ДОКУМЕНТИРОВАННАЯ ПРОЦЕДУРА

 «Оценивание неопределённости измерений»

ОГЛАВЛЕНИЕ

[1. Назначение и область применения 3](#_Toc126825684)

[2. Нормативные ссылки 3](#_Toc126825685)

[3. Термины, определения и сокращения 3](#_Toc126825686)

[4. Процедура 4](#_Toc126825687)

[4.1. Общие положения. Понятия «погрешность» и «неопределенность». 4](#_Toc126825688)

[4.2. Оценка неопределённости для МВИ с установленной погрешностью. 5](#_Toc126825689)

[4.3. Оценка неопределённости МВИ. 5](#_Toc126825690)

[4.3.1. Метод моделирования для оценки неопределённости измерений. 5](#_Toc126825691)

[4.3.2. Метод статистического моделирования Монте-Карло для оценки неопределённости измерений. 9](#_Toc126825692)

[4.3.3. Метод электронных таблиц для вычисления неопределенности. 10](#_Toc126825693)

[4.3.4. Представление неопределенности, зависящей от результата измерений. 11](#_Toc126825694)

[4.4. Практические аспекты оценки неопределённости КХА. 11](#_Toc126825695)

[4.4.1. Источники неопределенности при проведении КХА. 11](#_Toc126825696)

[4.4.2. Суммирование неопределённостей. 19](#_Toc126825697)

[4.4.3. Нахождение неопределённости, используя метод Монте-Карло. 21](#_Toc126825698)

[4.4.4. Нахождение неопределённости методом частных приращений. 24](#_Toc126825699)

[4.4.5. Представление неопределенности, зависящей от результата измерений. 27](#_Toc126825700)

[Приложение А 28](#_Toc126825701)

# Назначение и область применения

Настоящая процедура (далее – Процедура) описывает правила оценивания и выражения неопределенности методик измерений в Испытательной лаборатории.

Инструкция предназначена для сотрудников ИЛ.

# Нормативные ссылки

* ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 «Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий»;
* ГОСТ 34100.3-2017 «Неопределенность измерения. Часть 3. Руководство по выражению неопределенности измерения»;
* ГОСТ Р ИСО 11095-2007 «Статистические методы. Линейная калибровка с использованием образцов сравнения»;
* РМГ 29-2013 «ГСИ. Метрология. Основные термины и определения»;
* РМГ 91-2019 «ГСИ. Использование понятий «погрешность измерения» и «неопределенность измерений». Общие принципы»;
* Р 50.2.038-2004 «ГСИ. Измерения прямые однократные. Оценивание погрешностей и неопределенности результата измерений»;
* Р 50.2.028-2003 «ГСОЕИ. Алгоритмы построения градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов и оценивание их погрешностей (неопределенностей). Оценивание погрешности (неопределенности) линейных градуировочных характеристик при использовании метода наименьших квадратов»;
* Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК CG 4. «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях;
* МИ 1317-2004 «ГСИ. Результаты и характеристики погрешности измерений. Формы представления. Способы использования при испытаниях образцов продукции и контроле их параметров».

# Термины, определения и сокращения

**Измерение** – получение численного значения измеряемой величины, в том числе и в процедурах испытаний, анализа, контроля.

**Результат (результат измерения величины)** – множество значений величины, приписываемых измеряемой величине вместе с любой другой доступной и существенной информацией. В большинстве случаев информация относится к точности измерения и выражается показателями точности, в обоснованных случаях содержит указание методики измерений и др.

**Неопределённость измерения** – параметр, относящийся к результату измерения и характеризующий разброс (рассеяние) значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

**Стандартная неопределённость** – неопределенность результата измерения, выраженная в виде стандартного отклонения.

**Суммарная стандартная неопределённость** – стандартная неопределенность измерений, которую получают суммированием отдельных стандартных неопределенностей измерений, связанных с входными величинами в модели измерений.

**Расширенная неопределённость** – величина, определяющая интервал вокруг результата измерения, который, как ожидается, содержит в себе большую часть распределения значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине.

**Коэффициент охвата** – коэффициент, на который умножают суммарную стандартную неопределенность для получения расширенной неопределенности.

**Бюджет неопределённости** – перечень источников неопределенности с соответствующими им стандартными неопределенностями, составленный для определения оценки суммарной стандартной неопределенности результата измерений.

**ИЛ** – испытательная лаборатория;

**КХА** – количественный химический анализ;

**МВИ** – методика выполнения измерений;

**СИ** – средство измерений;

**СКО** – среднее квадратическое отклонение;

**МНК** – метод наименьших квадратов;

**ММК** – метод Монте-Карло.

# Процедура

## Общие положения. Понятия «погрешность» и «неопределенность».

Одним из ключевых положений ГОСТ ISO/IEC 17025-2019 является требование к испытательным лабораториям оценивать неопределенность измерений. В случае если хорошо известный метод испытаний устанавливает пределы значений основных источников неопределенности измерений и указывает форму представления результатов вычислений, то считается, что лаборатория выполнила требования оценке неопределённости измерений.

Одновременно в большинстве аттестованных методик измерений, используемых при испытаниях, в качестве показателей точности определены приписанные показатели качества на основе характеристики погрешности. Это обусловлено тем, что концепция неопределённости используется сравнительно недавно в нашей стране. Вместе с тем существует определённая связь между этими двумя концепциями статистической оценки результатов измерений. Что бы уяснить её, рассмотрим базовые основы теории.

Фундаментальным понятием классической теории измерений является *погрешность:*

 (1)

отклонение результата измерения *Xi* от истинного значения измеряемой величины *μ*. Погрешность возникает из-за несовершенства процесса измерений. Хотя погрешность не может быть точно известна (из-за неизвестности истинного значения), это понятие удобно использовать для статистического описания процесса измерений.

Рассмотрим теперь, как определяется неопределенность. Согласно руководству ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях», *неопределенность* - это «Параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий разброс значений, которые с достаточным основанием могут быть приписаны измеряемой величине. … Этим параметром может быть, например, стандартное отклонение или ширина доверительного интервала».

Согласно другим определениям – *неопределенность* следует рассматривать как «параметр центрированной случайной величины, представляющей собой разность между истинным значением измеряемой величины и результатом измерений, то есть величины, совпадающей по модулю с *погрешностью* измерений, но противоположной ей по знаку». Другими словами, это параметр распределения величины .

Таким образом, различие между традиционным подходом, использующим понятие «погрешность измерений» и подходом «неопределённость» сводится к различию систем координат, относительно которых рассматривают значение измеряемой величины и результат измерений. Из этого следует, что количественно характеристики погрешности измерений и соответствующие виды неопределенности измерений совпадают. Подробнее о соответствии различных форм представления показателей качества написано в РМГ 61-2010.

