15. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Применение информации о неопределенности при оценке соответствия (на англ. языке) / первая редакция. – LGC, UK, 2007. – 15 с. (www.eurachem.org).

16. Технический отчет № 1/2007. Пересмотр неопределенности измерения: альтернативные подходы по оцениванию неопределенности (на англ. языке). – EUROLAB, 2007. – 62 с. (www.eurolab.org).

17. Международный словарь по метрологии. Основные и общие понятия и соответствующие термины (VIM): Руководство

ISO/IEC 99:2007.– Введ. 14.12.2007. – Женева: Техническое руководящее бюро, 2007. – 108 с.

18. Введение к Руководству по выражению неопределенности измерения и сопутствующим документам. Оценивание данных измерений / пер. под ред. В. А. Слаева, А. Г. Чуновкиной. – СПб.: Профessional, 2011. – 58 с.

19. Трансформирование распределений с использованием метода Монте-Карло. Приложение 1 к Руководству по выражению неопределенности измерения. Оценивание данных измерений / пер. под ред. В. А. Слаева, А. Г. Чуновкиной. – СПб.: Профessional. – 182 с.

20. Kaye, G. W. Tables of physical and chemical constants / G. W. Kaye, T. H. Laby. – London: Longmans, 1970. – 63 с.

21. Atomic weights of the elements 2001 (IUPAC Technical Report) / R. D. Loss [et al.] // Pure Appl. Chem. – 2003. – Vol. 75, No. 8. – P. 1107–1122.

22. Проекты (работы) курсовые. Требования и порядок подготовки, представление к защите и защита: СТП БГТУ 002-2007. – Введ. 02.05.2007. – Минск: БГТУ, 2007. – 40 с.

23. Государственная система обеспечения единства измерений Прямые измерения с многократными наблюдениями. Методы обработки результатов наблюдений. Основные положения: ГОСТ 8.207–76. – Введ. 01.01.1977. – Минск: Межгос. совет по стандартизации, метрологии и сертификации: Белорус. гос. ин-т стандартизации и сертификации, 2011. – 12 с

24. Государственная система обеспечения единства измерений. Измерения прямые однократные. Оценивание погрешностей результатов измерений: МИ 1552–86. – Введ. 09.06.1986. – М.: НПО ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 1986. – 10 с.

25. Государственная система обеспечения единства измерений. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров: МИ 1317-2004. – Введ. 28.12.2004. – М.: ФГУП ВНИИМС, 2004. – 22 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
1. ОЦЕНКА ТОЧНОСТИ (ПРАВИЛЬНОСТИ И ПРЕЦИЗИОННОСТИ) РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ	5
1.1. Определение показателей повторяемости и воспроизводимости	13
1.2. Определение показателей правильности	16
1.3. Определение показателей промежуточной прецизионности	18
1.4. Использование показателей точности на практике	19
1.4.1. Проверка приемлемости результатов испытаний и определение конечного заявленного результата	20
1.4.2. Внутрилабораторный контроль точности результатов испытаний	22
1.4.3. Оценка технической компетентности лаборатории	24
1.4.4. Сопоставление методов измерений	25
1.4.5. Применение показателей точности при оценивании неопределенности измерений	27
2. ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ	29
2.1. Подход моделирования	32
2.2. Эмпирический подход	60
2.2.1. Контроль в одной лаборатории	61
2.2.2. Межлабораторный контроль	63
2.2.3. Применение данных проверки квалификации лаборатории (EQA) «Подход PT»	69
3. СТРУКТУРА И СОДЕРЖАНИЕ КУРСОВОЙ РАБОТЫ	71
ПРИЛОЖЕНИЕ А	75
ПРИЛОЖЕНИЕ Б	76
ПРИЛОЖЕНИЕ В	86
ПРИЛОЖЕНИЕ Г	86
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	87

Учебное издание

Заяц Наталия Ивановна
Стасевич Ольга Викторовна

ОЦЕНКА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ИЗМЕРЕНИЙ

Учебно-методическое пособие

Редактор *Р. М. Рябая*
Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*
Корректор *Р. М. Рябая*

Подписано в печать 25.04.2012. Формат 60×84¹/₁₆.
Усл. печ. л. 5,3. Уч.-изд. л. 5,5.
Тираж 120 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
ЛИ № 02330/0549423 от 08.04.2009.
ЛП № 02330/0150477 от 16.01.2009.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.