

	РГП «Национальный центр аккредитации»	СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения	РИ 03-07.13
--	---------------------------------------	---	-------------

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор
РГП «НЦА»

_____ **И. Хамитов**

«_____» _____ 20**24** г.

СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения

РИ 03-07.13

Экземпляр № _____

Редакция № 2

Изменения №1, №2

Согласовано:	Подпись	Дата	Разработчик:
Аманжолова Г.Ж.			Алькеева Г.С. _____ «____» _____ 20 24 г.
Карасаев Е.Ж.			
Есенжулова А.Б.			
Сагимбаева Ж.С.			

Астана

			стр. 1 из 36
Незарегистрированная распечатанная версия настоящего документа недействительна			

Лист учета изменений

[illegible]

Содержание

Лист учета изменений	2
1 Область применения	4
2 Нормативные ссылки	4
3 Определения и сокращения	4
4 Общие положения	5
5 Процесс оценивания неопределенности	6
6 Рекомендации и примеры по оцениванию неопределенности в измерениях	15
Приложение А Источники неопределенностей	29
<i>(обязательное рекомендуемое)</i>	
Приложение Б Отчет о неопределенности (измеряемой величины)	30
<i>(обязательное рекомендуемое)</i>	
Приложение В Расчет коэффициентов охвата из эффективных степеней свободы	33
<i>(обязательное рекомендуемое)</i>	
Приложение Г Функции распределения вероятностей	34
<i>(обязательное рекомендуемое)</i>	
Приложение Д Дифференциальное и интегральное исчисление	36
<i>(обязательное рекомендуемое)</i>	

	РГП «Национальный центр аккредитации»	СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения	РИ 03-07.13
--	---------------------------------------	---	-------------

1 Область применения

1.1 Настоящая рабочая инструкция устанавливает общие правила для оценивания и выражения неопределённости в широком спектре измерений.

1.2 Цель рабочей инструкции – обеспечить полную информацию о том, как составлять отчёты о неопределёностях измерений; создать основу для международного сличения результатов измерений; дать универсальный метод для выражения и оценивания неопределённости результата измерений.

1.3 Рабочая инструкция применяется специалистами органа по аккредитации РГП «Национальный центр аккредитации», непосредственно участвующих в процессе аккредитации.

1.4 Рабочая инструкция разработана в соответствии с СТ РК 2.184, ILAC G 17, EA-4/02, [EA-4/16](#), [СТ РК ISO 20914](#).

2 Нормативные ссылки

В настоящей инструкции использованы ссылки на следующие документы:

Закон Республики Казахстан от 5 июля 2008 года «Об аккредитации в области оценки соответствия» (далее – Закон);

СТ РК 2.184-2010 Оценка неопределенности при калибровке/поверке средств измерений (EA-04/02-1999, NEQ);

ISO/IEC 17025:2017 (ГОСТ ISO/IEC 17025-2019) Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий;

ILAC G 17:01/2021 - Руководство ILAC по неопределенности измерений при испытаниях;

EA-4/02 Выражение неопределенности измерений при калибровке

~~[EA-4/16 Руководящие принципы EA для выражения неопределенности в квантовых измерениях.](#)~~

VIM-1993 Международный словарь основных и общих терминов в метрологии, изданный BIPM, IEC, IFCO, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML.

EURACHEM / CITAC Guide «Measurement uncertainty arising from sampling A guide to methods and approaches»/2007 – ЕВРАХИМ / СИТАК Руководство «Неопределенность измерений, обусловленная пробоотбором. Руководство по методам и подборам»/2007.

СТ РК 2390-2013 Неопределенность измерений, возникающая в результате отбора проб. Руководство по методам и подходам.

[СТ РК ISO 20914-2023 \(ISO/TS 20914:2019\) Лаборатории медицинские. Практическое руководство по оценке неопределенности измерений.](#)

РК ОА 01-09.01 СМ. Руководство по качеству.

РИ 03-07.09 СМ. Процесс аккредитации. Рассмотрение заявки и анализ ресурсов.

3 Определения и сокращения

3.1 В настоящей инструкции применяются термины и их определения, приведенные в VIM-1993, а также следующие термины и нижеследующие определения:

Неопределенность (измерения): Параметр, связанный с результатом измерений, который характеризует разброс значений, которые могли бы быть обоснованно приписаны измеряемой величине.

Стандартная неопределенность: Неопределенность результата измерений, выраженная как стандартное отклонение.

Редакция № 2 Изменения №1, №2			стр. 4 из 36
Незарегистрированная распечатанная версия настоящего документа недействительна			

	РГП «Национальный центр аккредитации»	СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения	РИ 03-07.13
--	---------------------------------------	---	-------------

Суммарная стандартная неопределенность: Стандартная неопределенность результата измерений, когда результат получают из значений ряда других величин, равная положительному квадратному корню суммы членов, причем члены являются дисперсиями или ковариациями этих других величин.

Оценка неопределенности по типу А: Метод оценивания неопределенности путем статистического анализа ряда наблюдений.

Оценка неопределенности по типу В: Метод оценивания неопределенности иным способом, чем статистический анализ ряда наблюдений.

Расширенная неопределенность: Величина, определяющая интервал вокруг результата измерений, в пределах которого, можно ожидать, находится большая часть распределения значений, которые с достаточным основанием могли бы быть приписаны измеряемой величине.

Коэффициент охвата: Числовой коэффициент, используемый как множитель суммарной стандартной неопределенности для получения расширенной неопределенности.

3.2 Применяемые сокращения соответствуют РК ОА 01-09.01.

4 Общие положения

4.1 Калибровочная лаборатория или испытательная/медицинская лаборатория, проводящая калибровку самостоятельно, должны иметь и применять процедуру оценивания неопределенности результатов измерений для всех калибровок и типов калибровки согласно ISO/IEC 17025.

Для калибровочных лабораторий информация о результатах расчета расширенной неопределенности вносится в заявляемую область аккредитации, согласно форме соответствующего приложения РИ 03-07.09.

При этом данная информация должна отражать калибровочную и измерительную возможность – calibration measuring capability (СМС) равной минимальному значению расширенной неопределенности U , которую лаборатория получает при стандартных условиях.

Примечание: Определение калибровочной и измерительной возможности (СМС) содержит в себе то, что лаборатория в рамках своей аккредитации при своих повседневных калибровках не имеет право указывать неопределенность измерения меньшую, чем СМС. Это означает, что она должна указывать большую неопределенность измерения, когда установлено, что действительный (фактический) процесс калибровки вносит существенный вклад в неопределенность измерения.

Калибровочная и измерительная возможность обычно указывается в численном виде. Поскольку она является функцией измеряемой величины (или других параметров), на которые она ссылается.

Калибровочная и измерительная возможность не должна зависеть от характеристик калибруемого прибора и никакие существенные вклады неопределенности не должны объясняться физическими эффектами, которые могут быть приписаны возможным несовершенствам калибруемого прибора.

Если можно доказать, что в определенном случае сам "идеальный" имеющийся прибор не соответствует этой концепции, то при оценке СМС должен быть включен вклад неопределенности из-за прибора. В таком случае указывается, что наименьшая выдаваемая неопределенность относится к калибровке такого определенного типа средства измерения.

СМС указывается таким же способом, как и соответствующая неопределенность измерения в сертификате о калибровке, то есть в форме расширенной неопределенности, обычно с коэффициентом охвата $k = 2$. (Только в некоторых случаях, при которых нормальное

	РГП «Национальный центр аккредитации»	СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения	РИ 03-07.13
--	---------------------------------------	---	-------------

распределение не может приниматься или оценивание основывается на ограниченном числе данных, СМС устанавливается, принимая вероятность покрытия примерно 95 %.

4.2 Результат измерений является только оценкой значения измеряемой величины, который будет полным, когда оцененное значение измеряемой величины сопровождается значением неопределенности. Весь процесс оценки значения некоторой измеряемой величины и неизбежно сопровождающую ее неопределенность разделена на 8 этапов:

- 1) Описание измерения и составление его модели;
- 2) Оценивание значений и стандартных неопределенностей входных величин;
- 3) Анализ корреляций;
- 4) Составление бюджета неопределенности;
- 5) Расчет оценки выходной величины;
- 6) Расчет стандартной неопределенности выходной величины;
- 7) Расчет расширенной неопределенности;
- 8) Представление конечного результата измерений.

5 Процесс оценивания неопределенности

5.1 Описание измерения и составление его модели

В большинстве случаев измеряемая величина Y не является прямо измеряемой, а зависит от других измеряемых величин $X_1, X_2, \dots, X_N$. Эти величины воздействуют на нее и преобразуют ее «истинное» значение, которое показывает средство измерений X_{ind} .

Неопределенность измерений оценивают исходя из математической модели измерений и функций распределения вероятностей величин, входящие в уравнение

Таким образом, измеряемую величину Y следует выразить через функциональную зависимость, представляющую собой в общем виде:

$$Y = f(X_{ind}, X_1, X_2, \dots, X_N) \quad (1)$$

где величины X_i ($i = 1, 2, \dots, N$) называются входными величинами, а величина Y называется выходной величиной.

Выходная величина может быть выражена как:

$$Y = \Pi_1 + \Pi_2, \dots, \Pi_5 \quad (2)$$

где Π - это поправки на метод измерения, измерительное оборудование, окружающую среду, измеряемый объект и оператора соответственно.

От правильности составления модели измерения зависит учет возможных источников неопределенности, отсюда их вклад в суммарную неопределенность и ее величина.

Рекомендации для составления модели:

- основными исходными данными для составления модели являются: объект измерения, метод измерения, методика измерения, схема или принцип измерения прибора;
- важно представить физический принцип измерения и всю цепь преобразования измеряемой величины в процессе ее измерения;
- функция модели f может описывать одновременно метод измерения и алгоритм оценки, если измеряемая величина определяется как расчетное значение;
- необходимо принимать во внимание особенности шкал или табло средств измерений, разрешающую способность, а также чувствительность приборов;
- математическая модель должна всегда пересматриваться, когда наблюдаемые данные показывают, что модель неадекватна;
- функцию модели можно определить экспериментально или она может существовать как алгоритм, который должен быть реализован численно или в компьютерной программе, с

Редакция № 2 <i>Изменения №1, №2</i>			стр. 6 из 36
Незарегистрированная распечатанная версия настоящего документа недействительна			

	РГП «Национальный центр аккредитации»	СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения	РИ 03-07.13
--	---------------------------------------	---	-------------

помощью которой проводится числовая обработка измерения, или она может быть комбинацией из всех этих форм.

Набор входных величин можно разделить на две следующие группы:

1) величины, чьи значения и неопределенности определяются непосредственно в текущем измерении. Эти значения и неопределенности можно получить, например, в результате одного наблюдения, повторных наблюдений или заключения, основанного на опыте, и они могут требовать определения поправок в показания прибора и поправок на влияющие величины такие, как температура окружающей среды, атмосферное давление и влажность;

2) величины, чьи значения и неопределенности вносятся в измерение из внешних источников, такие как величины, связанные с аттестованными эталонами, стандартными образцами или стандартными справочными данными.

