

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/277021438>

Метрологический и статистический смысл понятия "точность" в химическом анализе. ИСО 5725, показатели точности и неопределенность измерений

Article · February 2006

CITATION

1

READS

682

1 author:



[Rouvim Kadis](#)

D.I. Mendeleev Institute for Metrology

23 PUBLICATIONS 104 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Сертификация материалов и аккредитация лабораторий

УДК 543.062: 389.6

МЕТРОЛОГИЧЕСКИЙ И СТАТИСТИЧЕСКИЙ СМЫСЛ ПОНЯТИЯ “ТОЧНОСТЬ” В ХИМИЧЕСКОМ АНАЛИЗЕ. ИСО 5725, ПОКАЗАТЕЛИ ТОЧНОСТИ И НЕОПРЕДЕЛЕННОСТЬ ИЗМЕРЕНИЙ

© Р. Л. Кадис¹

Статья поступила 15 марта 2005 г.

В связи с внедрением ГОСТ Р ИСО 5725 в отечественную практику обращено внимание на то, что применение стандартов ИСО 5725 связано с межлабораторной валидацией и стандартизацией методик на национальном или международном уровне. Подчеркивается, что методология ИСО 5725 — это методология не метрологическая, а статистическая, основанная на статистическом понятии точности (см. первую статью — Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. № 12. С. 53 – 59). Учитывая общемировую тенденцию к достижению сопоставимости результатов измерений и испытаний на основе метрологических принципов, актуальной сегодня является задача оценивания неопределенности измерений. Отмечены источники неопределенности в химическом анализе, остающиеся за рамками совместного оценочного эксперимента по ИСО 5725, и показано, как соотносятся друг с другом статистические показатели точности и неопределенность измерений.

В первой статье² были рассмотрены содержание и смысл понятия “точность”, а также связанных с ним понятий “истинное значение” и “принятое опорное значение” в химическом анализе. При этом без внимания оставались количественные аспекты точности, хотя именно эти вопросы имеют перво-степенное значение для практики. В соответствии со своим определением [1 (2.2)], [2 (3.5, Note 1)] “точность” — качественное понятие. Можно говорить, например, о хорошей или плохой, удовлетворительной или неудовлетворительной точности, но чтобы выразить точность количественно, мы должны перейти к тем или иным *показателям* точности.

Традиционный подход к количественному выражению точности требует оценивания двух показателей: 1) стандартное отклонение или доверительный интервал, которые характеризуют случайную погрешность, и 2) смещение (и его границы) как оценка систематической погрешности.

Первый показатель отражает *прецизионность* (более привычно выражаемую терминами “сходимость” и “воспроизводимость”), т. е. близость результатов друг к другу, второй — *правильность* — близость математического ожидания результатов к истинному значению. Лежащее в основе классической теории деление погрешностей на случайные и систематические требует отдельного представления этих двух составляющих ввиду того, что их строгое суммирование невозможно. Именно этот подход лежит в основе международных стандартов серии ИСО 5725 *Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений* [3] и других документов (см. часть I), регламентирующих исследование методик химического анализа на основе межлабораторных экспериментов.

В то же время достоверность результата измерений принято выражать значением характеристики погрешности (в литературе на английском языке — значением неопределенности). Под *неопределенностью* всегда понимали оценку вероятных границ погрешности измерения — “область значений вокруг конечного результата, в пределах которой, как полагают, лежит истинное значение измеряемой

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д. И. Менделеева, С.-Петербург, Россия.

² Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2005. № 12. С. 53 – 59.

величины» [4]. Отсутствовал только общепринятый метод нахождения суммарной неопределенности, как и общепринятая терминология, зачастую опирающаяся на понятие погрешности. Так, в химическом анализе было предложено находить “суммарную аналитическую погрешность”, “максимальную суммарную погрешность” и аналогичные показатели [5], смысл которых соответствует вышеприведенному определению понятия “неопределенность”.

