

Державний вищий навчальний заклад
“Запорізький національний університет” Міністерства
освіти і науки, молоді та спорту України

Л.О. Омелянчик, Н.П. Синяєва, І.А. Коваленко

МЕТРОЛОГІЯ І СТАНДАРТИЗАЦІЯ

Навчально-методичний посібник
для самостійної роботи студентів біологічного факультету спеціальності
«Хімія» денного та заочного відділень

Частина I

Запоріжжя
2023

Державний вищий навчальний заклад
“Запорізький національний університет”
Міністерства освіти і науки України

Л.О. Омелянчик, Н.П. Синяєва, І.А. Коваленко

МЕТРОЛОГІЯ І СТАНДАРТИЗАЦІЯ

Навчально-методичний посібник
для самостійної роботи студентів біологічного факультету спеціальності
«Хімія» денного та заочного відділень

Частина I

Затверджено
вченою радою ЗНУ
Протокол № від

Запоріжжя
2023

УДК 006.91:51 (075.8)

ББК Ж 10,73

0-572

Омельянчик Л.О., Синяєва Н.П., Коваленко І.А. Метрологія і стандартизація: Метрологія: навчально - методичний посібник для самостійної роботи студентів біологічного факультету напряму підготовки «Хімія» денної та заочної форми навчання. – Запоріжжя: ЗНУ, 2023. – 80 с.

Навчально - методичний посібник містить теоретичний матеріал, запитання та тести до виконання лабораторних робіт із метрології.

Призначено для студентів освітньо-кваліфікаційного рівня «спеціаліст», «магістр» біологічного факультету спеціальності «Хімія» денного та заочного відділень.

Рецензент *Бовт В.Д.*

Відповідальний за випуск *Омельянчик Л.О.*

Зміст

Вступ.....	5
Тема 1. Хімічні величини, способи їх вираження та вимірювання.....	6
Тема 2. Похибки невизначеності вимірювань. Точність та її складові.....	11
Тема 3. Виявлення промахів. Q-тест.....	24
Тема 4. Стандартні зразки складу речовини і матеріалів. Міжлабораторна метрологічна атестація.....	32
Тема 5. Оперативний контроль точності середнього результату вимірів.....	39
Лабораторна робота № 1. Процеси проведення вимірів, похибки вимірів, засоби вимірів.....	43
Запитання для самоконтролю.....	45
Тести.....	45
Лабораторна робота № 2. Систематична похибка. Загальні підходи до її оцінки	47
Запитання для самоконтролю.....	49
Тести.....	49
Лабораторна робота № 3. Зрівнювання двох середніх значень. Модифікований тест Ст'юдента.....	51
Запитання для самоконтролю.....	53
Тести.....	53
Лабораторна робота № 4. Визначення необхідності проведення арбітражного аналізу.....	55
Запитання для самоконтролю.....	56
Тести.....	56
Лабораторна робота № 5. Стандартні зразки складу речовини і матеріалів. Міжлабораторна метрологічна атестація.....	58
Запитання для самоконтролю.....	59
Тести.....	59
Лабораторна робота № 6. Оперативний контроль точності результатів вимірів62 Запитання для самоконтролю.....	66
Тести.....	66
Глосарій.....	68
Додатки.....	73
Список використаної літератури.....	79

Вступ

Метрологія – міждисциплінарна наука, яка органічно поєднує наукові та технічні знання, наука про виміри, методи та засоби досягнення необхідної точності.

Ще Ломоносов М.В. та Менделєєв Д.І. притримувалися думки, що наука не може тільки описувати хід будь – якого процесу, вона повинна базуватися на «мірі» та «числі».

Наразі в метрології сформовані три взаємопов'язані розділи: законодавчий, теоретичний і практичний.

Законодавча метрологія розробляє норми та правила використання вимірів, теоретична є фундаментом вимірювальної техніки і проблем вимірів у цілому.

Практична метрологія вирішує питання практичного використання розробок теоретичної та положень законодавчої метрології і на базі методів математичної статистики допомагає хімікам – аналітикам забезпечувати надійний контроль якості в будь – якій галузі.

Мета навчально – методичного посібника до курсу «Метрологія і стандартизація: Метрологія» - довести до студентів основні розділи курсу, сформувані базові знання з метрології в аналітичній хімії методиками хімічного аналізу, як складною процедурою виміру і поступовою обробкою та інтерпретацією результатів, закономірностями вимірювань хімічних величин, що мають фундаментальне значення для всіх розділів аналітичної хімії та її філософський базис.

Завданням є ознайомлення студентів із такими поняттями як: хімічна величина, способи її вираження, аналітичний сигнал, градувальна функція, способи градування приладів. Приділена увага класифікації похибок та поняттю невизначеності вимірювань, метрологічним характеристикам: точність, правильність, селективність, чутливість. Наведена роль стандартних зразків (СЗ) в оцінці якості результатів аналізу та процесу міжлабораторної їх атестації. До навчально – методичного посібника увійшли лекції та лабораторні роботи, що відповідають основним темам розділу метрологія, які повинні надати студентам необхідний рівень умінь та навичок у виконанні та обробці результатів дослідів.

До кожної лабораторної роботи наведені контрольні запитання та тести до самостійної перевірки знань.

Записи ведуться в робочому журналі з докладним описом усіх дослідів. Розрахунки включають необхідні формули, чисельні значення всіх величин, що використовуються. Робота закінчується висновками з одержаних результатів.

Тема 1. Хімічні величини, способи їх вираження та вимірювання

Основні поняття:

Аналітичний сигнал, градувальна функція.

Основною хімічною величиною є кількість речовини (n), а основною одиницею її вимірювання – моль. За визначенням 1 моль розуміють кількість речовини, що містить стільки частинок, скільки атомів знаходиться у 0,012 кг ізотопно чистої простої речовини ^{12}C . Воно складає $\approx 6,02045 \cdot 10^{23}$ частинок. Таким чином, за смислом, кількість речовини – є число частинок, що складає речовину. Цю величину не варто ототожнювати ні з масою, ні з об'ємом, ні з будь – якими іншими фізичними характеристиками.

Поряд з кількістю речовини в хімії широко використовують і похідні від неї величини. Найважливіша з них – концентрація (C), що являє собою кількість речовини в одиниці об'єму V :

$$C = \frac{n}{V} \quad (1)$$

Одиниця вимірювання концентрації, яка найчастіше використовується – це *моль/л* (M). Надалі всі хімічні величини, як кількість речовини, так і похідні від неї, ми будемо позначати збірним терміном «**вміст**».

З визначення поняття «кількість речовини» випливає, що пряме безпосереднє вимірювання цієї хімічної величини неможливе. Дійсно, безпосередньо виміряти кількість речовини в зразку означало б перерахувати в ньому поштучно всі частинки окремого сорту, що технічно неможливо здійснити. Але існує безліч величин, що допускають прямі вимірювання і функціонально пов'язані з вмістом речовини. Наприклад, маса (m) будь – якої чистої речовини пропорційна його кількості:

$$M = M \cdot n \quad (2)$$

(коефіцієнт пропорційності – молярна маса M). При титруванні кількість речовини, що визначають, пов'язана з об'ємом стандартного розчину титранту V_T концентрації C_T :

$$V_T = \frac{n}{C_T} \quad (3)$$

У забарвлених розчинах існує зв'язок між концентрацією світлопоглинаючих речовин з оптичною густиною A :

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (4)$$

(основний закон світлопоглинання).

Таким чином, будь – яка механічна, оптична або електрична величина при тих чи інших умовах пов'язана зі вмістом речовини, і, відповідно, використовується для її визначення. У загальному випадку така фізична величина називається аналітичним сигналом (y).

Функціональний зв'язок між аналітичним сигналом та вмістом (наприклад, концентрацією) може виражатися так:

$$y = f(C) \quad (5)$$

Функція, що пов'язує вміст речовини та аналітичний сигнал, називається *градуовальною функцією*.

Загальна схема зміни вмісту речовини полягає в такому:

1. Встановлення градуовальної функції f .
2. Вимірювання аналітичного сигналу зразка y , що аналізується.
3. Знаходження за величиною y за допомогою функції f вмісту компонента.

Таким чином, виміри хімічних величин є не прямими, а засновані на використанні градуовальної функції.

Зважаючи на провідну роль градуовальної функції в процесі хімічних вимірів, розглянемо це поняття детальніше. Для здійснення хімічного аналізу необхідне знання точного виду градуовальної функції (тобто, наприклад, не лише загальної форми, що описує її алгебраїчне рівняння, але й знання конкретних значень його параметрів).

Для деяких методів аналізу точний вид градуовальної функції відомий із теорії. Прикладом таких методів слугує гравіметрія, в якій аналітичним сигналом є маса речовини, а градуовальна функція описується рівнянням (2). Її єдиний параметр - молярна маса речовини M – встановлюється з високою точністю. Схожі методи, котрі не потребують експериментального визначення градуовальної функції, називаються *абсолютними*. Ідеально абсолютних методів хімічного аналізу дуже мало. Набагато більш поширені випадки, коли із теорії відомий, у кращому випадку, загальний (і при цьому здебільшого наближений) вид градуовальної функції, а її параметри (стосовно конкретних умов аналізу) або заздалегідь невідомі взагалі, або відомі лише орієнтовно з точністю, що не надає можливості методу і вимоги до результатів аналізу. В таких випадках необхідно встановлювати градуовальну функцію експериментально (емпірично), безпосередньо перед проведенням аналізу, оскільки вона сильно залежить від його умов. Такі методи називають *відносними*, а процедуру експериментальної побудови градуовальної функції – *градуванням*.

Таким чином, абсолютні методи – це методи, які не потребують градування, а відносні ті, що потребують його.

Оскільки відносні методи складають переважну більшість, то градування – важлива складова частина практично будь-якої методики аналізу. Для градування, перш за все, треба мати набір зразків з надійно встановленим вмістом компоненту, а що визначається В загальному випадку такі зразки називають зразками порівняння (ЗП). Серед ЗП необхідно виділяти клас, що називається стандартним зразком. Це матеріал, склад якого надійно і юридично закріплений.

Кожен стандартний зразок має офіційний документ (паспорт, атестат), виданий уповноваженим органом (система державних стандартів галузевої метрологічної служби і т.д.), в якому містяться дані про його склад (вміст усіх важливих компонентів). У багатьох відведених законодавством випадках використання стандартних зразків є обов'язковим (наприклад, атестування нової методики).

Величина аналітичних сигналів (і, відповідно, конкретний вигляд градувальної функції) може залежати, і подекуди сильно, від умов вимірювання. Тому важливою вимогою до процесу градування є забезпечення максимально точних відповідних умов градування і наступного аналізу зразка. Це означає, зокрема, що як градування, так і власне аналіз необхідно виконувати на одному і тому ж приладі, при одних і тих самих значеннях інструментальних параметрів, а годинний інтервал між градуванням та аналізом повинен бути якомога коротшим. Крім того якщо на величини аналітичних сигналів впливають чужорідні компоненти або його фізичний стан, то ЗП, що використовуються, повинні бути близькі за складом до проби, яку аналізують, особливо стандартний зразок, імітуючи типові об'єкти аналізу.

Використовуються і спеціальні прийоми градування, що забезпечують максимальну адекватність її умовам аналізу.

Методи градування способом зовнішніх стандартів

Найбільш поширений і розповсюджений спосіб градування – спосіб зовнішніх стандартів. Його часто називають способом **«звичайного градування»** або **«способом градувального графіка»**. Правомірність використання останнього терміна, проте, викликає сумніви, адже при інших спеціальних способах градування градувальну функцію також представляють у графічному вигляді.

У даному способі беруть ряд ЗП зі вмістом певного компонента $C_1, C_2 \dots C_n$, проводять з ними всі необхідні, згідно з методикою, аналітичні процедури і вимірюють їх аналітичний сигнал $y_1, y_2 \dots y_n$ відповідно. Згідно з отриманими значеннями параметрів (C_i, y_i) будують залежність y від C та апроксимують її необхідною алгебраїчною функцією або зображують графічно (рисунок 1). При цьому, зазвичай, намагаються вибрати такі умови аналізу, щоб ця залежність була лінійною. Після цього зразок аналізують, вимірюють його аналітичний сигнал y_x і з використанням отриманої градувальної функції

знаходять (також алгебраїчно або графічно) відповідні значення C_x . Наприклад, у випадку лінійного градуювання, градувальна функція описується рівнянням:

$$y = kc + b \quad (6)$$

Невідомий вміст можна знайти так:

$$C_x = \frac{y_x - b}{k} \quad (7)$$

Величина b яка являє собою значення аналітичного сигналу при нульовій концентрації певного компонента, називається **фоновим значенням сигналу**. Вона відіграє важливу роль при оцінці чутливості методу.

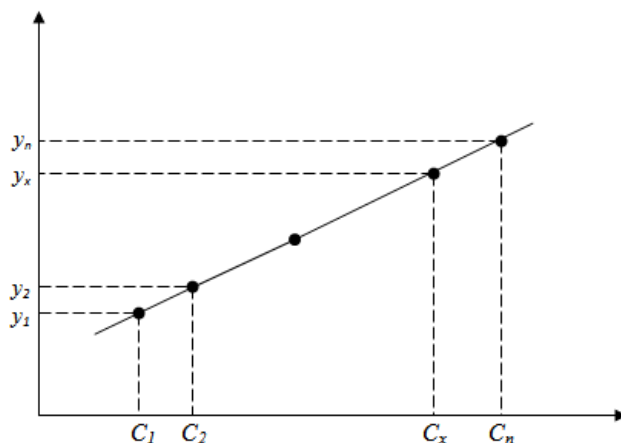


Рисунок 1. Градуювання та визначення вмісту за способом зовнішніх стандартів

Іноді спосіб зовнішніх стандартів додатково спрощують, часто скорочуючи кількість ЗП до двох (спосіб обмежуючих стандартів) чи навіть одного (спосіб одного стандарту). У способі обмежуючих стандартів лінійний (у вибраному концентраційному діапазоні) характер градувальної функції постулює заздалегідь (а при можливості, експериментально перевіряють) та вибирають ЗП так, щоб $C_1 < C_x < C_2$. Наведені відповідні математичні перетворення в цьому випадку добре видно із формули визначення вмісту речовини:

$$C_x = C_1 + \frac{y_x - y_1}{y_2 - y_1} (C_2 - C_1) \quad (8)$$

Якщо C_1 і C_2 близькі до C_x , то спосіб обмежуючих стандартів дає іноді більш точні результати, ніж «повний» варіант способу зовнішніх стандартів.

У способі одного стандарту передбачають уже не просто лінійний, а прямо пропорційний вигляд градувальної функції:

$$y = kx \quad (9)$$

(без вільного члену), фоновий сигнал відсутній. У цьому випадку:

$$C_x = \frac{y_x}{y_1} C_1 \quad (10)$$

У будь-якому варіанті способу зовнішніх стандартів ЗП готують і застосовують окремо від зразка, що аналізують (звідти і назва). Тому склад і властивості ЗП не завжди достатньо точно відповідають такому ж складу в аналізованій пробі. Іноді це може призвести до значної похибки результату. У подібних випадках необхідно застосовувати особливі способи градування, варіювання наважки, метод добавок.

Контрольні запитання:

1. Яка величина є основною хімічною величиною, одиниця її вимірювання.
2. Що представляє собою концентрація; одиниця вимірювання концентрації.
3. Дати характеристику аналітичному сигналу, назвати абсолютні методи.
4. Градування методом зовнішніх стандартів.

Література основна:

1. Стринадко М.Т. Метрологія та стандартизація : конспект лекцій з навчальної дисципліни Чернівці : Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 2022. 275 с.
2. Жихарєв В.М., Павлишин Р.Є. Основи метрології та стандартизації. Цикл лекційних і практичних занять : навчально-методичний посібник. Ужгород: ТОВ "РІК-У", 2020. 280 с.
3. Петровська Мирослава. Метрологія, стандартизація, сертифікація та акредитація : навчальний посібник. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2020. 408 с.

Тема 2. Похибки невизначеності вимірювань. Точність та її складові

Будь-який вимірювальний процес схильний до впливу безлічі факторів, спотворюючих результати вимірювання. Відмінність результату вимірювання від істинного значення вимірюваної величини називають *похибкою*. Виходячи з того, що будь-який результат вимірювання в загальному випадку містить похибку, точне значення вимірювальної величини ніколи не може бути встановлено. Проте можливо вказати деякий діапазон значень, у межах якого може з тим чи іншим ступенем достовірності знаходитися дійсне значення. Цей діапазон називається *невизначеністю результату вимірювання*.