Уравнение модели должно всегда сопровождаться списком применяемых в нем символов и обозначаемых ими величин с кратким описанием или пояснением того, на каком основании эти величины были включены в модель измерения.

Пример модели измерений при калибровке амперметра:

$$A = A_{\text{п}} + A_{\text{э}} + \text{П } 1 + \text{П } 2 + \text{П } 3 + \text{П } 4 + \text{П } 5$$

$A_{\text{п}}$ – устанавливаемое показание калибруемого средства измерений, A

$A_{\text{э}}$ – показание эталона, A ;

$\text{П } 1$ – поправка на основную погрешность эталона, A ;

$\text{П } 2$ – поправка на ошибку при снятии показаний с эталона, A

$\text{П } 3$ – поправка на дополнительную погрешность эталона от искажения формы измеряемой величины, A ;

$\text{П } 4$ – поправка на дополнительную погрешность эталона от воздействия магнитного поля, A ;

$\text{П } 5$ – поправка на дополнительную погрешность эталона от изменения частоты, A ;

Величина $A_{\text{п}}$ вносит в результат измерений неопределенность из-за неточности установки стрелки поверяемого средства измерений на 0.

Величина $A_{\text{э}}$ – вносит в результат измерений неопределенность из-за сходимости показаний при повторных измерениях (неопределенность по типу A), неточности установки стрелки поверяемого средства измерений по уровню и неточности установки стрелки на 0.

5.2 Оценка значений и стандартных неопределенностей входных величин

Для каждой величины, входящей в уравнение модели (1) необходимо определить оценку и стандартную неопределенность.

Оценка измеряемой величины Y получается из уравнения (1) путем замены входных величин X_i их оценками x_i . При этом предполагается, что они являются лучшими оценками входных величин, в том смысле что были откорректированы (были внесены поправки) на явления и эффекты, значимые для данной модели. Если это не так, то необходимые поправки должны вводиться в модель в качестве отдельных входных величин.

Каждую оценку входной величины x_i и связанную с ней стандартную неопределенность $u(x_i)$ получают из распределения вероятностей входной величины X_i .

Неопределенность в результате измерения обычно состоит из нескольких составляющих, которые можно сгруппировать в две категории в соответствии со способом оценки их численного значения:

Тип А – составляющие, которые оцениваются путем применения статистических методов;

Тип В – составляющие, которые оцениваются другим методом.

Стандартная неопределенность, связанная с оценкой измеряемой величины, имеет такую же размерность, как и само значение оценки, т. е. выражается в тех же единицах измерений. В

	РГП «Национальный центр аккредитации»	СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения	РИ 03-07.13
--	---------------------------------------	---	-------------

некоторых случаях рационально применять относительную стандартную неопределенность. Она является стандартной неопределенностью, связанной с оценкой, разделенной на модуль (абсолютное значение) оценки, и поэтому является безразмерной. Ее применение становится невозможным, когда значение оценки равно нулю.

Оценка стандартной неопределенности по типу А

Оценивание стандартной неопределенности по типу А может основываться на любых обоснованных методах статистической обработки данных, таких как:

- расчет стандартного отклонения и среднего значения на основании серии наблюдений;
- использование метода наименьших квадратов для подбора кривой к данным и для получения соответствующих оценок параметров аппроксимации и их стандартных отклонений;
- проведение дисперсионного анализа для идентификации и определения значений отдельных случайных эффектов в измерениях, чтобы эти эффекты могли быть правильно приняты во внимание при оценивании неопределенности.

В качестве примера оценивания по типу А можно рассмотреть величину X , для которой были получены n независимых наблюдений в одинаковых условиях измерения.

В этом случае оценкой величины X будет среднее арифметическое значение или среднее $\bar{x}$ из n наблюдений x_i ($i = 1, 2, \dots, n$):

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

$$u_A = [\sum(x_i - \bar{x})^2 / n \cdot (n - 1)]^{1/2} \quad (3)$$

Оценка стандартной неопределенности по типу В

Оценивание (стандартной неопределенности) по типу В основывается на базе научного суждения, основанного на всей доступной информации о возможной изменчивости X_i . Фонд информации может включать:

- данные предварительных измерений;
- данные, полученные в результате опыта, или общие знания о поведении и свойствах соответствующих материалов и приборов;
- спецификация изготовителя;
- данные, которые приводятся в свидетельствах о калибровке и в других сертификатах;
- неопределенности, приписываемые справочным данным, взятым из справочников.

Имеющуюся информацию о величинах X_i необходимо правильно описать с помощью функции распределения вероятностей, чтобы затем определить оценки величин и их стандартные отклонения. При этом используются следующие основные распределения:

- 1) прямоугольное (равномерное);
- 2) треугольное;
- 3) трапецеидальное;
- 4) U - образное (арксинуса);
- 5) нормальное (Гаусса).

В Приложении Г продемонстрированы расчеты стандартной неопределенности при известном виде распределения значений величины, а также описаны принципы выбора вида распределения в зависимости от имеющейся информации о величине.

5.3 Анализ корреляций

Две входные величины могут быть независимы или связаны между собой, то есть взаимозависимы или коррелированы.

Может существовать значительная корреляция между двумя входными величинами, если при их определении используют один и тот же измерительный прибор, физический эталон измерения или справочные данные, имеющие значительную стандартную неопределенность.

Пренебрежение корреляциями между входными величинами может привести к ошибочной оценке стандартной неопределенности выходной величины. Иногда корреляции могут исключаться с помощью подходящего выбора функции модели.

Мерой взаимной зависимости или корреляции двух случайных величин является ковариация. Ковариация, связанная с оценками двух входных величин X_i и X_j может устанавливаться равной нулю или рассматриваться как пренебрежимо малая, если:

- а) обе входные величины X_i и X_j являются независимыми друг от друга, например, если они в различных, независимых один от другого экспериментах многократно, но не одновременно наблюдались или если они представляют (описывают) результирующую величину различных, независимых друг от друга проведенных исследований или если
- б) одна из входных величин X_i и X_j может рассматриваться как константа или если
- в) исходя из наших знаний и предположений просто не имеется никаких оснований для корреляции между входными величинами X_i и X_j .

Если две входные величины X_i и X_j являются коррелированными в определенной степени, то есть они являются зависимыми друг от друга тем или иным способом, то при оценивании суммарной стандартной неопределенности среди вкладов неопределенностей входных величин должна учитываться их ковариация, которая оценивается по следующей формуле:

$$u(x_i, x_j) = u(x_i)u(x_j)r(x_i, x_j) \quad (i \neq j) \quad (4)$$

Степень корреляции определяется с помощью коэффициента корреляции $r(x_i, x_j)$, ($i \neq j$ и $|r| \leq 1$).

В случае n пар независимых повторных наблюдений двух величин P и Q ковариация их средних арифметических значений $\bar{p}$ и $\bar{q}$ оценивается по формуле:

$$u(\bar{p}, \bar{q}) = s(\bar{p}, \bar{q}) = \frac{1}{n(n-1)} \sum_{k=1}^n (q_k - \bar{q})(p_k - \bar{p}) \quad (5)$$

Оцененный коэффициент корреляции для P и Q получают из уравнения:

$$r(p, q) = \frac{s(\bar{p}, \bar{q})}{s(\bar{p})s(\bar{q})} \quad (6)$$

5.4 Составление бюджета неопределенности

Бюджет неопределенности служит для обобщения и наглядного представления всей полученной и проанализированной ранее информации в количественной форме. Бюджет неопределенности может использоваться для анализа вкладов от каждого источника неопределенности в суммарную неопределенность с целью определения точности измерительного процесса, корректировки модели измерения или поиска способов уменьшения влияния некоторых источников неопределенности.

Бюджет неопределенности представляет собой таблицу, в которой содержится как минимум следующая информация:

- список всех источников неопределенности, то есть входных величин с принятыми в модели обозначениями (п. 5.1);
- полученные по п. 5.2 значения оценок входных величин x_i и связанные с ними

	РГП «Национальный центр аккредитации»	СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения	РИ 03-07.13
--	---------------------------------------	---	-------------

стандартные неопределенности $u(x_i)$;

- коэффициенты чувствительности c_i (см. п. 5.6);
- вклады неопределенности каждой входной величины $u_i(y)$ (см. п. 5.6).

Для занесенных в таблицу числовых значений должны указываться единицы измерений соответствующих величин.

В таблице могут также содержаться другие необходимые данные, такие как: тип оценивания неопределенности, вид распределения, диапазон значений величины, процентный вклад от каждого источника неопределенности в суммарную неопределенность и т. п. Пример такой таблицы представлен в п. 7 Приложения Б.

После составления бюджета неопределенности можно рассчитать оценку выходной величины y в соответствии с п. 5.5 и связанную с ней стандартную неопределенность $u(y)$ в соответствии с п. 5.6.

5.5 Расчет оценки выходной величины

5.5.1 Оценка выходной величины Y , обозначаемая y , является результатом измерения величины, значение которой необходимо установить при проведении измерения. Эту оценку получают из уравнения (1), заменяя входные величины X_i , их оценками x_i .

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_N) \quad (7)$$

При этом предполагается, что значения входных величин являются в прямом смысле лучшими оценками входных величин, что они были откорректированы (были внесены поправки) на влияния и эффекты, значимые для данной модели. Если это не так, то необходимые поправки должны вводиться в модель в качестве отдельных входных величин.

5.5.2 Если функция модели f является суммой или разностью входных величин X_i :

$$f(X_1, X_2, \dots, X_N) = \sum_{i=1}^N p_i X_i \quad (8)$$

где множители p_i для каждой входной величины X_i являются положительными или отрицательными числами, то оценка выходной величины в соответствии с равенством (7) также дает в результате соответствующую сумму или разницу оценок входных величин:

$$y = \sum_{i=1}^N p_i x_i \quad (9)$$

5.5.3 Если функция модели f является произведением или отношением входных величин X_i :

$$f(X_1, X_2, \dots, X_N) = c \prod_{i=1}^N X_i^{p_i} \quad (10)$$

где степени p_i для каждой входной величины X_i , а также общий множитель c являются положительными или отрицательными числами, то оценка выходной величины в свою очередь является соответствующим произведением или отношением оценок входных величин:

$$y = c \prod_{i=1}^N x_i^{p_i} \quad (11)$$

5.6 Расчет стандартной неопределенности выходной величины

Стандартная неопределенность выходной величины Y , обозначаемая $u(y)$, представляет собой стандартное отклонение оценки выходной величины или результата измерений и характеризует разброс значений, которые могут быть с достаточным основанием приписаны измеряемой величине Y . Стандартная неопределенность выходной величины Y получается путем суммирования стандартных неопределенностей входных величин $u(x_i)$ (и их ковариаций в зависимости от обстоятельств), оцененных то типу А или по типу В, используя обычный метод суммирования или объединения стандартных отклонений. Поэтому стандартная неопределенность выходной величины Y является суммарной или комбинированной стандартной неопределенностью, обозначаемой $u_c(y)$.