Выход в свет в 1993 г. международного *Руководства по выражению неопределенности в измерениях* [6], установившего единые правила нахождения и выражения неопределенности измерений в различных областях деятельности, стимулировал быстрое распространение этого метрологического подхода на область химического анализа. Так, появилось Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК по оцениванию неопределенности в аналитических измерениях [7] и ряд других документов [8, 9], в которых неопределенность измерений выступает как важнейший критерий качества аналитических данных, выражающий их точность.

Наличие двух разных подходов к выражению точности, представленных соответственно документами [3] и [6, 7], требует ясного понимания их отличий, а также обоснованности и целесообразности применения того или другого при разработке аналитических методик. К сожалению, положения ГОСТ Р 8.563 [10], регламентирующего методики выполнения измерений, включая методики количественного химического анализа (МКХА), не дают ответа на эти вопросы и сводятся к тому [10 (5.2.2)], что “при разработке МКХА способы оценивания характеристик погрешности измерений, повторяемости и воспроизводимости результатов измерений” выбираются в соответствии с ГОСТ Р ИСО 5725, а способы оценивания неопределенности — в соответствии с Руководством [7].

Когда, в каких случаях стандарты ИСО 5725 применяются в зарубежной практике? Какой из двух подходов отвечает современным тенденциям обеспечения качества измерений и испытаний, и в частности качества результатов химического анализа? Как соотносятся друг с другом традиционные показатели точности и неопределенность измерений? Эти вопросы заслуживают пристального внимания в связи с внедрением стандартов ГОСТ Р ИСО 5725 в отечественную практику.

ИСО 5725, межлабораторный эксперимент и стандартизация методик химического анализа

Прямое применение в Российской Федерации международных стандартов серии ИСО 5725

рассматривается как актуальная государственная задача. Изложению и разъяснению основных положений этих стандартов посвящен ряд публикаций, например [11], призванных способствовать внедрению ГОСТ Р ИСО 5725 в практику. При этом не учитывается, однако, то обстоятельство, что за рубежом эти стандарты, так же как и предыдущие издания ИСО 5725 [12], имеют совершенно определенный объект применения — это методы (точнее, методики), которые предназначены для применения во многих лабораториях и стандартизация или валидация которых требует их межлабораторного исследования.

Необходимость межлабораторного исследования диктуется назначением методики и возникает на определенном уровне стандартизации. Действительно, межлабораторные эксперименты или, как еще говорят, совместные исследования (*collaborative studies*) стали важным этапом стандартизации методик химического анализа на национальном и международном уровнях [13, 14]. Введение их в практику стандартизации оправдано тем, что “результаты совместных исследований должны дать “более высокий” уровень доверия, чем обычные международные или национальные стандарты. Они представляют собой результат обобщенного опыта типичных потенциальных пользователей” [14, Р. 129].

Однако проведение межлабораторного эксперимента по оценке точности при стандартизации методики анализа не является обязательным. Вот требование международного стандарта ИСО 78-2 [15], регламентирующего построение и изложение стандартов на методы химического анализа: “Для методов, которые были исследованы в межлабораторном эксперименте, должны быть указаны данные по прецизионности (т. е. сходимости и воспроизводимости). Данные по прецизионности... должны быть вычислены согласно соответствующей части ИСО 5725 или другого подходящего международного стандарта” [15 (А.15)]. Эта формулировка отражает ту логическую последовательность, которая, очевидно, и должна реализовываться на практике. А именно: необходимость и возможность проведения межлабораторного эксперимента определяет необходимость применения ИСО 5725, но не наоборот.

Даже для методик, стандартизуемых на международном уровне, требование их исследования в межлабораторном эксперименте нельзя считать абсолютным — это зависит от правил, установленных конкретным органом по стандартизации. Например, “официальные методы анализа” Ассоциации официальных химиков-аналитиков (АОАС International) прежде, чем получить такой статус, проходят межлабораторное исследование в обязательном

порядке, что является принципом работы этой организации [13, Р. 45 — 53]. В то же время значительная часть методик испытаний или анализа, принятых Международной организацией по стандартизации (ИСО) в качестве международных стандартов, не проходила проверку в совместном оценочном эксперименте и не содержит данных о воспроизводимости получаемых результатов [16, 17].