Оцінка результату невизначеності хімічного аналізу є важливим завданням хімічної метрології.

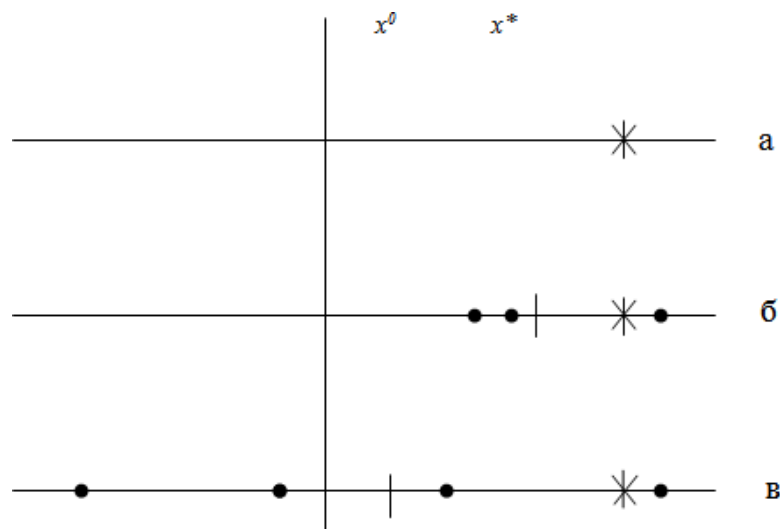


Рисунок 2. Ілюстрація понять «систематична» і «випадкова» похибки

У сумарну невизначеність результату вимірювання роблять свій внесок похибки двох типів. Нехай у результаті одноразового вимірювання деякої величини отримано значення x^* , що відрізняється від істинного x^0 (рисунок 2а). Повторимо вимірювання ще декілька разів. Можливі варіанти взаємного розміщення серії виміряних величин та істинного значення показано на рис. 2б та рис. 2в. У першому випадку (рис. 2б) має місце зміщення усієї серії даних (і її середнього) відносно істинного значення. Відповідна складова невизначеності називається **систематичною похибкою**. У другому випадку (рис. 2в) спостерігається **розсіювання** даних відносно середнього значення із результатів вимірювань. Така складова невизначеності називається **випадковою похибкою**. У реальному випадку ми завжди маємо і систематичну, і випадкові складові. Так, на рис. 2б поряд зі значним зміщенням даних маємо і деякий їх **розкид**, а на рис. 2в на фоні більшого **розкиду** незначне зміщення середнього відносно істинного. Походження систематичних і випадкових похибок пов'язано з різною природою факторів, що діють на вимірювальний процес.

Фактори постійного характеру або такі, що мало змінюються від вимірювання до вимірювання, викликають систематичну похибку, швидкозмінні фактори – випадкову похибку.

З поняттям систематичної випадкової похибки тісно пов'язані два важливих метрологічних поняття «правильність» та «відтворюваність».

На рис. 2 крапками та зірочками позначені результати одноразових вимірювань, а відрізками - середнє значення результату.

Правильністю називається якість результатів вимірювання (або вимірювання процедури в цілому), **яка характеризує малість або близькість до нуля систематичної похибки.**

Відтворюваністю називається якість, яка характеризує малість випадкових похибок. Інакше, правильність - це незмішуваність результатів, а відтворюваність – їх стабільність.

Узагальнюючі поняття, що характеризують малість будь – якої складової невизначеності, як систематичної, так і випадкової похибки, називаються **точністю**. Результати точні лише в тому випадку, якщо для них мала як систематична, так і випадкова похибка.

Таким чином, правильність і відтворюваність дві складові точності і тому їх називають **характеристиками точності**.

У хімічній метрології традиційно прийнято оцінювати характеристики точності окремо. Розглянемо основні способи якісної оцінки відтворюваності і правильності результатів хімічного аналізу.

Випадкова похибка: характеристика відтворюваності

Оскільки відтворюваність характеризує ступінь розсіювання даних відносно середнього значення, то для оцінки відтворюваності необхідно попередньо розрахувати середнє $\bar{x}$ із серії результатів повторних паралельних вимірювань ($x_1, x_2, \dots, x_n$):

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (11)$$

Відзначимо, що в серії яка обробляється, повинні бути відсутні промахи – окремі значення, які суттєво відрізняються від інших, як правило, отримані в умовах грубого порушення вимірювальної процедури (аналітичної методики). Тому передусім (ще до розрахунку середнього) варто за допомогою стандартних тестів і, якщо можливо, шляхом детального вивчення умов експерименту, перевірити серію даних на наявність промахів і, при виявленні таких, виключити їх з досліджувань. Мірою **розкиду** відносно середнього найчастіше використовують дисперсію

$$V_x = S_2(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (12)$$

і похідні від неї величини –
(абсолютне статистичне
відхилення)

(13)

$$S(x) = \sqrt{V(x)} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

Відносне стандартне
відхилення:

(14)

$$S_r(x) = \frac{S(x)}{\bar{x}}$$

За смислом дисперсія – це усереднена величина квадрату відхилення результату вимірювання від свого середнього значення. Незважаючи на те, що чисельник виразу (12) має n складових, знаменник дорівнює $(n - 1)$. Причина полягає в тому, що серед n складових чисельнику тільки $(n - 1)$ незалежних, оскільки за $(n - 1)$ – значенням x_i та середнього $\bar{x}$ завжди можна вираховувати відсутнє $n - 1$ – у складову.

Величина знаменника у виразі (12) позначається через f (або v) і

називається числом ступенів свободи дисперсії $S^2(x)$. Воно відіграє важливу роль при статистичній перевірці різних гіпотез.

У хімічному аналізі для характеристики відтворюваності використовують не дисперсію, а абсолютне або відносне стандартне відхилення. Це пояснюється практичною зручністю. Розмірності $S(x)$ та x збігаються, тому абсолютне статистичне відношення можна зіставляти з результатами аналізу.

Величина $S_r(x)$ – безрозмірна і тому наочно за допомогою відносного статистичного відхилення можна порівняти між собою відтворюваності не лише конкретних даних, але і методик, методів у цілому.

Вважається що серед усіх існуючих методів аналізу, хімічні методи аналізу мають найкраще значення відтворюваності (тобто найменше S_r). Це характерно для класичних методів аналізу: гравіметрії та титриметрії.

В оптимальних умовах типові величини S_r для них складають $n \cdot 10^{-3}$ (десяті долі відсотка). Серед інструментальних методів таку ж (у низці методик і більш високу) відтворюваність має кулонометрія, особливо в прямому варіанті. Більшість інших інструментальних методів характеризується величинами S_r від 0,005 до 0,1. Методи з ще більшою відтворюваністю відносяться до напівкількісних. Вони часто відрізняються звичайною експресністю, економічністю (тест-методи) і дуже корисні, наприклад, для швидкої оцінки стану навколишнього середовища. Підкреслимо, що будь-які величини S_r , які наводяться для методик (тим більше для методів) у цілому, є лише орієнтованими і зазвичай відносяться лише до оптимальних умов їх проведення. В інших умовах особливо при зниженні компонента, ці величини можуть бути значно (на порядок чи вище) більшими.

Випадкова похибка: інтервальна оцінка

Внесок випадкової похибки в загальну неозначеність результату вимірювання можна оцінити за допомогою методів теорії ймовірності та математичної статистики.

Поряд із цим, за наявності випадкової похибки, одна і та ж величина x при кожному наступному вимірюванні приймає нове, не прогнозоване значення. Такі величини називають *випадковими величинами*.

Випадковими є не лише окремі результати вимірювань x_i , але і середнє $\bar{x}$, а також дисперсії $S^2(x)$ і всі похідні від них величини. Тому $\bar{x}$ може бути лише приблизною оцінкою результату вимірювань. У цей же час, використовуючи величини $\bar{x}$ та $S^2(x)$, можливо оцінити діапазон значень, в якому із заданою ймовірністю P може знаходитися результат. Ця ймовірність P називається **довірчою ймовірністю**, а відповідний їй інтервал значень – **довірчий інтервал**. Точний розрахунок меж довірчого інтервалу випадкової похибки можливий лише з урахуванням, що ця величина підпорядковується деякому відомому **закону розподілення**.

Закон розподілення випадкової величини – одне із фундаментальних понять теорії ймовірності, що характеризує відносну частку, тобто частоту (ймовірність) появи тих чи інших значень випадкової величини при багаторазовому відтворенні. Математичним виразом закону розподілення випадкової величини слугує її функція розподілу – функція щільності вірогідності $P(x)$. Наприклад, функція розподілу, зображена на рис. 3, означає, що для існуючої випадкової величини x найчастіше зустрічаються поблизу $\bar{x} = 10$, а менше зустрічаються чим рідше, тим далі вони відстають від 10. якприклад не випадково приведена симетрична функція розподілу. Саме такий її вигляд найбільш характерний для результатів хімічного аналізу. В більшості випадків закон розподілення результатів аналізу можна задовольнити апроксимуванням, так званою функцією нормального розподілу Гауса.

$$P(x) = \frac{1}{\tau\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (15)$$

Параметри функції μ і τ характеризують: μ – положення максимуму кривої, тобто власне значення результатів аналізу, а τ – ширину «колоколу», тобто відтворюваність результатів.

Можна показати, що $\bar{x}$ є наближеним значенням μ , а статистичне відхилення $S(x)$ – наближеним значенням σ . Звісно, ці наближення тим точніші, чим більший об'єм експериментальних даних, з яких вони розраховані, тобто, чим більше число паралельних вимірювань n і, відповідно, число ступенів свободи f .

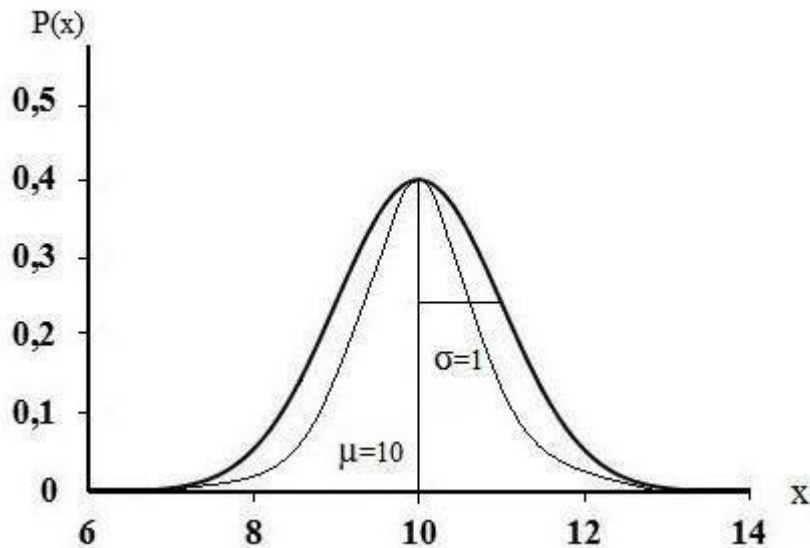


Рисунок 3. Функція нормального розподілу випадкової величини x з
 $\mu=10$
і $\sigma=1$

Якщо допустити, що випадкова величина x підпорядковується нормальному закону розподілення, то її довірчий інтервал розраховується

$$x \pm t(p, f)S(x) \quad (16)$$

Величина довірчого інтервалу нормально розподіленої випадкової величини пропорційна величині її статистичного відхилення.

Числове значення коефіцієнта пропорційності t вперше розраховане англійським математиком В. Госсетом, який підписував свої роботи псевдонімом Стьюдент. Тому цей коефіцієнт одержав назву **коефіцієнт Стьюдента**. Ці коефіцієнти залежать від двох параметрів: довірчої ймовірності P і числа ступенів свободи f , які відповідні стандартному відхиленню $S(x)$.

Причина залежності t від P очевидна: чим вища довірна ймовірність, тим ширше повинен бути довірчий інтервал з тим, щоб можна було гарантувати попадання в нього значення величини x . Тому зі збільшенням значення P значення t зростає.

Залежність t від ступенів свободи f пояснюється таким чином. Оскільки стандартне відхилення $S(x)$ – величина випадкова, то в силу випадкових причин її значення може бути зниженим. У цьому випадку і довірчий інтервал виявиться більш вузьким, і попадання в нього значення величини x уже не може бути гарантовано із заданою довірчою вірогідністю. Щоб «підстрахуватися» від подібних неприємностей, варто розширити довірчий інтервал, збільшити значення t – тим більше, чим менше надійно відомо значення $S(x)$, тобто чим менше число ступенів його свободи. Тому зі зменшенням f величини t зростають. Коефіцієнт Стьюдента для різних P і f наведені в додатку (Додаток

Г). Проаналізуйте його і зверніть увагу на окремі закономірності в значенні величини t залежно від P і f .

Якщо одиничні значення x мають нормальне розподілення, то і середнє $\bar{x}$ також має нормальне розподілення, тому формулу Стюдента для розрахунку довірчого інтервалу можна записати і для середнього:

$$\bar{x} \pm t(p, f) S(\bar{x}) \quad (17)$$

Величина $S(\bar{x})$ точніша та менша за $S(x)$. Можна показати, що для серії з n значень $S(\bar{x}) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}}$. Тому довірчий інтервал для величин, розрахованих із серії n паралельних вимірів, можна записати так:

$$\bar{x} \pm \frac{t(p, f) S(x)}{\sqrt{n}} \quad (18)$$

де $f = n - 1$, а величини $\bar{x}$ і $S(x)$ розраховані за формулами (11) і (13).

При розрахунку довірчого інтервалу постає питання про вибір довірчої ймовірності P . При малих значеннях P висновки будуть недостатньо надійними. Занадто великі значення P (близько до 1) недоцільні, бо в цьому випадку довірчі інтервали є малоінформативними.

Для більшості задач оптимально $P = 0,95$. Саме цю величину довірчого інтервалу (за винятком спеціально застережених випадків) ми будемо використовувати в подалі.

Підкреслимо ще раз, що *величина довірчого інтервалу сама по собі дозволяє охарактеризувати лише випадкову складову невизначеності. Оцінка систематичної складової являє собою самотійеу завдання?*

Приклад 1. Для серії значень об'єму титранту рівних 9,22; 9,26; 9,24; 9,27 мл розрахувати середнє і довірчий інтервал середнього при $p = 0,95$.

Рішення.

Середнє $\bar{x} = 9,248$ мл

Статистичний відхил $S(x) = \sqrt{\frac{9,22-9,248\ldots}{4-1}} = 0,0222$ мл

Таблиця значення коефіцієнтів Стюдента $t(p = 0,95, f = 3) = 3,18$

Довірчий інтервал $= 9,248 \pm \frac{3,18 \cdot 0,0222}{\sqrt{4}} = 9,24 \pm 0,04$ мл

Отриманий інтервал округлюємо так, щоб розрахований інтервал складав лише одну цифру.

Систематична похибка: систематичні підходи до розв'язання

Оцінка правильності результатів аналізу – проблема значно складніша, ніж оцінка відтворюваності. Як видно з попередніх розділів, для оцінки відтворюваності не треба мати нічого, окрім серії паралельних вимірювань. Для оцінки ж правильності необхідне порівняння результату вимірювання з істинним значенням.

Строго кажучи, таке значення ніколи не може бути відомим. Для практичних цілей можна замість істинних використовувати будь – які значення, систематична похибка яких дуже мала. Такі значення можна вважати точною величиною (константою) і постулювати як істинні.

Величина, що приймається за істинне значення, називається дійсною величиною і позначається «*a*».

Використовують три найважливіші способи отримання інформації про дійсне або принаймні, яке не містить систематичної похибки, значення вмісту компонента, що визначається в зразку, який аналізується:

1. Дані незалежного аналізу. Зразок аналізують повторно, використовуючи іншу аналітичну методику, про яку відомо (з досвіду практичного застосування), що вона не містить систематичної похибки. При цьому важливо, щоб така методика була дійсно незалежною від тієї, що перевіряється, тобто, щоб вона, по можливості належала до іншого методу і не містила загальних операцій пробопідготовки. Ще краще, якщо такий порівняльний аналіз проводять в іншій акредитованій лабораторії.
2. Спосіб «введено-знайдено». У цьому випадку аналітик сам готує для аналізу зразок з відомим вмістом певного компонента. Отриманий результат («знайдено») порівнюють із заданим вмістом («введено»).
3. Метод стандартних зразків. Об'єктам аналізу вибирають відповідний зразок, а дані про вміст беруть із паспорта стандартн зразка.

