

ИЗМЕНЕНИЕ СМЫСЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ ТЕРМИНОВ МЕТРОЛОГИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МЕТОДИК ВЫПОЛНЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ В КОЛИЧЕСТВЕННОМ ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ

А.Н. Смагунова¹, У.В. Ондар², В.А. Козлов¹

¹Иркутский государственный университет,
664003, г. Иркутск, ул. К. Маркса, 1

²Тывинский государственный университет,
667000, г. Кызыл, ул. Ленина, 36
rfa@chem.isu.ru

Поступила в редакцию 15 октября 2010 г.

На основе литературных источников и нормативных документов, опубликованных за последние 50 лет, критически рассмотрено изменение содержания некоторых терминов, широко используемых в аналитической химии. Особое внимание уделено таким понятиям как воспроизводимость, правильность, точность, чувствительность и их оценкам. Частое изменение содержания терминов затрудняет преподавание метрологии студентам, и даже освоение литературного материала опытными аналитиками. Данная публикация в какой-то степени должна помочь в решении этого вопроса.

Ключевые слова: метод, методика, метрологические характеристики, прецизионность, правильность, точность, чувствительность, предел обнаружения, предел определения.

Смагунова Антонина Никоновна – доктор технических наук, Заслуженный деятель науки РФ, профессор Иркутского государственного университета.

Область научных интересов: метрология аналитической химии, рентгенофлуоресцентный анализ.

Автор более 400 научных публикаций.

Ондар Урана Владимировна – кандидат химических наук, доцент Тывинского государственного университета.

Область научных интересов: экология.

Автор 40 научных публикаций.

Козлов Владимир Алексеевич – кандидат технических наук, старший научный сотрудник Иркутского государственного университета.

Область научных интересов: метрология.

Автор 40 научных публикаций.

В настоящее время в нашей стране в связи с развитием международной торговли большое внимание уделяется качеству информации о химическом составе веществ и материалов. Химическому составу материала (товара), установленному в лаборатории поставщика, должен доверять его потребитель. С этой целью аккредитуются аналитические лаборатории на определённый вид деятельности. При оформлении документов на аккредитацию лаборатории одним из разделов является раздел «Термины и определения». В этом разделе даются определения терминов, нормированных ко времени

аккредитации лаборатории. Вместе с тем в повседневной деятельности, особенно человека, занимающегося наукой, в частности, в области аналитической химии, экологии и геохимии, приходится изучать литературные источники прошлых лет, поэтому необходимо знать, как изменялось содержание терминов.

В аналитической химии очень распространёнными терминами являются *метод* и *методика*, которые нередко применяют как синонимы. В соответствии с последним нормативным документом (НД) [1], в котором даны термины и определения, используемые в аналитическом

контроле, *метод анализа* – способ получения информации о химическом составе вещества объекта аналитического контроля на основе одного или нескольких принципов. Например, титриметрический, гравиметрический, рентгенофлуоресцентный, атомно-абсорбционный спектральный методы анализа. *Методика анализа* (или методика выполнения измерений (**МВИ**)) – документированная совокупность операций и правил, выполнение которых обеспечивает получение результата анализа вещества объекта аналитического контроля с установленными характеристиками погрешности или неопределённостью, а для методик качественного анализа – с установленной достоверностью. Из сопоставления этих двух терминов вытекает, что под МВИ понимается применение метода для анализа конкретного вещества в конкретных условиях. Например, методика атомно-абсорбционного определения Fe в природной воде или МВИ массовой доли атомно-абсорбционного определения Fe в природной воде.

Для выбора оптимальной МВИ необходимо знать оценки следующих метрологических характеристик (**МХ**): *воспроизводимость, внутрिलाбораторная прецизионность, повторяемость, погрешность, неопределённость, предел обнаружения, предел определения, чувствительность*.

Для характеристики результатов количественного химического анализа (**КХА**) наиболее часто используют термины: *точность и правильность*. «Точность анализа характеризуется рассеянием результатов анализа относительно их среднего значения» [2]. Согласно В.В. Налимову [2], этот термин определяет случайную погрешность и не зависит от истинного значения. Именно характеристику случайной погрешности в то время определяли термином «точность» и «чистые» метрологи. Многие из них до сих пор убеждены: если установлено значение систематической погрешности, то необходимо ввести поправку в результат измерения на её величину, и откорректированный результат будет зависеть только от случайной погрешности. «В результат измерения следует вносить поправки на все выявленные *значимые* систематические эффекты» [3].

