

О СИСТЕМАТИЧЕСКОЙ ПОГРЕШНОСТИ РЕЗУЛЬТАТА КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА: ОТ НЕПРАВИЛЬНЫХ ТЕРМИНОВ ДО ОШИБОЧНЫХ КОНЦЕПЦИЙ

© 2023 г. Р. Б. Шаевич^а *, Г. К. Будников^б **, И. Ю. Громов^с, А. Н. Панкратов^д

^аИнститут водных проблем Российской академии наук
ул. Губкина, 3, Москва, 119133 Россия

^бКазанский федеральный университет, Химический институт им. А.М. Бутлерова
ул. Кремлевская, 18, Казань, 420008 Россия

^сООО “Перспектива”
рп. Андреевка, 7, Солнечногорск, Московская обл., 141551 Россия

^дООО “ТСИ”
ул. Генерала Лизюкова, 36а, Воронеж, 394053 Россия

*e-mail: shaevich@mail.ru

**e-mail: HermanBudnikov@kpfu.ru

Поступила в редакцию 15.11.2022 г.

После доработки 10.01.2023 г.

Принята к публикации 13.01.2023 г.

Отмечается, что классическая схема систематических погрешностей (или, что то же самое, перечень разновидностей систематических погрешностей) отражает, в общем, реальную ситуацию, что не исключает ее дополнение и конкретизацию по мере появления новых видов измерений и усложнения существующих. Это не должно означать отмены общеметрологической, проверенной временем классификации. Однако в последние десятилетия стали проявляться тенденции, направленные на замену содержаний терминов и определений на содержания, им не свойственные, или на внедрение в метрологическую практику терминов, не имеющих реального смысла вообще. Это, в свою очередь, привело к появлению ошибочных концепций в части обеспечения правильности результатов количественного химического анализа, созданию далеко не безупречных нормативных документов, что, в числе прочих причин, обусловлено не критическим отношением к международным стандартам. Как следствие, неточности и ошибочные рекомендации встречаются в монографиях и в учебниках, где имеются разделы, связанные с метрологическими аспектами химического анализа.

Ключевые слова: систематическая погрешность результата анализа, правильность результата измерения, погрешность метода, среднее квадратическое отклонение, достоверность результата анализа.

DOI: 10.31857/S0044450223060117, **EDN:** DWTUUY

Некоторые общие замечания. К середине прошлого столетия все в большей степени стало сказываться наличие проблемы, суть которой сводится к тому, что экспериментальные данные, полученные для идентичных объектов и в номинально идентичных условиях, но в разных лабораториях разными исследователями, весьма часто оказывались несогласованными, несовпадающими. К ним относятся данные, характеризующие состав веществ, значения физико-химических параметров, характеризующих многочисленные показатели (кинетические, термодинамические и др.) процессов, фундаментальные константы. Эта проблема с течением времени оставалась и продолжает оставаться все более важной в связи с включением в сферу исследований и практиче-

ских применений экспоненциально увеличивающегося числа веществ и с возрастанием требований к эксплуатационным характеристикам материалов, используемых в изделиях ответственного назначения, качеству пищевых продуктов в связи с ужесточением норм экологического контроля. Можно утверждать, что отмеченная проблема является общей для всех видов измерений, выполнение которых отягощено трудностью или невозможностью обеспечить достаточный контроль значительной части условий эксперимента или, что то же самое, наличием большого числа неконтролируемых и трудно контролируемых источников погрешностей. Именно эти источники в итоге приводят к смещению всей серии результатов измерений от истинного значения измеряемой

величины, формируя таким образом погрешность, действующую в стабильных условиях эксперимента как систематическая. Доминирующая роль систематических погрешностей в общей погрешности результатов измерений, а значит, и в отмеченных выше расхождениях в данных эксперимента с течением времени стала выявляться все больше.

Что касается данных, характеризующих результаты количественного химического анализа, то проблема правильности (полноты исключения систематических погрешностей), остающаяся общей и актуальной для многих видов измерений, здесь приобретает наибольшую остроту, особенно в области малых и весьма малых содержаний. Это в целом объясняется сложностью процессов, лежащих в основе химического анализа как измерительного процесса, множеством источников погрешностей и суперпозицией их действия [1]. По мере продвижения в область все меньших содержаний компонентов как аналитов относительные погрешности результатов определений возрастают, нередко достигая порядка определяемых содержаний и более (см., например, [2–6]). Оценка таких погрешностей (контроль правильности результатов анализа) оказывается достаточно непростой задачей. В области малых и весьма малых содержаний задача контроля правильности еще более осложняется из-за усиления роли мешающих факторов, остающихся вне контроля, что приводит к существенному снижению эффективности метода добавок и межлабораторного эксперимента. Из-за больших расхождений в результатах лабораторий – участников межлабораторного эксперимента, вызванных доминирующей ролью систематических погрешностей, возрастают и трудности создания стандартных образцов (СО).