Применяемый для суммирования стандартных неопределенностей метод в терминах концепции неопределенности называется Законом распространения неопределенностей или "корень из суммы квадратов".

Суммарная стандартная неопределенность вычисляется следующим образом:

1) В случае некоррелированных входных величин:

$$\sqrt{u_c(y)} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i)} \quad (12)$$

2) В случае коррелированных входных величин:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j)} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} u(x_i, x_j)} \quad (13)$$

где $u(x_i, x_j)$ определяется по формуле (4).

Уравнения (12) и (13) базируются на аппроксимации функции модели $Y = f(X_{ind}, X_1, X_2, \dots, X_N)$ рядом Тейлора первого порядка. Это справедливо только для линейных функций. При значительной нелинейности функции f в ряд Тейлора нужно включать члены более высокого порядка в выражение для $u_c(y)$ (уравнения (12) или (13)). Но более правильным и осмысленным решением в этом случае будет "расчет" распределения измеряемой величины, из которого затем рассчитывается математическое ожидание и стандартная неопределенность. В настоящее время для такого расчета используется Метод Монте-Карло.

Частные производные $\frac{\partial f}{\partial x_i}$ в уравнениях (12) и (13) называются коэффициентами чувствительности c_i . Коэффициенты чувствительности показывают, как выходная оценка y изменяется с изменением значений входных оценок $x_1, x_2, \dots, x_N$. Строго говоря, частные

производные представляют собой $\frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial X_i}$, оцененные на математических ожиданиях X_i .

Однако на практике частные производные оцениваются как:

$$c_i = \frac{\partial f}{\partial x_i} = \frac{\partial f}{\partial X_i} \Big|_{x_1, x_2, \dots, x_N} \quad (14)$$

Коэффициенты чувствительности c_i вместо того, чтобы рассчитываться из функции f , иногда определяются экспериментальным путем с помощью измерения в Y , вызванного изменением в выбранном X_i , поддерживая при этом остальные входные величины неизменными. В этом случае знание функции f (или части ее, когда таким образом определяются только некоторые коэффициенты чувствительности) сводится к эмпирическому разложению в ряд Тейлора первого порядка, основанному на измеренных коэффициентах чувствительности.

С учетом формулы (14) формулы (12) и (13) преобразуются в следующие выражения:

1) В случае некоррелированных входных величин:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N [c_i u(x_i)]^2} = \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y)} \quad (15)$$

2) В случае коррелированных входных величин:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i^2 u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N c_i c_j u(x_i) u(x_j) r(x_i, x_j)} =$$

$$= \sqrt{\sum_{i=1}^N u_i^2(y) + 2 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N u_i(y) u_j(y) r(x_i, x_j)} \quad (16)$$

где $r(x_i, x_j)$ определяется из формулы (4) или (6) п.

$u_i(y)$ ($i=1, 2, \dots, N$) является вкладом в стандартную неопределенность, связанную с оценкой y выходной величины, который получается из стандартной неопределенности, связанной с оценкой входной величины x_i по следующей формуле:

$$u_i(y) = c_i u(x_i) \quad (17)$$

В то время как стандартная неопределенность $u(x_i)$ всегда положительна, вклад неопределенности $u_i(y)$ в соответствии с равенством (17) в зависимости от знака коэффициента чувствительности может принимать положительное или отрицательное значение. В случае некоррелированных величин этот знак не играет роли, так как в соответствии с формулой (15) при расчете суммарной стандартной неопределенности вклады неопределенности $u(x_i)$ возводятся в квадрат. В случае коррелированных входных величин $u(x_i)$ знак обязательно должен приниматься во внимание. Так для суммы или разности двух коррелированных величин ($Y = X_1 \pm X_2$), суммарная стандартная неопределенность в соответствии с (16) будет соответственно равна:

	РГП «Национальный центр аккредитации»	СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения	РИ 03-07.13
--	---------------------------------------	---	-------------

$$u^2(y) = u^2(x_1) + u^2(x_2) \pm 2u(x_1)u(x_2)r(x_1, x_2) \quad (18)$$

Если функция модели f является суммой или разностью некоррелированных входных величин X_i , то коэффициенты чувствительности, равные множителям p_i , и равенство (15) приводят к:

$$u_c(y) = \sqrt{\sum_{i=1}^N p_i^2 u^2(x_i)} \quad (19)$$

Если функция модели f является произведением или отношением некоррелированных входных величин X_i , то в этом случае уравнение (14) можно представить в виде:

$$\frac{u_c(y)}{y} = \sqrt{\sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i u(x_i)}{x_i} \right]^2} \quad (20)$$

Это уравнение имеет такой же вид как и уравнение (15), но с суммарной стандартной неопределенностью, выраженной как относительная суммарная стандартная неопределенность $u_c(y)/|y|$ ($|y| \neq 0$) и стандартными неопределенностями входных величин $u(x_i)$, выраженных как относительные стандартные неопределенности $u(x_i)/|x_i|$ ($|x_i| \neq 0$).

5.7 Расчет расширенной неопределенности

5.7.1 Хотя суммарная стандартная неопределенность повсеместно используется для выражения неопределенности, а также по предложению Международного комитета бюро мер и весов МКМВ при представлении результатов всех международных сличений или других работ под эгидой МКМВ и Консультативных Комитетов, в некоторых случаях в торговле, промышленности и регулирующих актах, а также когда дело касается здоровья и безопасности, часто необходимо дать меру неопределенности, которая указывает интервал для результата измерений, в пределах которого, можно ожидать, находится большая часть распределения значений, которые можно с достаточным основанием приписать измеряемой величине. Такой дополнительной мерой неопределенности является *расширенная неопределенность*, обозначаемая U .

5.7.2 Расширенную неопределенность U получают путем умножения стандартной неопределенности выходной величины $u(y)$ на коэффициент охвата k :

$$U = k u(y) \quad (21)$$

5.7.3 В случае указания расширенной неопределенности результат измерений выражается в виде интервала $Y = y \pm U$, который можно также записать в виде $(y - U \leq Y \leq y + U)$. Данная запись означает, что наилучшей оценкой значения, приписываемого измеряемой величине Y , является y , и что интервал от $y - U$ до $y + U$ содержит, можно ожидать большую часть распределения значений, которые можно с достаточным основанием приписать величине Y .

5.7.4 Значение коэффициента охвата k выбирается на основе уровня доверия p , требуемого интервалом от $y - U$ до $y + U$, и для этого необходимо полное знание о распределении вероятностей значений выходной величины, характеризуемого оценкой выходной величины и ее стандартной неопределенностью.

В тех случаях, при которых измеряемой величине может приписываться нормальное распределение вероятностей, для расчета расширенной неопределенности $U_p = k_p u_c(y)$, которая обеспечивает уровень доверия p , можно использовать для k_p значения из нормального закона распределения (см. таблицу 1).

Таблица 1

Уровень доверия p , (%)	Коэффициент охвата, k_p
68,27	1
90	1,645
95	1,960
95,45	2
99	2,576
99,73	3

Часто на практике принимают $k = 2$ для интервала, имеющего уровень доверия 95 %.

Для использования таких значений, необходимо также, чтобы оценки неопределенностей входных величин были достаточно надежными. Так как, например, при оценивании стандартной неопределенности по типу А из малого числа ($n < 10$) повторных результатов наблюдений неопределенность такой оценки ("неопределенность неопределенности") может достигать 50 % при $n = 3$.

5.7.5 Если одно из названных условий (нормальное распределение или достаточная надежность) не выполнено, то для указанных коэффициентов получается расширенная неопределенность, которая соответствует вероятности покрытия меньшей, чем приведенная. В этих случаях должны применяться другие методы, чтобы установить, что значение расширенной неопределенности соответствует примерно такой же вероятности покрытия как в нормальном случае. При этом можно выделить следующие ситуации:

1) Когда распределение вероятностей выходной величины является прямоугольным. Это может быть в случае, когда вклад источника неопределенности входной величины, имеющей прямоугольное распределение, в суммарную стандартную неопределенность, является доминирующим, то есть значение такого вклада больше, чем суммарная стандартная неопределенность всех остальных входных величин (в три раза и более). В этом случае $p = 95$ % $k_p = 1,65$, а для $p = 99$ % $k_p = 1,71$. Примером такой ситуации является калибровка показывающих цифровых приборов с низкой разрешающей способностью при условии, что конечная разрешающая способность - единственный доминирующий источник в бюджете неопределенности.

2) Когда распределение вероятностей результата измерения описывается распределением Стьюдента (t -распределением) с эффективной степенью свободы ν_{eff} . Это происходит в случае, когда стандартная неопределенность входной величины обладает не достаточной надежностью. Критерий надежности в общем полностью выполняется, если все стандартные неопределенности, оцененные по типу А, определялись на основании ряда повторных наблюдений, количество которых более 10. Такой метод определения k_p с помощью эффективных степеней свободы ν_{eff} представлен в приложении В.

5.7.6 В остальных случаях, то есть во всех случаях, в которых принятие нормального распределения хорошо не обосновано необходимо добывать информацию о действительном

	РГП «Национальный центр аккредитации»	СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения	РИ 03-07.13
--	---------------------------------------	---	-------------

распределении вероятностей значений выходной величины, и из него определять значение коэффициента охвата, который соответствует необходимой вероятности охвата.

5.8 Представление конечного результата измерений

5.8.1 При составлении отчета о неопределенности следует иметь в виду, что количество информации, необходимое для документирования результата измерений, зависит от предполагаемого использования последнего.

5.8.2 При подробном описании того, как был получен полный результат измерения, который состоит из оценки и неопределенности (стандартной и расширенной) измеряемой величины, можно воспользоваться формой протокола, приведенной в Приложении Б.

5.8.3 При записи численного полного результата измерений, состоящего из оценки и неопределенности измеряемой величины, рекомендуется применять следующие приведенные ниже способы. В качестве примера рассмотрим эти способы записи для эталона массы m_s с номинальным значением массы 100 г.

При записи численного полного результата измерений, состоящего из оценки и неопределенности измеряемой величины, рекомендуется применять следующие приведенные ниже способы. В качестве примера рассмотрим эти способы записи для эталона массы m_s с номинальным значением массы 100 г. Слова в скобках можно опустить для краткости, если u_c определяется где-либо еще в документе, сообщаящем результат измерений.