Однако уже в 60-е годы метрологи-аналитики указывали на необходимость термином «точность» характеризовать случайную и систематическую составляющие погрешности, а в 1970 г. это положение закрепили НД [4], в котором даны определения терминов: *точность, воспроизводимость, сходимост, правильность*. В частности, «*точность измерений* – качество измерений, отражающее близость их результатов к истинному значению измеряемой величины» [4, п. 8.23]. Вероятно, опираясь на этот

НД, в Журнале аналитической химии вышли 2 публикации [5, 6], в которых даны определения основных терминов, относящихся к анализу вещества, в том числе и МХ. В них случайную составляющую погрешности предложено характеризовать показателями сходимости и воспроизводимости. *Сходимость* – качество определений, отражающее близость друг к другу результатов измерений одной и той же величины в одном и том же объекте, полученных в одинаковых условиях и практически одновременно. *Воспроизводимость* – качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов КХА одной и той же величины, по одной и той же методике, но в различных условиях (в разное время, разные аналитики, реактивы, экзemplяры средств измерений). При этом понятие «*воспроизводимость*» делилось на две категории: *воспроизводимость* (результаты анализа получены в одной лаборатории) и *межлабораторная воспроизводимость* (результаты получены в разных лабораториях).

Это определение термина «воспроизводимость» отличается от предлагаемого в НД [4]: «*воспроизводимость* – качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполненных в разных условиях (в различное время, в различных местах, разными методами и средствами)». Аналогичное определение воспроизводимости дано и в более позднем НД [7], сохранив определяющие факторы – «*различные места и разные методы*».

Существенные изменения терминов и их содержания произошли в начале нового тысячелетия в связи с появлением нового НД [8], который представлен шестью тетрадьями-разделами. Этот документ является переводом с английского языка международного НД, создаваемого за рубежом для регламентирования межлабораторного сравнительного испытания (**МСИ**). Им введено несколько новых терминов, некоторым старым дано другое содержание. Для качественной характеристики случайной составляющей погрешности введено понятие *прецизионность* – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях. В зависимости от этих условий прецизионность может характеризоваться параметрами: «*повторяемость*» вместо ранее используемого «*сходимость*», и «*воспроизводимость*» вместо ранее используемого термина «*межлабораторная воспроизводимость*».

Воспроизводимость – степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в условиях воспроизводимости: «одним и тем же методом на идентичных объектах в разных лабораториях, разными операторами, с использованием различного

оборудования» [8]. Отметим, что под термином «метод» в этом определении следует понимать «методика». Такая замена обусловлена тем, что в английском языке отсутствует термин метод анализа, поэтому Kaiser Н. в своей статье [9] вместо термина «метод» использует понятие «аналитический принцип», т.е. переводчику НД [8] следовало в предыдущем определении и последующих использовать термин «методика».

В ГОСТ'е [8] для характеристики случайной погрешности результата анализа вводится еще одно понятие «промежуточная прецизионность», которое используется в том случае, когда один или несколько факторов (оператор, используемое оборудование, градуирование оборудования, параметры окружающей среды, интервал времени между измерениями, лаборатория), влияющих на воспроизводимость измерения, остаются постоянными. Частным случаем «промежуточной прецизионности» является введенное в НД [10, 11] понятие «внутрилабораторная прецизионность» – прецизионность в условиях, при которых результаты анализа получают по одной и той же методике на идентичных приборах при вариации различных факторов (разное время, разные аналитики, разные партии реактивов одного типа и т.п.), формирующих разброс результатов при применении методики в конкретной лаборатории.

Точечными оценками МХ повторяемости, воспроизводимости и внутрилабораторной прецизионности являются *стандартные отклонения*, для которых стандартизованы обозначения: σ_r – повторяемость, σ_R – воспроизводимость, σ_{Rn} – внутрилабораторная прецизионность. Указывается, что их можно выражать и в относительных единицах, но для этого случая их обозначения не стандартизованы. В некоторых статьях обозначают соответственно $(\sigma_r)^{отн}$, $(\sigma_R)^{отн}$ и $(\sigma_{Rn})^{отн}$, а в других – учитывая, что НД [7] рекомендует вместо термина «относительное стандартное отклонение» использовать термин *коэффициент вариации*, обозначают соответственно V_r , V_R и V_{Rn} .