Разновидности систематических погрешностей (составляющие систематической погрешности результата измерения) в общем виде перечислены в классическом труде М.Ф. Маликова “Основы метрологии” [7], а также в учебной литературе [8, 9]. Классификация причин возникновения систематических погрешностей результатов количественного анализа является многоаспектной, так как число их источников весьма велико и они нередко могут быть как различными, так и совпадающими для разных объектов анализа, методов и реализации последних в виде методик. Источники погрешностей, характерных для количественного химического анализа, перечислены во многих публикациях, например [1, 10, 11]. Наиболее существенные по их влиянию на количественные определения малых содержаний систематизированы в монографии [11]. Детальный перечень систематических погрешностей, конкретизирующий и дополняющий общеметрологическую классификацию при-

менительно к химическому анализу, представлен в книге [1]. Это, однако, не означает отмену классической схемы: все перечисленные в ней источники отражают, в общем, реальную ситуацию, что не исключает при необходимости ее дополнения и конкретизации по мере появления новых видов измерений, усложнения прежних и расширения круга задач. Используемые в метрологической практике термины и определения (или вновь разрабатываемые) не должны, таким образом, противоречить общей, проверенной временем классификации погрешностей. Однако в последние десятилетия стали проявляться тенденции, направленные на замену содержаний терминов и определений на содержания, им не свойственные, или на внедрение в метрологическую практику терминов, не имеющих реального смысла вообще. Это, в свою очередь, привело к появлению ошибочных, ставших устойчивыми концепций в части обеспечения правильности результатов анализа, созданию нормативно-технических документов, тщательное следование которым может привести к результатам, ничего не имеющим общего с реальностью. Сложившаяся ситуация обусловлена отсутствием у значительной части исследователей четких представлений о причинах возникновения систематических погрешностей, общих для всех видов измерений, и о множестве причин, для химического анализа специфичных. Ошибочные концепции, смешивание понятий, использование некачественной терминологии в публикациях и нормативных документах – все это не могло не явиться результатом исчезновения преемственной связи с фундаментальными работами по теории измерений в целом, и работами, заложившими основы химической метрологии, в которых нашли решение многие принципиальные задачи количественного анализа как измерительного процесса.

Ниже изложен наш взгляд на сложившуюся ситуацию во взаимосвязанных направлениях.

Некорректные термины и определения, относящиеся к проблеме правильности результатов измерений. Ошибочные выводы и рекомендации. Для объективной оценки сложившейся ситуации достаточно ограничиться некоторыми типичными примерами использования терминов, определений, рекомендаций и предписаний, находящихся в принципиальном несоответствии с основными положениями метрологии.

Первоочередной интерес представляет рассмотрение ситуации на примере международного стандарта ISO Standard 5725-1: 1994. Part 1 (русская версия ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002) [12], ограничившись его первой частью, которая содержит основные положения и определения.

Рассматривая термины, рекомендованные стандартом ISO, вначале остановимся на термине

“среднеквадратическое отклонение воспроизводимости (reproducibility standard deviation)” (п. 3.19, раздел 3. Определения).

Воспроизводимость измерений (reproducibility of measurements), как известно, характеризует близость друг к другу отдельных значений в серии результатов измерений, полученных в разных условиях. Иначе говоря, это степень разброса относительно полученного среднего результата в серии измерений, т.е. среднеквадратическое отклонение.

Казалось бы, все ясно. Но появился ранее не существовавший в отечественной нормативно-технической документации термин *“среднеквадратическое отклонение воспроизводимости”*, который раскрывается как *“стандартное (среднеквадратическое) отклонение результатов измерений (или испытаний) полученных в условиях воспроизводимости”* (п. 15). Если этот термин трактовать, исходя только из его формулировки (нет необходимости доказывать, что название термина должно соответствовать его определению), то приходим к абсурду: поскольку, согласно формулировке термина, в качестве случайной величины выступает сама воспроизводимость, то для установления *“среднеквадратического отклонения воспроизводимости”* потребуется серия воспроизводимостей. Все это настолько далеко от математической строгости, что напрашивается аналогия с известным *“маслом масляным”*. Что касается термина *“условия воспроизводимости (reproducibility condition)”*, то он раскрывается как *“условия, при которых результаты измерений (или испытаний) получают одним и тем же методом на идентичных объектах испытаний в разных лабораториях, разными операторами с использованием различного оборудования”* (п. 3.18 раздела 3. Определения). Однако приемлемая воспроизводимость (подчеркнем, в области аналитически освоенных содержаний) может быть достигнута и при выполнении межлабораторного эксперимента разными методами. Это обстоятельство учтено в отечественном нормативном документе ГОСТ 16263-70 [13], где воспроизводимость измерений определяется как качество измерений, отражающее близость друг к другу результатов измерений, выполняемых в различных условиях (в разное время, в разных местах, разными методами и средствами). Как известно, при установлении аттестуемых характеристик стандартных образцов в разных лабораториях используются разные методы. Кроме того, сам термин *“условия воспроизводимости”* не представляется удачным и с позиций языковых норм.