Если мерой неопределенности является суммарная стандартная неопределенность u_c :

1) $m_s = 100,02147 \text{ г}; u_c = 0,35 \text{ мг}$ или $m_s = 100,02147 \text{ г}; 0,35 \text{ мг}$ или $m_s = 100,02147 \text{ г}; 3,5 \cdot 10^{-6}$;

2) $m_s = 100,02147(35) \text{ г}$;

3) $m_s = 100,02147(0,00035) \text{ г}$ или $m_s = 100,02147 \text{ г} (0,35 \text{ мг})$.

Если мерой неопределенности является расширенная неопределенность U , то лучше всего указать результат в виде $y \pm U$. При этом наиболее полной будет следующая форма записи:

~~$m_s = 100,02147 \pm 0,00079 \text{ г} (k_p = 2)$ или $100,02147 \text{ г} \pm 0,79 \text{ мг} (k_p = 2)$;~~

$m_s = (100,02147 \pm 0,00079) \text{ г}$ при $k = 2, P = 0,95$

В свидетельстве о калибровке должен быть указан полный результат измерений, состоящий из оценки y измеряемой величины и связанной с ней расширенной неопределенностью U в форме $y \pm U$. При этом рекомендуется использовать фразу следующего содержания:

«Указанная расширенная неопределенность является произведением стандартной неопределенности и коэффициента охвата $k = 2$, и при нормальном распределении соответствует вероятности охвата приблизительно равной 95 %. Стандартная неопределенность была определена в соответствии с требованиями документированной процедуры по выражению неопределенности измерений при проводимой калибровке».

6 Рекомендации и примеры по оцениванию неопределенности в измерениях

6.1 Методы и подходы по оценке неопределенности измерений, возникающей в результате отбора проб.

Основной принцип эмпирического подхода – определение оценок правильности и прецизионности. Существуют пять способов его реализации: метод двойных проб, метод разных схем, метод совместных исследований, проверка квалификации при отборе проб и вариографический метод. Все они сводятся к тому, что производится многократный отбор проб и анализ при разных условиях, что учитывает варьирование влияющих факторов. Статистическая модель для описания соотношения между истинным одним измеренным значением концентрации аналита в одной пробе (составной или одиночной) выглядит

Редакция № 2 <i>Изменения №1, №2</i>			стр. 15 из 36
Незарегистрированная распечатанная версия настоящего документа недействительна			

	РГП «Национальный центр аккредитации»	СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения	РИ 03-07.13
--	---------------------------------------	---	-------------

следующим образом:

$$x = X_{\text{true}} + \varepsilon_{\text{sampling}} + \varepsilon_{\text{analysis}},$$

где X_{true} - истинное значение концентрации аналита в целевом объекте, $\varepsilon_{\text{sampling}}$ - суммарная погрешность, обусловленная отбором пробы, $\varepsilon_{\text{analysis}}$ - суммарная погрешность анализа.

Дисперсия результата измерения для единичного целевого объекта, если источники дисперсии независимы, описывается уравнением:

$$\sigma_{\text{meas}}^2 = \sigma_{\text{sampling}}^2 + \sigma_{\text{analysis}}^2,$$

где $\sigma_{\text{sampling}}^2$ - дисперсия между пробами из одного целевого объекта (в большей мере обусловленная неоднородностью аналита), $\sigma_{\text{analysis}}^2$ - дисперсия результатов анализа одной пробы.

Если для аппроксимации использовать статистические оценки дисперсии s^2 получаем:

$$s_{\text{meas}}^2 = s_{\text{sampling}}^2 + s_{\text{analysis}}^2,$$

Стандартную неопределенность u можно оценить через s_{meas} :

$$u = s_{\text{meas}} = (s_{\text{sampling}}^2 + s_{\text{analysis}}^2)^{1/2},$$

Дисперсию, связанную с физической подготовкой пробы можно выразить отдельным членом уравнения или включить в дисперсию отбора пробы.

В случае анализа нескольких целевых объектов модель нужно расширить:

$$x = X_{\text{true}} + \varepsilon_{\text{target}} + \varepsilon_{\text{sampling}} + \varepsilon_{\text{analysis}},$$

где $\varepsilon_{\text{target}}$ - это суммарная погрешность рассеяния концентрации между целевыми объектами и имеет дисперсию $\sigma_{\text{between-target}}^2$.

Пользуясь методами дисперсионного анализа ANOVA получаем оценки дисперсий $\sigma_{\text{between-target}}^2$, $\sigma_{\text{sampling}}^2$ и $\sigma_{\text{analysis}}^2$. неопределенность оценивается аналогично вышеописанному случаю:

$$\sigma_{\text{total}}^2 = \sigma_{\text{between-target}}^2 + \sigma_{\text{sampling}}^2 + \sigma_{\text{analysis}}^2,$$

Для удобства на практике дисперсии заменяют их оценками и получают:

$$s_{\text{total}}^2 = s_{\text{between-target}}^2 + s_{\text{sampling}}^2 + s_{\text{analysis}}^2,$$

Для аналитической химии наиболее простым для реализации является метод двойных проб. Один отборщик повторяет отбор небольшой части первичных проб (примерно 10 %, но не менее чем из восьми объектов). Если есть только один объект, то все восемь двойных проб отбираются непосредственно из него, но в этом случае оценка неопределенности будет описывать только этот объект. Обе повторные пробы подвергают физической подготовке и получают две отдельные тестовые пробы. Из каждой тесовой пробы получают по две тестовые порции и затем анонимно выполняют химический анализ в условиях сходимости.

Следует учесть, что данный «сбалансированный план» не учитывает какое-либо смещение, связанное с отбором проб. Если в прошлом лаборатория уже получала оценку аналитической части неопределенности измерения в другом эксперименте, то можно проверить, близка ли сходимость, полученная в этом эксперименте к сходимости, полученной ранее. Второй вариант – использовать оценку смещения, полученную с использованием стандартных образцов. Эту оценку затем можно объединить со сходимостью и получить неопределенность измерения. Случайную составляющую неопределенности можно оценить с помощью дисперсионного анализа ANOVA путем объединения двух оценок s_{sampling} и s_{analysis} .

Расширенная неопределенность для доверительной вероятности 95% вычисляется по

Редакция № 2 <i>Изменения №1, №2</i>			стр. 16 из 36
Незарегистрированная распечатанная версия настоящего документа недействительна			

	РГП «Национальный центр аккредитации»	СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения	РИ 03-07.13
--	---------------------------------------	---	-------------

формуле:

$$U = 2s_{meas}.$$

U можно выразить как относительную расширенную неопределенность по отношению к полученному значению x в процентах:

$$U = 100(2s_{meas} / x) \% .$$

Аналогично можно выразить относительную расширенную неопределенность для отбора пробы и анализа по отдельности:

$$U = 100(2s_{sampling} / x) \% \text{ и } U = 100(2s_{analysis} / x)\%.$$

Исследования, проводимые в рамках системы менеджмента окружающей среды, показали, что составляющие неопределенности, связанные с различиями между операторами и разными схемами отбора зачастую намного меньше, чем составляющие, связанные с гомогенностью целевого объекта.

Используя метод двойных проб, мы получаем количественное подтверждение качества отбора проб, а не просто полагаемся на предположение о том, что при правильно проведенной схеме отбора пробы окажутся репрезентативными. Главный недостаток подхода - необязательность определения каких-либо отдельных составляющих неопределенности, что ведет к завышению оценки неопределенности, которая не характерна большинству измерений. Этот эффект может быть минимизирован применением робастной статистики.

Модельный подход основан на заранее заданной модели. Важным элементом этого подхода является бюджет неопределенности, облегчающий учет составляющих, их анализ, позволяющий в дальнейшем осуществить менеджмент измерительного процесса в направлении повышения достоверности получаемых результатов. Для оценивания неопределенности, связанной с отбором проб было предложено применить теорию отбора проб например, теоретическую модель Пьера Ги.

Большинство погрешностей отбора пробы связаны с неоднородностью природы материала (НП) и неоднородностью распределения (НР). По модели ГИ полная погрешность измерения (GEE) складывается из двух составляющих:

$$GEE = TSE + TAE,$$

где TSE – суммарная погрешность отбора пробы, TAE – суммарная погрешность анализа.

$$TSE = (PSE + FSE + GSE) + (IDE + IXE + IPE) + SWE,$$

где PSE – погрешность выбора точки отбора, FSE – фундаментальная погрешность отбора пробы, GSE – погрешность группирования и сегрегации, IDE – погрешность границ инкремента, IXE – погрешность извлечения инкремента, IPE – погрешность подготовки инкремента и пробы, SWE – погрешность присвоения веса.

IDE, IXE, IPE и SWE – это погрешности некорректного отбора пробы, некоторые из них можно отнести к грубым промахам по GUM, поэтому их не следует включать в оценку неопределенности. Для их исключения следует помнить, что эти погрешности создают смещение отбора пробы, которое ведет к увеличению дисперсии непредсказуемым способом. Лучший способ их исключить – это поддерживать измерительное оборудование, методики отбора проб и анализа, а также персонал на должном уровне.

Если погрешности от некорректного отбора пробы устранены, то оставшиеся погрешности можно смоделировать для дальнейшего оценивания неопределенности.

FSE – зависит от числа критических частиц в пробах. Для однородных газов и жидкостей эта погрешность крайне мала, однако для твердых веществ, порошков и дисперсных материалов она может быть очень большой. Если физическая подготовка пробы проведена корректно, то FSE можно использовать для оценивания составляющих дисперсии, возникающих на этапах подготовки. Если предполагаем число критических частиц в пробе



можно оценить функцией размера пробы, то можно использовать биномиальное распределение или распределение Пуассона как модели отбора пробы. В случае отсутствия такой информации требуется предварительное детальное исследование минерального состава, размера зерен и формы существования аналита в материале. Это относится к недостатку модельного подхода, так как он требует оценок или идеализированных допущений относительно восьми типов погрешности отбора проб (Применение теории отбора проб, при оценивании неопределенности.: Клевитская Е.Д., Демидов И.В., Савкова Е.Н. – БНТУ).

Вывод: эмпирические методы являются применимыми для разных материалов, их реализация требует меньше затрат. Модельные подходы дают более детальную оценку известных источников неопределенности и подходят для применения в течение длительного времени в рутинной деятельности лаборатории.

6.2 Пример 1: Определение объёма мерной посуды (колбы)

При заполнении мерной посуды до метки объём посуды подвержен влиянию трех основных источников неопределенности:

- 1.— неопределенность указанного внутреннего объёма сосуда;
- 2.— колебания при заполнении мерной посуды;
- 3.— отличие температуры сосуда и раствора от температуры, при которой проводилась калибровка.

Вычислим неопределенность объёма водного раствора отмеренного колбой с указанным внутренним объёмом 250 см^3 с погрешностью $0,15 \text{ см}^3$.