Если методика не стандартизована, например взята из научной литературы или является собственной разработкой, то, согласно общим принципам обеспечения качества в химическом анализе [9 (17.4)], лаборатория должна оценить ее пригодность для решения конкретной аналитической задачи — провести *валидацию методики*³. В процессе валидации устанавливают (в условиях данной лаборатории или в межлабораторном эксперименте) ряд характеристик методики, включая показатели точности, и сопоставляют их с имеющимися требованиями.

Хотя применение методик, прошедших валидацию в межлабораторном эксперименте, считается предпочтительным, очевидно, что проведение такого межлабораторного исследования целесообразно, если вообще возможно, далеко не во всех случаях, имея в виду технические, организационные и финансовые аспекты. Поэтому валидация в рамках лаборатории, которая собирается применять новую методику, представляет собой вполне оправданный, эффективный и в большинстве случаев единственно реальный способ доказательства того, что эта методика «соответствует своему назначению» [8]. Принятый недавно документ ИЮПАК по валидации методик анализа в одной лаборатории [18] дает подробное руководство по этим вопросам. Отметим также, что международный стандарт ИСО/МЭК 17025 [19], устанавливая требования по валидации («оценке пригодности») методик, указывает несколько (всего пять) способов, которыми может быть осуществлена валидация [19 (5.4.5.2, Примеч. 2)], из них лишь один требует организации межлабораторного эксперимента.

В любом случае, обращение к ИСО 5725 и аналогичным стандартам подразумевает, что рассматриваемая методика *подлежит межлабораторному исследованию*. Трудно объяснить директивное

распространение ГОСТ Р ИСО 5725 на все методики, включая те, которые предназначены для применения в конкретной лаборатории и межлабораторное исследование которых не предусматривается. Соответственно и работу по пересмотру таких методик «в свете требований ГОСТ Р ИСО 5725», осуществляемую на практике по данным, полученным в одной лаборатории, трудно оправдать разумными аргументами.

ИСО 5725, ГОСТ Р ИСО 5725 и метрология

Внедрение ГОСТ Р ИСО 5725 в отечественную практику характеризуется еще одной особенностью — распространением этих стандартов на метрологию и методики выполнения измерений. В предисловии к стандартам говорится, что целью разработки является прямое применение ИСО 5725 в Российской Федерации «в практической деятельности по метрологии (разработке, аттестации и применению методик выполнения измерений)...», и это обстоятельство вызывает вопросы уже не только у химиков-аналитиков, занимающихся разработкой и применением методик анализа, но и у специалистов-метрологов.

В том же предисловии утверждается, что рассматриваемое в ИСО 5725 понятие «метод измерений» адекватно принятому в отечественной метрологии понятию «методика выполнения измерений (МВИ)». Заметим, что «адекватно» не значит «эквивалентно». Отличительной особенностью понятия МВИ [10 (3.1)] является то, что оно включает требование к точности получаемых результатов: погрешность каждого из них должна находиться в установленных пределах. Ни одно из принятых за рубежом близких понятий: «методика (или метод) измерений» («measurement procedure»), «методика (или метод) анализа» («analytical procedure») [20] не содержит подобных требований. Только понятие МВИ, следуя метрологическим принципам, предполагает установление значения характеристики погрешности (значения неопределенности) измерений, но как раз эта задача в стандартах ИСО 5725 не рассматривается.