Рассматривая рекомендуемые стандартом ISO термины, нетрудно установить, что их названия нередко не соответствуют содержанию из-за смешивания понятий. Так, в разделе 1. Область при-

менения (п. 3.9) в числе рекомендуемых названий термин *“систематическая погрешность лаборатории (laboratory bias)”*, который определяется как разность между математическим ожиданием результатов измерений, полученных в отдельной лаборатории, и принятым референтным значением (accepted reference value). Если в качестве референтного (опорного) значения принято аттестованное значение определяемого компонента в стандартном образце, то для получения указанной разности следует воспроизвести аттестованное значение в условиях данной лаборатории. Иначе говоря, материал стандартного образца нужно подвергнуть анализу подобно неизвестной пробе. Далее нужно вывести среднее значение по результатам параллельных определений. Однако такая разность по определению не что иное, как оценка систематической погрешности результата измерения, полученного в данной лаборатории при использовании конкретного метода для анализа конкретного объекта. Если распространить такое понятие, как *“систематическая погрешность лаборатории”* на все многообразие объектов, методов и исследуемых содержаний, то получим множество *“систематических погрешностей лаборатории”*, что не может не вносить путаницу, поскольку одно из основополагающих понятий метрологии – систематическая погрешность результата измерения – заменено термином *“систематическая погрешность лаборатории”*. Следует также учесть, что в числе источников систематической погрешности результата анализа могут быть и такие, которые действуют при проведении анализа и в условиях других лабораторий. Оценить отдельно погрешности, присущие только данной лаборатории, и погрешности, оказавшиеся общими для нее с другими лабораториями, в силу сложности и неразделимости процессов, приводящих к возникновению погрешностей количественного анализа, не представляется возможным.

В п.3.10 и далее используется термин *“систематическая погрешность метода измерений (bias of the measurement)”*. Этот термин раскрывается как *“разность между математическим ожиданием результатов измерений, полученных во всех лабораториях, применяющих данный метод, и истинным (или в его отсутствие принятым опорным значением измеряемой характеристики)”*, стало быть, референтным значением. (Надо полагать, что под *“всеми лабораториями”* подразумеваются все же не все лаборатории мира, а только участвующие в межлабораторном эксперименте, и неплохо бы также выяснить у составителей стандарта, когда бывает обеспечено *“присутствие”* истинного значения, которое всегда остается неизвестным.) Рассмотрим, может ли указанная разность представлять познавательную и практическую ценность с учетом того, что аналитика интересуется

итоговая погрешность результата анализа при реализации данного метода в условиях конкретной лаборатории, а также пределы погрешности для заданной доверительной вероятности, на которые можно рассчитывать при реализации методики вообще. В примечании 6 к пункту 3.10 указывается: *“Систематическую погрешность метода измерений оценивают отклонением среднего значения результатов измерений, полученных от большого числа различных лабораторий, применяющих один и тот же метод”*. Отклонением от чего – не сказано, видимо, от референтного значения. Тогда, если в качестве референтного значения принять аттестованное значение содержания в стандартном образце как наиболее надежном средстве контроля правильности, то для установления разности между математическим ожиданием и референтным значением материал стандартного образца следует подвергнуть межлабораторному анализу подобно неизвестной пробе. Причем, как предусмотрено стандартом, методом, одинаковым для всех лабораторий. Затем нужно установить разность между полученным общим средним значением и аттестованным содержанием. Однако использование одинакового метода все равно сопряжено с доминирующим действием множества неконтролируемых источников погрешностей, не обусловленных сущностью данного метода. Это подтверждается тем, что значительные расхождения в результатах лабораторий не устраняются и при использовании ими одинакового метода [14]. Тогда разность между полученным обобщенным средним результатом и аттестованным значением для СО, которое устанавливается также как обобщенный средний результат по данным межлабораторного эксперимента, даже выполненного с привлечением разных методов, может оказаться несущественной, что дает основания усомниться в ее познавательной и практической ценности.

Еще один введенный стандартом ISO 5725-1-2002 термин *“лабораторная составляющая систематической погрешности (laboratory component bias)”* определяется как *“разность между систематической погрешностью лаборатории и систематической погрешностью метода измерений”*. С учетом сказанного о реальных составляющих этой разности такой термин не может рассматриваться как имеющий смысл. Кроме того, с введением его в метрологический оборот получим вслед за *“систематической погрешностью лаборатории”* множество *“лабораторных составляющих систематической погрешности”*.

Вызывает сомнение необходимость и в самом обилии терминов.