1) неопределенность внутреннего объёма рассчитываем из данных калибровки ($a = 0,15 \text{ см}^3$), ввиду равномерного распределения рассчитываем стандартное отклонение $U_k(V)$ по типу В:

$$U_k(V) = 0.15 / \sqrt{3} = 0.087 \text{ см}^3.$$

2) неопределенность, обусловленная колебаниями при заполнении объёма, оценивается на основании эксперимента по определению сходимости с конкретной колбой. Эксперимент проводится с заполнением водой и взвешиванием колбы.

Стандартное отклонение, при повторных операциях, по заполнению и взвешиванию колбы, дало значение:

$$U_a(V) = 0.014 \text{ см}^3.$$

3) влияние отличия температуры от температуры калибровки, может быть рассчитано на основе оценки температурного диапазона и коэффициентов объёмного расширения α . Из обоснованных предположений считаем, что возможные колебания температуры находятся в пределах $\pm 3^\circ\text{C}$. С учётом предела колебаний температуры ($T = 3^\circ\text{C}$) и коэффициента объёмного расширения воды, $\alpha = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ рассчитываем интервал a возможных изменений объёма воды по формуле:

$$a = V \cdot \sqrt{3} \cdot \alpha$$

для колбы с внутренним объёмом ~~205 см~~ 250 см^3 получаем интервал:

$$\begin{aligned} a &= 250 \cdot 3 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4} = 0,157 \text{ см}^3; \\ a &= 250 \text{ см}^3 \times 3^\circ\text{C} \times 2,1 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1} = 0,157 \text{ см}^3; \end{aligned}$$

Пределы $\pm 0,157 \text{ см}^3$ определяют границы интервала, внутри которого предполагается равномерное распределение вероятностей.

Поэтому, чтобы получить стандартную неопределенность $U_t(V)$, интервал делим на $\sqrt{3}$:

$$U_t(V) \pm 0,157 / \sqrt{3} = 0,11 \text{ см}^3.$$

	РГП «Национальный центр аккредитации»	СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения	РИ 03-07.13
--	---------------------------------------	---	-------------

Суммируя три составляющие неопределенности $U_k(V)$, $U_a(V)$, $U_t(V)$ получим суммарную неопределенность $U(Y)$ объема колбы V :

$$U_t(V) = \sqrt{U^2_k(V) + U^2_a(V) + U^2_t(V)} = \sqrt{0,087^2 + 0,014^2 + 0,11^2} = \sqrt{0,019865} = 0,141 \text{ см}^3;$$

Вклады, рассчитанные по данному уравнению, представлен на диаграмме:

Вклады (бюджет) составляющих неопределенность объема, %

Вывод: Объем мерной посуды $V = 250 \text{ см}^3$.

С суммарной стандартной неопределенностью $U(V) = 0,14 \text{ см}^3$.

6.3 Пример 2: Определение свинца в воде методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой и двойным изотопным разбавлением

1. Введение

Этот пример показывает, как понятие неопределенности можно применить к измерению молярного содержания свинца в пробе воды с помощью масс-спектрометрии с изотопным разбавлением (IDMS) и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS).

Общее введение в масс-спектрометрию с двойным изотопным разбавлением

Масс-спектрометрия с изотопным разбавлением признана Консультативным Комитетом по Количеству Вещества (CCQM) в качестве метода, который может стать первичным методом измерений. Для этого метода имеется хорошо определенное выражение, описывающее измеряемую величину. В простейшем случае изотопного разбавления с использованием добавки изотопно-обогащенного стандартного образца измеряют отношения интенсивностей изотопных пиков в пробе, добавке и смеси с известными массами пробы и добавки. Молярное содержание элемента в пробе определяется из выражения:

$$c_x = c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} - R_{xi})}{\sum_i (K_{yi} - R_{yi})} \quad (1)$$

где c_x и c_y — молярное содержание элемента в пробе и добавке соответственно (для обозначения молярного содержания здесь используется символ c вместо символа k [1], чтобы избежать путаницы с поправочными коэффициентами K и коэффициентами охвата K); m_x и m_y — масса пробы и масса добавки; R_x, R_y и R_b — отношения интенсивностей изотопных пиков. Индексы x, y и b относятся, соответственно, к пробе, добавке и смеси. Выбирают один изотоп, обычно наиболее распространенный для пробы, и изотопные отношения для всех остальных изотопов выражают относительно выбранного. Затем определенную пару изотопов: изотоп сравнения и, предпочтительно, изотоп, наиболее распространенный для добавки, выбирают в качестве контрольного изотопного отношения, например, $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$. R_{xi} и R_{yi} есть все возможные изотопные отношения в пробе и добавке соответственно. Для изотопа сравнения это отношение равно 1. K_{xi} , K_{yi} и K_b представляют собой коэффициенты, вводящие поправку на дискриминацию по массам для отдельных изотопных отношений, связанных с пробой, добавкой и смесью соответственно. Коэффициенты K находят с помощью стандартного образца изотопного состава согласно уравнению:

$$K = K_0 + K_{\text{bias}}, \quad \text{где} \quad K_0 = \frac{R_{\text{certified}}}{R_{\text{observed}}} \quad (2)$$

Здесь K_0 — поправочный коэффициент на дискриминацию по массам в момент времени "ноль", K_{bias} — коэффициент смещения, используемый, когда коэффициент K вводит поправку в изотопные отношения, измеряемые в разные моменты времени в ходе эксперимента. K_{bias} включает также другие возможные источники смещения, такие как поправку на мертвое время

усилителя, влияние матрицы и др. $R_{certified}$ есть изотопное отношение, взятое из сертификата на стандартный образец изотопного состава, а $R_{observed}$ наблюдаемое отношение интенсивностей изотопных пиков для этого стандартного образца. В экспериментах по IDMS с использованием индуктивно-связанной плазмы разделение ионов по массам изменяется во времени, что обуславливает необходимость отдельных поправок на дискриминацию по массам для всех отношений интенсивностей изотопных пиков в уравнении (1).

Стандартный образец, обогащенный определенным изотопом, часто отсутствует.

Чтобы преодолеть эту трудность, применяют "двойное изотопное разбавление". Эта методика использует менее изученный изотопно-обогащенный материал- добавку вместе с аттестованным образцом (он обозначен через z), имеющим природный изотопный состав. Аттестованный образец с природным составом выступает здесь в качестве исходного образца (эталоны). Используют две смеси: смесь b является смесью пробы и обогащенной добавки, как и в уравнении (1); вторую смесь b' готовят из упомянутого исходного образца z и обогащенного

$$c_z = c_y \cdot \frac{m_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{z1} \cdot R_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})} \quad (3)$$

материала y . Это дает выражение, похожее на уравнение (1):

где c_x — молярное содержание элемента в исходном образце, m_z - масса образца, взятая для приготовления новой смеси, а m'_y - масса обогащенного раствора-добавки. $K'h$, $R'b$, K_{z1} и R_{z1} есть поправочные коэффициенты K и изотопное отношение для новой смеси и исходного образца

$$\frac{c_x}{c_z} = \frac{c_y \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{x1} \cdot R_{x1})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}}{c_y \cdot \frac{m_y}{m_z} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{z1} \cdot R_{z1}} \cdot \frac{\sum_i (K_{z1} \cdot R_{z1})}{\sum_i (K_{yi} \cdot R_{yi})}} \quad (4)$$

соответственно. Деление уравнения (1) на уравнение (3) дает:

Упрощая это уравнение и вводя поправку на холостой опыт c_{blank} , получим:

$$c_x = c_z \cdot \frac{m_y}{m_x} \cdot \frac{m_z}{m_y} \cdot \frac{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b}{K_b \cdot R_b - K_{x1} \cdot R_{x1}} \times \frac{K_b \cdot R_b - K_{z1} \cdot R_{z1}}{K_{y1} \cdot R_{y1} - K_b \cdot R_b} \cdot \frac{\sum_i (K_{xi} \cdot R_{xi})}{\sum_i (K_{zi} \cdot R_{zi})} - c_{blank} \quad (5)$$

Уравнение (5) – это окончательное выражение, в которое уже не входит переменная c_y .

Числовой индекс при R представляет следующие действительные изотопные отношения:



$$R_1 = n(^{208} \text{Pb}) / n(^{206} \text{Pb});$$

$$R_2 = n(^{206} \text{Pb}) / n(^{206} \text{Pb});$$

$$R_3 = n(^{207} \text{Pb}) / n(^{206} \text{Pb});$$

$$R_4 = n(^{204} \text{Pb}) / n(^{206} \text{Pb})$$

Все параметры приведены в табл. 1

2. Этап 1: Описание

Общая методика измерений представлена в табл. 2. Входящие в нее вычисления и измерения описаны ниже.

Нахождение молярного содержания c_x

Для данного определения свинца в воде готовили четыре смеси каждого типа: b' (исходный образец + добавка) и b (проба + добавка). Это дает четыре значения c_x . Одно из этих определений (этапы 1 -4 в табл. 2) детально описано далее. Выдаваемое значение c_f представляет собой среднее этих четырех определений.

Вычисление молярной массы

Ввиду колебаний природного изотопного состава некоторых элементов, например, свинца, следует определить молярную массу M исходного образца, поскольку она будет влиять на молярное содержание сг. Молярная масса $M(E)$ элемента E численно равна атомной массе элемента E , $A_r(E)$. Атомную массу можно вычислить в соответствии с общим выражением:

$$A_r(E) = \frac{\sum_{i=1}^p R_i \cdot M(^i E)}{\sum_{i=1}^p R_i} \quad (6)$$

в котором значения R_i представляют собой истинные изотопные отношения элемента E , а $M(^i E)$ есть табличные массы ядер.