Після отримання тим або іншим способом незалежних даних про вміст компонента що визначається, їх необхідно порівняти з результатами, отриманими за допомогою методики, яка перевіряється. Це завдання теж далеко не проста і вимагає окремого розгляду.

Порівняння результатів аналізів. Значуща і незначуща відмінність

Пригадаємо ще раз, що будь який результат вимірювання (у тому числі $\bar{x}$) являє собою випадкову величину. Тому чисельна відмінність двох результатів може бути викликана випадковими причинами і зовсім не свідчити про те, що ці результати дійсно різні. Так, якщо результати титрування двох аліквотних дорівнюють 9,22 та 9,26 мл, то з цього не можна зробити висновок, що вони мають різний склад, оскільки випадкова похибка вимірювання об'ємів титранту складає тільки декілька сотих.

Подібні відмінності випадкових величин, які при деякій довірчій вірогідності P можуть бути обумовлені тільки випадковими причинами, в математичній статистиці називаються **незначущими**. Очевидно, що якщо дві величини розрізняються незначущо, то їх можна розглядати як два наближені значення одного і того ж загального результату вимірювання.

Навпаки, значущі, тобто перевищуючі рівень випадкових похибок відмінності, свідчать про те, що величини являють собою два дійсно різних результати. Відмінність можна вважати значущою, коли вона досить велика.

Межа, яка визначає значущі та незначущі відмінності, називається **критичною величиною**. Ї можна розрахувати за допомогою методів теорії вірогідності. Таким чином, задача порівняння результатів хімічного аналізу полягає в тому, щоб визначити: чи є відмінності значущими. Проте порівняти експериментальні значення за арифметичними правилами недопустимо. Варто використовувати *статистичні тести* або *статистичні критерії* перевірки статистичних гіпотез.

Наведемо деякі найважливіші для хіміка – аналітика наступні.

Порівняння середнього і константи: простий тест Стьюдента

Повернемося до задачі перевірки правильності результату хімічного аналізу шляхом порівняння його з незалежними даними. Результат, що перевіряється, будучи середнім із декількох паралельних визначень, є випадковою величиною. Результат, який використовується для порівняння в низці випадків, можна вважати дійсно точною величиною – a – тобто константою. Це може бути тоді, коли випадкова похибка набагато менша за результат, який перевіряють, вона настільки мала, що нею нехтують. Наприклад, у способі «введено» – «знайдено» заданий вміст компонента, що визначається звичайно відомий значно точніше, ніж знайдений. Аналогічно при використанні паспорта стандартного зразка, значення вмісту також можна вважати точною величиною. Нарешті, при аналізі зразка незалежним методом, вміст компоненту може бути визначений з точністю, яка перевищує точність методики, що перевіряється, – наприклад, при перевірці атомно – емісійної методики за допомогою гравіметричної (про типові величини випадкової погрешності різних методів). У всіх цих випадках задача порівняння даних із математичної точки зору зводиться до перевірки значущості відмінності випадкової величини $\bar{X}$ від константи a .

Для вирішення цієї задачі можна використовувати вже відомий нам підхід, який заснований на інтервальній оцінці невизначеності величини $\bar{X}$.

Довірчий інтервал для середнього, розрахований за формулою Стьюдента (18) характеризує невизначеність величини середнього значення $\bar{X}$, обумовлену його випадковою похибкою. Тому, якщо величина « a » входить у цей інтервал, стверджувати про значущу відмінність між $\bar{X}$ і « a » немає підстав.

Якщо ж величина (a) в цей інтервал не входить, відмінність між $\bar{X}$ і « a » варто вважати значущою. Таким чином напівширина довірчого інтервалу $\frac{t(p,f)S(x)}{\sqrt{n}}$ - критична величина для різниці $|X - a|$; відмінність вважається значущою, якщо:

$$|X - a| > \frac{t(p,f)S(x)}{\sqrt{n}} \quad (19)$$

Для перевірки значущої відмінності між $\bar{X}$ і a обчислення довірчого інтервалу можна діяти таким чином. Добре видно, що вираз (19) еквівалентний виразу

$$\frac{|X - a|}{S(x)} \cdot \sqrt{n} > t(p,f) \quad (20)$$

Величина, що стоїть у лівій частині виразу (20), характеризує ступінь відмінності між $\bar{X}$ і a з урахуванням випадкової похибки $S(x)$. Вона називається тестовою статистичною (і в загальному випадку позначається надалі як ξ) для порівнюваних значень. Коефіцієнт Стюдента стоїть у правій частині (20), в цьому випадку безпосередньо є критичною величиною. Тому для перевірки значущості відмінності між $\bar{X}$ і a можна обчислити відповідну тестову статистику і порівняти її з критичним значенням, у даному випадку табличним значенням коефіцієнта Стюдента. Якщо тестова статистика перевершує практичне значення, відмінність між порівнюваними величинами визначають *значущою*. Описаний спосіб порівняння випадкових величин обчислення тестової статистики і порівняння її з табличним критичним значенням – є вельми загальним. На такому принципі засновано безліч статистичних тестів або критеріїв процедур, покликаних установлювати значущість відмінності між тими або іншими випадковими величинами. Тест (20) і є призначений для порівняння $\bar{X}$ і називається **простим тестом Стюдента**. У хімічному аналізі його варто застосовувати скрізь, коли виникає задача порівняння результату аналізу з будь – яким точним значенням.

Приклад 2. При визначенні Ni в С.З. сплаву отримана серія значень Ni (% мас) 12,1; 12,44; 12,32; 12,28; 12,42.

Вміст Ni в З.О. 12,38%. Чи містить використана методика систематичну похибку?

Рішення.

Паспортний вміст Ni вважаємо дійсним (точним) значенням і

застосовуємо простий тест Стьюдента.

$$\text{Маємо: } \bar{X} = 12,314; S(x) = 0,132; n = 5; a = 12,38.$$

$$\xi = \frac{|\bar{X} - a|}{S(x)} \cdot \sqrt{n} = \frac{|12,314 - 12,38|}{0,132} \cdot \sqrt{5} = 1,12$$

$$1,12 < t(p = 0,95; f = 4) = 2,78$$

Відмінність результату аналізу від дійсного значення незначна, методика не містить систематичної похибки.

Порівняння двох середніх. Модифікований тест Стьюдента

При інтерпретації результатів хімічного аналізу виникають і складніші задачі. Припустимо, необхідно порівняти два результати аналізу одного і того ж зразка, отримані різними методами, і при цьому обидва результати містять між собою випадкові похибки, які можна порівнювати. У цьому випадку вже не можна жоден з результатів вважати точною величиною і, отже, застосовувати простий тест Стьюдента.

Математична задача зводиться в цьому випадку до встановлення значення відмінності між двома середніми значеннями $\bar{X}_1$ і $\bar{X}_2$.

Для розв'язання цієї задачі використовують модифікований тест Стьюдента. Він існує у двох варіантах: точному і наближеному. Точний застосовують тоді, коли дисперсії відповідних величин розрізняють незначущо, що у свою чергу варто перевірити за допомогою ще одного статистичного тесту (тесту Фішера).

$$S_1^2 = S^2(x_1)$$

$$S_2^2 = S^2(x_2)$$

При значущій відмінності S_1^2 і S_2^2 застосовують наближений варіант (наближення Уелча).

У точному варіанті модифікованого тесту Стьюдента тестова статистика обчислюється як:

$$\xi = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\bar{S}(x)} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (21)$$

Як бачимо, за способом обчислення вона досить схожа на тестову статистику простого тесту Стьюдента (див. формулу 20). У виразі (21) n_1 і n_2 – числа паралельних значень, з яких розрахована величина $\bar{X}_1$ і $\bar{X}_2$, відповідно, середнє статистичне відхилення, обчислюване як:

$$S(x) = \sqrt{\bar{S}^2(x)} = \sqrt{\frac{f_1 S_1^2 + f_2 S_2^2}{f_1 + f_2}} \quad (22)$$

Величини f_1 і f_2 – числа ступенів свободи відповідних дисперсій рівні $(n_1 - 1)$ і $(n_2 - 1)$. Критичним значенням служить коефіцієнт Стюдента $t(P, f)$ для вибраної довірчої вірогідності P (звичайно 0,95) і числа ступенів свободи

$$f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2 \quad (23)$$

Таким чином, значення відмінності між $\bar{X}_1$ і $\bar{X}_2$ має місце тоді, коли:

$$\frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\bar{S}(x)} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} > t(P, f = n_1 + n_2 - 2) \quad (24)$$

У наближенні Уелча тестова статистика обчислюється таким чином:

$$\xi = \frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (25)$$

Критичним значенням знову служить коефіцієнт Стюдента $t(P, f)$. Число ступенів свободи в цьому випадку обчислюється так:

$$f = \frac{\frac{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2 + \left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2}}{\frac{n_1 - 1}{n_1 - 1} + \frac{n_2 - 1}{n_2 - 1}} \quad (26)$$

і округлюється до найближчого цілого числа. Наближений варіант тесту Стюдента недостатньо достовірний, особливо при малих значеннях f_1 і f_2 .

Порівняння відтворюваності двох середніх даних. Тест Фішера

Для вибору між точним і наближеним варіантом теста Стюдента необхідно заздалегідь установити чи є значуща відмінність між величинами S_1^2 і S_2^2 , тобто відтворюваності між двома середніми даних. Зрозуміло, задача порівняння відтворюваності має і самостійне значення.

Як і середнє $\bar{X}$, дисперсія S^2 теж являє собою випадкові величини. Тому і їх значення теж потрібно проводити з використанням відповідних статистичних тестів. Тест для порівняння двох дисперсій запропонований англійським

біологом Р. Фішером і носить його ім'я.

У тесті Фішера тестовою статистикою є відношення більшої дисперсії до меншої:

$$\xi = \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad (27)$$

Підкреслимо, що необхідно щоб $S_1^2 \geq S_2^2$ і, відповідно $\xi \geq 1$ інакше дисперсії потрібно поміняти місцями. Критичним значенням слугує спеціальний критерій Фішера (p, f_1, f_2), який залежить від трьох параметрів – довірчої вірогідності і чисел ступенів свободи f_1 і f_2 , дисперсій S_1^2 і S_2^2 відповідно. Значення коефіцієнта Фішера для стандартної довірчої вірогідності P є наведені в додатку (Додаток В).

Зверніть увагу, що $F(f_1, f_2) \neq F(f_2, f_1)$, тому при користуванні цією таблицею треба бути дуже уважними.

Якщо відношення дисперсій менше ніж відповідне значення $F(P, f_1, f_2)$, це означає, що відмінність між S_1^2 і S_2^2 незначуща – відтворюваність обох серій однакова, або «дисперсії однорідні». У цьому випадку можна обчислити середню дисперсію $\bar{S}^2$ за формулою (22) і користуватися нею як загальною характеристикою відтворюваності обох серій. Число ступенів свободи цієї дисперсії дорівнює $(f_1 + f_2)$. Якщо ж дисперсії не однорідні, обчислення середньої дисперсії, ймовірно, позбавлене смислу.

Ще раз звернемо увагу, що тест Фішера призначений для порівняння тільки відтворюваностей результатів, але не самих результатів (тобто середніх).

Робити будь які висновки про відмінність середніх значень, у тій або іншій серії даних систематичної похибки, відмінностях у складі зразків і т.і. на підставі тесту Фішера неприпустимо.

Для порівняння середніх значень після тесту Фішера варто застосовувати тест Стюдента (в тому або іншому його різновиді).

Контрольні питання:

1. Чи можливо встановити точне значення вимірювальної величини?
2. З якими метрологічними поняттями пов'язано поняття систематична похибка?
3. Назвати характеристики точності.
4. Яку величину в хімічному аналізі використовують для характеристики відтворюваності.
5. За допомогою яких метрологічних величин можливо порівняння відтворюваності.

Література основна::

1. Стринадко М.Т. Метрологія та стандартизація : конспект лекцій з навчальної дисципліни Чернівці : Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 2022.

275 с.

2. Жихарєв В.М., Павлишин Р.Є. Основи метрології та стандартизації. Цикл лекційних і практичних занять : навчально-методичний посібник. Ужгород: ТОВ “РІК-У“, 2020. 280 с.

3. Петровська Мирослава. Метрологія, стандартизація, сертифікація та акредитація : навчальний посібник. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2020. 408 с.

Тема 3. Виявлення промахів. Q – тест

В оброблюваній серії даних повинні бути відсутні промахи. Тому перш ніж перевіряти будь-який масив даних (починаючи з обчислення середнього), варто з'ясувати, чи містить вона промахи, і якщо так, то виключити їх з розгляду.

Для виявлення промахів є ще один статистичний тест, званий Q –тестом.

Алгоритм Q – теста полягає в наступному. Серію даних упорядковують за зростанням: $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_{n-1} \leq x_n$. Як можливий промах розглядають одне з крайніх значень x_1 або x_n – те, яке далі відстоїть від сусіднього значення, тобто для якого більше різниця $x_2 - x_1$ або, відповідно $x_n - x_{n-1}$. Позначимо цю різницю – W_1 . Розмах усієї серії, тобто різницю між максимальним і мінімальним значенням $x_n - x_1$, позначимо через W_0 . Тестовим статистичним є відношення:

$$\xi = \frac{W_1}{W_0} \quad (28)$$

Ця величина заключна в границі від 0 до 1.

Чим далі стоїть показник підозрілого значення від основної маси даних, тим вище вірогідність того, що це промах, та тим більша, у свою чергу, величина ξ .

Критичною величиною етабличне значення Q – коефіцієнта, який є функцією довірчої ймовірності та числа паралельних визначень.

$$Q = f(P, n) \quad (29)$$

Якщо тестова статистика $\xi > Q$, то відповідні значення вважають промахом та з серії даних виключають. Після того потрібно повторити перевірку на наявність промахів у серії даних, яка залишилась, тільки з іншим значенням Q . Оскільки промах у серії може бути не один.

Використовуючи Q – тест, замість стандартної довірчої ймовірності $P = 0,95$, зазвичай використовують $P = 0,90$.

Найбільш достовірні результати одержують при числі вимірювань n від 5 до 7. Для серії більшого або меншого розміру Q – тест не є достатньо надійним.

Приклад 3. При спектрофотометричному аналізі розчину органічного барвника одержали значення абсорбції

0,376; 0,398; 0,371; 0,366; 0,372; 0,379

Чи містить ця серія промахи? Розрахувати середнє значення абсорбції
Охарактеризуйте відтворюваність вимірів для даного зразка.

Рішення.

Результати розташовують у порядку зростання

0,366; 0,371; 0,372; 0,376; 0,379; 0,398

$$0,371 - 0,366 = 0,005$$

$$0,398 - 0,379 = 0,019 - \text{можливий промах}$$

$$W_1 = 0,019$$

$$\text{Розмах варіювання вибірки } W_0 = 0,398 - 0,366 = 0,032$$

$$\text{Тестова статистика } \xi = \frac{0,019}{0,032} = 0,59$$

$$\text{Критична величина } Q (p = 0,90; n = 6) = 0,56$$

За значенням видно $\xi > Q$, відповідно 0,398 – промах, його потрібно виключити з вибірки.

Перевіримо серію, яка залишилась

0,376; 0,398; 0,371; 0,366; 0,372;

$$0,371 - 0,366 = 0,005 - \text{можливий промах}$$

$$0,379 - 0,376 = 0,003$$

$$W_1 = 0,005$$

$$\text{Розмах варіювання вибірки } W_0 = 0,379 - 0,366 = 0,013$$

$$\text{Тестова статистика } \xi = \frac{0,005}{0,013} = 0,38$$

$$\text{Критична величина } Q (p = 0,90; n = 5) = 0,64$$

За значеннями видно $\xi < Q$, відповідно 0,366 – не промах, його потрібно залишити у вибірці.

Середнє значення оптичної густини та середнього стандартного відхилення дорівнюють відповідно

$$\bar{X}_D = \frac{0,366 + 0,371 + 0,372 + 0,376 + 0,379}{5} = 0,373$$

$$S_{\bar{x}} = 0,005$$

Відтворюваність характеризується відносним стандартним відхиленням

$$S_r = \frac{S_{\bar{x}}}{\bar{x}} = \frac{0,005}{0,373} = 0,013$$

Обробка серії з промахом змінює значення $\bar{X}$ та S_x .