Последствием не критического отношения к международным стандартам явились разработка и внедрение российских и межгосударственных

нормативных документов, дублирующих недостатки стандартов ISO, например РМГ 61-2010 [15]. Рекомендательным этим документом набор терминов и их содержаний в основном совпадает с терминологией ISO, поэтому выводы, сделанные по результатам анализа терминов ISO, могут быть распространены и на рассматриваемые рекомендации. Некоторые неточности, однако, отметим дополнительно. Неудачным представляется термин *“приписанная точность анализа”*, поскольку она может быть истолкована как оцененная не вероятностно, а в качестве величины детерминированной и стабильной во времени. Не будет лишним напомнить в этой связи, что в аналитической практике принято, и не без оснований, при реализации методики периодически, по истечении определенных сроков повторно использовать стандартные образцы для контроля правильности результатов анализа и принятия мер для ее поддержания. Представляется целесообразным ввести понятия *“фиксированная погрешность”*, допускающего неоднозначную трактовку, просто указывать точность, которая может быть официально гарантирована (например, стандартом на метод анализа) с указанием возможных пределов погрешности результата анализа, оцененных вероятностно.

О недостаточном уровне подготовки документов свидетельствует и переименование средств контроля правильности результата анализа, которые всегда так и назывались в соответствии с их метрологическим назначением, в *“средства контроля показателя правильности методики анализа”* (раздел *“Общие положения”*).

Ошибочные рекомендации и другие неточности можно встретить в монографиях и учебниках. Ниже приведены лишь некоторые, из числа многих, примеры, свидетельствующие не о случайном, а о системном характере смешивания понятий. Очевидно, что подобная ситуация не могла сложиться вне связи с некачественной нормативно-технической документацией.

Так, в разделе *“Систематические погрешности”* фундаментального учебника [16] точность анализа определяется как *“собирательная характеристика метода или методики, включающая их правильность и воспроизводимость”*. Однако точность результатов количественного химического анализа определяется в основном не столько особенностями того или иного метода или методики, сколько условиями реализации процедуры анализа. Поэтому если говорить о точности анализа, то более корректно использовать термин *“точность результата анализа (или результата измерения) при использовании данной методики”*. Как отмечается в [17], *“...нельзя абстрактно говорить о точности того или иного метода “вообще”, т.к. известно, что нередко разные методы анализа данно-*

го вещества дают результаты примерно одинаковой точности, т.е. после устранения источников грубых ошибок (“методика подработана” по выражению аналитиков) несколько соответствующих методов становятся практически равноточными”.

В том же разделе учебника [16] утверждается, что “Основной вклад в общую погрешность вносят методические погрешности, обусловленные методикой определения. В методическую погрешность входят погрешности отбора пробы, переведения пробы в удобную для анализа форму (растворение, сплавление, спекание, погрешности операций концентрирования и разделения компонентов)”.

Однако такой вывод находится в противоречии с общепринятым определением погрешности метода и действительным положением дел. В общей метрологии погрешность метода определяется как одна из составляющих систематической погрешности измерения, обусловленная несовершенством самого метода, несовершенством модели, на которой метод основан [7, 8]. С этим определением по существу совпадает определение, содержащееся и в ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002, где погрешность метода определена как “составляющая систематической погрешности измерения, обусловленная несовершенством реализации принятого принципа измерения”. Следовательно, все остальные составляющие систематической погрешности результата анализа, а их большинство, не попадают под определение систематической погрешности метода. В числе причин недостаточного совершенства метода могут быть неполнота протекания химической реакции, положенной в основу метода, неполнота осаждения и др. Иначе говоря, это те же причины, о которых читаем, если продолжить ту же цитату: “Особо можно выделить погрешности, связанные с природой химической реакции, положенной в основу метода обнаружения или определения компонента. Так, в гравиметрии такие погрешности вызваны хоть малой, но заметной растрескиваемостью осаждаемой формы, процессами соосаждения”. Заметим, что нередко подобные причины удается выявить, а вызванную ими погрешность снизить до приемлемой, что, однако, не устраняет большие межлабораторные расхождения при постановке межлабораторного эксперимента одним и тем же методом. Это подтверждает факт доминирующего вклада в формирование погрешности результата анализа многочисленных, в большинстве неконтролируемых, источников, а не погрешности метода. Что касается таких погрешностей, как погрешность отбора пробы, погрешности, связанные с переводом пробы в удобную для анализа форму (загрязнения, потери), которые вносят существенный вклад наряду с другими источниками в формирование общей систематической погрешности, и которые нередко могут быть общими для разных методов, то их следует отнести не к

методическим, а к оперативным погрешностям [1]. По этой же причине нельзя отнести к методическим также и инструментальные погрешности. Уместно подчеркнуть, что использование даже безупречной методики в условиях конкретной лаборатории сопровождается действием множества источников погрешностей и их суперпозицией, что приводит к необходимости использования таких средств контроля правильности, как стандартные образцы.