Отметим, что изотопные отношения в уравнении (6) должны представлять собой абсолютные отношения, т.е. в них должны быть внесены поправки на дискриминацию по массам. При использовании соответствующих индексов это приводит к уравнению (7). Для этих вычислений массы ядер брали из литературы [2], тогда как отношения Лг. и коэффициенты $K_0(z_i)$ находили экспериментально (см. табл. 8). В результате получено:

$$M(\text{pb, Образец1}) = \frac{\sum_{i=1}^p K_{zi} \cdot R_{zi} \cdot M_z(^i E)}{\sum_{i=1}^p K_{zi} \cdot R_{zi}} \quad (7)$$

$$= 207,21034 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}.$$

**Таблица 2. Сводка параметров для метода масс-спектрометрии
с изотопным разбавлением**

Параметр	Описание	Параметр	Описание
m_x	Масса пробы в смеси b , г	m_y	Масса обогащенной добавки в смеси b , г
m'_y	Масса обогащенной добавки в смеси b' , г	m_z	Масса исходного образца в смеси b' , г
c_x	Молярное содержание элемента в пробе x , моль·г ⁻¹ или мкмоль·г ⁻¹	c_z	Молярное содержание элемента в исходном образце z , моль г ⁻¹ или мкмоль·г ⁻¹
c_y	Молярное содержание элемента в добавке y , моль·г ⁻¹ или мкмоль·г ⁻¹	c_{blank}	Наблюдаемое молярное содержание элемента в холостом опыте, моль·г ⁻¹ или мкмоль·г ⁻¹
R_b	Измеренное изотопное отношение в смеси b $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$	K_b	Поправочный коэффициент на смещение при R_b
R'_b	Измеренное изотопное отношение в смеси b' $n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$	K'_b	Поправочный коэффициент на смещение при R'_b
R_{y1}	Измеренное изотопное отношение обогащенного изотопа к изотопу сравнения в обогащенной добавке	K_{y1}	Поправочный коэффициент на смещение при R_{y1}
R_{z1}	Все изотопные отношения для исходного образца: R_{z1} , R_{z2} и т.д.	K_{z1}	Поправочные коэффициенты на смещение при R_{z1}
R_{x1}	Все изотопные отношения в анализируемой пробе	K_{x1}	Поправочные коэффициенты на смещение при R_{x1}
R_{x1}	Измеренное изотопное отношение обогащенного изотопа к изотопу сравнения в пробе x	R_{z1}	Измеренное изотопное отношение обогащенного изотопа к изотопу сравнения в исходном образце

Общая методика

Этап	Описание
1	Приготовление исходного образца
2	Приготовление смесей b и b'
3	Измерение изотопных отношений
4	Вычисление молярного содержания свинца в пробе, c_x
5	Оценивание неопределенности c_x

Измерение коэффициентов K и изотопных отношений

Выше уже говорилось, что для введения поправки на дискриминацию по массам ноклт, ?-изот коэффициент K в соответствии г уравнением (2). Коэффициент K_o можно найти с помощью стандартного образца, аттестованного по изотопному составу. В данном случае для контроля возможного изменения коэффициента K_o использовали образец NIST SRM 981. Значения K_o находят до и после измерения отношения интенсивностей изотопных пиков, которое подлежит исправлению. Типичная последовательность измерений такова: 1) — холостой опыт, 2) - NIST SRM 981, 3) - холостой опыт, 4) - смесь 1, 5) - холостой опыт, 6) - NIST SRM 981, 7) - холостой опыт, 8) - анализируемая проба и т.д.

Холостой опыт необходим не только для введения соответствующей поправки, он используется также для контроля фона. Серию новых измерений не начинали до тех пор, пока холостой опыт не давал постоянный фоновый сигнал, отвечающий нормальному уровню. Отметим, что до проведения измерений анализируемую пробу, смеси, добавку и исходный образец разбавляли до необходимого молярного

содержания. Результаты измерения изотопных отношений и вычисленные коэффициенты K_o и K_{bias} сведены в табл. 8.

Приготовление исходного образца и вычисление молярного содержания c_z

Были приготовлены два исходных образца, каждый из разных кусочков металлического свинца с химической чистотой $w = 99,999\%$. Эти два кусочка были взяты из одной партии высокочистого свинца. Кусочки растворяли при осторожном нагревании приблизительно в 10 мл разбавленной азотной кислоты (1:3) (по массе) с последующим разбавлением. Из каждого исходного образца готовили две смеси. Численные значения для одного из этих образцов представлены ниже.

Растворили 0,36544 г свинца, m_1 , и далее разбавили раствором HNO_3 ($0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) до общей массы $d_1 = 196,14 \text{ г}$. Этот раствор назван *Образец 1*. Необходим более разбавленный раствор, и $m_2 = 1.0292 \text{ г}$. *Образца 1* разбавили раствором HNO_3 ($0.5 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$) до общей массы $d_2 = 99.931 \text{ г}$. Этот раствор назван *Образец 2*. Молярное содержание свинца в *Образце 2* вычисляют по уравнению:

$$\begin{aligned}
 c_z &= \frac{m_2}{d_2} \cdot \frac{m_1 \cdot w}{d_1} \cdot \frac{1}{M(\text{Pb, Образец 1})} \\
 &= 9,2605 \times 10^{-8} \text{ моль} \cdot \text{г}^{-1} \\
 &= 0,092605 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}.
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

Приготовление смесей

Известно, что массовая доля свинца в пробе также лежит в этом диапазоне. В табл. 3 приведены данные по взвешиванию для двух смесей, использованных в примере.

Установление поправки холостого опыта c_{blank}

В данном случае поправка холостого опыта установлена с помощью внешней градуировки. Более обстоятельный подход состоит во внесении обогащенной добавки в холостую пробу и ее обработке аналогично анализируемой пробе. Однако вследствие того, что в данном примере использовались только реактивы высокой чистоты, это могло бы привести к крайним значениям изотопных отношений в смесях и, как следствие, - к недостаточной надежности процедуры с введением обогащенной добавки. Значение молярного содержания свинца в холостом опыте измеряли четыре раза при внешней градуировке, и найденное значение c_{blank} равно $4,5 \cdot 10^{-7} \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ со стандартной неопределенностью $4,0 \cdot 10^{-7} \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$ (оценка по типу A).

Таблица 3

Смесь	b		b'	
	До бавка	Пр оба	Доба вка	Обра зец 2
Используй ванные растворы				
Обозначе ния	m_y	m_x	$m' \cdot y$	m_z
Масса, г	1,1 360	1,0 440	1,065 4	1,102 9

Вычисление молярного содержания c_x

Подстановка измеренных и вычисленных значений (табл. A.7.8) в уравнение (5) дает $c_x = 0,053738 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Результаты четырех определений приведены в табл. A.7.4.

Этапы 2 и 3: Выявление и количественное описание источников неопределенности

Стратегия вычисления неопределенности

Если уравнения (2), (7) и (8) подставить в конечное уравнение (5) метода IDMS, то слишком большое число параметров в этом уравнении сделало бы работу с ним затруднительной. Чтобы упростить задачу, коэффициенты K_0 и молярное содержание исходного раствора, а также связанные с ними неопределенности вычислялись по отдельности, а затем вводились в уравнение (5). Такой прием не влияет на конечную суммарную неопределенность c_x и потому он рекомендуется по практическим соображениям.

Для вычисления суммарной стандартной неопределенности $u_c(c_x)$ использованы значения одного из измерений, описанных в разделе 2. Суммарная неопределенность вычисляется с помощью метода электронных таблиц.

Неопределенность коэффициентов K i) Неопределенность K_0

Коэффициенты K вычисляются согласно уравнению (2); использование значений K_{x1} дает для K_0

$$K_0(x1) = \frac{R_{\text{certified}}}{R_{\text{observed}}} = \frac{2,1681}{2,1699} = 0,9992. \quad (9)$$

Чтобы вычислить неопределенность K_0 , мы сначала должны обратиться к сертификату, в котором аттестованное изотопное отношение, равное 2,1681, имеет установленную неопределенность 0,0008, основанную на 95%-ом доверительном интервале. Для преобразования этой неопределенности в стандартную неопределенность делим это значение на 2. Это дает стандартную неопределенность $u(R_{\text{certif}}) = 0,0004$. Наблюдаемое отношение интенсивностей изотопных пиков $R_{\text{observed}} = n(^{208}\text{Pb})/n(^{206}\text{Pb})$ имеет стандартную неопределенность 0,0025 (в виде отн. станд. откл.).

Таблица 4

Номер определения	c_x МКМОЛЬ·Г ⁻¹
1 (наш пример)	0,053738
2	0,053621
3	0,53610
4	0,53822
Среднее значение	0,05370
Экспериментальное стандартное отклонение (s)	0,0001

Суммарную неопределенность коэффициента K можно вычислить следующим образом:

$$\frac{u_c(K_0(x1))}{K_0(x1)} = \sqrt{\left(\frac{0,0004}{2,1681}\right)^2 + (0,0025)^2} = 0,002507. \quad (10)$$

$$\frac{u_c(K_0(x1))}{K_0(x1)} = \sqrt{\left(\frac{0,0004}{2,1681}\right)^2 + (0,0025)^2} = 0,002507. \quad (10)$$

Полученное значение ясно указывает, что составляющие неопределенности, связанные с аттестованными изотопными отношениями, пренебрежимо малы. Поэтому для нахождения неопределенностей коэффициентов K_0 мы будем использовать только неопределенности измеренных изотопных отношений R_{observed} .

Неопределенность K_{bias}

Этот коэффициент смещения вводится для учета возможных отклонений в значении поправочного коэффициента дискриминации по массам. Как можно видеть из уравнения (2), имеется смещение, связанное с каждым коэффициентом K . В нашем случае значения этих смещений неизвестны, и мы принимаем, что они равны нулю. С каждым смещением связана, конечно, какая-то неопределенность, и ее следует учитывать при вычислении окончательной неопределенности. В принципе, смещение можно было бы учесть так, как это сделано в уравнении используя фрагмент уравнения (5) и параметры $K_{y1} R_{y1}$:

$$c_x = \dots \cdot \frac{(K_0(y1) + K_{\text{bias}}(y1) \cdot R_{y1} - \dots)}{\dots} \cdot \dots (11)$$

Значения всех смещений $K_{\text{bias}}(y_i, x_i, z_i)$ равны $(0 \pm 0,001)$. Эта оценка основана на длительном опыте измерений свинца методом масс-спектрометрии с изотопным разбавлением. Не все параметры $K_{\text{bias}}(y_i, x_i, z_i)$ включены в табл. 5, табл. 6 или в уравнение (5), но они используются во всех, вычислениях неопределенности.

Неопределенность измерения масс

В данном случае все взвешивания проводились в лаборатории, специализирующейся на точных измерениях массы. Применявшаяся при этом методика состояла в компарировании взвешиваемого образца с двумя калиброванными гирями большей и меньшей массы. Для каждого образца эту процедуру повторяли не менее шести раз. При этом учитывали поправку на выталкивающую силу воздуха. (Поправки на примеси в воздухе не вводили). Неопределенности, взятые из протоколов взвешивания, рассматривались как стандартные неопределенности - они приведены в таб. A7.8.

Неопределенность молярного содержания свинца c_z

Неопределенность атомной массы Pb

Прежде всего, найдем суммарную неопределенность молярной массы исходного образца (Образец 1). Значения, приведенные в Табл. 5, известны или были измерены.