Оцінка результатів непрямих вимірювань

Непрямі вимірювання - це знаходження необхідної досліджуваної величини шляхом розрахунків з інших вимірювальних величин, наприклад, середнє значення з серії результатів вимірювання всіх результатів цього аналізу. У загальному величину, що визначається величину можна представити як функцію всіх аргументів, тобто як експериментально виміряну величину.

$$X_1, X_2, X_3, \dots, X_n$$

$$y = f(X_1, X_2, X_3, \dots, X_n) \quad (30)$$

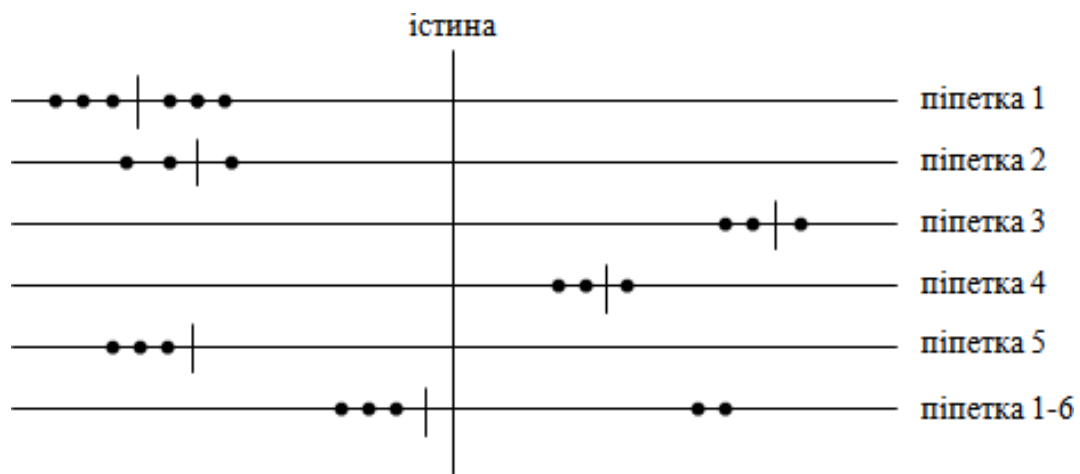


Рисунок 4 . Рандомізація хімічних вимірювань

Верхні рядки - результати, отримані при відборі аліквот однією піпеткою. Вертикальна лінія – середнє значення. Остання горизонтальна лінія – відбір зразків різними піпетками.

Якщо невизначеність значень аргументу $S^2(x_1)$, $S^2(x_2)$, ..., $S^2(x_n)$ відома, а всі аргументи незалежні один від одного, то невизначеність величини у:

$$S^2(y) = \left(\frac{\partial f}{\partial x_1}\right)^2 S^2(x_1) + \left(\frac{\partial f}{\partial x_2}\right)^2 S^2(x_2) + \dots + \left(\frac{\partial f}{\partial x_n}\right)^2 S^2(x_n) \quad (31)$$

Формула (31) називається *законом розповсюдження невизначеності*. Закон розповсюдження - це важливе співвідношення, яке дозволяє оцінити невизначеність непрямого вимірювання величини в тих випадках, коли повторні вимірювання неможливі або недоцільні.

Важливі випадки виразу (31), які використовуються до найбільш простих функціональних залежностей. Символами a і b позначені точні величини.

$$y = ax_1 \pm bx_2 + c \quad S^2(y) = a^2 S^2(x_1) + b^2 S^2(x_2) \quad (32)$$

$$y = ax_1x_2 \text{ або } y = \frac{ax_1}{x_2}$$

$$\left(\frac{S(y)}{y}\right)^2 = \left(\frac{S(x_1)}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{S(x_2)}{x_2}\right)^2 \quad (33)$$

Іншими словами, при додаванні і відніманні додаються абсолютні невизначеності (дисперсії, квадратні статистичні відхилення) при множенні та діленні - відносні (відносні стандартні відхилення).

Приклад 4. Показати, що для середнього з n паралельних вимірювань:

$$S(\bar{x}) = \frac{S(x)}{\sqrt{n}}$$

Рішення.

Оскільки $\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots + x_n}{n}$ то застосовуємо формулу (32):

$$S^2(\bar{x}) = \frac{S^2(x_1) + S^2(x_2) + \dots + S^2(x_n)}{n^2} = \frac{nS^2(x)}{n^2} = \frac{S^2(x)}{n} = \frac{S(x)}{\sqrt{n}}$$

Приклад 5. Оцінити невизначеність значення концентрації стандартного розчину Na_2CO_3 , отриманого розчиненням навішування $m = 1,0231$ г в мірній колбі об'ємом $V = 200,0$ мл. Прийняти невизначеність значення маси, викликану погрішністю зважування, рівною $0,0002$ г, а невизначеність значення об'єму колби, викликану погрішностями калібрування, - $0,1$ мл. Значення молярної маси еквівалента $M(1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3) = 52,996$ вважати точною величиною.

Рішення.

Розрахуємо значення молярної концентрації $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$:

$$C = \frac{m}{MV} = \frac{1,0231}{0,2000 \cdot 52,996} = 0,09653 \text{ M}$$

Для оцінки невизначеності застосовуємо формулу (30).

$$\begin{aligned} \left(\frac{S(c)}{c}\right)^2 &= \left(\frac{S(m)}{m}\right)^2 + \left(\frac{S(V)}{V}\right)^2 = \left(\frac{0,0002}{1,0231}\right)^2 + \left(\frac{0,1}{200,0}\right)^2 = \\ &= 3,8 \cdot 10^{-8} + 9,5 \cdot 10^{-7} = 2,9 \cdot 10^{-7} \end{aligned}$$

$$\frac{S(c)}{c} = \sqrt{2,9 \cdot 10^{-7}} = 5,4 \cdot 10^{-4}$$

$$S(c) = 5,4 \cdot 10^{-4} \cdot 0,09653 = 0,00005M$$

Чутливість, селективність та їх характеристики

Точність результатів аналізу в цілому та її окремі складові - правильність і відтворюваність - можуть сильно змінюватися залежності від складу зразка. При зменшенні вмісту компонента, що визначається та при збільшенні вмісту сторонніх компонентів точні характеристики безперервно погіршуються, і з якогось моменту визначення, а потім і визначення компонента взагалі неможливо. Працездатність методики в таких «екстремальних», несприятливих для аналізу умовах характеризують два важливих поняття хімічної метрології: «чутливість» і «селективність».

Якість метрологічної характеристики, що характеризує можливість визначення або виявлення речовини в області його малих складових, — називається *чутливістю*, а в присутності сторонніх елементів - *селективністю* (*вибірковістю*).

Чутливість. Числовою характеристикою чутливості є коефіцієнт чутливості (S). Він визначається як похідна аналізу сигналу за концентрацією компонента що визначається.

$$S = \frac{dy}{dc} \quad (34)$$

Якщо градувальна характеристика (функція) лінійна ($y = kx + b$), то коефіцієнт чутливості - це тангенс кута нахилу градуйованої величини k , чим вище коефіцієнт чутливості, тим менше склад речовини відповідає одній і тій же величині аналітичного сигналу, і тим вища при рівних умовах чутливість методу в цілому.

Але використання величини S для опису чутливості має низку недоліків:

- По-перше, коефіцієнт чутливості величина розмірна, тому зіставлення чутливості для принципово різних (що розрізняються природою аналітичного сигналу) методів неможлива.
- По-друге, зіставлення величини S - однакової розмірності - має смисл дійсно лише при інших рівних умовах, тобто в першу чергу за однакової точності вимірювання аналітичних сигналів.

У той же час ця точність може змінюватися від методу до методу. Тому для характеристики чутливості використовують ще дві величини, що називаються «межа виявлення» і «нижня межа, складових що визначається». Межа виявлення (C_{min}) - це найменший вміст речовини, який може бути виявлено даною методикою із заданим ступенем достовірності. Таким чином, межа виявлення характеризує методику з точки зору можливості якісного аналізу. Межа виявлення C_{min} відповідає мінімальному аналізу сигналу y_{min} , який значно перевищує сигнал фону y_0 (тобто аналітичний сигнал при $C = 0$).

Величини аналітичних сигналів для малих концентрацій часто не підкоряються нормальному розподілу, тому для оцінки значимості різниці між сигналами замість строгого критерію Стюдента (24) застосовують спрощений розрахунок

$$\frac{y-y_0}{S_0} > 3 \quad (35)$$

Тут $S_0 = S(y_0)$ - стандартні відхилення фонового сигналу. Якщо воно відоме достатньо надійно (розраховується з 20 - 25 паралельних вимірювань y_0), то критерій (35) забезпечує довірчу ймовірність $\approx 0,95$ і при відхилах розподілу сигналів від нормального.

Таким чином, $y_{min} = y_0 + 3S_0$. Якщо градувальна функція змінюється, то підставивши це значення в рівняння градувальної функції $y = S + y_0$, отримуємо вираз для межі виявлення:

$$C_{min} = \frac{3S_0}{S} \quad (36)$$

З цієї формули випливає, що межа виявлення залежить не лише від коефіцієнта чутливості S , але і від стандартного відхилення фонового сигналу S_0 , тобто точності вимірювання аналізу сигналів. Чим вона вище, тим менше S_0 і C_{min} тим - при інших рівних умовах – вище чутливість. Величина межі виявлення C_{min} має одну і ту ж розмірність концентрації незалежно від природи сигналу того чи іншого методу.

Для характеристики можливостей методики з точки зору кількісного аналізу використовують величину, яка називається *нижньою межею складових, що визначаються* (C_l). Це мінімальний вміст, який можна виявити із заданим ступенем точності, що характеризується гранично допустимою величиною відносного стандартного відхилення $S_r(C)_{max}$. Очевидно, що $C_n > C_{min}$. Для знаходження C_l варто виявити низку значень $S_r(C)$ при різних концентраціях, за отриманими значеннями побудувати експериментальну залежність відношення стандартного відхилення $S_r(C)$ від C (що має вигляд спадаючої кривої – зазвичай близькою до гіперболи) і знайти концентрацію, починаючи з якої величина $S_r(C)$ стає меншою, ніж задане граничне значення $S_r(C)_{max}$ (рис. 5.). Іноді приймають $S_r(C)_{max} = 0,33$. Але легко показати, що в цьому випадку $C_l = C_{min}$, що суперечить здоровому глузду. Тому існують й інші

спрощені способи оцінки C_i . Часто приймають величину C_i , що дорівнює kC_{min} , де коефіцієнт k вибирають рівним 2 або 3. Зважаючи на неоднозначність оцінки нижньої межі складових, які визначають цю величину в аналітичній хімії використовують не часто, обмежуючись, як правило, розрахунком C_{min} .

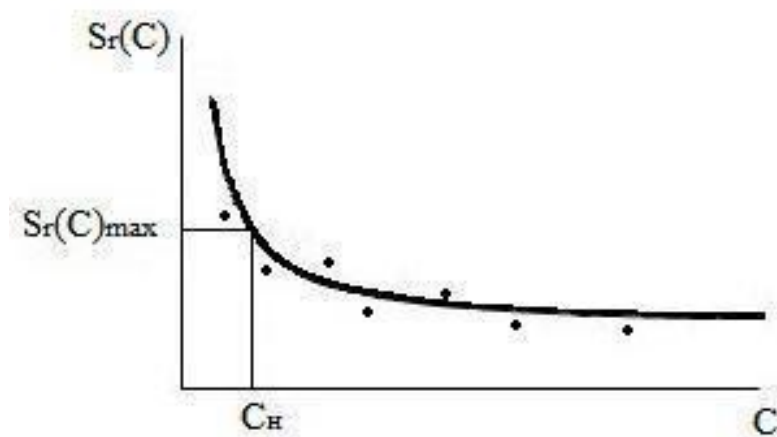


Рисунок 5. Знаходження нижньої межі складових, що визначаються з експериментальної залежності $S_r(C)$ від C

Селективність. Характеристикою селективності служить коефіцієнт селективності k_{ij} . Ця безрозмірна величина дорівнює відношенню коефіцієнта чутливості двох градувальних функцій - для стороннього компонента (індекс j) і визначуваного компонента (індекс i):

$$k_{ij} = \frac{s_j}{s_i} \quad (37)$$

Чим менший заважаючий вплив зі сторони компонента j , тим менша величина S_j , тим нижчий коефіцієнт селективності k_{ij} і тим вище селективність (таким чином, коефіцієнт селективності - це по суті «коефіцієнт заважаючого впливу»).

Широко поширений і практично дуже зручний й інший спосіб описання селективності — шляхом установлення граничного відношення вмісту компонента, що визначається, і змішаного (наприклад, 1:100), при якому ще можливе визначення із заданою точністю.

Контрольні питання:

1. Назвати статистичний тест для виявлення вимірюваннях промахів.
2. За якими промахами вирішують що одержаний результат є промах.
3. Назвати межі вимірювання, коли тест вимірювання промахів не є достатньо надійним.
4. Методика оцінки непрямих вимірювань.

Основна література:

1. Стойко І.І. Стандартизація, сертифікація, метрологія : навчально-методичний посібник. Тернопіль : ТНТУ імені Івана Пулюя. 2020. 210 с.
2. Калинич І.В., Пічкарь Л.І. Основи стандартизації, сертифікації і метрології : курс лекцій. Ужгород : ПГФК ДВНЗ «УжНУ», 2022. 75 с.
3. Зрезарцем М.П. Товарознавство непродовольчих товарів : навчальний посібник. Київ : Центр учбової літератури, 2019. 328 с.
4. Архипов В.В. Судово-товарознавча експертиза товарів народного споживання та послуг : теорія та практика. 3-тє вид. : навчально-практичний посібник. Київ : Центр учбової літератури, 2021. 306 с.
5. Кропивна А. В., Бондаренко Г. С., Кропивний В. М. Стандартизація : навчальний посібник. Кропивницький : ЦНТУ, 2021. 307 с.

Тема 4. Стандартні зразки складу речовини і матеріалів. Міжлабораторна метрологічна атестація

Основні положення при розробці стандартних зразків і властивостей речовин та матеріалів

Стандартні зразки складу та властивостей речовин і матеріалів (СЗ) використовують у системі забезпечення єдності вимірів для:

- перевірки, калібровки засобів вимірів, а також контролю метрологічних характеристик при проведенні їх випробувань, а також з метою затвердження типа;
- метрологічної атестації методик виконання вимірів (МВВ);
- контролю похибок методик виконання вимірів у процесі їх використання, а також інших видів метрологічного контролю.

За рівнем визнання і галузю використання СЗ розділяють на такі категорії:

- Міждержавні (МСЗ).
- Державні (ДСЗ).
- Галузеві (ГСЗ).
- Стандартні зразки підприємства, юридичних осіб (СЗП).

Галузі використання стандартних зразків різних категорій затверджені п.7 міжнародного стандарту ГОСТ 8.315 – 97.

Стандартні зразки дозволяються до використання за їх призначенням після їх затвердження компетентним органом у відповідності з розділом 6 ГОСТ 8.315 – 97.

Допуск до використання СЗ, розроблених у межах міжнародних та регіональних організацій, в роботі яких країна – імпортер брала участь до визнання СЗ, виконується на умовах, які обумовлені при визнанні СЗ. Метрологічні характеристики нормуються технічною документацією на розробку та випуск СЗ.

У технічній документації на розробку СЗ конкретних типів нормують такі метрологічні характеристики СЗ:

- а) значення атестованої характеристики СЗ;

- б) похибка атестованого значення СЗ;
- в) похибка від неоднорідності матеріалу (речовин) СЗ;
- г) термін придатності екземпляра СЗ.

Значення характеристик СЗ затверджують у процесі атестації і наводять у паспорті екземпляра СЗ. Рекомендації по способах нормування метрологічних характеристик СЗ і формі їх визначення наведені в додатках Б ГОСТ 8.315 – 97.

Створення СЗ має такі етапи:

- а) розробка технічного завдання на СЗ має проект програми (або) методики атестації;
- б) проведення дослідів та експериментальних робіт з виробництва СЗ;
- в) визначення метрологічних характеристик СЗ відповідно до програми та методикою атестації;
- г) розробка технічної та нормативної документації на СЗ, оформлення звіту про розробку СЗ;
- д) перевірка технічної документації на тип СЗ та метрологічна експертиза (МЕ) документації на СЗ;
- е) затвердження СЗ, реєстрація.

Технічне завдання на розробку СЗ складає та затверджує організація – розробник з виконанням вимог розділу 2 ГОСТ 15.001 і ГОСТ 8.315 – 97.

Для визначення атестованих значень СЗ використовують методики атестації з використанням:

- а) еталонів (ТЗВ), СЗ, затверджених діючим стандартом ГОСТ 8.315 – 97;
- б) МВВ, атестованих згідно з ГОСТ 8.010;
- в) міжлабораторної атестації згідно з ГОСТ 8.532;
- г) розрахунково – експериментальної процедури розробки СЗ.