## Оценка неопределённости для МВИ с установленной погрешностью.

Если результат измерения получен по методу (ГОСТ, ПНД Ф, МУ и т.п.) с установленными границами погрешности, то их значения принимаются равными расширенной неопределённости.

 или , (2)

где Δ – границы абсолютной погрешности,

*δ* – границы относительной погрешности,

*Y* – результат измерений,

*U* – расширенная неопределённость.

## Оценка неопределённости МВИ.

###  Метод моделирования для оценки неопределённости измерений.

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.

|  |
| --- |
|  |

Бюджет неопределенности относится к конкретному результату измерения. Однако разработанный алгоритм расчета бюджета 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 *xi* и *u(xi)* для этого измерения, на основании которых затем будут получены *y* и *u(y)*.

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

В значительном числе случаев измеряемая величина *Y* зависит от *N* других измеряемых величин *Х1, Х2, …, Хm* и выражается через зависимость

$Y=f(X\_{1},X\_{2},…,X\_{m})$  (3)

где – *X1, X2, …, Xm* – входные величины; *Y* – выходная величина (результат измерения).

Входные величины *X1, X2, …, XM*, от которых зависит выходная величина *Y*, являются непосредственно измеряемыми и сами могут зависеть от других величин:

$X\_{1}=f(Z\_{1},Z\_{2},…,Z\_{m})$ $X\_{2}=f(W\_{1},W\_{2},…,W\_{m})$ и т.п. (4)

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.

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

*2. Оценивание значений входных величин и их стандартных неопределенностей.* Следующим этапом после выявления источников неопределенности является количественное описание неопределенностей, возникающих от этих источников. Для каждой входной величины необходимо определить ее оценку и стандартную неопределенность.

Оценивание неопределенности от каждого источника возможно двумя способами: по типу А (статистически) и по типу В (расчётно). Исходными данными для оценивания стандартной неопределенности по типу А являются результаты многократных измерений $x\_{i1}, …, x\_{ik}; k = 1, …, n$.

На основании полученных результатов рассчитывается среднее арифметическое *xi* по формуле (5), которое является оценкой входной величины *Xi*:

$$\overbar{x\_{i}}=\frac{1}{n}\sum\_{k=1}^{n}x\_{ik}  (5)$$

Стандартная неопределенность *u(xi)* определяется по формуле

$$u\left(x\_{i}\right)=u\_{A}\left(x\_{i}\right)=\sqrt{\frac{1}{n(n-1)}\sum\_{k=1}^{n}\left(x\_{ik}-\overbar{x\_{i}}\right)^{2}}  (6)$$

для результата измерения $x\_{i}=\overbar{x\_{i}}$, вычисленного как среднее арифметическое.

Если в МВИ приводятся о повторяемости результатов измерений, то неопределённость выходной величины по типу А можно рассчитать по формуле (для двух параллельных определений):

$$u\_{A}\left(y\right)=\frac{r}{2,77}  (7)$$

Исходными данными для оценивания стандартной неопределенности по типу В 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 *xi* берется из спецификации изготовителя, свидетельства о поверке, справочника или другого источника, то погрешность обычно задается как отклонение ±*a* или в виде относительной погрешности *δ*. Эти данные необходимо перевести в стандартную неопределённость по следующим формулам:

$$a=δ\frac{x\_{i}}{100}; u\_{B}=\frac{a}{\sqrt{3}} или u\_{B}=\frac{a}{\sqrt{6}}  (8)$$

В большинстве случаев отклонение необходимо разделить на $\sqrt{3}$ (так называемый равномерный закон распределения вероятностей). Деление на $\sqrt{6}$ (треугольный закон распределения вероятностей) применяют в том случае, если можно предположить, что определяемая величина скорее находится у заявленного значения, нежели у его границ. В лаборатории это относится к использованию мерной посуды. В некоторых случаях, когда погрешность задана с доверительным интервалом 0,95, её необходимо разделить на 1,96 (нормальный закон распределения вероятностей).

*3. Анализ корреляций.*

В большинстве случаев проведение данного анализа не требуется. Однако, если есть подозрение, что входные величины испытывают одинаковое воздействие (к примеру измерение двумя термометрами температуры водяной бани), то следует провести анализ корреляций. Для этого вычисляют коэффициент корреляции *r*, который может принимать значения от -1 до 1. На практике вычисление этого коэффициента проводят в программе «Excel», с помощью функции КОРРЕЛ. Для 5 пар определений значимым будет являться $\left|r\right|>0,88$.

4. *Вычисление вклада неопределённости входной величины в неопределённость выходной величины*.

Вклад неопределённости каждой входной величины *u(xi)* в неопределённость измеряемой величины *u(y)* (суммарную стандартную неопределённость) определяют как произведение *u(xi)* на коэффициент чувствительности *ci*:

$$u\_{i}\left(y\right)=c\_{i}u(x\_{i})  (9)$$

Коэффициенты чувствительности *ci* показывают, как оценка выходной величины *y* будет изменяться с изменением входных величин *xi*. Их находят как частные производные выходной величины по каждой из входных величин:

$$c\_{i}=\left.\frac{∂y}{∂x\_{i}}\right|\_{x\_{1}, x\_{2}, …, x\_{m}}  (10)$$

Для модельного уравнения в виде линейной комбинации входных величин вида

$$Y=a\_{1}X\_{1}+a\_{2}X\_{2}+...+a\_{m}X\_{m}  (11)$$

где *a1, a2,…, am* – постоянные коэффициенты, коэффициенты чувствительности равны коэффициентам при входных величинах:

$$c\_{1}=a\_{1}, c\_{2}=a\_{2}, … , c\_{m}=a\_{m}  (12)$$

Для модельного уравнения в виде произведения степенных одночленов (напомним, что деление есть возведение в степень -1):

$$Y=b∙X\_{1}^{a\_{1}}∙X\_{2}^{a\_{2}}∙…∙X\_{m}^{a\_{m}}  (13)$$

коэффициент чувствительности *ci* равен отношению измеряемой величины *y* к значению соответствующей входной величины *xi*, умноженному на соответствующую степень *ai*:

$$c\_{1}=a\_{1}\frac{y}{x\_{1}}, c\_{2}=a\_{2}\frac{y}{x\_{2}}, … , c\_{m}=a\_{m}\frac{y}{x\_{m}}  (14)$$

Исходную модель можно разбить на отдельные части, попадающие под модельные выражения, приведённые выше, рассчитать для них неопределённости и потом объединить.