Дело в том, что методология ИСО 5725 — это методология не метрологическая, а статистическая. Она опирается на статистическое понятие точности (см. часть I) и дает оценку качества *методики испытаний*. Читателя не должно вводить в заблуждение слово «измерений» в наименовании стандарта: в англоязычных документах по испытаниям и контролю качества этот термин используется в очень широком смысле. Так, в терминологическом стандарте ASTM E 456 [21] читаем: «Метод испытаний часто включает три отдельные стадии: 1) прямое наблюдение размеров или характеристик, 2) объе-

³ Понятие «валидация методики» (method validation) неэквивалентно принятому в отечественной метрологии понятию «аттестация МВИ». Как процедура законодательной метрологии аттестация МВИ [10 (3.2)] представляет собой валидацию по метрологическим характеристикам, осуществляемую профессиональными метрологами.

динение найденных значений для получения результата одного определения и 3) объединение ряда определений для получения результата испытаний по данному методу. Термин *измерение* может относиться к любой или нескольким из этих стадий измерительного процесса» [21 (А 1.1)]. Очевидно, что здесь значение “измерения” далеко от того, что понимается под этим словом в метрологии [22].

Отметим принципиально важный момент, относящийся к понятию “измерение”. Измерение величины всегда выполняется путем (непосредственного или опосредованного) сравнения с мерой, которая служит носителем единицы этой величины и значение которой установлено (цепью последовательных сравнений) по отношению к эталону, находящемуся на вершине метрологической пирамиды. Возможность “проследить” результат измерения к эталону единицы, дословно его *метрологическая прослеживаемость*, является фундаментальным свойством измерений, обеспечивающим сопоставимость их результатов. В случае косвенных измерений это свойство распространяется на величины, функционально связанные с искомой величиной.

В стандартах ИСО 5725 прослеживаемость измерений к эталонам не упоминается. Это связано с тем, что во многих методах испытаний “измеряемая” характеристика, будучи эмпирической величиной, определяется самой экспериментальной процедурой и зависит в большей степени от условий испытания, чем от прослеживаемости к эталонам. Задача обеспечения сопоставимости получаемых результатов решается здесь путем применения стандартизированной методики, а оценка точности опирается исключительно на статистический анализ результатов, полученных в достаточно широком (межлабораторном) эксперименте.

Установление прослеживаемости измерений и оценивание неопределенности (которая выражает “силу связи” звеньев цепи прослеживаемости) — это и есть *метрологическая методология*. Она предполагает “прозрачность” процедуры измерений — возможность детального анализа измерительного процесса с целью выявления и учета составляющих неопределенности. Напротив, такой содержательный анализ не требуется в *статистической методологии*, где методика (испытаний) представляет собой исследуемый в круговом эксперименте “черный ящик”, т. е. систему, внутренняя структура которой неизвестна.

В ИСО 5725 статистическая методология сочетается с метрологической терминологией: “измерения”, “методы измерений”. Обращает на себя внимание то, что эта измерительная терминология,

не всегда строгая в оригинале документа, где “методы измерений” могут давать “результаты испытаний”, существенно усилена в издании на русском языке. Изменения, внесенные в текст при переводе, придали языку ГОСТ Р ИСО 5725 большую “метрологическую” строгость. Дело, однако, в том, что за этой строгостью не стоит реальное метрологическое содержание.

Исправления в терминологическом разделе ИСО 5725 [3 (Часть 1, раздел 3)] явно имеют целью распространение этих стандартов на измерения величин и метрологию. Термин 3.2 **test result** (“результат испытаний”), заимствованный из стандарта ИСО 3534-1 [23 (3.7)], представлен в переводе как **результат измерений** (с определением, в котором “метод испытаний” заменен на “метод измерений”), и в таком виде этот термин использован в определениях к другим терминам (3.6 **точность**, 3.12 **прецизионность** и т. д.). В иных случаях (см., например, 3.14, 3.15, 3.16) определение предусматривает оба варианта: “результат измерений (или испытаний)”, хотя в оригинале стоит только “результат испытаний”. Таким путем, начиная с терминологии, статистическая методология ИСО 5725 переносится на измерения.