Перевірку технічної документації на тип СЗ та метрологічну експертизу документації на СЗ проводять:

- Державні СЗ – головний орган державної служби стандартних зразків (ДССЗ), а також державні науково – метрологічні центри, які мають право на проведення таких робіт.
- Галузеві СЗ – галузеві фахові організації ДССЗ, акредитовані згідно з вимогами національного органу з метрології.
- Стандартні зразки підприємств – юридичних осіб – метрологічні служби даних юридичних осіб, акредитованих за вимогами національного органу з метрології.

На перевірку та метрологічну експертизу документів організація – розробник СЗ надає:

- а) ТЗ на розробку СЗ;
- б) науково – технічний звіт за результатами робіт по всіх пунктах ТЗ;
- в) проект технічної документації, який обумовлений ТЗ;

- г) копії або реквізити документів, які підтверджують повірку засобів вимірів, або атестацію МВВ, використаних для визначення атестованих значень;
- д) три екземпляри проектів змісту типу ДСЗ, паспорта на нього, етикетки;
- е) один екземпляр СЗ або його фотографію.

За результатами перевірки та метрологічної експертизи дають експертний висновок. Позитивний експертний висновок приймається рішенням про затвердження СЗ.

Рішення про затвердження СЗ приймають:

- Міждержавна Рада – з визначення міждержавних СЗ.
- Національний орган з метрології – по затвердженню державних СЗ.
- Компетентний орган, наділений відповідними правами від Державного органа керування або асоціації юридичних осіб – з затверджених галузевих СЗ;
- Керівник підприємства або його заступник із затвердження СЗ підприємств.

При затвердженні ДСЗ повинно оформлятися сертифікатом із терміном дії 5 років. Затвердження ГСЗ та СЗП проводять оформленням сертифіката на партію СЗ.

ДСЗ, які затверджені національним органом із метрології, реєструють у Державному реєстрі затверджених типів ДСЗ (Держреєстр ДСЗ). При реєстрації СЗ йому надають реєстраційний номер, який складається з індексу, що позначає категорію СЗ, реєстраційного цифрового номера та двох останніх цифр, відділених від номера тире, який позначає рік затвердження.

Використання стандартних зразків.

Стандартні зразки використовують на підставі нормативної документації на методи вимірів (аналізу, контролю, атестовані МВ та методики кількісного хімічного аналізу), методи повірки, градування засобів виміру.

Метрологічний нагляд за випуском, станом та використанням ДСЗ, ГСЗ, СЗП виконують метрологічні служби державних органів управління та юридичних осіб згідно з вимогами ГОСТ 8.315 – 97.

Загальні положення та порядок проведення міжлабораторної атестації СЗ

Міжлабораторну атестацію СЗ проводять з метою визначення атестованого значення СЗ і характеристики похибки міжлабораторної атестації СЗ.

При визначенні похибки атестованого значення C_3 визначають похибку міжлабораторної атестації, а також похибку неоднорідності C_3 .

Для визначення компонента що атестується використовують атестовані методики згідно з ГОСТ 8.010, які призначені для дослідження речовин за складом та структурою близьких або аналогічних матеріалу СЗ, що мають різні фізико – хімічні принципи.

Міжлабораторну атестацію СЗ проводять не менше ніж у 10 лабораторіях, які мають досвід дослідження речовин аналогічних матеріалу СЗ.

Для проведення міжлабораторної атестації проби СЗ, підготовленого до дослідження, повинні бути добре упаковані з етикеткою. Якщо упаковка пошкоджена, такий екземпляр до атестації не допускається.

Протоколи з результатами вимірів, які представили лабораторії, розробник СЗ перед статистичною обробкою аналізує з точки зору правильності виконання вимог програми атестації СЗ і форми наведення результатів.

Статистична обробка результатів міжлабораторної атестації СЗ

При статистичній обробці від кожної лабораторії вихідними даними незалежний результат по кожній МВВ, які використовують у лабораторії.

Незалежні результати вимірів X_i після попереднього розгляду упорядковують за збільшенням у ряд:

$$X_{(1)} \leq X_{(2)} \leq, \dots, \leq X_i \leq, \dots, \leq X_{(N)} \quad (38)$$

де i – номер результату в упорядкованому ряду;

N – загальна кількість результатів міжлабораторної атестації;

Розраховують медіану результатів $\bar{x}$ за формулою:

$$\bar{X} = med\{x_i\} = \begin{cases} \frac{(X_{(\frac{N}{2})} + X_{(\frac{N}{2}+1)})}{2} & \text{для парних } N \\ X_{[\frac{(N+1)}{2}]} & \text{для непарних } N \end{cases} \quad (39)$$

Розраховують абсолютні відхилення результатів від медіани dO_i за формулою:

$$dO_i = |x_{(i)} - \bar{x}| \quad (40)$$

$$MA\Delta O = med(dO_i) \quad (41)$$

де $med\{dO_i\}$ розраховують за формулою (39), залежно від числа нульових значень dO_i .

Розраховують величину критичного відхилення результатів від медіани C_K за формулою:

$$C_K = 3 \text{ МАДО}$$

Якщо всі значення dO_i менше C_K , то проводять подальшу обробку результатів. За атестоване значення СО $\hat{A}$ приймають середнє арифметичне ряду (38), розраховане за формулою:

$$\hat{A} = \left(\frac{1}{N}\right) \cdot \sum_{i=1}^n X_{(i)} \quad (42)$$

Для оцінювання середньоквадратичного відхилення результатів міжлабораторної атестації $S_{\hat{A}}$ розраховують абсолютні відхилення результатів вимірів $d1_i$ від середнього арифметичного

$$d1_i = |x_{(i)} - \hat{A}| \quad (43)$$

і медіану абсолютних ненульових відхилень МАД1 за формулою:

$$\text{МАД1} = \text{med}\{d1_i\} \quad (44)$$

де $\text{med}\{d1_i\}$ – залежно від числа ненульових значень $d1_i$ розраховують за формулою:

$$S_{\hat{A}} = 1,48 \text{ МАД1} \quad (45)$$

Характеристику похибки міжлабораторної атестації $\Delta_{\hat{A}}$ оцінюють за формулою:

$$\Delta_{\hat{A}} = t_f \cdot S_{\hat{A}} \sqrt{f + 1} = B_f \cdot S_{\hat{A}} \quad (46)$$

де $t(f)$ – квантиль розподілу Стюдента зі ступенями свободи $f = (N - 1)$.

Значення коефіцієнта $B_f = \frac{t_\alpha}{\sqrt{f+1}}$, наведено в додатку В ГОСТ 8.532 – 2002.

Якщо всі значення dO_i більше C_K , тоді за атестоване значення СЗ $\hat{A}$ приймають середнє зважене ряду (38), яке розраховують за формулою:

$$\hat{A} = \left(\frac{1}{W}\right) \cdot \sum_{i=1}^n W_i \cdot X_{(i)} \quad (47)$$

де W – сума вагових коефіцієнтів W_i .

Вагові коефіцієнти розраховують таким чином:

- до кожного результату X_i розраховують нормоване відхилення від медіани U_i за формулою:

$$W_i = \begin{cases} (1 - U_i^2)^2 - \text{для } U_i < 1 \\ 0 - \text{для } U_i \geq 1 \end{cases} \quad (48)$$

Для оцінювання середньоквадратичного відхилення результатів міжлабораторної атестації $S_{\hat{A}}$ розраховують: абсолютні відхилення результатів вимірів від середньозваженого $d2_i$ за формулою:

$$d2_i = |x_{(i)} - \hat{A}| \quad (49)$$

і медіану абсолютних ненульових відхилень МАД2 за формулою:

$$\text{МАД2} = \text{med}\{d2_i\} \quad (50)$$

де $\text{med}\{d2_i\}$ залежно від числа ненульових значень $\{d2_i\}$ розраховують за формулою, аналогічною формулі (39).

Середнє квадратичне відхилення $S_{\hat{A}}$ розраховують за формулою:

$$S_{\hat{A}} = 1,48 \cdot \text{МАД2} \quad (51)$$

Характеристику похибки міжлабораторної атестації $\Delta_{\hat{A}}$ оцінюють за формулою:

$$\Delta_{\hat{A}} = B_f \cdot \hat{A} \quad (52)$$

де $f = K - 1$;

K – кількість коефіцієнтів W_i , які відрізняються від нуля, а значення коефіцієнта B_f визначають за таблицею Б.1 додатка Б ГОСТ 8.532 – 2002 р. похибку атестованого значення $S_3 \Delta_{\text{ат}}$ з виключенням похибки неоднорідності згідно з ГОСТ 8.531 розраховують за формулою:

$$\Delta_{\text{ат}} = \sqrt{\Delta_{\hat{A}}^2 + 4 \cdot S_H^2} \quad (53)$$

де S_H – середньоквадратичне відхилення похибки неоднорідності.

Результати міжлабораторної атестації СЗ оформлюють протоколом, форма якого рекомендована ГОСТ 8.532 – 2002 і наведена в додатку А даного державного стандарту.

Контрольні питання:

1. Дати характеристику зразку порівняння та стандартному зразку.
2. Класифікація стандартних зв'язків.
3. В яких документах нормуються метрологічні характеристики стандартного зразку.
4. Хто проводить перевірку технічної документації на тип стандартного зразку.
5. Мета між лабораторної атестації стандартних зразків.

Література основна:

1. ГОСТ 8.315-97 «Стандартні зразки складу і властивостей речовин і матеріалів. Основні положення». Київ : Госстандарт України, 1999
2. ДСТУ ГОСТ 8. 53-2003 Національний стандарт України. Метрологія, стандартні, зразки складу речовин і матеріалів. Метрологічна атестація. Зміст і порядок проведення робіт Київ : Держпоживстандарт України, 2004.
3. ГОСТ 8.010-99 «Механізм методик виконання вимірювань. Основні положення». Київ, Держпоживстандарт України, 2004.

Тема 5. Оперативний контроль точності середнього результату вимірів

Обґрунтування необхідності контролю точності середнього результату вимірів.

Стабільність факторів, які визначають рівень похибки хіміко – аналітичних вимірів недостатня, тому повірку, атестацію необхідно доповнювати систематичним оперативним контролем похибки середніх результатів вимірів. Найчастіше на підприємствах оперативний контроль проводять на основі відтворення атестованих характеристик стандартних зразків з використанням методики, яку контролюють. У випадку, коли стандартні зразки відсутні, частіше використовують метод добавок «стандартних розчинів».

Контроль на основі вимірів атестованих характеристик СЗ.

Вимоги до необхідності оперативного контролю результатів аналізу на основі відтворення атестованих характеристик стандартних зразків затверджені державними стандартами на методи аналізу (ДСХА). Сутність оперативного контролю полягає в тому, що перед початком роботи або одночасно з аналізом деякої партії аналітичних проб проводять виміри вмісту контролюемого компонента в СЗ і за результатами відтворення атестованої характеристики приймають рішення про якість аналізів одночасно контрольованої групи проб: при виконанні вимог до точності вимірів складу СЗ вважають, що якість вимірів задовільна.

Надійність цього засобу забезпечується при точній відповідності використовуваної методики складу проб, що аналізуються (в т.ч. вміст заважаючих аналізу компонентів) правильним вибором типу СЗ.

Відповідальну процедуру оперативного контролю з вимогами галузевої нормативно – технічної документації виконує керівник лабораторії.

Одночасно вимоги збіжності вмісту контрольованого компонента в СЗ і що аналізуються, проб, необов'язкові: вони в межах діапазону вимірів тієї чи іншої методики забезпечуються приблизно однаково, близько до оптимальної кількості контролюємої речовини перед виміром аналітичного сигналу (шляхом розбіжності наважок та аліквот). До того ж ці вимоги при контролі готової продукції, де склад промислових проб у багатьох випадках виконати неможливо.

Коли аналізують вимоги ДСХА до оперативного контролю точності результатів, вимірів необхідно враховувати, що тимчасовий термін вони ще не регламентують значення Δ або σ_k . Відповідно до вимог з ДСХА точність середнього результату вимірів хімічного складу вважається задовільною, якщо:

а) розкид результатів одночасно виконуваних трьох, двох одиничних вимірів вмісту контрольованого компонента в СЗ не перевищує значення d_3 (d_2), які допускає стандарт на метод аналізу. Ці вимоги поширюються також на

результати складу проб, що аналізуються.

б) середній результат трьох або двох паралельних вимірів вмісту в СЗ відрізняється від атестованої характеристики не більше, ніж на $0,5 d_3$ ($0,6 d_2$).

Наприклад, метрологічний вміст важливих вимог ДСХА полягає в тому, що середній результат $\bar{C}$ трьох паралельних вимірів контрольованого компоненту в СЗ не повинен відрізнятися від атестованої характеристики C^0 більше ніж на половину величини розбіжностей $d_3 = 3,31\sigma_{cx}$. При умовах, що при розробці методики систематична складова виключена цілком достатньо, регламентована ДСХА різниця $|\bar{C} - C^0|$ для нормального закону розподілення повинно відповідати:

$$|\bar{C} - C^0| \leq 0,5 d_3 \leq U_{кр} \cdot \sigma_k \quad (54)$$

$$\text{тоді } U_{кр} \approx 1,63 \frac{\sigma_{cx}}{\sigma_k} \quad (55)$$

прийняте для визначення $U_{кр}$ значення α у формулі (55). Можна інтерпретувати як характеристику вірогідності визнати на підставі відтворюваності складу СЗ некоректним середнє значення аналізу контрольованого об'єкта, коли цей результат дійсно правильний. Але, згідно з вимогам ДСХА, при невиконанні умов (54) партія результатів вимірів складу одночасно контрольованих проб не бракується, а контролюється додатково. Тому значення α доцільно розглядати як характеристику контрольних вимірів. Згідно з вимогам ДСХА результати вимірів хімічного складу проби що аналізуються бракують тільки в тому разі, коли знову при повторі співвідношення (54) не виконується. Останнє свідчить про порушення нормального ходу аналізу.

При сучасному стані аналітичного контролю співвідношення $\sigma_k : \sigma_{cx}$ можливо прийняти рівним 1,2, а α , визначає співвідношення (55) при цьому дорівнює $\approx 15 \%$. Це значення хутко знижується у випадку суттєвого внеску в похибку залишків її систематичної складової або недостатнього рівня забезпеченості єдності вимірів, що призводить до високих значень співвідношення $\sigma_k : \sigma_{cx}$.

Досить жорсткі вимоги до об'єму повтору аналізу СЗ в ході оперативного контролю точності результатів вимірів обґрунтовані тим, що при визначенні хімічного складу матеріалів на первинному виробництві необхідно розділити похибки не першого, а другого роду β , таким чином, вірогідності визнати на підставі відтворюваності атестованих характеристик СЗ придатний неправильний результат вимірів і кваліфікувати на цій підставі придатною яку – небудь партію некондиційної продукції.

Контроль на основі використання методу добавок

При проведенні оперативної перевірки точності результатів аналізу на основі методу добавок вважають, що похибка вимірів не виходять допустимі межі.

Якщо дані перевірки відповідають вимогам

$$C_{d\max} - C_{d\min} \leq d_3 \quad (56)$$

$$|\bar{C}_d - C_d| \leq U_{\text{кр}} \cdot \sigma_k \quad (57)$$

де $C_{d\min}$ і $C_{d\max}$ - мінімальний та максимальний результати паралельних вимірів вмісту введеної добавки C_d .

Якщо допустити, що об'єм повторного контролю при використанні методу добавок доцільно зберегти таким же, який відповідає вимогам ДСХА для використання СЗ, одержимо:

$$|\bar{C}_d - C_d| \leq 0,5d_3 \quad (58)$$

Розглянуту процедуру неможливо розповсюджувати на ті проби, які містять невідому кількість контрольованого компонента? Дійсно:

$$\bar{C}'_d = \bar{C}_\Sigma - \bar{C}_{\text{пр}} \quad (59)$$

де $\bar{C}_\Sigma$ - середній результат аналізу будь - якої проби, що містить контрольований компонент з добавкою;

$\bar{C}_{\text{пр}}$ - середній результат аналізу без добавки, залишається тим же, якщо

методика хімічного аналізу, наприклад, перевищує результати вимірів на постійну величину Δ_n

$$(\bar{C}_\Sigma + \Delta_n) - (\bar{C}_{\text{пр}} + \Delta_n) = \bar{C}'_d \quad (60)$$

Таким чином подібний експеримент не може довести вміст систематичної похибки в результатах вимірів при вмісті в пробі невідомої кількості контролюємого компоненту.