*5. Вычисление стандартной неопределенности выходной величины.*

Вычисление суммарной стандартной неопределённости осуществляется по формуле, называемой законом распространения неопределённости. При отсутствии корреляций между результатами измерения входных величин стандартная неопределённость выходной величины определяется как

$$u\_{c}\left(y\right)=\sqrt{\sum\_{i=1}^{m}u\_{i}^{2}\left(y\right)=}\sqrt{\sum\_{i=1}^{m}c\_{i}^{2}u^{2}\left(x\_{i}\right)}  (15)$$

При наличии корреляции в подкоренное выражение вносится дополнительное слагаемое:

$$u\_{c}\left(y\right)=\sqrt{\sum\_{i=1}^{m}u\_{i}^{2}\left(y\right)+2r\_{ab}u\_{a}(y)u\_{b}(y)=}\sqrt{\sum\_{i=1}^{m}c\_{i}^{2}u^{2}\left(x\_{i}\right)+2r\_{ab}c\_{a}c\_{b}u\_{a}(y)u\_{b}(y)}  (16)$$

*6. Вычисление коэффициента охвата.*

Коэффициент охвата *k* представляет собой множитель, на который умножают оценку стандартной суммарной неопределённости *uc* для получения расширенной неопределённости *U*. Для большинства применений рекомендуется, чтобы *k* было равно 2. Однако в тех случаях, когда суммарная неопределенность в большей степени основана на результатах статистических наблюдений (на неопределённости по типу А) с относительно небольшой выборкой (менее шести), то следует вычислить коэффициент охвата. Его расчёт приведён в специализированной литературе.

*7. Вычисление расширенной неопределённости.*

Расширенную неопределённость U получают путём умножения неопределённости выходной величины (суммарной стандартной неопределённости) на коэффициент охвата:

$$U\left(y\right)=k∙u\_{c}(y)  (17)$$

*8. Запись полного результата измерения.*

Полный результат измерения включает в себя оценку выходной величины и приписанное ей значение расширенной неопределённости с указанием уровня доверия

$$Y=y\pm U, P=0,95  (18)$$

При записи результата следует придерживаться следующих правил:

* Значение расширенной неопределённости указывается не более, чем с двумя значащими цифрами.
* Измеренное значение должно оканчиваться цифрой того же разряда, что и округленная расширенная неопределённость.

### Метод статистического моделирования Монте-Карло для оценки неопределённости измерений.

В методе Монте-Карло (ММК) входные величины *Х1, Х2, …, Хm* представлены как массив случайный чисел, подчиняющихся заданному закону распределения, математическому ожиданию и стандартной неопределённости. Из массивов входных величин получают массив выходной величины *Y*. Затем по формулам находят расширенную и стандартную суммарную неопределенность, коэффициента охвата.

Порядок оценивания расширенной неопределенности с использованием ММК и применением программного обеспечения Excel является наиболее удобным и легко осуществленным.

Он заключается в следующих операциях:

*1. Формирование массивов данных*

 а) Генерируют L массивов (по количеству входных величин) случайных чисел заданного объема n (n=100000), которые подчиняются необходимым законам распределения. Для этого в программе Excel используют следующие формулы:

|  |  |
| --- | --- |
| **Распределение** | **Формула** |
| **Нормальное** | =НОРМОБР(СЛЧИС(); *x*; *u*) |
| **Прямоугольное** |  |
| Заданная полуширина *a* | =*x*+2\**a*\*(СЛЧИС()-0,5) |
| Заданная стандартная неопределенность *u* | =*x*+2\**u*\*КОРЕНЬ(3)\*(СЛЧИС()-0,5) |
| **Треугольное** |  |
| Заданная полуширина *a* | =*x*+*a*\*(СЛЧИС()-СЛЧИС()) |
| Заданная стандартная неопределенность *u* | =*x*+*u*\*КОРЕНЬ(6)\*(СЛЧИС()-СЛЧИС()) |
| **Стьюдента** | =*x*+*u*\*СТЬЮДРАСПОБР(СЛЧИС(); *ν*) |

в которых необходимо заменить *x* – на значение входной величины, *a* – на заданную полуширину, *u* – на стандартную неопределённость, *ν* – на число степеней свободы.

б) Формируют массив выходной величины, путем подстановки сгенерированных значений входных величин в модельное уравнение.

в) Упорядочивают от меньшего к большему (ранжируют) массив выходной величины.

*2. Расчет параметров бюджета неопределенности (расширенной и стандартной суммарной неопределенности, коэффициента охвата).*

По получении массива данных выходной величины определяют:

- оценку среднего результата измерения

$$\overbar{y}=\frac{1}{n}\sum\_{q=1}^{n}y\_{n}  (19)$$

- оценку суммарной стандартной неопределенности результата измерения

$$u\_{c}(y)=\sqrt{\frac{1}{n-1}\sum\_{q=1}^{n}\left(y\_{q}-\overbar{y}\right)^{2}}  (20)$$

- расширенную неопределенность для заданного уровня доверия

$$U\_{p}=\frac{1}{2}\left[y\_{n(1+p)/2}-y\_{n(1-p)/2}\right]  (21)$$

где *yn(1+p)/2* и *yn(1-p)/2* – соответствующие члены упорядоченного массива данных выходной величины. Для *P* = 0,95 и *n* = 105 для расчёта берут 97500 и 2500 член упорядоченного массива выходной величины.

- оценку коэффициента охвата

$$k=U\_{p}/u\_{c}(y)  (22)$$

### Метод электронных таблиц для вычисления неопределенности.

В программе Excel можно реализовать непосредственное вычисление вкладов неопределённости, без определения коэффициентов чувствительности. Для этого используют метод частных приращений.

Его суть заключается в использовании формулы:

$$u\_{i}\left(y\right)=f\left[x\_{1},…,\left(x\_{i}+\frac{u(x\_{i})}{2}\right),…,x\_{m}\right]-f\left[x\_{1},…,\left(x\_{i}-\frac{u(x\_{i})}{2}\right),…,x\_{m}\right]  (23)$$

### Представление неопределенности, зависящей от результата измерений.

В химических измерениях часто наблюдается, что доминирующие вклады в общую неопределенность изменяются примерно пропорционально содержанию аналита в широком диапазоне значений. В таких случаях имеет смысл приводить неопределенность в виде относительной расширенной неопределённости. Если неопределенность не зависит от содержания аналита, то обычно приводят абсолютное значение неопределенности.

Чтобы учесть как пропорциональную зависимость, так и возможность примерно постоянного значения неопределенности при изменении содержания, используется следующее общее выражение:

$$u\left(x\right)=\sqrt{s\_{0}^{2}+(x∙s\_{1})^{2}}  (24)$$

где *u*(*x*) – суммарная стандартная неопределенность результата *x*; *s0* – постоянная составляющая неопределенности; *s1* – коэффициент пропорциональности.