Следствием такого переноса является явная путаница в метрологической терминологии, обнаруживающаяся в ГОСТ Р 8.563 [10] после внесения в него изменений (Изм. № 2, ИУС 10–2002), связанных с введением в действие ГОСТ Р ИСО 5725. Нельзя согласиться, к примеру, с утверждением [10 (3.5, Примеч. 1)], что в ГОСТ Р ИСО 5725 “содержатся процедуры установления приписанных характеристик составляющих погрешности (случайной и систематической) МВИ и результатов измерений”. В соответствии с основополагающим нормативным документом по метрологии МИ 1317 [24] приписанная характеристика систематической составляющей погрешности — это характеристика случайной величины. (Эту случайную величину называют еще “систематической” (в кавычках) погрешностью измерений [25].) Такой характеристикой является стандартное отклонение или границы, в которых эта погрешность находится с заданной вероятностью. Используемое же в стандартах ИСО 5725 традиционное понятие систематической погрешности выражает постоянное (неслучайное) систематическое смещение, значение которого является показателем правильности.

Между тем то обстоятельство, что принятые в отечественной метрологии “характеристики погрешности”, как систематической, так и случайной, — это параметры распределения случайных величин, демонстрирует прямое соответствие системы понятий,

относящихся к МВИ [25], положениям современной концепции неопределенности измерений [6], трактующей все составляющие неопределенности как случайные величины. Можно утверждать, что концепция неопределенности измерений удачно дополняет представления в области МВИ, развитые отечественной метрологической школой.

Итак, стандарты ИСО 5725 устанавливают процедуры оценки показателей точности в стандартах на методы испытаний. При всей важности этой задачи нет оснований рассматривать эти документы как стандарты в области метрологии и требовать их безусловного применения при разработке и аттестации МВИ.

Показатели точности и неопределенность измерений

С появлением международного Руководства [6], получившего в 1999 г. статус Европейского стандарта⁴, неопределенность измерений, наряду с метрологической прослеживаемостью, стала центральным понятием, определяющим содержание метрологии как науки. Словами бывшего директора Международного бюро мер и весов “можно сказать, что метрология занимается исследованием неопределенностей измерений и их следствий” [26]. Без указания неопределенности результат не может быть правильно интерпретирован, и это соображение привело уже к пересмотру самого понятия “результат измерения” [27]: неопределенность рассматривается теперь как неотъемлемая часть результата.

Введение неопределенности измерений как критерия качества результатов в аналитической химии означает принятие метрологического подхода к химическому анализу. Речь идет о неопределенности *аналитических измерений*. По мнению авторитетных аналитиков [28], одной из главных тенденций развития современной аналитической химии является “расширение метрологического характера этой дисциплины, что предполагает внесение некоторых изменений в классический подход, именно: а) правильность и воспроизводимость будут все более отражать метрологическую прослеживаемость и неопределенность; б) официальные и стандартные методы анализа будут заменяться прослеживаемыми методами; в) общее рассмотрение аналитического

процесса будет дополняться особым вниманием к качеству применяемых эталонов и качеству измерений...”.

Отражением этой тенденции стал уже упомянутый стандарт ИСО/МЭК 17025, согласно которому [19 (5.4.6)] лаборатории должны иметь и применять процедуры оценки неопределенности измерений. Это требование является обязательным при аккредитации испытательных лабораторий на техническую компетентность. В этой связи ИЛАК принял руководящий документ [29], поясняющий введение неопределенности для выражения качества результатов испытаний, а ЕА и АПЛАК⁵ подготовили подробные руководства по оцениванию неопределенности в *количественных испытаниях* [30, 31]. Эти новые руководства, которые опираются на принципы оценивания неопределенности, сформулированные в [6], отчетливо демонстрируют распространение метрологической методологии на широкий класс экспериментальных процедур, объединяемых термином “количественное испытание”.