В учебно-методическое руководство [18] включен раздел “Систематическая погрешность процедуры (метода) анализа” и предлагается математическая модель, отвечающая по существу содержанию термина “систематическая погрешность методики анализа”, предусмотренная стандартом ISO. Цитируем дословно: “Судить о неисключенной систематической погрешности процедуры анализа θ_M можно на основании результатов анализа стандартного образца (СО) с известной концентрацией аналита, полученных в различных лабораториях с использованием различных экземпляров одних и тех же СИ. При этом систематическая погрешность СИ переходит в разряд случайных. В этом случае можно принять, что

$$\theta_M \approx \theta = |\bar{x}_{\text{изм}} - x_{\text{СО}}|,$$

где θ – суммарная неисключенная систематическая погрешность, $\bar{x}_{\text{изм}}$ – результат анализа СО; $x_{\text{СО}}$ – концентрация аналита в СО”.

Заметим, что указанная разность фактически является разностью двух обобщенных средних значений содержаний, полученных по результатам двух межлабораторных экспериментов при анализе идентичного объекта (см. выше). Еще раз отметим, что к такому выводу придем, если учесть, что аттестованные характеристики СО устанавливаются как обобщенные средние по результатам межлабораторного эксперимента (см. выше). Познавательная ценность подобной разности представляется весьма сомнительной, если принять во внимание наши доводы, приведенные при рассмотрении термина “систематическая погрешность метода”. Следует учесть и немалые затраты на фактически повторный межлабораторный эксперимент.

В монографии [19] находим такое утверждение: “Современные методы исследований (в частности, масс-спектрометрия) позволяют устанавливать относительную атомную (молекулярную) массу с точностью, значительно превышающей практические потребности”. И далее: “Скрытые систематические погрешности свойственны большинству методов, используемых для анализа объектов сложного состава. Правда, известны несколько методов, практически свободных от таких погрешностей (например, масс-спектрометрия с изотопным разбавлением), однако они чрезвычайно до-

роги, применимы лишь в отдельных случаях и редко используются для выполнения рутинных анализов”.

Известно, однако, что систематические погрешности свойственны не “большинству методов”, а всем без исключения измерениям, где бы и кем они не проводились. Можно лишь говорить о пренебрежимо малом или, в зависимости от поставленной задачи, допустимом значении величины погрешности.

Что касается вывода о том, что точность измерений атомной массы при использовании наиболее эффективных методов анализа превышает практические потребности, то такой вывод нельзя считать соответствующим действительности: значительные межлабораторные расхождения имеют место и при применении масс-спектрометрических методов, что подтверждается, например, исследованиями, выполненными МАГАТЭ с целью установления следовых содержаний элементов в образцах рыб [5]. Правда, в этих исследованиях метод масс-спектрометрии с изотопным разбавлением не применялся. Однако и при использовании самых эффективных методов все этапы химического анализа не могут быть полностью подконтрольными, что обуславливает необходимость применения СО. К сожалению, информацию, содержащую объективные сведения о реальной точности результатов анализа, выполняемых именно методом масс-спектрометрии с изотопным разбавлением, обнаружить не удалось. Ее оценка, с учетом высокой эффективности метода, представляется актуальной. Но сведения, приведенные в монографии в доказательство точности анализа при использовании этого метода, якобы превышающей практические потребности, не могут рассматриваться как убедительные, поскольку фактически утверждается возможность полной подконтрольности всех этапов анализа.

В этой же монографии используется термин “*достоверно зафиксированная систематическая погрешность методики*”. Не исключено, что появление этого термина стало следствием введения термина “*приписанная погрешность методики анализа*” (см., например, [15]). Как уже отмечалось, точность, которая может быть заранее гарантирована при использовании данной методики, может быть оценена только вероятностно. Поэтому будет правильно использовать именно такое понятие, как точность, которая может быть гарантирована (например, стандартом на метод анализа) с указанием возможных пределов погрешности.

Резюмируя итоги рассмотрения терминологии, используемой в современной нормативно-технической документации и публикациях, посвященных метрологическим аспектам химического анализа, можно утверждать, что она нередко находится в противоречии с терминами, принятыми в общей

метрологии, или допускается неверная их трактовка. Однако необходимость строгого следования правильным терминам не должна, разумеется, означать отмену понятий, не закрепленных в нормативных документах, но четко отражающих существо дела и правильным терминам не противоречащих.

