

ОСОБЛИВОСТІ ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ АНАЛІТИЧНІ ВИМІРЮВАНЬ

Захаров О.І.

Науковий керівник – к.т.н., доцент Запорожець О.В.

Харківський національний університет радіоелектроніки, каф. ІВТ
м. Харків, Україна

e-mail: oleksandr.zakharov4@nure.ua

The problem of measurement uncertainty evaluation when carrying out quantitative chemical analysis is considered. Existing regulatory documents of EURACHEM / CITAC devoted to this issue are analyzed. The main features of analytical measurements are covered. The difficulties and ambiguities that arise when measurement uncertainty evaluation are identified. Recommendations are given on ways to overcome them.

В основі аналітичних вимірювань лежить кількісний хімічний аналіз, який полягає в експериментальному визначенні вмісту одного чи ряду компонентів у пробі. Результат хімічного аналізу повинен супроводжуватися характеристиками невизначеності вимірювань.

Оцінюванню невизначеності аналітичних вимірювань присвячені документи EURACHEM/CITAC [1-5]. Однак їх застосування на практиці викликає ряд труднощів і неоднозначностей. Це зумовлено наступними особливостями оцінювання невизначеності в аналітичних вимірюваннях.

1. Широкий спектр моделей вимірювань, які застосовують в кількісному хімічному аналізі, (одноразові та багаторазові прямі та непрямі вимірювання використовуються при безпосередньому проведенні аналітичних вимірювань, обробка кількох груп прямих (непрямих) вимірювань – при проведенні внутрішньолабораторних та міжлабораторних звірень; сумісні вимірювання використовують при калібруванні засобів вимірювальної техніки, наприклад газових хроматографів) призводить до необхідності застосування різних методів обробки результатів вимірювань та оцінювання їх невизначеності.

2. У модельних рівняннях аналітичних вимірювань, на відміну від геометричних, електричних та інших, використовується значно більша кількість вхідних величин. Це призводить до необхідності застосування на початкових етапах оцінювання невизначеності вимірювань причинно-наслідкових діаграм та використання у процесі роботи спеціалізованих програмних засобів. Розробку останніх доцільно проводити на основі бюджетів невизначеностей.

3. Під час проведення сумісних вимірювань використовуються стандартні зразки, невизначеністю яких не можна знехтувати. Цей факт має враховуватися щодо коефіцієнтів калібрувальної залежності шляхом застосування методів конфлюентного аналізу.

4. Невелика кількість паралельних вимірювань призводить до зміщення оцінки стандартної невизначеності та її сильного розсіювання. Перше усувається запровадженням поправочного коефіцієнта, друге – до необхідності врахування степенів свободи під час оцінювання розширеної невизначеності.

5. При проведенні паралельних вимірювань через використання однієї й тієї ж проби очевидна значна кореляція типу B між результатами вимірювання. Цей факт має враховуватись при оцінюванні невизначеності цих вимірювань.

6. Настанови [1-5] не враховують нелінійність модельних рівнянь. Незважаючи на те, що модельні рівняння непрямих вимірювань, що застосовуються при кількісному хімічному аналізі найчастіше являють собою добуток або частку від ділення вхідних величин, дослідження границь застосування методу лінеаризації при обробці непрямих вимірювань показують, що при суттєвих значеннях невизначеності вхідних величин, що входять до нелінійного рівняння вимірювань, призводить не тільки до зміщеної оцінки результату вимірювання, але і до суттєвих похибок оцінювання стандартної та розширеної невизначеності вимірюваної величини.

7. У ряді випадків оцінювання невизначеності вимірювань доцільно проводити за результатами внутрішньолабораторних досліджень придатності методу. Як показує порівняльний аналіз різних підходів до оцінювання невизначеності, недоліками класичного підходу є суттєва трудомісткість і можливість отримання завищених оцінок невизначеності. Для оцінювання невизначеності вимірювань за результатами внутрішньолабораторних досліджень доцільно застосовувати спеціалізовані програмні засоби.

Список використаних джерел:

1. EURACHEM / CITAC Guide CG 4. Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement. Third Edition. QUAM:2012. 141 p.
2. EURACHEM / CITAC Guide. Guide to Quality in Analytical Chemistry. An Aid to Accreditation. Third Edition. QAC 2016. 66 p.
3. EURACHEM / CITAC Guide. Measurement uncertainty arising from sampling. A guide to methods and approaches. Second Edition 2019. Produced jointly with Eurolab, Nordtest, and RSC Analytical Methods Committee. 120 p.
4. Eurachem / CITAC Guide. Use of Uncertainty Information in Compliance Assessment. Second Edition. 2021. 38 p.
5. Eurachem / CITAC Guide. Metrological Traceability in Chemical Measurement. A guide to achieving comparable results in chemical measurement. 2nd Edition in English. 2019. 45 p.