На этом фоне, если обратиться к отечественной реальности, тотальное внедрение ГОСТ Р ИСО 5725 “при разработке новых и (или) пересмотре методик выполнения измерений (МВИ) состава и свойств веществ и материалов...”, как это предусмотрено Порядком введения в действие этих стандартов (ИУС 8–2002), представляет собой движение в направлении, прямо противоположном отмеченной выше общемировой тенденции. Сегодня, когда обеспечение достоверности результатов анализа в таких областях, как химия, медицина, биотехнология, все более опирается на метрологические принципы и рассматривается как актуальная задача метрологии [32], усилия специалистов — аналитиков и метрологов должны быть направлены на установление метрологической прослеживаемости и оценивание неопределенности измерений.

Актуальность этих вопросов связана с тем, что в регулируемых (законом или договорными отношениями) областях деятельности результаты измерений (испытаний, анализа) служат для оценки соответствия установленным требованиям, и знание неопределенности, с которой получен результат, дает рациональный подход к решению этой задачи (см.

⁴ В настоящее время *Руководство по выражению неопределенности в измерениях* [6] принято в качестве Европейского стандарта ENV 13005:1999 национальными органами по стандартизации шестнадцати европейских государств — членом Европейской комиссии по стандартизации (CEN).

⁵ ИЛАК, ЕА и АПЛАК — Международная (ИЛАС), Европейская (ЕА) и Азиатско-Тихоокеанская (АПЛАС) организации по сотрудничеству в области аккредитации лабораторий, ставящие своей задачей гармонизацию деятельности органов по аккредитации испытательных и калибровочных лабораторий в целях взаимного признания их результатов.

обзор [33]). Соответствие требованиям достигается тогда, когда интервал неопределенности вокруг полученного результата находится внутри области значений, допускаемых для определяемой величины установленными пределами (или пределом — верхним или нижним). Именно такой подход к процедурам оценки соответствия закреплен новым международным стандартом ИСО 10576-1 [34].

Оценивание неопределенности предполагает анализ всех стадий измерительного процесса и выявление всех источников, которые вносят существенный вклад в суммарную неопределенность. При этом должны быть учтены составляющие на всех уровнях цепи прослеживаемости — от сходимости результатов “внизу” до приближений и допущений, лежащих в основе метода измерений, и неопределенности эталона “вверху”.

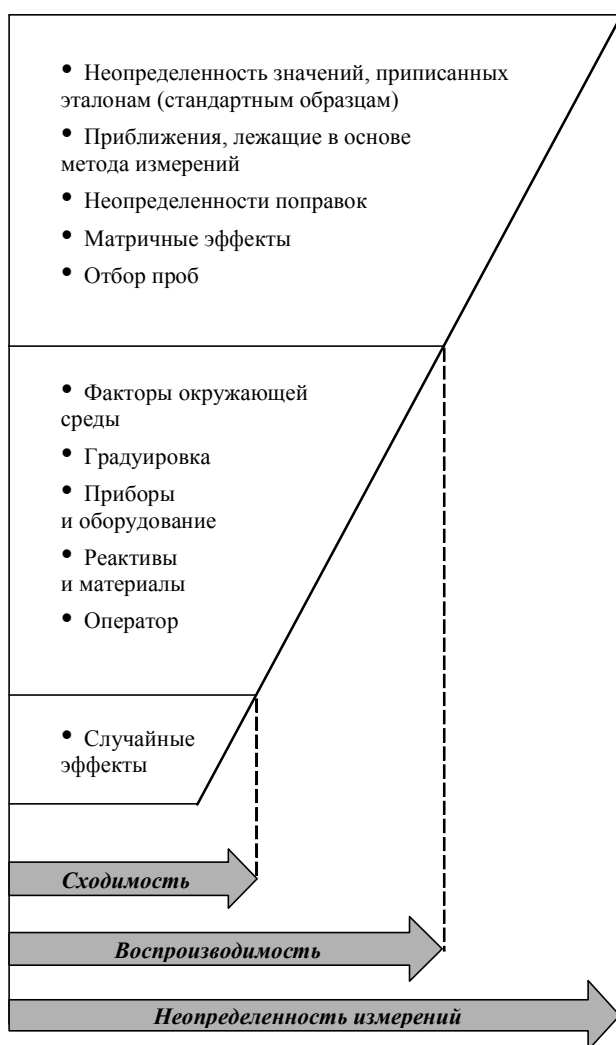
Если, например, точность методики установлена с применением стандартного образца, то неопределенность его аттестованного значения входит как составляющая в неопределенность получаемого по этой методике результата. Напротив, в ИСО 5725 “возможное различие между аттестованным и истинным значением, выраженное через неопределенность стандартного образца” [3 (Часть 4, 4.2.1.4)] не принимают во внимание, и это является принципиальным ограничением статистической методологии оценивания точности.