Ошибочная трактовка проблемы адекватности стандартных образцов и исследуемых проб веществ. Одним из важнейших аспектов стратегии применения стандартных образцов является обеспечение приемлемой их адекватности анализируемым пробам. К сожалению, в этом направлении не обошлось без утверждений, далеких от принципов практического использования стандартных образцов. Остановимся в этой связи на примере, хотя, возможно, и единственном в своем роде, однако опубликованном ни много ни мало в столь серьезном издании, как “Энциклопедия современного естествознания” [20]. Цитируем: “*С позиций практического применения стандартные образцы состава разделяют на адекватные и неадекватные по отношению к пробе. Адекватные стандартные образцы максимально близки по химическому составу к анализируемой пробе. Они необходимы при использовании аналитических методов, резко реагирующих на присутствие “третьих” элементов, т.е. на все составляющие химической композиции пробы, а не только на определяемые элементы. К этим методам относятся, например, рентгенофлуоресцентный и атомно-эмиссионный анализ с искровым источником возбуждения спектра, твердотельная масс-спектрометрия и др. Такие методы, как активационный анализ, “мокрые” химические и физико-химические методы анализа, атомно-эмиссионная спектрометрия с индуктивно связанной плазмой обычно не требуют применения адекватных стандартных образцов. Это позволяет производить значительно меньшее разнообразие стандартных образцов, чем число объектов химического анализа (стали, сплавы, сырьевые материалы, объекты окружающей среды и т.п.)*”.

Однако использование стандартных образцов всегда требует их адекватности исследуемым пробам. Вопрос о возможности применения той или иной разновидности стандартных образцов решается (или должен решаться) с учетом того, насколько они адекватны пробам. В случае если приемлемая адекватность не может быть реализована, использование таких СО недопустимо, так как использование неадекватных анализируемым пробам образцов не даст ничего, кроме искаженной информации о действительном содержании аналита. В этом случае ничего не остается другого, как подобрать другие СО в соответствии с поставленной аналитической задачей. Утверждение, что такие методы, как активационный анализ, “мокрые” физико-химические и химические методы, атомно-эмиссионная спектроскопия с

индуктивно связанной плазмой и др. не требуют применения адекватных стандартных образцов, напрямую противоречит практике химического анализа: значительное количество, если не большинство, соответствующих СО используется именно в этих методах. Что касается возможностей сократить число производимых разновидностей СО, то реализация таких возможностей осуществляется вовсе не в связи с мифическим отсутствием потребностей в создании СО, адекватных пробам. Если стандартный образец (или комплект СО) может быть использован для анализа нескольких разновидностей некоторого материала (вещества), то в этом случае можно говорить о групповом стандартном образце или комплекте таких СО [21]. Возможности их использования определяются принципом и особенностями метода (методик) анализа проб, а также требованиями к правильности его результатов [21]. Большинство типов и комплектов СО разрабатываются и используются именно как групповые образцы. Расширение применения таких СО должно рассматриваться как существенный резерв до тех пор, пока ориентация на них не приводит к отрицательным последствиям вследствие нарастания несоответствия СО и анализируемых веществ [21].

К вопросу о соотношении систематической и случайной погрешностей результатов количественного химического анализа. Как ни странно, но в учебниках и обобщающих монографиях последних лет не отражена доминирующая роль систематических погрешностей вообще и возрастание этой роли по мере уменьшения определяемых содержаний. Более того, в учебном пособии [18] доминирующая роль отводится не систематическим, а случайным погрешностям: *“...необходимость в выяснении причин возникновения и в устранении систематических погрешностей возникает далеко не всегда, а только в тех случаях, когда они сопоставимы со случайной погрешностью и не позволяют выполнить измерение с заданной точностью”*. Таким образом, если следовать приведенному тексту, систематическая погрешность меньше, чем случайная, пока не станет сопоставимой со случайной. И это несмотря на то, что доминирующая роль систематических погрешностей во многих видах измерений и, особенно, в количественном химическом анализе подтверждена многократно, начиная с последней четверти позапрошлого века. В качестве только одного из примеров приведем высказывание, содержащееся в монографии, посвященной спектральному анализу чистых веществ [22]: *“Обширный экспериментальный материал свидетельствует о том, что межлабораторные ошибки, которые можно считать характеристикой систематических ошибок..., подчас превосходят случайные внутрилабораторные ошибки в среднем в 3–4 раза, а иногда в 10 и более раз; расхождения обычно тем больше, чем*

меньше содержания определяемого элемента”. Подобная ситуация остается фактом и на сегодняшний день (см. раздел “Некоторые общие замечания”). На основе обобщения многочисленных данных, содержащихся в публикациях и документах, установлены закономерности, характеризующие изменение межлабораторных погрешностей по мере уменьшения определяемых содержаний, дифференцированные применительно к различным основам и методам количественного анализа [1, 23]. Остается добавить, что именно доминирование систематической погрешности обусловило необходимость создания таких средств контроля правильности, как стандартные образцы.