Статистичне регулювання точності ряду вимірів

Оперативний контроль точності вимірів хімічного складу доцільно доповнити статистичним регулюванням. Смісл статистичного регулювання в

такому. Зіставляють дані двох або ряду перевірок точності результатів вимірів,

наприклад, на основі відтворення атестованих характеристик СЗ і використання одержаної інформації щодо оперативного втручання в процедуру виконання вимірів з метою знайти та ліквідувати причини, які виводять результати вимірів за встановлені межі. Для проведення такої процедури ведуть контрольні карти які оформляють окремо для кожної методики аналізу вмісту будь – якого компонента, а якщо вибірка має великий об'єм - для окремих приладів, виконавців аналізу і т.п.

Правила статистичного регулювання технологічного аналізу при нормальному розповсюдженні контрольованого параметру впроваджує ГОСТ 15893.

Контрольні питання:

1. Обґрунтування необхідності контролю точності результатів вимірів.
2. Якими засобами відтворюється оперативний контроль середнього результату вимірів.
3. Методика статистичного регулювання точності ряду вимірів.

Література основна:

1. Стринадко М.Т. Метрологія та стандартизація : конспект лекцій з навчальної дисципліни Чернівці : Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 2022. 275 с.
2. Архіпов В.В. Судово-товарознавча експертиза товарів народного споживання та послуг : теорія та практика. 3-тє вид. : навчально-практичний посібник. Київ : Центр учбової літератури, 2021. 306 с.
3. Кропівна А. В., Бондаренко Г. С., Кропівний В. М. Стандартизація : навчальний посібник. Кропивницький : ЦНТУ, 2021. 307 с.

Лабораторна робота №1

Тема: Процеси проведення вимірів, похибки вимірів, засоби вимірів.

Мета роботи: Засвоїти роботу на аналітичних терезах із засобами вимірювання: піпетками, бюретками, спектрофотометрами КФК 2, СФ 46, інструментальними похибками приладів.

Обладнання:

Ознайомитися з основними хімічними величинами та одиницями виміру, градуовальною функцією, навчитись визначати вміст величини за градуовальною функцією.

I Теоретична частина

Основна хімічна величина - кількість речовини (n), основна одиниця її виміру - моль. *1 моль* - це кількість речовини, яка містить стільки частинок, скільки атомів міститься в $0,012\text{кг}$ ізотопно чистої простої речовини ^{12}C , що містить в собі $\approx 0,02045 \cdot 10^{23}$ часток. Цю величину не можна зрівнювати з масою, об'ємом або з іншими фізичними характеристиками.

В аналітичній хімії використовують похідні від кількості речовини. Найважливіша з них – концентрація (C). Концентрація - це кількість речовини в одиниці об'єму (V).

$$C = \frac{n}{V} \quad (1.1)$$

Найчастіше використовують одиницю виміру концентрації – моль/л (M).

З визначення поняття «кількість речовини» зрозуміло, що прямі виміри хімічних величин неможливі. Але прямі виміри можливі, якщо вони функціонально пов'язані з вмістом речовини. Наприклад, маса (m) будь-якої чистої речовини пропорційна його кількості:

$$M = m \cdot n \quad (1.2)$$

При титруванні кількість речовини пов'язана з об'ємом стандартного розчину титранту V_T

$$V_T = \frac{n}{C_T} \quad (1.3)$$

Для забарвлених розчинів концентрація пов'язана з оптичною густиною A (основний закон поглинання Бугера-Ламберта-Бера)

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (1.4)$$

де ε – специфічний коефіцієнт поглинання

c – концентрація

l – довжина прошарку поглинання

У загальному випадку всі ці фізичні величини називаються аналітичним сигналом (y). Функціональний зв'язок між аналітичним сигналом і концентрацією такий:

$$y = f \cdot (C) \quad (1.5)$$

Функція, що пов'язує склад речовини та аналітичний сигнал, називається градуовальною функцією.

II Експериментальна частина

Обладнання та реактиви: аналітичні терези, піпетки градуовальні, спектрофотометр КФК 3 або КФК 2, СФ 46, бюретки для титрування, мензурки, мірні колби місткістю 50 см^3 ; 100 см^3 , фільтрувальний папір, 5 кварцевих стаканчиків місткістю 25 см^3 , кварцеві кювети з довжиною прошарку $10, 20, 30, 50 \text{ мм}$, зразки натрію хлориду $0,1 \text{ М}$ розчин соляної кислоти, $0,1 \text{ М}$ розчин лугу NaOH , 1% спиртовий розчин фенолфталеїну, $0,25\%$ розчин ортофенантроліну, (реагент на ферум), 10% розчин гідроксиламіну, 50% розчин оцтовокислого натрію, стандартний розчин феруму з концентрацією $0,001 \text{ г/см}^3$.

Дослід 1. На аналітичних терезах зважити 1 г NaCl з точністю до $0,0001 \text{ г}$. Наважку розчинити в 50 см^3 дистильованої води, випарити воду до сухого стану солі, зважити осад з точністю до $0,0001 \text{ г}$ на аналітичних терезах і визначити концентрацію (C) NaCl в розчині. За формулою (1.2) довести розрахунки. Пояснити, який характерний для цього метод визначення.

Дослід 2. Визначити титриметричним методом кислотно – основного титрування концентрацію лугу в розчині X та концентрацію кислоти в розчині Y з індикатором фенолфталеїн. Розчин взяти у викладача.

Дослід 3.

1. Установити градуовальну функцію f
2. Поміряти аналітичний сигнал контрольної проби (y)
3. Визначити за величиною «у» за допомогою градуовальної функції « f » вміст феруму в розчині з невідомим вмістом феруму.

У мірні колби, місткістю 100 см^3 , вливають з мікробюретки $0,5, 1,0, 1,5,$

2,0 стандартного розчину на ферум, який в 1 см^3 містить $0,00001\text{г}$ феруму. 5 см^3 в розчин додають 10% розчину гідроксиламіну, оцтовокислий натрій,

контролюють середовище за «конго». Забарвлення повинно бути бузкового кольору, потім додають ще 2 краплі, щоб папір забарвився до червоного кольору та додають 2 см^3 0,25% розчину ортофенантроліну. Оптичну густину розчину заміряють через 30 хвилин на спектрофотометрі при довжині хвилі

$\lambda_{\text{макс}} = 510 \text{ нм}$, на фотоколориметрі $\lambda_{\text{макс}} = 490 \text{ нм}$ в кюветі з товщиною

прошарку 30 мм.

У розчин «Х», який видає викладач, за величиною «у» за допомогою функції «f» визначити вміст феруму. Пояснити, який це метод. Завдання оформити звітом.



Питання для самоконтролю

1. Дати визначення – «наука метрологія».
2. Дати визначення «кількість речовини», які величини використовують в аналітичній хімії для визначення кількості речовини?
3. Які вам відомі виміри кількості речовини? Які виміри можна назвати прямими?
4. Як називають функцію, що пов'язує вміст речовини й аналітичний сигнал?

Тести

1. Коефіцієнт Стюдента залежить від:
 - а) числа паралельних вимірів;
 - б) похибки аналізу;
 - в) стандартного відхилення;
 - г) числа ступенів свободи;
 - д) числа ступенів свободи при вибраній довірчій вірогідності.
2. Для перевірки значимої різниці між середнім $(\bar{x})$ значенням і константою «a» використовують:
 - а) довірчий інтервал;
 - б) дисперсію;
 - в) відносне стандартне відхилення;
 - г) стандартне відхилення;
 - д) $\xi = \frac{|\bar{x} - a|}{s(\bar{x})} \sqrt{n} > t(p, f)$.

3. Порівняння середніх результатів аналізу проводять за: а) критерієм Стюдента;

- б) F – критерієм;
- в) Q – критерієм;
- г) t та Q – критеріями;
- д) Після перевірки за Q – критерієм на відповідність нормальному розподілу, а потім за F – та t – критерієм.

Література основна:

1. Гармаш А.В. Сорокіна Н.М. Основы химической метрологии и хемометрии. Учебное пособие для студентов 5 курса – М.: МГУ, ВХК, РАН, 2005.- 34с.
2. Дворкин В.И Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. М.: Химия, 2001 г.- 162с.
3. Дерфель К. Статистика в аналитической химии - М.: Мир, 1994. - 268с.

Література додаткова:

1. Боженко Л.І. Метрологія, стандартизація, сертифікація та акредитація: Навчальний посібник. – Львів: Афіша, 2004. – 324с.
2. Акрепилов В.В. Менделеев и метрология. – СПб: ЛЕГАСИ, 2008.
3. Комарь Н.П. Химическая метрология. Гомогенные химические равновесия. – Харьков: Высшая школа, Изд-во при Харьковском университете, 1983- 208с.

Лабораторна робота № 2

Тема: Систематична похибка. Загальні підходи до її оцінки.

Мета роботи: ознайомитися з методами визначення систематичної похибки.

I Теоретична частина

Оцінка правильності результатів аналізу - проблема найбільш важка в зрівнянні з визначенням систематичної похибки. У цьому експерименті зрівнюють результати вимірів з дійсним визначенням, яке ніколи невідомо. Тому на практиці вибирають величину, яку приймають за дійсну і називають її константою «а». Найважливіші способи одержання дійсної величини в зразку, який аналізують, такі:

1. Використовують дані незалежного аналізу. Зразок аналізують повторно. У цьому випадку використовують другу аналітичну методику, яка не містить систематичну похибку. Треба точно знати, що цей метод незалежний від тієї методики, яку перевіряють. Краще, коли аналіз проводять в акредитованій незалежній лабораторії.
2. Спосіб «введено – знайдено». У цьому випадку аналітик сам готує зразок із відомим вмістом елемента що визначається.
3. Використовують стандартні зразки. Дані про вміст що визначається елемента беруть із паспорта на стандартний зразок.

Після визначення тим чи іншим способом незалежних даних про склад що визначається компонента, їх необхідно зрівнювати за допомогою спеціальних статистичних тестів або критеріїв перевірки статистичних гіпотез. Один із них - зрівняння середнього та константи: простий тест Стьюдента. У цьому випадку зрівняння проводять для визначення різниці між випадковою величиною X_{cp} (середнього значення) від константи «а» .

Для розв'язання такої задачі розраховують довірчий інтервал для середнього значення за формулою:

$$\varepsilon = \pm \frac{t(p,f)}{n} S_{(x)} \quad (2.1)$$

Це критична величина для різниці $X_{cp} - a$ значима,

$$\text{якщо } |X_{cp} - a| > \frac{t(p,f)}{n} S_{(x)} \quad (2.2)$$

Для перевірки значимості різниці між X_{cp} та a замість розрахунку довірчого інтервалу можна використовувати еквівалентний вираз:

$$\frac{x_{cp}-a}{S(x)}n > t(p,f) \tag{2.3}$$

Величина, яка стоїть зліва у формулі, характеризує ступінь різниці між X_{cp} та «а» з урахуванням випадкової похибки $S_{(x)}$, де величина називається тестовою статистикою, яку позначають літерою для зрівнюваних значень:

$$= \frac{|X_{cp} - a|}{S_{(x)}} \sqrt{n} > t(p, f) \quad (2.4)$$

призначений для зрівнювання X_{cp} і константи «а» називається простим тестом Стьюдента.

у хімічному аналізі його використовують завжди, коли необхідно зрівнювати результати аналізу із значеннями «а», яку визначають як найбільш точну.

II Експериментальна частина

Прилади та розчини: стандартний зразок, який містить 12,38% мас ніколу за паспортом. Стандартні зразки зі вмістом 9 – 14% мас ніколу. Хлоридна кислота, нітратна кислота концентровані; 10% розчин лугу (NaOH), 10% розчин сегнетової солі або винної кислоти, 10% розчин надсірчаноокислого амонію, 5% розчин диметилгліоксиму, 2% розчин лугу (NaOH), дистильована вода. Мірна колба місткістю 500 см³, 6 мірних колб місткістю 100 см³. Фотоелектроколориметр КФК – 2 або КФК – 3МП, спектрофотометр СФ – 46, кварцеві кювети товщиною 1см.

Проведення досліджу

Для визначення ніколу в сталях беруть наважки стандартних зразків для градування приладу та 5 наважок досліджуваного зразка масою 0,1 г ,розчиняють у 30 см³ суміші кислот HCl + HNO₃ в співвідношенні 3:1, випарюють до вологих солей, додають 10 см³ HCl (1:1), випарюють ще раз до вологих солей, розчиняють солі в 50 см³ води, розчин охолоджують і переводять у мірну колбу вмісткістю 500 см³, якщо розчин каламутний для аналізу відфільтровують 50 см³ розчину, з якого в мірні колби місткістю 100 см³ відбирають аліквотні частини об'ємом 2 см³, додають 40 см³ дистильованої води, 10 см³ 10 % сегнетової солі, 10 см³ 10 % NaOH, 10 см³ 10 % надсірчаноокислого амонію (NH₄)₂S₂O₈, 5 см³ 2

% диметилгліоксиму на 2 % розчині NaOH, витримують 5 - 8хв, доводять водою до риски, добре перемішують, після чого витримують розчин ще 10 хв і проводять заміри при довжині хвилі $\lambda = 430 - 450\text{нм}$. Розчин зрівнювання - вода.

Калібровку приладу ведуть методом двох еталонів. Одержані результати заносять у таблицю і проводять розрахунки, використавши простий тест Стьюдента.

№ стандарт а	Знайдені значення ніколу				
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5
1					
2					
3					

Розрахувати X_{cp} , $S(x)$, . Константа відома, наведена у паспорті на стандартний зразок.



Питання для самоконтролю

1. Яку величину в статистичній оцінці результатів називають критичною?
2. Що таке константа в розрахунках на простий тест Стьюдента?
3. В якому разі різниці між результатами вважають значимими при $P = 0,95$.

Тести

1. З якою метою використовують простий тест Стьюдента? а) для порівняння двох результатів аналізу;
б) для порівняння двох середніх;
в) для порівняння двох дисперсій.
2. За формою вирішення похибки поділяють на:
а) абсолютну похибку вимірювання; б) випадкову похибку в) методичну похибку.
3. Що таке систематична похибка?
а) складова загальної похибки вимірювання, яка залишається постійною;
б) складова похибки вимірювання, обумовлена індивідуальними властивостями;
в) похибка вимірювання, яка істотно перевищує очікування за деяких умов

похибки.

4. Від чого залежить довірчий інтервал? а) від похибки розрахунку;

б) від значення довірчої ймовірності; в) від вимірюваної величини.

Література основна::

1. Стринадко М.Т. Метрологія та стандартизація : конспект лекцій з навчальної дисципліни Чернівці : Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 2022. 275 с.
2. Жихарев В.М., Павлишин Р.Є. Основи метрології та стандартизації. Цикл лекційних і практичних занять : навчально-методичний посібник. Ужгород: ТОВ "РІК-У", 2020. 280 с.
3. Петровська Мирослава. Метрологія, стандартизація, сертифікація та акредитація : навчальний посібник. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2020. 408 с.
4. Стойко І.І. Стандартизація, сертифікація, метрологія : навчально-методичний посібник. Тернопіль : ТНТУ імені Івана Пулюя. 2020. 210 с.

Лабораторна робота № 3

Тема: Зрівнювання двох середніх значень. Модифікований тест Стьюдента.

Мета роботи: навчитись установлювати значиму різницю між двома середніми значеннями X_{1cp} та X_{2cp} за модифікованим тестом Стьюдента.

I Теоретична частина

Для зрівнювання X_{1cp} та X_{2cp} використовують «Модифікований тест Стьюдента». Він існує у двох варіантах: точному та приблизному. Точний використовують тоді, коли дисперсії відповідних величин $S_1^2 = s^2(X_1)$ та $S_2^2 = s^2(X_2)$ відрізняються незначимо. При цьому поперше необхідно перевірити дисперсії за тесту Фішера. Якщо S_1^2 та S_2^2 різняться значимо, то використовують приблизний варіант (наближення Уолча).

У точному варіанті використовують модифікований тест Стьюдента і тестову характеристику розраховують як:

$$\xi = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{S}_{(x)}} \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} \quad (3.1)$$

n_1, n_2 – число паралельних вимірів

$$S_{(x)} = \sqrt{S_{(x)}^2} = \sqrt{\frac{f_1 \cdot S_1^2 + f_2 \cdot S_2^2}{f_1 + f_2}} \quad (3.2)$$

f_1, f_2 - число ступенів свободи для відповідних дисперсій і дорівнюють $(n_1 - 1)$ та $(n_2 - 1)$. Критичним значенням має бути коефіцієнт Стьюдента $t(P, f)$ для вибраної довірчої вірогідності P (звичайно - 0,95) і числа ступеней свободи $f = f_1 + f_2 = n_1 + n_2 - 2$.