Это выражение основано на обычном методе сложения двух составляющих суммарной неопределенности в предположении, что одна составляющая (*s0*) является постоянной, а другая (*xs1*) пропорциональна содержанию.

Такой подход применим только тогда, когда можно получить достаточно большое число точек для построения графика зависимости. В действительности в экспериментальных исследованиях нечасто есть возможность набрать большую статистику данных. При таких обстоятельствах адекватное приближение можно получить с помощью простой линейной регрессии, включающей четыре или более значений суммарной неопределенности, полученных при различных концентрациях аналита. В этом случае зависимость задаётся выражением

$$u\left(x\right)=s'\_{0}+x∙s'\_{1}  (25)$$

В общем случае, неопределенности могут быть представлены в виде значений *s′0* и *s′1*. Эти значения можно использовать для того, чтобы дать оценку неопределенности в области применения методики.

В частных случаях возможны следующие упрощения выражения (25):

* Неопределенность не зависит от содержания аналита (преобладает слагаемое *s′0*). При этих обстоятельствах значение *s′1* можно принять равным нулю. *s′0* представляет собой вычисленную стандартную неопределенность.
* Неопределенность явно зависит от содержания аналита (преобладает слагаемое *s′1*). При этих обстоятельствах, а также когда область применения методики не охватывает близкие к нулю содержания, *s′0* с достаточным основанием можно принять равным нулю, a *s′1* будет просто представлять собой относительную неопределенность.

##  Практические аспекты оценки неопределённости КХА.

### Источники неопределенности при проведении КХА.

Типичными источниками при проведении количественных химических измерений являются неопределенности оценивания:

1) массы;

2) объема раствора (жидкости);

3) степени чистоты реактива;

4) значения эталонного образца;

5) градуировочной функции;

6) эквивалентного объема титранта;

7) погрешности средств измерений и испытательного оборудования;

8) 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.

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 Δ*m* = ±0,0005 г.

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

$$u\left(m\right)=\frac{Δm}{\sqrt{3}}=\frac{0,0005}{\sqrt{3}}=0,00029 г$$

*2) Неопределенность оценивания объема жидкости.*

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

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(Vk)* вычисляется исходя из предположения о треугольном распределении вероятностей отклонения объема от заявленной вместимости. Выбор треугольного распределения, а не прямоугольного (равномерного), обусловлен тем, что технологически, в процессе производства мерной посуды, номинальные значения объёма более вероятны, чем крайние.

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

$$u\left(V\_{k}\right)=\frac{a}{\sqrt{6}}=\frac{0,1}{\sqrt{6}}=0,041 мл$$

***Влияние температуры***. Мерную стеклянную посуду калибруют при температуре 20 °С, в то время как температура в лаборатории колеблется в пределах 20±5 °С. Коэффициент объемного расширения воды и, следовательно, водных растворов равен α=2,1·10–4 °С–1. Возможные колебания объема *a* из-за различия температуры, при которой проводятся испытания, от температуры, при которой калибруется мерная посуда, определяют по формуле

$$a=Vα∆t=100∙2,1∙10^{-4}∙5=0,105 мл$$

Исходя из прямоугольного распределения вероятностей, стандартная неопределенность, связанная с изменением температуры, составит:

$$u\left(V\_{t}\right)=\frac{a}{\sqrt{3}}=\frac{0,105}{\sqrt{3}}=0,061 мл$$

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

$$u\left(V\right)=\sqrt{u(V\_{k})^{2}+u(V\_{t})^{2}}=\sqrt{0,041^{2}+0,061^{2}}=0,073 мл$$

*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, указанных в сертификате производителя или другой документации.

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

Паспортное значение массовой доли основного вещества – 99,8%. В соответствии с ГОСТ 4328–77, допускаемая относительная суммарная погрешность результата анализа ±0,6 % при доверительной вероятности Р = 0,95.

Абсолютная погрешность содержания гидроксида натрия составит:

$$Δ=99,8∙\frac{0,6}{100}=0,6 \%$$

Стандартная неопределенность *u(P)* рассчитывается исходя из нормального закона распределения (так как известны границы погрешности и доверительная вероятность Р):

$$u\left(P\right)=\frac{0,6}{1,96}=0,31 \%$$

или в неименованных относительных единицах:

$$u\left(P\right)=\frac{0,006}{1,96}=0,0031$$

*4) 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.

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 4. Необходимо рассчитать стандартную неопределенность стандартного образца состава водного раствора этанола с номинальным значением массовой концентрации этанола 2 мг/см3 (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 Р):

$$u\left(Q\right)=\frac{0,01∙2}{1,96}=0,01 мг/см^{3}$$

*5) Неопределенность оценивания градуировочной функции.*

Часто в аналитических измерениях концентрацию вещества находят используя градуировочный график. Для этого из стандартных образцов или чистых реактивов готовят градуировочные растворы с известной концентрацией анализируемого соединения (*xi*) и измеряют их аналитический сигнал (*yi*).

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

Уравнение градуировочной характеристики обычно имеет линейный вид:

$$y=a+bx  (26)$$

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

Коэффициенты *a* и *b* находят методом наименьших квадратов (МНК). Удобнее всего для этого использовать программу Excel и её функцию ЛИНЕЙН. Для этого необходимо заполнить столбцы значениями *x* и средних значений *y*. Затем выделить две смежных ячейки и в строке формул ввести следующую формулу: =ЛИНЕЙН(B1:B5;A1:A5) и нажать «Crtl + Shift + Enter». В ней B1:B5 – это диапазон значений *y*, A1:A5 – диапазон значений *x*. В первой выделенной ячейке будет рассчитанное значение *b*, во второй – *a*.

Полученная линейная градуировочная зависимость используется затем для вычисления концентрации *xизм* в исследуемом растворе, по полученным результатам измерения *yизм*:

$$x\_{изм}=\frac{1}{b}∙(y\_{изм}-a)  (27)$$

При нахождении неопределенности концентрации (*xизм*) рассматривают следующие основные источники неопределенности:

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

б) случайные колебания при измерении *y*, которые оказывают влияние как на отклики при градуировке *yi*, так и на измеряемый отклик *yизм*.

Оценивание неопределенности *u*(*xизм, x*), обусловленной неопределенностями приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов *xi*, проводится в зависимости от того, каким образом осуществлялось приготовление градуировочных растворов (примеры 1–4).