В соответствии с уравнением (7) вычисление молярной массы проводят по формуле:

$$\frac{K_{z1} \cdot R_{z1} \cdot M_1 + R_{z2} \cdot M_2 + K_{z3} \cdot R_{z3} \cdot M_3 + K_{z4} \cdot R_{z4} \cdot M_4}{K_{z1} \cdot R_{z1} + K_{z2} \cdot R_{z2} + K_{z3} \cdot R_{z3} + K_{z4} \cdot R_{z4}} (12)$$

Для вычисления суммарной стандартной неопределенности молярной массы Pb в исходном растворе использовали метод электронных таблиц. Всего было выполнено по восемь измерений каждого изотопного отношения и коэффициента K_0 . В результате для молярной массы M (Pb , Образец 1) получено значение $207,2103 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ с неопределенностью $0,0010 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Таблица 5

	Значение	Стандартная неопределенность	Тип ¹⁾
$K_{\text{bias}}(z_i)$	0	0,001	B
R_{z1}	2,1429	0,0054	A
$K_0(z1)$	0,9989	0,0025	A

$K_0(z3)$	0,9993	0,0035	A
$K_0(z4)$	1,0002	0,0060	A
R_{z2}	1	0	A
R_{z3}	0,9147	0,0032	A
R_{z4}	0,05870	0,00035	A
M_1	207,976636	0,000003	B
M_2	205,974449	0,000003	B
M_3	206,975880	0,000003	B
M_4	203,973028	0,000003	B

Оценивание неопределенности по типу A (статистическими методами) или по типу B (другими методами)

Вычисление суммарной стандартной неопределенности величины c_z

Для вычисления неопределенности молярного содержания свинца c_z в исходном растворе используют уравнение (8) и данные из раздела 2. Неопределенности брали из протоколов навешивания (см. раздел 3). Все параметры, использованные при вычислении, вместе со своими неопределенностями приведены в табл. 6.

Следуя Приложению D суммарная неопределенность $u_c(c_z)$ величины c_z получается равной 0,000028. В итоге найдено $c_z = 0,092606$ мкмоль·г⁻¹ со стандартной неопределенностью 0,000028 мкмоль·г⁻¹ (0,03% в виде отн. станд. откл).

При вычислении $u_c(c_x)$ для определения 1 применялся метод электронных таблиц. Ввиду большого числа параметров в уравнении (5) эта таблица здесь не представлена. Значения параметров и их неопределенности, а также суммарная неопределенность c_x сведены в табл. 8.

Таблица 6

Параметр	Значение	Неопределенность
Массы свинца, $m_1(z)$	0,36544	0,00005
Общая масса раствора после первого разбавления, $d_1(z)$	196,14	0,03
Аликвота для второго разбавления, $m_2(z)$	1,0292	0,0002
Общая масса раствора после второго разбавления, $d_2(z)$	99,931	0,01
Степень чистоты металлического свинца, w (массовая доля)	0,99999	0,000005
Молярная масса свинца в исходном образце, M (г·моль ⁻¹)	207,2104	0,0010

Этап 4: Вычисление суммарной стандартной неопределенности

Среднее значение и экспериментальное стандартное отклонение для четырех определений приведены в табл. 7. Исходные значения взяты из табл. 4 и табл. 8.

В методе масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, как и во многих других нерядовых аналитических определениях, полный статистический контроль может потребовать чрезвычайно больших затрат сил и времени. В таком случае хороший способ проверить, не пропущен ли какой-либо из источников неопределенности, состоит в сравнении неопределенностей, полученных как оценки

по типу А, с экспериментальным стандартным отклонением (в данном случае - четырех) параллельных определений. Если экспериментальное стандартное отклонение больше чем оцененные по типу А вклады от источников неопределенности, это может означать, что измерительный процесс недостаточно изучен. Исходя из данных табл. 8 сумму оцененных по типу А.

Таблица 7

Определение 1, мкмоль·г ⁻¹	Определения 1-4, мкмоль·г ⁻¹
$C_x = 0,05374$	$C_{x=0,05370}$
	$u_c(C_x) = 0,00018$
	$S^{(1)} = 0,00010$

экспериментальных неопределенностей можно оценить как 92,2% общей экспериментальной неопределенности, равной 0,00041 мкмоль ·г⁻¹. Это значение явно больше, чем экспериментальное стандартное отклонение, которое равно 0,00010 мкмоль ·г⁻¹. Это указывает на то, что вклады от оцененных по типу А неопределенностей полностью охватывают экспериментальное стандартное отклонение и что нет необходимости учитывать какие-либо другие составляющие неопределенности типа А, например, связанные с приготовлением смесей. Тем не менее, смещение, связанное с приготовлением смесей, может иметь место. В данном примере предполагается, что такое смещение является незначимым по сравнению с основными источниками неопределенности.

Итак, молярное содержание свинца в пробе воды составляет:

$$C_x = (0,05370 \pm 0,00036) \text{ мкмоль } \cdot \text{г}^{-1}$$

Полученный результат представлен вместе с расширенной неопределенностью, вычисленной с применением коэффициента охвата 2.

Таблица 8

Параметр	Тип оценки неопределенности	Значение	Экспериментальная неопределенность	Вклад в общую $U_c(\%)$	Окончательная неопределенность	Вклад в общую $U_c(\%)$
$\sum K_{bias}$	B	0	0,001	7,2	0,001	37,6
C_z	B	0,09 2605	0,000028	0,2	0,000028	0,8
$K_0(b)$	A	0,99 87	0,0025	14,4	0,00088	9,5
$K_0(b')$	A	0,99 83	0,0025	18,3	0,00088	11,9
$K_0(x1)$	A	0,99 92	0,0025	4,3	0,00088	2,8
$K_0(x3)$	A	1,00 04	0,0035	1	0,0012	0,6
$K_0(x4)$	A	1,00 1	0,006	0	0,0021	0
$K_0(y1)$	A	0,99 99	0,0025	0	0,00088	0
$K_0(z1)$	A	0,99 89	0,0025	6,6	0,00088	4,3
$K_0(z3)$	A	0,99	0,0035	1	0,0012	0,6

	РГП «Национальный центр аккредитации»	СМ. Выражение и оценивание неопределенности результатов измерения	РИ 03-07.13
--	---------------------------------------	---	-------------

)		93				
$K_0(z4)$	A	1,00 02	0,006	0	0,0021	0
m_x	B	1,04 40	0,0002	0,1	0,0002	0,3
m_{y1}	B	1,13 60	0,0002	0,1	0,0002	0,3
m_{y2}	B	1,06 54	0,0002	0,1	0,0002	0,3
m_z	B	1,10 29	0,0002	0,1	0,0002	0,3
R_b	A	0,29 360	0,00073	14,2	0,00026	9,5
R^b	A	0,50 50	0,0013	19,3	0,00046	12,7
R_{x1}	A	2,14 02	0,0054	4,4	0,0019	2,9
R_{x2}	константа	1	0		0	
R_{x3}	A	0,91 42	0,0032	1	0,0011	0,6
R_{x4}	A	0,05 901	0,00035	0	0,00012	0
R_{y1}	A	0,00 064	0,00004	0	0,000014	0
R_{z1}	A	2,14 29	0,0054	6,7	0,0019	4,4
R_{z2}	константа	1	0		0	
R_{z3}	A	0,91 47	0,0032	1	0,0011	0,6
R_{z4}	A	0,05 870	0,00035	0	0,000012	0
C_{blank}	A	4,5·10 ⁻⁷	4,0·10 ⁻⁷	0	2,0·10 ⁻⁷	0
c_x		0,05 374	0,000041		0,000018	
			$\sum A_{вклад} = 92,2$		$\sum A_{вклад} = 60,4$	
			$\sum B_{вклад} = 7,8$		$\sum B_{вклад} = 39,6$	



Приложение А
(~~обязательное~~ *рекомендуемое*)
Источники неопределенностей

1. Метод измерения:

- число наблюдений;
- длительность измерения;
- выбор методики измерения;
- выбор эталона или средства измерений;
 - выбор подходящего фильтра, стандартного образца и т. д.

2. Измерительное оборудование:

- неопределенность калибровки;
- вариация показаний;
- время, прошедшее с момента последней калибровки;
- применяемое программное обеспечение;
- порог чувствительности или конечная разрешающая способность;
 - температура и т. д.

3. Окружающая среда:

- температура;
- влажность;
- давление;
- чистота помещения;
- магнитные и гравитационные поля;
- вибрация;
 - различные излучения, свет и т. д.

4. Измеряемый объект:

- температура;
- поверхность;
- материал;
- размеры;
 - отклонение формы для геометрических измерений и т. д.

5. Оператор:

- измерительное усилие;
- опыт работы;
- выбор средства измерения;
- образование;
- параллакс;
- добросовестность;
- манипулирование (ловкость рук) и т. д.

**Приложение Б**
(~~обязательное~~ *рекомендуемое*)**Отчет о неопределенности (измеряемой величины)**

1. Измерительная задача: дать краткое описание того, как определяется измеряемая величина Y , включая:

- метод и/или методика измерения;
- схема или план измерения;
- используемое оборудование;
- условия измерения;
- *способ отбора пробы*
- *и др.*

2. Модель измерения:

~~2.1~~ **2.1** Выразить математически зависимость между выходной величиной Y и входными величинами X_i , от которых она зависит: $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_N)$. Функция f должна содержать каждую величину, включая все поправки и поправочные множители, которые могут внести значительные составляющие в неопределенность измеряемой величины.

~~2.2~~ **2.2** ~~Перечислить все входные величины с указанием применяемых условных обозначений и единиц измерений, в которых они будут оцениваться, в виде следующей таблицы:~~

~~Таблица Б.1~~

Велич	Единица измерений	Определение или описание

3. Анализ входных величин:~~Таблица Б. 2~~

Входная величина: _____	Тип оценивания неопределенности: _____ Вид распределения: _____ Значение оценки: _____ Интервал, в котором находится значение входной величины: _____ Стандартная неопределенность: _____
Краткое описание того, откуда и на основании каких предположений и предпосылок получены вышеперечисленные данные, или указание источников получения вышеперечисленных данных (справочник, сертификат о калибровке, технические условия, паспорт _____ на _____ средство измерений _____ и _____ т. _____ н.) _____ _____	

~~2.2~~ **2.2** ~~Перечислить все входные величины с указанием применяемых условных обозначений и единиц измерений, в которых они будут оцениваться, в виде следующей таблицы:~~

~~Таблица Б.1~~

Величина	Единица измерений	Определение или описание

4. 3. Анализ входных величин и расчет стандартных неопределенностей как по типу А, так и по типу В:

Результаты наблюдений: список результатов наблюдений, непосредственно считанных с прибора и определение их статистических характеристик:

- среднее арифметическое значение,
- среднее квадратическое отклонение (стандартное отклонение) *и др.*
- ~~стандартная неопределенность:~~

Результаты наблюдений, вычисление по типу А – путем статистического анализа результатов многократных измерений

Таблица Б. 2

<i>№</i>	<i>Физическая величина, измеренная средством измерения</i>	<i>Единица измерения физической величины</i>	<i>Результат полученный при отдельном наблюдении</i>	<i>Среднее арифметическое из N-наблюдений</i>	<i>Среднее квадратическое отклонение</i>
<i>1</i>	<i>2</i>	<i>3</i>	<i>4</i>	<i>5</i>	<i>6</i>

~~Краткое описание того, откуда и на основании каких предположений и предпосылок получены данные в качестве источников неопределенности (информация из справочников, сертификаты о калибровке, технические условия, паспорта на эталонные средства измерения и т.д.).~~

~~Расчет стандартной неопределенности выходной величины;~~

~~— вычисление по типу А – путем статистического анализа результатов многократных измерений;~~

~~- Вычисление по типу В – с использованием других способов, в том числе на основе использования информации со справочных данных.~~

Таблица Б. 3

Входная величина: 	Тип оценивания неопределенности: _____ Вид распределения: _____ Значение оценки: _____ Интервал, в котором находится значение входной величины: _____ Стандартная неопределенность: _____
Краткое описание того, откуда и на основании каких предположений и предпосылок получены вышеперечисленные данные, или указание источников получения вышеперечисленных данных (справочник, сертификат о калибровке, технические условия, паспорт на средство измерений и т. п.) 	