Таким чином, значима різниця між X_{1cp} , X_{2cp} має місце, коли

$$\frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\bar{S}_{(x)}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} > t(p, f = n_1 + n_2 - 2) \quad (3.3)$$

у наближенні за тестам Уелча тестову статистику розраховують таким

ЧИНОМ:

$$\xi = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}} \quad (3.4)$$

Критичним значенням знову буде коефіцієнт Стюдента $t(P, f)$. Число ступенів свободи в цьому випадку розраховують за формулою:

$$f = \frac{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}{\left(\frac{S_1^2}{n_1}\right)^2 + \left(\frac{S_2^2}{n_2}\right)^2} \quad (3.5)$$

Величина f округляється до ближчого цілого числа. Приблизний варіант тесту Стюдента не досить достовірний особливо при малих значеннях f_1 та f_2 .

Зрівняння величин за модифікованим тестом Стюдента проводять тільки після перевірки за тестом Фішера.

II Експериментальна частина

Дослід 1

Домішки тіофену в бензолі визначали спектрофотометричним (1) та хроматографічним (2) методами. Дані дослідів такі:

Метод	Дані визначень				
1	0,12	0,19	0,16	0,14	
2	0,18	0,32	0,24	0,25	0,28

Відомо, що хроматографічна методика не має систематичну похибку. Чи містить спектрографічна методика систематичну помилку?

Дослід 2

В зразку сплава визначили купрум спектрографічним атомно-емісійним методом(1) і титриметричним (2). Дані експерименту такі.

Метод	Знайдені значення купруму					
1	12,1	14,1	13,6	14,8		
2	13,40	13,75	13,65	13,58	13,60	13,45

Відомо, що титриметричний метод не містить у собі систематичну похибку.

Чи містить статистичну похибку методика атомно-емісійного аналізу?



Запитання для самоконтролю

1. Дати визначення модифікованому тесту Стьюдента? В яких розрахунках його використовують?
2. В яких випадках використовують у розрахунках тест Уелча?
3. Призначення тесту Фішера?

Тести

1. Тести Фішера використовують:

- а) для оцінки правильності методу;
- б) для оцінки селективності методу;
- в) для оцінки точності;
- г) для оцінки чутливості методу;
- д) для порівняння дисперсій.

2. Модифікований тест Стьюдента

(точний варіант): а)
$$t = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}}$$
 ;

б) $\frac{S_1^2}{S_2^2}$;

в) $f = \frac{\frac{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}{\frac{S_1^2}{n_1}}}{\frac{\frac{S_1^2}{n_1} + \frac{S_2^2}{n_2}}{\frac{S_2^2}{n_2}}}$;

г) $\frac{S_2^2}{S_1^2}$;

д) $\xi = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_{(cx)}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}$.

3. Тестову статистику Уелча розраховують за формулою при $P = 0,95$:

а) $S_{(cx)} = \sqrt{\bar{S}_{cx}^2} = \sqrt{\frac{f_1 S_1^2 + f_2 S_2^2}{f_1 + f_2}}$;

б) $f = f_1 + f_2$;

в) $\xi = \frac{|\bar{x} - a|}{S_{(cx)}} \sqrt{n}$;

$$\Gamma) \xi = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{S_{(cx)}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}};$$

$$\Delta) \xi = \frac{|\bar{x}_1 - \bar{x}_2|}{\sqrt{\frac{s_1^2}{n_1} + \frac{s_2^2}{n_2}}}.$$

Основна література:

1. Саранча Г.А. Метрологія, стандартизація, відповідальність, акредитація та управління якістю: Пвдручник – Київ: Центральної літератури, 2006-670с
2. Стринадко М.Т. Метрологія та стандартизація : конспект лекцій з навчальної дисципліни Чернівці : Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 2022. 275 с.
3. Жихарев В.М., Павлишин Р.Є. Основи метрології та стандартизації. Цикл лекційних і практичних занять : навчально-методичний посібник. Ужгород: ТОВ “РІК-У“, 2020. 280 с.
4. Петровська Мирослава. Метрологія, стандартизація, сертифікація та акредитація : навчальний посібник. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2020. 408 с.
5. Калинич І.В., Пічкарь Л.І. Основи стандартизації, сертифікації і метрології : курс лекцій. Ужгород : ПГФК ДВНЗ «УжНУ», 2022. 75 с.
6. Архіпов В.В. Судово-товарознавча експертиза товарів народного споживання та послуг : теорія та практика. 3-тє вид. : навчально-практичний посібник. Київ : Центр учбової літератури, 2021. 306 с.

Лабораторна робота № 4

Тема: Визначення необхідності проведення арбітражного аналізу.

Мета роботи: ознайомлення та проведення розрахунків критеріїв необхідності арбітражного аналізу.

I Теоретична частина

У практиці контролю хімічного складу речовин необхідно проводити розрахунки, обробку та зрівнювати результати аналізу. Названі процедури дають чітку уяву про точність аналізів, якість продукції та необхідність проведення арбітражного аналізу в конфліктних ситуаціях. Для вирішення таких питань повинні бути метрологічно атестовані аналітичні прилади, мірні колби, мензурки, піпетки, всі засоби вимірів; до того ж повинні виконуватися такі умови:

- 1) Пробовідбір проведено за нормативними документами (ТУ, ГОСТ, ДСТУ, атестат підприємства)
- 2) Первинні дані не мають випадкових помилок, розподілення результатів відповідає нормативному розподіленню
- 3) У методиках аналізу відсутня систематична похибка
- 4) Результати з випадковими грубими похибками в масиві чисел відсутні.

При оцінці критерію необхідності арбітражного аналізу зрівнюють результати двох аналізів одного продукту, виконаних у лабораторіях постачальника та споживача одним і тим же методом, похибка якого нормується інструкцією.

При зрівнюванні результатів вираховують, по-перше, величину ε_1 , похибку результату аналізу з $P = 0,95$ і зрівнюють з абсолютним значенням різниці середніх результатів двох лабораторій x_1 і x_2 :

$$\varepsilon_1 = \frac{3v}{100} \sqrt{\frac{\bar{x}_1^2}{n_1} + \frac{\bar{x}_2^2}{n_2}} \quad (4.1)$$

де v – відомий коефіцієнт варіації, наведений в інструкції

Якщо $|x_1 - x_2| \leq \varepsilon_1$, то роблять висновки, що x_1 і x_2 характеризують одне і теж істинне значення компонента що визначається, в пробі, їх різниця має випадковий характер і нема ніяких підстав звертатися до арбітражного аналізу.

Якщо $|x_1 - x_2| \geq \varepsilon_1$, то різниця між x_1 і x_2 не випадкова й арбітражний аналіз в такому випадку необхідний.

Якщо результати аналізу постачальника і споживача збігаються, але знаходяться по різні боки бракувального дозволу, то арбітражний аналіз необхідний.

II Експериментальна частина

Ознайомитися із методикою проведення розрахунків

За даними, доведеними викладачем, розрахувати середнє значення $\bar{x}_1$ та $\bar{x}_2$ для двох лабораторій і при коефіцієнті варіації $\vartheta = 0,02$. Результати занести до таблиці

Таблиця 1. Розрахунки критерію арбітражного аналізу

Лабораторія 1	Лабораторія 2
x'_1, x'_2, x'_3 *	x''_1, x''_2, x''_3 *

* x'_1, x'_2, x'_3 - результати вимірів 1-ї лабораторії

* x''_1, x''_2, x''_3 - результати вимірів 2-ї лабораторії

Зробити висновки про необхідність проведення арбітражу



запитання для самоконтролю

1. Основні умови проведення коректної оцінки результатів арбітражного аналізу.
2. З яких нормативних документів беруть коефіцієнт варіації для розрахунку ε_1 ?
3. В яких випадках арбітражний аналіз відхиляють, а в яких він необхідний?

Тести

1. При проведенні арбітражного аналізу зрівнюють результати між лабораторіями:
 - а) одного аналізу;
 - б) двох аналізів двох лабораторій;
 - в) двох аналізів однієї лабораторії;
 - г) двох аналізів одного продукту, виконаних в лабораторіях постачальника та споживача одним і тим же методом.
2. Арбітражний аналіз – це:

- а) юридичне дослідження незбіжності результатів двох лабораторій;
- б) різниця між результатом вимірювання і дійсним (істинним) значенням фізичної величини;

- в) знаходження необхідної досліджуваної величини шляхом розрахунків з інших вимірювальних величин;
- г) сукупність усіх теоретичних знань, що відносять до проблеми забезпечення єдності вимірювань.

3. Арбітражний аналіз необхідний коли:

- а) $|x_1 - x_2| \leq \varepsilon_1$;
- б) $|x_1 - x_2| \geq \varepsilon_1$;
- в) $|x_1 - x_2| \leq \varepsilon_1$; $|x_1 - x_2| \geq \varepsilon_1$;
- г) $|x_1 - x_2| = \varepsilon_1$.

Література основна:

1. ГОСТ 8.315-97 «Стандартні зразки складу і властивостей речовин і матеріалів. Основні положення». Київ : Госстандарт України, 1999
2. ДСТУ ГОСТ 8. 53-2003 Національний стандарт України. Метрологія, стандартні, зразки складу речовин і матеріалів. Метрологічна атестація. Зміст і порядок проведення робіт Київ : Держпоживстандарт України, 2004.
3. ГОСТ 8.010-99 «Механізм методик виконання вимірювань. Основні положення». Київ, Держпоживстандарт України, 2004.

Лабораторна робота № 5

Тема: Стандартні зразки складу речовини і матеріалів. Міжлабораторна метрологічна атестація.

Мета роботи: засвоїти порядок проведення робіт з міжлабораторної метрологічної атестації стандартних зразків складу речовин і матеріалів.

I Теоретична частина

Засвоїти методику і порядок проведення і вміст роботи по визначенню робіт із визначенню метрологічних характеристик стандартних зразків способом міжлабораторної атестації, викладену в ДСТУ ГОСТ 8.532-2003. Стандартні зразки складу речовини і матеріалів. Міжлабораторна метрологічна атестація.

Ознайомитися з ДСТУ ГОСТ 8.531-2003 «Стандартні зразки складу монолітних та дисперсних матеріалів». Способи оцінки однорідності.

II Експериментальна частина

Завдання до лабораторної роботи

1. Ознайомитись із вимогами стандарту ДСТУ 8.532-2003, які відповідають чинному законодавству, назвами національних органів стандартизації, в яких державах діє даний стандарт.
2. У роботі використовувати такі стандарти: ГОСТ 8.010-99 «Государственная система единства измерений. Методики выполнения измерений» ГОСТ 8.315-97. «Государственная система обеспечения единства измерений. Однородность стандартных образцов состава дисперсных материалов. Методика выполнения измерений».
3. Ознайомитись із загальним положенням і порядком проведення міжлабораторної атестації п.4 ДСТУ ГОСТ 8.532-2003.
4. За результатами, які видасть викладач провести розрахунки, які наведені в п.5 ДСТУ ГОСТ 8.532-2002.
5. Розрахувати похибку атестованого значення стандартного зразка $\Delta_{ат}$ з урахуванням похибки від неоднорідності із вимогами ГОСТ 8.531 за формулою:

$$\Delta_{ат} = \sqrt{\Delta_{\hat{A}}^2 + 4 \cdot S_H^2} \quad (5.1)$$

$\hat{A}$ – атестоване значення компонента;

$\Delta_{ат}$ – характеристика похибки міжлабораторної атестації;

S_H – середнє квадратичне відхилення похибки від неоднорідності.

6. Скласти протокол результатів міжлабораторної атестації стандартного зразка за формою, рекомендованою ДСТУ ГОСТ 8.532-2003.



Запитання для самоконтролю

1. Призначення стандартних зразків та їх класифікація?
2. Дозвіл на використання стандартних зразків?
3. Етапи створення СЗ?
4. Хто складає та затверджує технічне завдання на розробку стандартних зразків?
5. Механізм метрологічної експертизи?
6. Хто приймає рішення про затвердження СЗ?
7. Порядок використання СЗ?
8. Порядок проведення міжлабораторної атестації СЗ?

Тести

1. Міжлабораторну атестацію стандартних зразків проводять з метою: а) установлення атестованого значення стандартного зразка; б) визначення характеристики похибки міжлабораторної атестації стандартного зразку; в) перевірки компетентності лабораторії при проведенні аналітичного контролю якості продукції; г) установлення атестованого значення стандартного зразка та характеристики похибки міжлабораторної атестації стандартних зразків.
2. при визначенні похибки атестованого значення стандартного зразка враховують:
а) похибку міжлабораторної атестації;
б) похибку від неоднорідності стандартного зразка;
в) похибку від неоднорідності стандартного зразка не враховують;
г) враховують похибку міжлабораторної атестації та похибку неоднорідності стандартного зразка.
3. до міжлабораторної атестації залучають:
а) не менше 10 лабораторій, які мають досвід дослідження речовини по складом та структурою аналогічних складу стандартного зразка;
б) досить 5 лабораторій, які мають атестовані методики аналізу, впроваджені ДСТУ на методи аналізу речовин аналогічного складу стандартного зразка;

в) досвід по дослідженню складу СЗ не потрібен, якщо лабораторія має державні стандарти на речовину аналогічного складу стандартного зразка.

4. Для організації міжлабораторної атестації стандартного зразка його розробник повинен розробити програму атестації, в якій визначені:
- а) термін виконання робіт, розсилки проб та подання протоколів аналізу; б) кількість лабораторій, які беруть участь в атестації;
 - в) рекомендовані методики виміру, методичні рекомендації з проведення дослідів;
 - г) а, б, в разом.
5. При статистичній обробці результатів від кожної лабораторії вихідними даними використовують:
- а) незалежний результат по кожній методиці, яку використовують у лабораторії;
 - б) незалежний результат не впливає на умови міжлабораторної атестації стандартного зразка;
 - в) досить результату однієї методики акредитованої лабораторії;
 - г) використовують результати лабораторії, яка проведе статистичну обробку результатів не менше, ніж 10 лабораторії.
6. Незалежні результати вимірів X_i , одержані після розгляду та аналізу правильності виконання технічного завдання:
- а) упорядковують за збільшенням в ряд...;
 - б) розраховують медіану результату $\bar{X}$ за формулою:
 - в)

$$\bar{X} = \text{med}\{x_i\} = \begin{cases} \frac{\left(X_{(\frac{N}{2})} + X_{(\frac{N}{2}+1)}\right)}{2} & \text{для парних } N \\ X_{[\frac{(N+1)}{2}]} & \text{для непарних } N \end{cases}$$

й абсолютні відхилення результатів вимірів від медіани dO_i за формулою:

$$dO_i = |x_{(i)} - \bar{x}|$$

Обчислюють медіану абсолютних ненульових відхилень від МАДО за формулою:

$$\text{МАДО} = \text{med}(dO_i)$$

- г) розраховують величину критичного відхилення результатів від медіани C_k за формулою:

$$C_k = 3 \text{ МАДО}$$

- д) а, б, в разом.

7. За атестоване значення стандартного зразку $\hat{A}$ приймають:

а) середнє арифметичне впорядкованого ряду $\hat{A} = \left(\frac{1}{N}\right) \cdot \sum_{i=1}^n X_{(i)}$;

б) $\bar{X} = \text{med}\{X_i\}$;

в) $dO_i = |x_{(i)} - \bar{x}|$;

г) $C_k = 3 \text{ МАДО}$;

8. Похибку середньоквадратичного відхилення атестованого значення оцінюють за формулою:

а) $\Delta_{\hat{A}} = t_f \cdot S_{\hat{A}} \sqrt{f+1} = B_f \cdot S_{\hat{A}}$;

б) $\delta_{\hat{A}} = \pm \frac{r \cdot s}{\sqrt{n}}$;

в) $S_{\hat{A}} = 1,48 \text{ МАД1}$;

г) $d1_i = |x_{(i)} - \hat{A}|$.

9. Похибку атестованого значення стандартного зразка $\Delta_{\text{ат}}$ з урахуванням від неоднорідності розраховують за формулою:

а) $\Delta_{\text{ат}} = \sqrt{\Delta_{\hat{A}}^2 + 4 \cdot S_H^2}$;

б) $\hat{A} = \left(\frac{1}{w}\right) \cdot \sum_{i=1}^n W_i \cdot X_{(i)}$;

в) $U_i = dO_i / (5,2 \cdot \text{МАДО})$;

г) $S_{\hat{A}} = 1,48 \cdot \text{МАД1}$.