Оценивание неопределенности *u*(*xизм, y*), обусловленной случайными колебаниями величины *y*, можно осуществить разными способами. Рассмотрим способ, основанный на данных градуировки.

$$u\left(x\_{изм}, y\right)=\frac{S}{b}\sqrt{\frac{1}{p}+\frac{1}{n}+\frac{(x\_{изм}-\overbar{x})^{2}}{S\_{xx}}}  (28)$$

$$S=\sqrt{\frac{1}{n-2}\sum\_{i=1}^{n}\left[y\_{i}-(a+bx\_{m})\right]^{2}}  \left(29\right)$$

$$S\_{xx}=\sum\_{i=1}^{n}\left(x\_{i}-\overbar{x}\right)^{2}  \left(30\right)$$

где *S* – остаточное стандартное отклонение; *p* – число параллельных измерений исследуемой пробы; *n* – общее число измерений при построении градуировки; *m* – индекс, соответствующий номеру градуировочного раствора; $\overbar{x}$ – среднее значение концентрации градуировочных растворов.

Расчет суммарной стандартной неопределенности определяемой концентрации соединения в испытуемом растворе *u*(*xизм*) осуществляется суммированием неопределенностей, оцененных исходя из указанных двух источников:

$u\left(x\_{изм}\right)=\sqrt{u\left(x\_{изм}, y\right)+u\left(x\_{изм}, x\right)}  \left(31\right)$

ПРИМЕР 5. При градуировке получены следующие значения:

|  |  |
| --- | --- |
| Концентрация, мг/дм3 | Опт. плотность |
| 1 | 2 | 3 | Среднее |
| 0,1 | **0,028** | **0,029** | **0,029** | 0,029 |
| 0,3 | **0,084** | **0,083** | **0,081** | 0,083 |
| 0,5 | **0,135** | **0,131** | **0,133** | 0,133 |
| 0,7 | **0,180** | **0,181** | **0,183** | 0,181 |
| 0,9 | **0,215** | **0,230** | **0,216** | 0,220 |

Методом наименьших квадратов найдены коэффициенты градуировочной зависимости: *b* = 0,2410, *a* = 0,0087. При этом $\overbar{x}=0,5$, число градуировочных уровней m = 5, а общее число измерений *n* = 15.

Рассчитаем неопределённость для *xизм* = 0,26 мг/дм3, полученного как среднеарифметическое двух измерений.

* $\left[y\_{i}-(0,0087+0,241x\_{m})\right]^{2}$

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 0,000023 | 0,000014 | 0,000014 |
| 0,000009 | 0,000004 | 0,000000 |
| 0,000034 | 0,000003 | 0,000014 |
| 0,000007 | 0,000013 | 0,000031 |
| 0,000112 | 0,000019 | 0,000092 |

$$\sum\_{i=1}^{n}\left[y\_{i}-(a+bx\_{m})\right]^{2}=0,000391$$

$$S=\sqrt{\frac{1}{15-2}\*0,000391}=0,005486 $$

* $x\_{i}=\frac{1}{0,241}∙(y\_{i}-0,0087)$

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 0,0801 | 0,0842 | 0,0842 |
| 0,3124 | 0,3083 | 0,3000 |
| 0,5241 | 0,5075 | 0,5158 |
| 0,7108 | 0,7149 | 0,7232 |
| 0,8560 | 0,9183 | 0,8602 |

$$\left(x\_{i}-\overbar{x}\right)^{2}$$

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| 0,176330 | 0,172863 | 0,172863 |
| 0,035176 | 0,036749 | 0,040000 |
| 0,000579 | 0,000056 | 0,000249 |
| 0,044432 | 0,046198 | 0,049835 |
| 0,126748 | 0,174939 | 0,129720 |

$$S\_{xx}=\sum\_{i=1}^{n}\left(x\_{i}-\overbar{x}\right)^{2}=1,21$$

$$u\left(x\_{изм}, y\right)=\frac{0,005486}{0,2410}\sqrt{\frac{1}{2}+\frac{1}{15}+\frac{(0,26-0,5)^{2}}{1,21}}=0,018 мг/дм^{3}$$

*6) Эквивалентный объем титранта.*

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

ПРИМЕР 6. Необходимо рассчитать стандартную неопределенность эквивалентного объема гидроксида натрия *Vэ* = 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 (*а* = 0,1 мл) при ее изготовлении

$$u\left(V\_{k}^{э}\right)=\frac{a}{\sqrt{6}}=\frac{0,1}{\sqrt{6}}=0,041 мл$$

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

$$a=V^{э}α∆t=22∙2,1∙10^{-4}∙5=0,023 мл$$

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

$$u\left(V\_{t}^{э}\right)=\frac{a}{\sqrt{3}}=\frac{0,023}{\sqrt{3}}=0,013 мл$$

***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

$$u\left(V\_{к.т.т.}^{э}\right)=\frac{a}{\sqrt{3}}=\frac{0,05}{\sqrt{3}}=0,029 мл$$

Эти три вклада суммируют и получают стандартную неопределенность эквивалентного объема *u(Vэ)*:

$$u\left(V^{э}\right)=\sqrt{u^{2}\left(V\_{k}^{э}\right)+u^{2}\left(V\_{t}^{э}\right)+u^{2}\left(V\_{к.т.т.}^{э}\right)}=\sqrt{0,041^{2}+0,013^{2}+0,029^{2}}=0,052 мл$$

*7) 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.

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 *А*. В этом случае погрешность отсчитывания попадет в число случайных отклонений, охватываемых неопределенностью типа *А*.

ПРИМЕР 7. Необходимо рассчитать стандартную неопределенность длины образца, которую определяли при помощи линейки 300 ГОСТ 427–75 с ценой деления 1 мм и допускаемой погрешностью ±0,1 мм.

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

$$u\left(L\_{лин}\right)=\frac{∆L}{\sqrt{3}}=\frac{0,1}{\sqrt{3}}=0,058 мм$$

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

$$u\left(L\_{счит}\right)=\frac{a}{\sqrt{3}}=\frac{0,5}{\sqrt{3}}=0,29 мм$$

где

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

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

$$u\left(L\right)=\sqrt{u^{2}\left(L\_{лин}\right)+u^{2}\left(L\_{счит}\right)}=\sqrt{0,058^{2}+0,29^{2}}=0,3 мм$$

*8) Влияние случайных факторов.*

Влияние случайных факторов при получении параллельных результатов оценивается повторяемостью. Стандартная неопределенность повторяемости *ux(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 (6).

– внутрилабораторного эксперимента, специально организованного с целью оценки СКО повторяемости. Расчет СКО повторяемости осуществляют по формуле (6).