ГОСТом [8] введены новые термины: предел повторяемости, предел воспроизводимости и предел внутрилабораторной прецизионности. *Предел повторяемости* – допустимое для принятой вероятности 95% абсолютное расхождение между наибольшим и наименьшим значениями из n единичных определений аналита, полученных в условиях повторяемости; принято обозначение r_n . Аналогичное содержание несут два других термина, только измерения получены в условиях: второй – в условиях воспроизводимости (обозначение R); третий – в условиях внутрилабораторной прецизионности (обозначение R_n). При этом, в отличие от первого [8], отечественными НД [10, 11] разрешается проводить n измерений, для R и

R_n разрешается проводить только два измерения ($n = 2$). При организации контроля стабильности случайной составляющей погрешности этими понятиями пользовались и ранее, они обозначались для сходимости d_n , а внутрилабораторной прецизионности – D_n (чаще D_2). Величины r_n , R и R_n называются интервальными оценками соответствующих МХ.

Методика анализа, кроме того, что она должна воспроизводить результаты своих измерений, они должны соответствовать истинным значениям. Для характеристики этого свойства результатов измерений используется термин *правильность*. Нахимов В.В. [2] дает определение: «*правильность* анализа характеризуется отклонением среднего результата определений от надёжно установленного («истинного») содержания вещества в пробе». Это определение нельзя назвать корректным, так как такое отклонение зависит от систематической и случайной составляющих погрешности, поэтому это больше соответствует современному термину «*точность*». В НД [4] дано такое определение: «*правильность* – качество измерений, отражающее близость к нулю систематических погрешностей в результатах». Более корректное определение этому термину дано в НД [8]: *правильность* – степень близости среднего значения \bar{x} , полученного на основании большой серии результатов измерения, к принятому опорному значению μ . Понимая под *опорным значением* – значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения и получено как [8]:

- а) теоретическое или установленное значение, базирующееся на научных принципах;
- б) приписанное или аттестованное значение, базирующееся на экспериментальных работах какой-либо национальной или международной организации (например, МХ государственного стандартного образца (**ГСО**));
- в) согласованное или аттестованное значение, базирующееся на совместных экспериментальных работах под руководством научной или инженерной группы (отраслевые стандартные образцы – **ОСО** и стандартные образцы предприятий – **СОП**);
- г) математическое ожидание (общее среднее значение) заданной совокупности результатов измерений в условиях отсутствия необходимых эталонов, обеспечивающих воспроизведение, хранение и передачу соответствующих значений измеряемой величины.

Большое число независимых измерений, используемое при определении величины \bar{x} существенно снижает случайную составляющую погрешности при расчёте \bar{x} , поэтому отличие его от μ определяется, в основном, систематической составляющей погрешности. С учётом этого замечания считаем совершенно напрасно в НД [1]

исключили слово «*большой*»: «*правильность* – характеристика точности методики анализа, характеризующая степень близости среднего значения, полученного из серии результатов анализа, к принятому опорному значению».

Количественной оценкой правильности является значение систематической погрешности. НД [8] даёт такое определение *систематической погрешности* – разность между математическим ожиданием результата измерения и истинным (или в его отсутствие – принятым опорным) значением. При этом под *истинным значением* понимается значение величины, которое идеальным образом характеризует в качественном и количественном отношении соответствующую физическую величину. Его можно соотнести с понятием несуществующей абсолютной истины, поэтому на практике рекомендуется пользоваться термином *действительное значение*, т.е. значение физической величины, полученное экспериментальным путём и настолько близкое к истинному значению, что в поставленной физической задаче может быть использовано вместо него [7].

В НД [8] предложена классификация систематических погрешностей: $(\bar{x} - \mu)$ – систематическая погрешность методики; $(\bar{x}_j - \mu)$ – систематическая погрешность лаборатории; $(\bar{x} - \bar{x}_j)$ – лабораторная составляющая систематической погрешности, где μ – опорное содержание компонента в пробе; \bar{x} – среднее содержание компонента в пробе по всем результатам межлабораторных оценочных испытаний; \bar{x}_j – среднее содержание компонента в пробе, установленное в j -той лаборатории. Такая классификация удобна для описания результатов МСИ, для чего и создавался НД [8], но она не несёт никакой информации для поиска источников систематических погрешностей при метрологических исследованиях разрабатываемой МВИ или внутреннем статистическом контроле результатов оперативного контроля качества работы аналитической лаборатории [11-14].