В химическом анализе имеются, кроме того, особые источники неопределенности, которые трудно или вовсе невозможно учесть при исследовании методики даже в относительно широком (межлабораторном) эксперименте. Это, например, источники, связанные с влиянием стадии пробоотбора и вообще неоднородности проб, вызванные изменением (разложением) компонентов пробы или обусловленные матричными эффектами. Действительно, в эксперименте по оценке точности, организуемом по ИСО 5725, анализируют специально приготовленные (при необходимости — стабилизированные) *идентичные* образцы однородного материала. При этом матрица пробы как случайный фактор, влияющий на результат анализа, в принципе не учитывается в показателях точности методики.

Принимая во внимание эти обстоятельства и, конечно, экономические соображения, оценивание неопределенности обычно проводят, опираясь на исследования по разработке и валидации методики, выполненные в конкретной лаборатории. С применением факторного планирования эксперимента такое исследование может охватывать несколько факторов, включая даже особенности подготовки проб и влияние матрицы [35]. Показательно, что упомянутый документ ИЮПАК по валидации методик анализа в

рамках одной лаборатории [18] приравнивает валидацию задаче оценивания неопределенности измерений.

Если речь идет о стандартизованной методике, для которой имеются данные межлабораторного эксперимента, эти данные следует использовать для нахождения неопределенности. При этом все факторы (источники неопределенности), оставшиеся за рамками этого эксперимента или учтенные в нем не в полной мере, требуют дополнительного оценивания. Эта стратегия (подробнее — см. [36]) нашла отражение в Руководстве ЕВРАХИМ/СИТАК [7 (7.6)] и легла в основу упомянутых выше документов [29 – 31] по неопределенности измерений в “количественных испытаниях”. Развитием этого подхода является недавно опубликованное руководство ИСО/ТС 21748 [37], в котором представлены алгоритмы оценивания и примеры вычислений неопределенности измерений исходя из имеющихся



Составляющие неопределенности в химическом анализе и соотношение между сходимостью, воспроизводимостью и неопределенностью измерений

данных по сходимости, воспроизводимости и правильности.

Схема (см. рисунок) демонстрирует иерархию составляющих неопределенности в химическом анализе и показывает соотношение между сходимостью, воспроизводимостью и неопределенностью измерений. В числе источников неопределенности, влияющих на воспроизводимость методики, здесь указаны те же факторы — оператор, оборудование, градуировка и т. д., которые перечислены в ИСО 5725 [3 (Введение, 0.3)]. Эта схема наглядно показывает, что полученное в совместном оценочном эксперименте стандартное отклонение, характеризующее воспроизводимость, должно быть дополнено неучтенными составляющими неопределенности (они расположены в верхней части списка). Второй показатель точности — систематическая погрешность, или смещение, если доказана его значимость, учитывается как поправка к результату; при этом неопределенность поправки должна быть включена в бюджет неопределенности.

Подчеркнем смысловое различие между показателями точности по ИСО 5725 и неопределенностью измерений. Первые характеризуют точность в статистическом смысле, как близость полученных в оценочном эксперименте результатов к принятому в этом эксперименте опорному значению. Неопределенность же учитывает влияние всех существенных факторов, присущих измерению данной величины, и выражает точность в метрологическом смысле — как близость результата измерений к неизвестному истинному значению.