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

$$u\left(x\_{повт}\right)=\frac{S\_{r}}{\sqrt{n}}  \left(32\right)$$

или

$$u\left(x\_{повт}\right)=\frac{r}{1,96∙\sqrt{n}}  \left(33\right)$$

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

Для двух параллельных определений формула (33) принимает вид формулы (7)

$$u\left(x\_{повт}\right)=\frac{r}{2,77}$$

ПРИМЕР 8. 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 (7)

$$u\left(δ\right)=u\left(x\_{повт}\right)=\frac{0,05}{2,77}=0,018 моль/л$$

### Суммирование неопределённостей.

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.

$$u\_{c}\left(y\right)=\sqrt{\sum\_{i=1}^{m}u\_{i}^{2}\left(y\right)=}\sqrt{\sum\_{i=1}^{m}c\_{i}^{2}u^{2}\left(x\_{i}\right)}  (15)$$

$$c\_{i}=\left.\frac{∂y}{∂x\_{i}}\right|\_{x\_{1}, x\_{2}, …, x\_{m}}  (10)$$

ПРИМЕР 9. 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

$$C=\frac{mP}{M\_{r}V}=\frac{30,2378∙0,998}{39,9971∙0,1}=7,54 моль/л$$

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 пять 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 (имеет незначительный вклад и поэтому неучитывается);

*u(δ)* – стандартная неопределенность повторяемости.

Расчет стандартных неопределенностей *u(m)*, *u(V)*, *u(P)*, *u(δ)* проводится в соответствии с примерами 1–3, 8.

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

$$c\_{m}=\frac{∂C}{∂m}=\frac{P}{M\_{r}V}=\frac{0,998}{39,9971∙0,1}=0,25$$

$$c\_{P}=\frac{∂C}{∂P}=\frac{m}{M\_{r}V}=\frac{30,2378}{39,9971∙0,1}=7,56$$

$$c\_{V}=\frac{∂C}{∂V}=-\frac{mP}{M\_{r}V^{2}}=-\frac{30,2378∙0,998}{39,9971∙0,1^{2}}=-75,45$$

$$u\_{c}\left(C\right)=\sqrt{\left(c\_{m}u\left(m\right)\right)^{2}+\left(c\_{P}u\left(P\right)\right)^{2}+\left(c\_{V}u\left(V\right)\right)^{2}+u^{2}\left(δ\right)}$$

$$u\_{c}\left(C\right)=\sqrt{\left(0,25∙0,00029\right)^{2}+\left(7,56∙0,0031\right)^{2}+\left(-75,45∙0,073/1000\right)^{2}+0,018^{2}}==0,030 моль/л$$

где 0,073/1000 неопределённость объёма переведённая из размерности [мл] в размерность [л].

Расширенная неопределённость при коэффициенте охвата *k*= 2 и уровнем доверия 0,95:

$$U=ku\_{c}\left(C\right)=2∙0,03=0,06 моль/л$$

Таким образом, концентрация гидроксида натрия в приготовленном растворе составляет:

$$C=(7,54\pm 0,06) моль/л, P=0,95$$

Процентный вклад каждой входной величины в суммарную неопределенность рассчитывается как

$$Z=\frac{c\_{i}^{2}u^{2}\left(x\_{i}\right)}{\sum\_{}^{}c\_{i}^{2}u^{2}\left(x\_{i}\right)}∙100\%  \left(34\right)$$

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Величина | u(xi) | ci | (ciu(xi))2 | Z |
| mмасса | 0,00029 | 0,25 | 5,256E-09 | **0,00058** |
| Pчистота | 0,0031 | 7,56 | 0,0005492 | **60,785** |
| Vобъём | 0,000073 | -75,45 | 3,034E-05 | **3,35733** |
| δповторяемость | 0,018 | 1 | 0,000324 | **35,8571** |
| ∑(ciu(xi))2= | 0,000903588 |  |

Как видно из гистограммы, наибольший вклад вносит неопределенность, возникающая из-за погрешности объема и случайных факторов.

Бюджет неопределенности, в котором отражается основная информация о рассчитанных неопределенностях, представлен в таблице ниже.

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Наимено-вание величины | Значение величины | Тип неопред. | Вид распределения | Станд. неопр.*u*(*xi*) | Коэф. чувствите-льности | Проц. вклад Z, % |
| m, масса навески | 30,2378 | B | прямоугольное | 0,003 | 0,25 | 0,00058 |
| P, степень чистоты NaOH | 0,998 | B | нормальное | 0,0031 | 7,56 | 60,785 |
| V, объём раствора | 0,1 | B | треугольное/ прямоугольное | 0,000073 | -75,45 | 3,35733 |
| δ, повторяе-мость | 7,54 | A | нормальное | 0,018 | 1 | 35,8571 |

### Нахождение неопределённости, используя метод Монте-Карло.

Воспользуемся методом статистического моделирования Монте-Карло для оценки неопределённость концентрации раствора гидроксида натрия из примера 9.

ПРИМЕР 10. Исходные данные для моделирования следующие:

- расчётная формула $C=\frac{mP}{M\_{r} V}+δ$

- масса навески гидроксида натрия m=30,2378 г, погрешность взвешивания Δ*m* = ±0,0005 г с прямоугольным распределением;

- степень чистоты гидроксида натрия P=0,998, стандартная неопределённость u(P)=0,0031 с нормальным распределением;

- молярная масса гидроксида натрия Mr=39,9971 г/моль;

- объём раствора V=0,1 л, погрешность определения объёма состоит из двух составляющих: ΔVk=0,0001 л с треугольным распределением и ΔVt=0,000105 л с прямоугольным распределением;

- неопределённость связанная со случайными факторами u(δ)=0,018 моль/л.

Для характеристики точности взвешивания и измерения объёма взяты характеристики погрешности (полуширины распределения). Это влияет лишь на используемые формулы для генерации массива случайных значений.

В программе Excel сгенерируем массив из 100000 случайных значений для каждой переменной. Общий вид формул Excel приведен в разделе 5.3.2, для нашего примера они примут следующий вид:

|  |  |
| --- | --- |
| **Наименование величины** | **Формула Excel** |
| m | =30,2378+2\*0,0005\*(СЛЧИС()-0,5) |
| P | =НОРМОБР(СЛЧИС(); 0,998; 0,0031) |
| V | =0,1+0,0001\*(СЛЧИС()-СЛЧИС())+2\*0,000105\*(СЛЧИС()-0,5) |
| δ | =НОРМОБР(СЛЧИС(); 0; 0,018) |

Создадим файл Excel и заполним ячейки A1, B1, C1, D1 приведёнными формулами. Перейдём на ячейку A100000, затем зажав клавишу «Shift» перейдём на ячейку D1 (произойдёт выделение таблицы из 4 столбцов и 100000 строк). На *Главной* вкладке в разделе *Редактирование* выберем *Заполнить* → *Вниз*.



Полученный массив данных скопируем, нажав клавиши «Ctrl+C».