Более информативной является классификация, впервые упоминаемая в монографии Налимова В.В. [2]: «*методическая ошибка, характеризующая правильность результатов анализа, в зависимости от рассматриваемого множества, может быть как постоянной, так и случайной величиной*». Позднее эта мысль была развита в монографии Б.Я. Каплана и др. [15], в которой предложили термины, определяющие содержание этих типов систематических погрешностей: *детерминированная постоянная систематическая погрешность (ДПСП) и детерминированная случайная систематическая погрешность (ДССП)*. ДПСП остаётся постоянной (в пределах случайной погрешности) для всех проб контролируемого объекта; ДССП

остаётся постоянной при многократном анализе одной пробы, но может изменить величину и даже знак при анализе с помощью этой же методики другой пробы этого объекта. Природа их возникновения различна: если первая связана с нарушением внешних условий проведения анализа (некачественная партия реактивов, некоторые нарушения в работе аппаратуры и т.д.), то вторая обусловлена изменением физико-химических свойств анализируемых проб (изменилось содержание компонента, влияющего на аналитический сигнал аналита, изменился минеральный состав или размер частиц проб и т.д.).

Позднее в работах [16, 17] предложены статистические приёмы их независимого определения: значимость ДПСП оценивается с помощью t -критерия, а ДССП с применением дисперсионного анализа погрешности. Отметим, что в отечественных НД [10, 11, 13] для определения систематической погрешности предлагается только t -критерий, т.е. находится оценка ДПСП, поэтому справедливо допускается введение поправки на её величину, даже если не установлены причины её возникновения. Корректировать результаты анализа на выявившееся значение ДССП недопустимо: в этом случае остаётся один путь – вскрыть причины и устранить их. Таким образом, раздельное определение оценок ДПСП и ДССП облегчит поиск источников систематической погрешности.

Точность – степень близости результата измерений к принятому опорному значению [8]. Термин «точность» включает сочетание случайной и систематической составляющих погрешности. В НД [7] дается другое определение этого термина – характеристика качества измерения, отражающая близость к нулю погрешности измерения. Это определение менее корректно по сравнению с первым, так как суммарная погрешность может быть существенно отличной от нуля, тогда будем говорить о низкой точности, но термином точность все равно будем пользоваться.

Термин *точность*, так же как *прецизионность и правильность* является *качественным понятием*. Точечной оценкой точности является стандартное отклонение, обозначение которого стандартизировано через $\sigma(\Delta)$, а интервального – через $\Delta = t(\alpha, f) \cdot \sigma(\Delta) = 2\sigma(\Delta)$; точность результатов, полученных в конкретной лаборатории: $\sigma(\Delta_n)$ – точечная, Δ_n – интервальная.

Способность методики определять малые концентрации в настоящее время характеризуется тремя параметрами [1]: *чувствительность* – значение первой производной градуировочной характеристики (функции) при данном содержании аналита; *предел обнаружения* (C_{\min}) – минимальное содержание аналита, при котором он может быть обнаружен с помощью данной методики с заданной доверительной

вероятностью; *предел определения* ($C_{\text{опр}}$) – наименьшее содержание аналита, которое может быть количественно определено с помощью данной методики с установленными характеристиками погрешности (неопределённости).

До 1975 г. эти термины имели такое же содержание, но в 1975 г. в публикации [5] термин «чувствительность» заменили термином «коэффициент чувствительности», придав ему такое содержание – изменение аналитического сигнала на единицу концентрации, а термин «предел определения» заменили на «определяемый минимум», но в НД [1] возвратились к прежним терминам. Об отмене термина «коэффициент чувствительности» приходится сожалеть, так как до этого термин *чувствительность* был качественным понятием, а его количественными оценками были значения трёх других параметров.

В последние годы, кроме *МХ повторяемость*, *внутрилабораторная прецизионность*, *воспроизводимость* и *погрешность*, метрологи предлагают использовать характеристику *неопределённость* [3, 18, 19].

Понятия «погрешность» и «неопределённость» тесно связаны друг с другом и характеризуют достоверность результата измерения, хотя несут несколько отличную смысловую нагрузку. *Неопределённость* – это «параметр, связанный с результатом измерения и характеризующий рассеяние значений, которые могли бы быть приписаны измеряемой величине» [18]. Кадис Р.Л. [19] даёт такое определение: «оценка вероятностных границ погрешности измерения – область значений вокруг конечного результата, в пределах которой, как полагают, лежит истинное значение измеряемой величины». Согласно второму определению смысловые нагрузки у *МХ «погрешность»* и «неопределённость» совпадают, но способы их определения различны. Оценка погрешности рассчитывается как разность между результатами измерения и истинным значением измеряемой величины. Концепция неопределённости основана на том, что истинное значение неизвестно, поэтому, чтобы найти оценку неопределённости нужно проследить все этапы МВИ с целью выявления всех источников погрешности, которые могут внести вклад в суммарную неопределённость. Более подробную информацию об оценках погрешности и неопределённости результата анализа можно получить в публикациях [3, 18-22].