Объектом применения стандартов серии ИСО 5725 являются методики, стандартизация или валидация которых требует их межлабораторного исследования. Нельзя признать обоснованным директивное распространение ГОСТ Р ИСО 5725 на все методики, включая те, которые предназначены для применения в конкретной лаборатории и межлабораторное исследование которых не предусматривается. Нет и серьезных оснований рассматривать эти стандарты как стандарты в области метрологии, которым должны следовать МВИ.

Необходимость обеспечения сопоставимости и взаимного признания результатов, полученных в разных лабораториях, в разное время и разными методами, требует привлечения метрологических принципов и делает актуальной задачу оценивания неопределенности измерений. Эта задача особенно важна в химическом анализе ввиду наличия здесь специфических источников неопределенности, таких как неоднородность проб и матричные эффекты.

Установленные ИСО 5725 показатели правильности и прецизионности выражают точность в статистическом смысле, т. е. близость полученных в оценочном эксперименте результатов к принятому в этом эксперименте опорному значению. Неопределенность измерений выражает точность в метрологическом смысле — как близость результата к неизвестному истинному значению.

ЛИТЕРАТУРА

1. IUPAC. Compendium of analytical nomenclature. Definitive rules 1997. Third edition. Inczedy J., Lengyel T., Ure A.M. (Eds.) — Oxford: Blackwell Science, 1998.
2. International vocabulary of basic and general terms in metrology. Second edition. ISO. 1993.
3. ISO 5725:1994–1998. Accuracy (trueness and precision) of measurement methods and results. Parts 1 – 6. ГОСТ Р ИСО 5725–2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Части 1 – 6. — М.: Госстандарт России, 2002.
4. *Campion P.J., Burns J.E., Williams A.* A code of practice for the detailed statement of accuracy. National Physical Laboratory. — London: Her Majesty's Stationery Office, 1973. P. 1.
5. *Wolters R., Kateman G.* / Anal. Chim. Acta. 1988. V. 207. P. 111 – 123.
6. Guide to the expression of uncertainty in measurement. — ISO, 1993.
Руководство по выражению неопределенности измерения: Пер. с англ. — С.-Петербург: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 1999.
7. EURACHEM/CITAC Guide: Quantifying uncertainty in analytical measurement. Second edition. 2000.
Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях. 2-е изд.: Пер. англ. — С.-Петербург: ВНИИМ им. Д. И. Менделеева, 2002.
8. EURACHEM Guide: The fitness for purpose of analytical methods. A laboratory guide to method validation and related topics. — Teddington: LGC. 1998.
9. CITAC/EURACHEM Guide: Guide to quality in analytical chemistry. An aid to accreditation. 2002.
10. ГОСТ Р 8.563–96. ГСИ. Методики выполнения измерений. — М.: Госстандарт России, 2002.
11. *Коровкин И.А., Заец Е.А.* / Партнеры и конкуренты. 2002. № 6. С. 11 – 17.
12. ISO 5725:1986 (1981). Precision of test methods — Determination of repeatability and reproducibility for a standard test method by inter-laboratory tests.
13. Collaborative interlaboratory studies in chemical analysis. Egan H. and West T.S. (Eds.) — Oxford, etc.: Pergamon Press, 1982. — 171 p.
14. *Kivalo P.* Standardization within analytical chemistry. — Budapest: Akadémiai Kiadó, 1989. — 155 p.
15. ISO 78-2:1999. Chemistry — Layouts for standards — Part 2: Methods of chemical analysis.
16. *Mesley R.J., Pocklington W.D., Walker R.F.* / Analyst. 1991. V. 116. № 10. P. 975 – 990.
17. *Брюханов В.А., Маркова Е.В.* / Законодательная и прикладная метрология. 1997. № 6. С. 42 – 48.
18. IUPAC. Harmonized guidelines for single-laboratory validation of methods of analysis / Pure Appl. Chem. 2002. V. 74. № 5. P. 835 – 855.