Создадим новый файл Excel, щёлкнем правой кнопкой мыши по ячейке A1, в появившемся контекстном меню выберем *Специальная вставка* → *Значения*.



Тем самым мы перенесли сгенерированный массив данных в новый лист Excel. Файл с генерацией случайных значений больше не нужен.

В ячейку E1 введём следующую формулу: =A1\*B1/(39,9971\*C1)+D1. Заполним ячейки E1:E100000, по аналогии как это было сделано для генерации массива случайных значений.

Скопируем столбец E в столбец D, используя специальную вставку значений.

Отсортируем значения в столбце D от меньшего к большему. Для этого выделим столбец D и на *Главной* вкладке в разделе *Редактирование* выберем *Сортировка и фильтр* → *Сортировка от минимального к максимальному.*



В свободном месте таблицы введём следующие формулы:



Получаем расширенную неопределённость с уровнем доверия 0,95:



Оценка неопределенности, найденная ММК, совпадает с оценкой неопределённости полученной аналитическим методом.

*Примечание. Вместо сортировки значений от меньшего к большему и выборкой значений соответствующих границам 97,5% и 2,5% всех значений (ячейки F97500 и F2500), можно использовать функцию Excel ПЕРСЕНТИЛЬ. Тогда формулу для расчёта расширенной неопределённости можно записать в следующем виде: =(ПЕРСЕНТИЛЬ(E1:E100000; 0,975) - ПЕРСЕНТИЛЬ(E1:E100000; 0,025))/2 .*

### Нахождение неопределённости методом частных приращений.

В программе Excel можно реализовать непосредственное вычисление вкладов неопределённости, без определения коэффициентов чувствительности.

Вклад отдельных составляющих вычисляется по формуле (23):

$$u\_{i}\left(y\right)=f\left[x\_{1},…,\left(x\_{i}+\frac{u(x\_{i})}{2}\right),…,x\_{m}\right]-f\left[x\_{1},…,\left(x\_{i}-\frac{u(x\_{i})}{2}\right),…,x\_{m}\right]  (23)$$

Оценим неопределённость концентрации раствора гидроксида натрия из примера 9.

ПРИМЕР 11. Исходные данные для расчёта следующие:

- расчётная формула $C=\frac{mP}{M\_{r} V}+δ$

- масса навески гидроксида натрия m=30,2378 г, стандартная неопределенность *u*(*m*)=0,00029 г;

- степень чистоты гидроксида натрия P=0,998, стандартная неопределённость *u*(*P*)=0,0031;

- молярная масса гидроксида натрия Mr=39,9971 г/моль;

- объём раствора V=0,1 л, стандартная неопределенность *u*(*V*)=0,000073 л;

- неопределённость, связанная со случайными факторами u(δ)=0,018 моль/л.

Заполним таблицу исходными данными и формулами, как показано ниже



В строках 4 и 5 вычисляются значения переменных скорректированных на половинное значение их неопределённостей (неопределённость, делённая на два, прибавляется или вычитается). В строках 7-9 и 11-13 заполняется матрица значений, где по диагонали представлены скорректированные значения переменных, а в остальных ячейках – исходные значения. В строках 15 и 16 вычисляем концентрацию гидроксида натрия для каждой скорректированной переменной. В строке 18 попарно вычитаем полученные концентрации, тем самым находя вклад каждой переменной в стандартную неопределённость концентрации гидроксида натрия. Извлекая квадратный корень из суммы квадратов всех составляющих неопределённости, получим стандартную неопределённость концентрации гидроксида натрия.

Процентный вклад каждой входной величины в суммарную неопределенность рассчитывается в строке 20.





Расширенная неопределённость при коэффициенте охвата *k*= 2 и уровнем доверия *P*=0,95 составит:

$$U=ku\_{c}\left(C\right)=2∙0,03=0,06 моль/л$$

### Представление неопределенности, зависящей от результата измерений.

Оценим характер зависимости неопределённости от содержания аналита и установим её для широкого диапазона входных значений, на основе примера 10.

ПРИМЕР 12. Исходная задача как в примере 10, за исключением массы навески гидроксида натрия, которая варьируется в диапазоне от 25 до 50 г.

Найдём расширенную неопределённость для различных навесок гидроксида натрия, полученные данные сведём в таблицу и построим график зависимости неопределённости от концентрации гидроксида натрия.

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Масса навески, г | Концентрация NaOH, моль/л | Расширенная неопределённость, моль/л |
| 25 | 6,24 | 0,053 |
| 30 | 7,49 | 0,059 |
| 35 | 8,73 | 0,065 |
| 40 | 9,98 | 0,072 |
| 45 | 11,23 | 0,079 |
| 50 | 12,48 | 0,086 |

Регрессионное уравнение *у* = 0,0053*x*+ 0,0193 отражает зависимость расширенной неопределённости от значения концентрации гидроксида натрия в диапазоне концентраций от 6,25 до 12,5 моль/л.

Таким образом, расширенная неопределённость с уровнем доверия Р=0,95, в диапазоне концентраций от 6,25 до 12,5 моль/л составит:

$$U=0,0053∙C+0,02 моль/л$$

где *C* – концентрация гидроксида натрия, моль/л.

# Приложение А

**МЕТОДИКА РАСЧЕТА НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ**

**ИЗМЕРЕНИЯ МАССОВОЙ ДОЛИ ВЛАГИ**

**В МОЛОКЕ И МОЛОЧНЫХ ПРОДУКТАХ ПО ГОСТ 3626–73**

**1. Назначение**

Настоящий документ устанавливает методику расчета неопределенности измерений массовой доли влаги в молоке и молочных продуктах по ГОСТ 3626–73 п. 2.

**2. Измерительная задача**

*Метод измерения.*

Сущность метода определения массовой доли влаги в молоке и молочных продуктах основана на высушивании навески исследуемого продукта при постоянной температуре.

*Оборудование и средства измерений.*

При проведении измерений используются следующие средства измерения и оборудование: весы лабораторные 2-го класса точности Sartorius ВР-300S с допускаемой погрешностью ±0,0006 г.

**3. Модель измерения и источники неопределенности**

Результат измерения массовой доли влаги рассчитываю формулам:

$$C=\frac{(m\_{1}-m\_{0})∙100}{m-m\_{0}}  (А1)$$

$$W=100-C  (А2)$$

где *C* − массовая доля сухого вещества, %;

*W* − массовая доля влаги в испытуемом образце, %;

*m0* − масса бюксы с песком и стеклянной палочкой, г;

*m* − масса бюксы с песком, стеклянной палочкой и навеской исследуемого продукта до высушивания, г;

*m1* − масса бюксы с песком, стеклянной палочкой и навеской исследуемого продукта после высушивания, г.