Отсутствие достаточного внимания к ограничению возможностей некоторых рекомендуемых способов контроля правильности. Сущность, возможности и ограничения известных способов контроля и обеспечения правильности (в их числе использование стандартных образцов, способ добавок и др.) изложены в ряде источников. Наиболее полно они рассмотрены в монографиях [1, 17, 21], а также в публикациях [23–26], включая и способы, которые в качестве средств контроля правильности в условиях конкретной лаборатории могут найти лишь ограниченное применение. Однако рекомендации к использованию именно этих способов в учебно-методической литературе нередко даются без указания на необходимость учета реальных ситуаций, ограничивающих их возможности. Такого рода способы представлены как “референтные”, “образцовые”, “независимые”, “заслуживающие доверия”, “методики сравнения” и др. Предполагается, что их применение дает больше шансов на получение правильных результатов анализа. Однако при использовании даже самых лучших методов в условиях конкретной лаборатории задача все-таки сведется к доказательству правильности, необходимость которого очевидна с учетом действия многочисленных источников загрязнений и потерь. Кроме того, разработка сотен “референтных”, “независимых”, “заслуживающих доверия” и т.п. методов — задача непростая, если под методом понимать не что-то общее, а его реализацию в виде конкретной методики [6].

Необходимость объективного подхода при установлении требований к точности результата анализа. Решения, позволяющие определить требуемую точность, были в свое время найдены для двух типов задач, отличие между которыми обусловлено объективными обстоятельствами, и, исходя из того, что “...важнейшей характеристикой качества аналитического контроля должна являться не точность, взятая изолированно, а его достоверность” [17]. Одну из таких задач следует отнести к случаям, когда можно на основе обобщенных оценок судить о достоверности, установив связь между такими параметрами, как размер поля технологи-

ческого допуска относительно контролируемого параметра, фактическое его распределение, а иногда и другие. Такой подход позволяет, задавшись проектируемой достоверностью, определить требуемую точность или, не имея возможности повысить точность, расширить поле допуска. Применительно к серийному выпуску продукции это создает основу для контроля производств, для которых контроль химического состава является показателем качества. Указанная задача распадается на ряд частных, для которых найдены решения применительно к конкретным обстоятельствам.

Найдены решения и для другого класса задач, связанных с тем, что контроль индивидуален, так как закон распределения контролируемого параметра неизвестен или непостоянен. Подходы, позволяющие определить допустимые значения погрешностей, основаны на установлении зависимости между точностью аналитического контроля и точностью указания содержания определяемого компонента [1, 17] с учетом понятия минимума различия [27]. Эти решения в свое время были закреплены в нормативных документах, позднее отмененных по причинам, оставшимся неизвестными.

Необходимость обеспечения надежного контроля качества веществ и материалов возникает и в отсутствие норматива на содержание компонента, например, при аналитическом контроле продукции, критерием качества которой является чистота (реактивы, чистые металлы, химико-фармацевтические препараты). Варианты тактики разработаны и для этого круга объектов.

Все отмеченное выше создало предпосылки для упорядочения системы стандартов на вещества и материалы и на методы их испытаний. Очевидно, что начатое в этом направлении целесообразно возобновить и продолжить.

Детальное изложение этих решений, актуальность и эффективность которых не утратила силу (вопреки голословным утверждениям, содержащимся во введении к монографии [19]), не входит в задачу данной публикации. При необходимости с ними можно ознакомиться по первоисточникам (см. [1, 17, 21]).

Рассмотрим в этой связи, что предлагается ныне действующей нормативно-технической документацией на одном, достаточно красноречивом примере. В соответствии с п. 5.2.1 раздела "Разработка методик измерений" ГОСТ Р 8.563-2009 [28] "требования к точности измерений устанавливаются с учетом всех составляющих погрешности (методической, инструментальной, вносимой оператором, вносимой при отборе и приготовлении пробы)". В специальном приложении указаны "типичные составляющие" погрешности измерений. Приняв во внимание ограничения поэле-

ментного учета систематических погрешностей (см., например, [6, 7]), остается заключить, что подход, рекомендованный стандартом, может привести к необоснованному расширению поля допуска на содержания контролируемого компонента и, следовательно, необоснованному занижению требований к точности анализа.

С учетом изложенного в данном сообщении приходится заключить, что действующая нормативно-техническая документация, имеющая отношение к задачам количественного химического анализа, в том числе и на международном уровне, должна быть как минимум фундаментально переработана. Соответствующие усилия следует предпринимать с учетом, во-первых, базовых положений метрологии и, во-вторых, с учетом уже упоминавшихся рекомендаций по метрологическому совершенствованию системы стандартов на вещества и материалы, а также методы анализа.