5. 4. Корреляции: проанализировать входные величины на предмет их корреляции и рассчитать коэффициенты корреляции для всех коррелированных входных величин с указанием методов их расчета.

6. 5. Коэффициенты чувствительности: получить коэффициенты чувствительности для каждой входной величины или на основании расчета частных производных $\partial f / \partial x_i$ или экспериментально с указанием метода получения.

6. Вычисление суммарной стандартной неопределенности

7. Бюджет неопределенности:

Таблица Б.3 2 4

Величина, X_i	Единица измерений	Значение оценки, x_i	Интервал, $\pm t$	Тип неопределенности	Распределение вероятностей	Стандартная неопределенность, $u(x_i)$	Степени свободы, ν	Коэффициент чувствительности, c_i	Вклад неопределенности, $u_i(y)$	Процентный вклад, %
X_1		x_1				$u(x_1)$		c_1	$u_1(y)$	
...		...				...		...	...	
X_n		x_n				$u(x_n)$		c_n	$u_n(y)$	
Y		y				$u(y)$				

8. Расширенная неопределенность: определить коэффициент охвата на основе выбранного уровня доверия и рассчитать расширенную неопределенность

9. Полный результат измерений: представить полный результат измерений, состоящий из оценки y измеряемой величины Y и расширенной неопределенности U в форме $Y = y \pm U$ с указанием единиц измерений для Y и y .

Приложение В

(обязательное/рекомендуемое)

Расчет коэффициентов охвата из эффективных степеней свободы

1. Установление коэффициента охвата k , который соответствует определенной вероятности охвата, требует чтобы принималась во внимание надежность суммарной стандартной неопределенности $u_c(y)$, которая связана с оценкой y выходной величины. Это означает, что рассматривается, как хорошо стандартное отклонение, связанное с результатом измерений, оценивается через $u_c(y)$. При оценке стандартного отклонения нормального распределения мерой надежности являются степени свободы оценок, которые зависят от объема соответствующей выборки. Подходящей мерой для надежности стандартной неопределенности, связанной с оценкой выходной величины, аналогично являются эффективные степени свободы ν_{eff} . Поскольку положения Центральной предельной теоремы теории вероятности выполняются, эффективные степени свободы, относящиеся к результату измерений, в хорошем приближении выражаются через комбинацию эффективных степеней свободы различных вкладов неопределенности $u_i(y)$.

2. Если условия для применения Центральной предельной теоремы налицо, то метод для расчета коэффициента охвата k включает в себя три следующих шага:

1) Оценка стандартной неопределенности, связанной с оценкой выходной величины.

2) Оценка эффективных степеней свободы ν_{eff} для стандартной неопределенности $u_c(y)$, с помощью формулы Велча-Саттерсвейта:

$$\nu_{eff} = \frac{u_c^4(y)}{\sum_{i=1}^N \frac{u_i^4(y)}{\nu_i}}$$

где $u_i(y)$ ($i=1,2,...,N$) - вклады в стандартную неопределенность, которая соответствует оценке y выходной величины

ν_i - эффективные степени свободы вклада неопределенности $u_i(y)$.

Для значения стандартной неопределенности $u(q)$, которое определяется по методу оценивания (неопределенности) типа А, степени свободы получаются как $\nu_i = n - 1$. Установление степеней свободы, которые соответствуют значению стандартной неопределенности, определенной по методу оценивания (неопределенности) типа В, требует напротив в каждом случае подробного рассмотрения. При этом необходимо принимать во внимание, что обычно определение областей изменчивости проводят так, чтобы избежать недооценки. Если, например, устанавливаются верхняя и нижняя границы a_- и a_+ , то они обычно выбираются так, что вероятность того, что соответствующая величина лежит за пределами этих границ, очень мала. В условиях этого предположения степени свободы для стандартной неопределенности, значение которой определено по методу оценивания типа В, могут приниматься $\nu_i \rightarrow \infty$.

3) Определение коэффициента охвата k из таблицы 1. Эта таблица базируется на t -распределении (распределении Стьюдента), которое установлено для вероятности охвата 95,45 % и 99,73 %. Если ν_{eff} является не целым числом, что обычно и происходит, то ν_{eff} уменьшают до ближайшего целого числа.

Таблица В. 1 - Коэффициенты покрытия k для различных степеней свободы ν_{eff}

ν_{eff}	1	2	3	4	5	6	7	8	10	20	50	∞
k_{95}	13,97	4,53	3,31	2,87	2,65	2,52	2,43	2,37	2,28	2,13	2,05	2,00
k_{99}	235,8	19,21	9,22	6,22	5,51	4,90	4,53	4,28	3,96	3,42	3,16	3,00

Приложение Г
(~~обязательное~~ *рекомендуемое*)

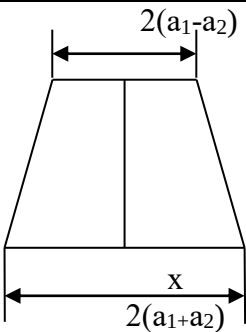
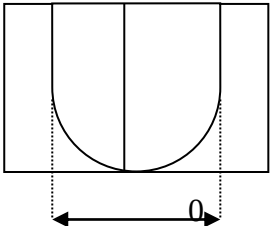
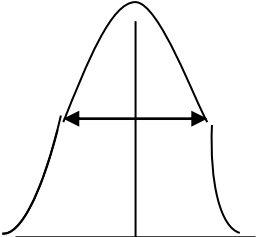
Функции распределения вероятностей

Следующая таблица показывает, как рассчитать стандартную неопределенность, зная вид распределения значений величины, а также позволяет правильно его выбрать в зависимости от имеющейся информации о величине.

Т а б л и ц а Г. 1

Вид функции плотности вероятности	Используется когда	Стандартная неопределенность
Прямое распределение		
	• Об измеряемой величине только известно, что ее значение наверняка лежит в определенной области и что каждое значение между границами этой области с одинаковой вероятностью может приниматься в расчет; • Сертификат или другой документ дает пределы без определения уровня доверия (например, 25 мл ± 0,5 мл); • Оценка получена в форме максимальных значений диапазона (± a) с известной формой распределения.	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{3}}$
Треугольное распределение		
	• Доступная информация относительно значений величины менее ограничена, чем для прямоугольного распределения. Значения возле среднего значения более вероятны, чем у границ; • Оценка получена в форме максимальных значений диапазона (± a), описанного симметричным распределением вероятностей; • Когда величина является суммой или разностью двух величин, распределение вероятностей значений которых являются прямоугольными с одинаковыми диапазонами.	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{6}}$
Трапецеидальное распределение		

Продолжение таблицы Г. 1

	• Значения возле границ менее вероятны, чем те, которые находятся возле центра (математического ожидания); • Когда величина является суммой или разностью двух величин, распределение вероятностей значений которых являются прямоугольниками с разными диапазонами ($\pm a_1 \pm a_2$)	$u(x) = \frac{a_1 + a_2}{\sqrt{6}} \sqrt{1 + \beta^2}$ $\beta = \frac{ a_1 - a_2 }{a_1 + a_2}$
U-образное распределение (арксинусоидальное распределение)		
	• Когда величина X изменяется по закону синуса $X = a \cdot \sin \varphi$, где значения угла φ распределены равномерно в интервале от $-\pi$ до $+\pi$	$u(x) = \frac{a}{\sqrt{2}}$
Нормальное распределение		
	• Оценка получена из повторных наблюдений случайно изменяющегося процесса; • Неопределенность дана в форме: - стандартного отклонения наблюдений s - относительного стандартного отклонения s/x - коэффициента дисперсии CV% без установления вида распределения; - Неопределенность дается в форме 95%-го или другого интервала доверия Q без указания вида распределения	$u(x) = s$ $u(x) = s$ $u(x) = x(s / x)$ $u(x) = \frac{CV\%}{100} x$ $u(x) = Q / 2$ (для Q при 95%)



Приложение Д
(~~обязательное~~ *рекомендуемое*)

Дифференциальное и интегральное исчисление

Таблица Д 1

Функция	Производная	Функция	Производная
$C(\text{const})$	0	$\operatorname{cosec} x$	$-\frac{\cos x}{\sin^2 x} = -\operatorname{ctgx} \operatorname{cosec} x$
x	1	$\arcsin x$	
x^n	$n x^{n-1}$	$\arccos x$	$-\frac{1}{\sqrt{1-x^2}}$
$\frac{1}{x}$	$-\frac{1}{x^2}$	$\operatorname{arctg} x$	$\frac{1}{1+x^2}$
$\frac{1}{x^n}$	$-\frac{n}{x^{n+1}}$	$\operatorname{arcctg} x$	$-\frac{1}{1+x^2}$
$\sqrt{x}$	$\frac{1}{2\sqrt{x}}$	$\operatorname{arcsec} x$	$\frac{1}{x\sqrt{x^2-1}}$
$\sqrt[n]{x}$	$\frac{1}{n\sqrt[n]{x^{n-1}}}$	$\operatorname{arccosec} x$	$-\frac{1}{x\sqrt{x^2-1}}$
e^x	e^x	$\operatorname{ch} x$	$\frac{1}{\operatorname{ch}^2 x}$
$sh x$	$ch x$	$\operatorname{cth} x$	$\frac{1}{\sqrt{1+x^2}}$
a^x	$a^x \ln a$		$\frac{1}{\sqrt{x^2-1}}$
$\ln x$	$\frac{1}{x}$		$\frac{1}{\sqrt{x^2-1}}$
$\log_a x$	$\frac{1}{x} \log_a e = \frac{1}{x \ln a}$		
$\lg x$	$\frac{1}{x} \lg e \approx \frac{0.4343}{x}$		
$\sin x$	$\cos x$	Arch x	
$\cos x$	$-\sin x$	Arch x	
tgx	$\frac{1}{\cos^2 x} = \sec^2 x$	Arth x	$\frac{1}{1-x^2}$
$ctgx$	$-\frac{1}{\sin^2 x} = -\operatorname{cosec}^2 x$	Arcth x	
$sec x$	$\frac{\sin x}{\cos^2 x} = tgx \sec x$		$-\frac{1}{1-x^2}$