Модельное уравнение запишем в следующем виде:

$$W=100-\frac{(m\_{1}-m\_{0})∙100}{m-m\_{0}}+δ  (А3)$$

где *δ* – повторяемость определения массовой доли влаги, %;

Величины, входящие в модель измерения, являются источниками неопределенности. Все входные данные с указанием применяемых условных обозначений, единиц измерений, в которых они будут оцениваться, их фактические значения, показатели точности приведены в таблице А1.

Таблица А1 – Входные данные

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Входные данные | Обозначе-ние | Ед. измерения | Значение | Точность |
| Масса бюксы с песком и стеклянной палочкой | *m0* | г | 40,7322 | ±Δ=0,0006 |
| Масса бюксы с песком, стеклянной палочкой и навеской исследуемого продукта до высушивания | *m* | г | 45,8065 | ±Δ=0,0006 |
| Масса бюксы с песком, стеклянной палочкой и навеской исследуемого продукта после высушивания | *m1* | г | 42,2494 | ±Δ=0,0006 |
| Повторяемость | *r* | % | 0,2 | - |
| Массовая доля влаги в испытуемом образце | *W* | % | 70,1 | - |

**4. Результат измерения**

Массовую долю сухого вещества (*C*) вычисляют по формуле (A1). За результат принимают среднее арифметическое двух параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,2 % (для мороженого, сыра, творога и творожных продуктов). Массовую долю влаги вычисляют по формуле (A1), используя среднее значения сухого вещества.

$$\overbar{C}=\frac{C\_{1}+C\_{2}}{2}  (А4)$$

**5. Анализ входных величин**

Входные величины и их стандартные неопределенности представлены в таблице А2.

Таблица А2 – Анализ входных величин

|  |  |
| --- | --- |
| Входнаявеличина | Составляющие неопределенности и их расчет |
| *m0* | Тип оценивания неопределенности: ВВид распределения: прямоугольное Оцененное значение: 40,7322 г Интервал, в котором находится значение входной величины: предел допускаемой погрешности весов Sartorius ВР-300S, по данным производителя, составляет Δm = ±0,0006 г Стандартная неопределенность: $u\left(m\_{0}\right)=\frac{0,0006}{\sqrt{3}}=0,00035 г$ |
| *m* | Тип оценивания неопределенности: ВВид распределения: прямоугольное Оцененное значение: 45,8065 г Интервал, в котором находится значение входной величины: предел допускаемой погрешности весов Sartorius ВР-300S, по данным производителя, составляет Δm = ±0,0006 г Стандартная неопределенность: $u\left(m\_{0}\right)=\frac{0,0006}{\sqrt{3}}=0,00035 г$ |
| *m1* | Тип оценивания неопределенности: ВВид распределения: прямоугольное Оцененное значение: 42,2494 г Интервал, в котором находится значение входной величины: предел допускаемой погрешности весов Sartorius ВР-300S, по данным производителя, составляет Δm = ±0,0006 г Стандартная неопределенность: $u\left(m\_{0}\right)=\frac{0,0006}{\sqrt{3}}=0,00035 г$ |
| *δ* | Тип оценивания неопределенности: АВид распределения: нормальное Оцененное значение: 0,2 % Интервал, в котором находится значение входной величины: в соответствии с ГОСТ 3626–73 п. 2 допускаемые расхождения между двумя параллельными результатами (предел повторяемо-сти *r* для мороженого, сыра, творога и творожных продуктов) не должны превышать ± 0,2 % Стандартная неопределенность: $u\left(δ\right)=\frac{0,2}{2,77}=0,072 \%$ |

**6. Анализ корреляций**

Все входные величины рассматриваются как некоррелированные, поскольку получены независимо друг от друга в различных экспериментах.

**7. Суммарная и расширенная неопределенность**

Воспользуемся методом статистического моделирования Монте-Карло.

В программе Excel создадим следующую таблицу:



В ячейки A2-E2 внесём следующие формулы:

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| **Наименование величины** | **Ячейка** | **Формула Excel** |
| m0 | A2 | =$H$3+2\*$I$3\*КОРЕНЬ(3)\*(СЛЧИС()-0,5) |
| m | B2 | =$H$4+2\*$I$4\*КОРЕНЬ(3)\*(СЛЧИС()-0,5) |
| m1 | C2 | =$H$5+2\*$I$5\*КОРЕНЬ(3)\*(СЛЧИС()-0,5) |
| δ | D2 | =НОРМОБР(СЛЧИС(); $H$6; $I$6) |
| W | E2 | =100-(C2-A2)\*100/(B2-A2)+D2 |

В столбцах A-E по 100001 строку заполним ячейки формулами по образцу строки 2.

Результат вычислений представлен ниже:

|  |
| --- |
| Среднее значение, W |
| **70,100** |
|  |  |  |  |
| Суммарная стандартная неопределённость, uc |
| **0,073** |
|  |  |  |  |
| Расширенная неопределённость, U |
| **0,142** |
|  |  |  |  |
| Коэффициент охвата, k |
| **1,96** |

**8.** **Представление неопределенности, в зависимости от результата измерений.**

Входная величина, от которой зависит результат анализа, – m1 (масса бюксы с песком, стеклянной палочкой и навеской исследуемого продукта после высушивания). Варьируя её значения от 40,783 до 45,755 г, найдём расширенную неопределённость, полученные данные сведём в таблицу и построим график зависимости неопределённости от массовой доли сухого вещества.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| m1 | М.д. влаги, % | Расширенная неопределённость, % | Коэф. охвата, k |
| 40,783 | 99,0 | 0,142 | 1,96 |
| 41,777 | 79,4 | 0,142 | 1,97 |
| 42,771 | 59,8 | 0,141 | 1,95 |
| 43,765 | 40,2 | 0,142 | 1,96 |
| 44,759 | 20,6 | 0,142 | 1,96 |
| 45,755 | 1,0 | 0,142 | 1,95 |

Регрессионное уравнение *у*= -4∙10-7*x*+ 0,142 отражает зависимость расширенной неопределённости от значения массовой доли влаги в диапазоне от 1,0 до 99,0 %.

Отбрасывая малозначимое слагаемое -4∙10-7*x* и учитывая, что результат исследования округляется до одного знака после запятой, примем расширенную неопределённость *U*=0,2 % (округляем в большую сторону).

**9. Полный результат измерения.**

Полный результат измерения влаги в молоке и молочных продуктах по ГОСТ 3626–73 п. 2 записывается в следующем виде:

$$(W\pm 0,2) \%, P=0,95  (А5)$$

где *W* –значение массовой доли влаги, %

0,2 – расширенная неопределённость при коэффициенте охвата *k*= 2 и уровнем доверия *Р*=0,95.