Нет необходимости доказывать, что базовые положения метрологии не должны оставаться вне поля зрения исследователей и авторов учебно-методической литературы. Возвращаясь к вопросу о преемственности, не лишним будет отметить необходимость учета найденных в свое время решений, которые не только не утратили актуальность, но могут оказаться еще более востребованными по мере усложнения задач, стоящих перед химическим анализом.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Шаевич А.Б.* Аналитическая служба как система. М.: Химия, 1981. 264 с.
2. *Dorner W.G.* Das Problem mit den Systematischen Fehlern // Chem. Rdsch. (Schweiz). 1984. № 23, 25–26.
3. Department of Earth Sciences. The Open University. GeoPT 11 – An International Proficiency test for Analytical geochemistry laboratories – Report on round 11/July 2001. 7 p.
4. *Magnusson B., Koch M.* Measurement quality in water analysis / Reference Module in Earth Systems and Environmental Science. Quality of Drinking Water Analysis. 2013. 169 p.
5. IAEA Analytical Quality in Nuclear Applications Series No 55. Worldwide Interlaboratory Comparison on the Determination of Trace Elements in a Fish Sample. IAEA-MESL- ILC-TE-BIOTA-2017. Vienna: International Atomic Energy, 2018. 79 p.
6. *Шаевич Р.Б.* Обеспечение правильности результатов измерений малых и ультрамалых содержаний компонентов в веществах, материалах и средах. Ч. 1. Состояние проблемы // Метрология. 2016. № 3. С. 46. (*Shaevich R.B.* Assurance of the correctness of the results of measurements of low and ultra-low contents of components in natural and synthetic substances and media. Part 1. State of problem // Measurement Techniques. 2016. V. 59. № 9. P. 1017.)

7. *Маликов М.Ф.* Основы метрологии. Ч. 1. Учение об измерении. М.: Комитет по делам мер и измерительных приборов при СМ СССР, 1949. 477 с.
8. *Бурдун Г.Д., Марков Б.Н.* Основы метрологии. М.: Изд-во стандартов, 1972. 312 с.
9. *Тюрин Н.И.* Введение в метрологию. М.: Изд-во стандартов, 1973. 279 с.
10. *Прокофьев В.К.* Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Ч. 2. М.–Л.: Гос. изд-во технико-теоретической литературы, 1951. 327 с.
11. *Коренман И.М.* Аналитическая химия малых концентраций. М.: Химия, 1966. 167 с.
12. ISO Standard 5725-1:1994. Part 1: General Principles and Definitions.
13. ГОСТ 16263-70. Государственная система обеспечения единства измерений. Метрология. Термины и определения. М.: Изд-во стандартов, 1986. 55 с.
14. *Камбулатов Н.Н., Геншафт С.А., Налимов В.В., Пинес В.Г.* К вопросу о точности химического анализа маргеновских шлаков // Заводск. лаборатория. 1954. Т. 20. № 3. С. 374.
15. РМГ 61-2010. Государственная система обеспечения единства измерений. Рекомендации по межгосударственной стандартизации. Показатели точности, правильности, прецизионности методик количественного химического анализа. Методы оценки. М.: Стандартинформ, 2013. 59 с.
16. Основы аналитической химии. Т. 1 / Под ред. Золотова Ю.А. М.: Издательский центр "Академия", 2012. 351 с.
17. *Шаевич А.Б.* Измерение и нормирование химического состава веществ. М.: Изд-во стандартов, 1971. 280 с.
18. *Родинков О.В., Бокач Н.А., Булатов А.В.* Основы метрологии физико-химических измерений и химического анализа. Учебно-методическое пособие. СПб.: ВВМ, 2010. 136 с.
19. *Дворкин В.И.* Метрология и обеспечение качества химического анализа. М.: ТЕХНОСФЕРА, 2020. 318 с.
20. *Карпов Ю.А.* Аналитическая химия / Энциклопедия "Современное естествознание". Т. 6. Общая химия, 2000. С. 265.
21. *Шаевич А.Б.* Стандартные образцы для аналитических целей. М.: Химия, 1987. 184 с.
22. Спектральный анализ чистых веществ / Под ред. Зильберштейна Х.И. Л.: Химия, 1971. 416 с.
23. *Shaevich A.B.* Metrological aspects of quantitative analysis // Crit. Rev. Anal. Chem. 1985. V. 15. № 3. P. 361.
24. *Шаевич А.Б.* Доказательство правильности результатов количественного химического анализа, обобщающая статья // Заводск. лаборатория. 1987. Т. 53. № 6. С. 4.
25. *Shaevich A.B.* Analytical service: Approach to the activity optimization according to accuracy criterion of analysis results // J. Anal. Chem. 1989. № 335. P. 9.
26. *Каплан Б.Я., Карпов Ю.А., Филимонов Л.Н.* Особенности метрологии анализа веществ высокой чистоты / Проблемы аналитической химии. Т. VII. М.: Наука, 1987. С. 41.
27. *Борель Э.* Вероятность и достоверность. М.: Физматгиз, 1961. 120 с.
28. ГОСТ Р 8.563-2009. Национальный стандарт РФ. Методики (методы) измерений. М.: Стандартинформ, 2010. 27 с.