ЛИТЕРАТУРА

- ГОСТ Р 52361-2005. Контроль объекта аналитический. Термины и определения. М., 2005. 16 с.
- Налимов В.В. Применение математической статистики при анализе вещества. М: Физматиздат, 1960. 430 с.

- EURACHEM/CITAC Guide: Qualifying uncertainty in analytical measurement. Second edition. 2000. Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределённости в аналитических измерениях. С.-Петербург, 2002. 149 с.
- ГОСТ 16263-70. ГСИ. Метрология. Термины и определения. М., 1972. 52 с.
- Термины, определения и обозначения метрологических характеристик анализа вещества // Ж. аналит. химии. 1975. Т. 30, № 10. С. 2058-2063.
- Терминология, обозначения, единицы и их применение в спектральном анализе: аналитическая пламенная и родственные непламенные методы // Ж. аналит. химии. 1978. Т. 33, № 5. С. 1006-1035.
- РМГ 29-99. ГСИ. Метрология. Основные термины и определения. М., 2000. 46 с.
- ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 – 5725-6-2002. ГСИ Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. М., 2002.
- Kaiser H. Report for analytical chemists (p 1.) // Anal. Chem. 1970. V. 42, № 2. P. 24A-40A.
- МИ 2336-2002. ГСИ. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. Екатеринбург, 2004. 45 с.
- МИ 2335-2003. ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. Екатеринбург, 2003. 79 с.
- Кадис Р.Л. Метрологический и статистический смысл понятия «точность» в химическом анализе. Точность, истинное значение и принятое опорное значение // Заводск. лаборатория. 2005. Т. 71, № 12. С. 53-59.
- ОСТ 41-08-265-04 УКАР. Статистический контроль точности (правильности и прецизионности) результатов количественного химического анализа. М., 2005. 80 с.
- Смагунова А.Н., Шмелева Е.И., Швецов В.А. Алгоритмы оперативного и статистического контроля качества работы аналитической лаборатории. Новосибирск: Наука, 2008. 58 с.
- Каплан Б.Я., Филимонов Л.Н., Майоров И.А. Метрология аналитического контроля производства в цветной металлургии. М.: Металлургия, 1989. 200 с.
- Смагунова А.Н. Способы оценки правильности результатов анализа // Ж. аналит. химии. 1997. Т. 52, № 10. С. 1022-1029.
- Смагунова А.Н., Карпукова О.М. Методы математической статистики в аналитической химии: Учеб. пособие. Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2008. 339 с.
- Александров Ю.И. Спорные вопросы современной метрологии в химическом анализе. С.-Петербург: Изд-во им. Новикова, 2003. 304 с.
- Кадис Р.Л. Метрологический и статистический смысл понятия «точность» в химическом

анализе. ИСО 5725, показатели точности и неопределенности измерений // Заводск. лаб. 2006. Т. 72, № 2. С. 53-60.

20. Смагунова А.Н. Метрологические характеристики качества методик количественного химического анализа: погрешность или неопределённость. Какую использовать? // Заводск. лаб. Диагностика материалов. 2007. Т. 73. № 1. С. 116-119.

21. Кадис Р.Л. Является ли «погрешность» лучшей оценкой качества результатов анализа, чем «неопределённость»? // Заводск. лаб. Диагностика материалов. 2008. Т. 74, № 2. С. 61-65.

22. Смагунова А.Н. К дискуссии по поводу сопоставления характеристик «погрешность» и «неопределённость» // Аналитика и контроль. 2009. Т. 13, № 1. С. 44-47.

CHANGE IN THE SEMANTIC CONTENT OF TERMS OF METROLOGICAL CHARACTERISTICS FOR MEASUREMENT TECHNIQUES IN THE QUANTITATIVE CHEMICAL ANALYSIS

A.N. Smagunova¹, U.V. Ondar², V.A. Kozlov¹

*Irkutsk State University,
K. Marx St., 1, Irkutsk, 664003, Russia*

*²Tuva State University,
Lenin St., 36, Kyzyl, 667000, Russia*

It was critically considered the change in semantic content of certain terms, which were widely used in the analytical chemistry, based on literary sources and standardized documents published over the past 50 years. Special attention was paid to such notions as reproducibility, accuracy, precision, sensitivity, and their estimates. Frequent changes in the content of the terms makes it difficult to teach students the metrology and even the assimilation of literary material by experienced analysts. This publication is in some degree to help in resolving this problem.

Keywords: method, technique, metrological characteristics, precision, accuracy, limit of detection, limit of determination.