Література основна:

1. ГОСТ 8.315-97 Межгосударственный стандарт. Стандартные образцы состава и свойств веществ и материалов. Основные положения – К. Госстандарт Украины – 1999

2. ДСТУ ГОСТ 8. 532003 Національний стандарт України. Метрологія, стандартні, зразки складу речовин і матеріалів. Метрологічна атестація. Зміст і порядок проведення робіт К.....6 Держпоживстандарт України, 2004.

Література додаткова:

1. ГОСТ 8.010-99 Межгосударственный стандарт. Методики выполнения измерений. Основные положения. Киев, Госстандарт Украины, 2004.

Лабораторна робота № 6

Тема: Оперативний контроль точності результатів вимірів.

Мета роботи: Ознайомитися з процедурою оперативного контролю результатів вимірів при проведенні аналізу матеріалів.

I Теоретична частина

Для забезпечення точності результатів вимірів в аналітичній лабораторії обов'язковий оперативний контроль.

Сутність оперативного контролю полягає в такому

Перед початком роботи або одночасно з аналізом будь – якої партії серійних проб проводять виміри масової частки елемента, який контролюють в стандартному зразку. За даними відтворюваності атестованої характеристики приймають рішення про якість результатів аналізу контрольної групи проб. Якщо результати аналізу стандартного зразка збігаються з паспортними, то вважають, що якість вимірів задовільна.

За метрологічними вимогами Державних стандартів хімічних аналізів точність окремого середнього результату вимірів хімічного складу речовини вважається задовільною, якщо:

- а) розкид R результатів трьох одночасно виконуваних вимірів масової частки контролюваного компонента в стандартному зразку не більше того, що допускає державний стандарт на метод контролю – d_3 (ці вимоги поширюються на результати паралельних вимірів для аналізуємих проб);
- б) Середній результат $\bar{C}$ трьох паралельних вимірів масової долі контролюємого компонента в стандартному зразку відрізняється від атестованої характеристики C_0 не більше ніж на половину цієї допустимої різниці d_3 .

Таким чином точність результатів вимірів масової частки компонента відповідає вимогам державних стандартів хімічних аналізів, коли виконується рівняння:

$$R = C_{\max} - C_{\min} \leq d_3; \quad |\bar{C} - C_0| \leq 0,5d_3 \quad (6.1)$$

Оперативний контроль точності вимірів хімічного складу доцільно виконувати статистичним регулюванням.

Таке регулювання складається в зрівнянні двох або декілька перевірок точності результатів вимірів, проведених, наприклад, на основі відтворюваності атестованих характеристик стандартного зразка та використання одержаної інформації для оперативного втручання в процедуру вимірів з тим, щоб

ліквідувати причини, які викликають вихід результатів вимірів за встановлені норми.

Порівнювання результатів від декількох перевірок проводять за допомогою контрольних карт.

Контрольні карти ведуть окремо для кожної методики вимірів, а при великому об'ємі вимірів для окремих вимірювальних приладів.

Якщо діапазон вимірів методик аналізу має декілька концентраційних інтервалів (особливо в спектральному аналізі), для яких державна методика (ДСТУ) або атестат на методику аналізу регламентують різноманітні значення розбіжностей результатів d_3 .

Статистичні характеристики доцільно фіксувати на контрольну карту в частках відповідного значення.

II Експериментальна частина

Прилади, розчини, матеріали. Фотоелектроколориметр КФК 2 або КФК 3, колби конічні з жаростійкого скла ємністю 100 см^3 , колби мірні ємністю 50 см^3 (за ГОСТ 1770 - 74), лійки діаметром 50 мм , піпетки ємністю 10 см^3 (за ГОСТ 20292 - 74), сульфатна кислота ($d = 1,84\text{ г/см}^3$), нітратна кислота ($d = 1,4\text{ г/см}^3$), фосфорна кислота 20% ($d = 1,113\text{ г/см}^3$), перекис водню (30% - ний), дистильована вода, фільтрувальний папір, стандартний зразок С 27 з вмістом титану $0,30\%$ мас за паспортом $0,30 \pm 0,02\%$ мас.

Завдання 1. Визначення вмісту титану.

Наважку стандартного зразка С 27 масою $0,25\text{ г}$ зважують у конічну колбу, доливають $12,5\text{ см}^3$ дистильованої води, 7 см^3 сульфатної кислоти ($d = 1,84\text{ г/см}^3$), розчиняють наважку, підтримуючи об'єм постійним до стану, коли водень уже не буде виділятися і наважка розчиниться повністю. Розчин випаровують до густого білого пару сульфатної кислоти, охолоджують, солі розчиняють в 20 см^3 дистильованої води і знову гріють до закипання, розчин окислюють нітратною кислотою і знову випаровують до густого білого пару, охолоджують, додають 25 см^3 води, гріють розчин до розчинення солей, додають у розчин 5 см^3 фосфорної кислоти (20% - ної), охолоджують до кімнатної температури, холодний розчин переливають у мірну колбу ємністю 50 см^3 , доводять водою до риски, перемішують, фільтрують, потім у дві мірні колби ємністю 50 см^3 відбирають по 10 см^3 розчину. В одну з колб додають $0,5\text{ см}^3$ перекису водню (30% - ного) потім доводять водою до риски, витримують 5 хвилин, перемішують. Оптичну густину вимірюють при довжині хвилі $\lambda_{\text{max}} = 400 - 440\text{ нм}$ на фотоелектроколориметрі КФК 2 або КФК 3 в канюлі з довжиною шару 20 мм . Як контрольною пробу використовують розчин другої колби, в яку не введено перекис водню.

Завдання 2. Визначення вмісту титану в стандартному зразку С 27 виконують методом одного еталона з використанням державного стандартного зразка С 35Д (ДСЗ 965 – 92 II) із вмістом титану 0,424 % мас за формулою:

$$C_p = \frac{A_p \cdot C_e}{A_e}, \quad (6.2)$$

де C_p – вміст титану в аналізованому зразку, % мас;

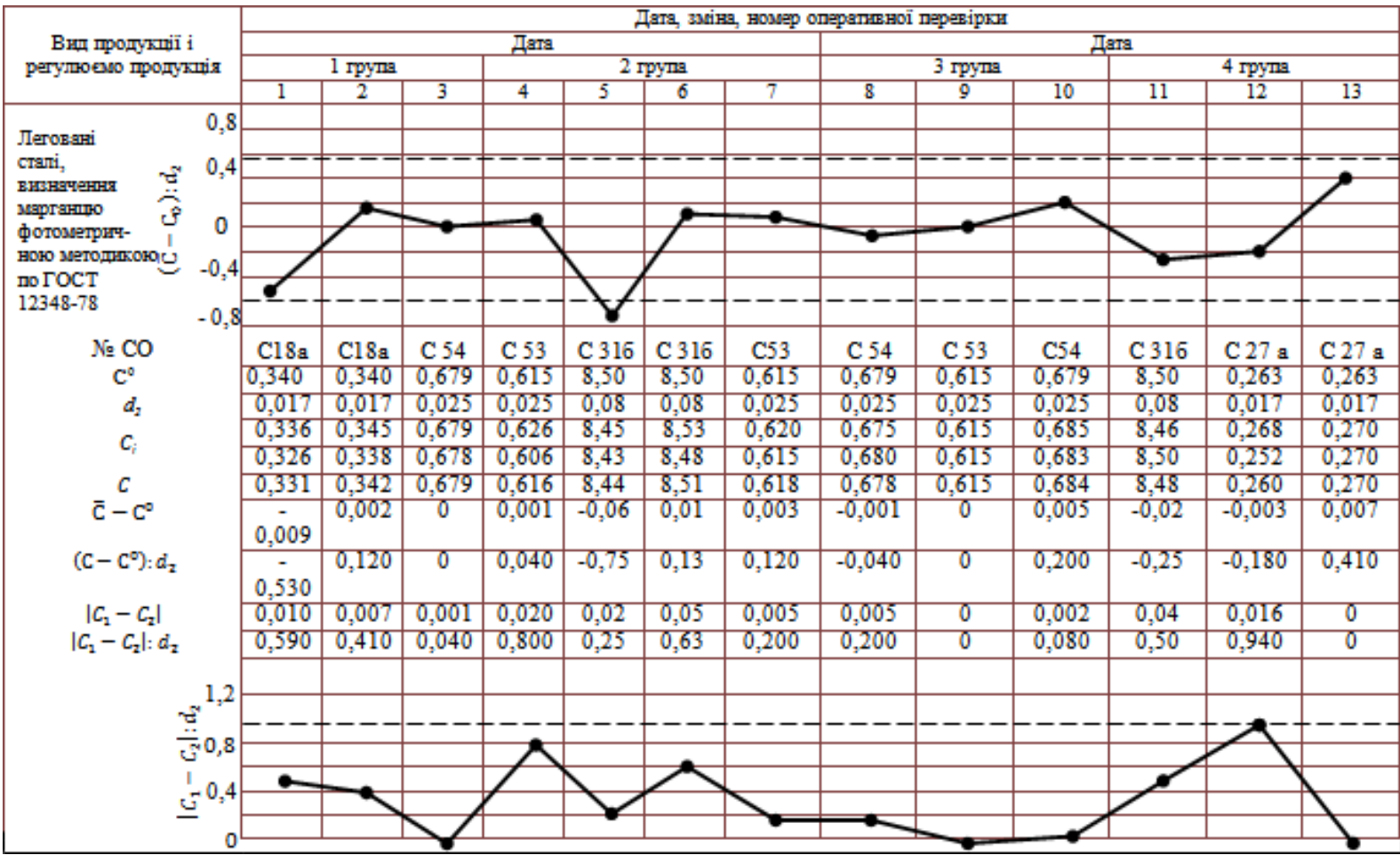
C_e - вміст титану в еталоні С 35 Д, % мас;

D_p – оптична густина розчину зразка, що аналізуються;

D_e - оптична густина розчину еталона.

Дослід 3. Досліди проводять дві підгрупи студентів I і II груп. Одержані результати заносять у контрольну карту так, як наведено в таблиці 1 і роблять висновки про точність вимірів.

Таблиця 1. Приклад заповнення контрольної карти для статистичного регулювання точності вимірювань вмісту марганцю в легованих сталях.



Попереджувальним сигналом може бути групування точок біля верхньої і нижньої контрольної границі діаграми.



Запитання для самоконтролю

1. Чому необхідно проводити оперативний контроль точності результатів аналізу?
2. Які методи оперативного контролю вам відомі?
3. Пояснити метод оперативного контролю на базі вимірів атестованих характеристик стандартних зразків.
4. Пояснити проведення оперативного контролю з використанням методу добавок.
5. Пояснити принцип статистичного регулювання точності ряду результатів вимірів. Карти оперативного контролю.

Тести

1. Оперативний контроль точності результатів проводять:
 - а) лаборант перед серією вимірів за стандартними зразками, які вибирає сам;
 - б) керівник лабораторії;
 - в) на базі нормативно – технічної документації тип стандартного зразка для контролю якості аналізу вибирає керівник лабораторії.
2. Точність середнього результату вимірів хімічного складу вважається задовільною якщо:
 - а) розкид результатів одночасно виконуваних вимірів вмісту контрольованого компонента в стандартному зразку не перевищує допустимі стандартом на метод аналізу відхилення d_3 (або d_2);
 - б) середній результат трьох або двох паралельних вимірів контрольованого компонента в стандартному зразку не перевищує атестовану характеристику не більше, ніж на $0,5d_3$ ($0,6 d_2$);
 - в) перше і друге разом.
3. Середній результат $\bar{C}$ трьох паралельних вимірів не повинен перевищувати від атестованої не більше, ніж:
 - а) $|\bar{C} - C_0| \leq 0,5d_3$;
 - б) $|\bar{C} - C_0| \leq 0,2d_3$;
 - в) $|\bar{C} - C_0| \leq U_{кр} \sigma_{кр}$.
4. При проведенні оперативної перевірки точності методом добавок, якщо дані перевірки задовольняють вимогам:

$$\text{a) } C_{d\max} - C_{d\min} \leq d_3;$$

$$\text{б) } |\bar{C}_d - C_d| \leq U_{\text{кр}} \sigma_K;$$

$$\text{в) } C_{d \max} - C_{d \min} \leq d_3 \text{ і } |\bar{C}_d - C_d| \leq U_{\text{кр}} \cdot \sigma_K; |\bar{C}_d - C_d| \leq 0,5 d_3.$$

5. Проба містить невідому кількість контрольованого компонента, то оперативний контроль проводять за співвідношенню:

$$\text{а) } \bar{C}'_d = \bar{C}_x - \bar{C}_{\text{пр}};$$

$$\text{б) } C_{d \max} - C_{d \min} \leq 3 d_3;$$

$$\text{в) } |\bar{C}_d - C_d| \leq 0,5 d_3.$$

Література основна:

1. Катеиан Г., Пийперс. Контроль качества химического анализа: Пер. с английского под. редакцией Карпова Ю.А. Челябинск: Металлургия, Челябинское отделение, 1989, 44 с.
2. Архіпов В.В. Судово-товарознавча експертиза товарів народного споживання та послуг : теорія та практика. 3-тє вид. : навчально-практичний посібник. Київ : Центр учбової літератури, 2021. 306 с.
3. Кропивна А. В., Бондаренко Г. С., Кропивний В. М. Стандартизація : навчальний посібник. Кропивницький : ЦНТУ, 2021. 307 с.

Глосарій

Абсолютна похибка вимірювання – це різниця між результатом вимірювання і дійсним (істинним) значенням фізичної величини.

Вимірювальна установка – сукупність функціонально об'єднаних засобів вимірювань, призначених для вироблення сигналів вимірювальної інформації у формі, зручній для безпосереднього спостереження людиною, і розташована в одному місці.

Вимірювальний прилад – засіб вимірювань, призначений для вироблення сигналу вимірювальної інформації у формі, доступній для безпосереднього сприйняття оператором.

Вимірювання – це методично певна і систематично організована дія (процес), що полягає в експериментальному порівнянні вимірювальної величини з одиницею або шкалою за допомогою спеціальних технічних або органолептичних засобів, у результаті якого величину виражають в узаконених одиницях або ототожнюють з певною точкою шкали.

Вимірювально-інформаційна установка – сукупність засобів вимірювань, з'єднаних між собою каналами зв'язку, і призначена для автоматичної обробки, передачі і (або) використання в автоматичних системах управління.

Випадкова похибка – складова невизначеності, що характеризується розкиданням даних відносно середнього значення із результатів вимірювання.

Відносна похибка вимірювання – це відношення абсолютної похибки до дійсного (істинного) значення вимірювальної величини (%).

Відтворюваність – якість результатів, яка характеризує малість випадкових похибок.

Галузевий стандартний зразок (ГСЗ) – стандартний зразок, затверджений органом, наділеним відповідними повноваженнями від органу виконавчої влади чи від об'єднання юридичних осіб, що застосовується на підприємствах і в організаціях галузі або об'єднання юридичних осіб, які затвердили СЗ.

Градуювальна функція – це функція, що пов'язує вміст компонента, який аналізується, та аналітичний сигнал.

Державний еталон – офіційно затверджений як вихідний для країни первинний або спеціальний еталон.

Дисперсія – це усереднена величина квадрата відхилення результату від свого середнього значення.

Дійсна величина (константа, «а») – величина, що приймається за дійсне значення.

Довірча ймовірність (P) – це ймовірність знаходження результату в діапазоні значень, а відповідний їй інтервал значень - довірчий інтервал.

Еталон – це технічний пристрій, що забезпечує відтворення і (або) зберігання одиниць з метою передачі інформації про їх розміри засобами вимірювань, що виконані за особливою специфікою, й офіційно затверджений в установленому порядку.

Еталон-копія – еталон, який використовується для передачі інформації про розмір одиниці робочого еталона.

Еталон порівняння – еталон, який застосовується для порівняння еталонів, які з тих чи інших причин не можуть бути безпосередньо порівняні один з одним.

Закон розподілення випадкової величини – фундаментальне поняття теорії ймовірності, що характеризує відносну частоту (ймовірність) появи тих чи інших значень випадкової величини при багатократному відтворюванні.

Засіб вимірювання – технічний засіб, що використовується при вимірах і має нормовані метрологічні властивості.

Інструментальні похибки – похибки застосованих засобів вимірювання.

Істинне значення фізичної величини – значення фізичної величини, яке повністю відображало б у кількісному і якісному відносінах відповідні властивості об'єкту.

Квантиль в математичній статистиці – значення, яке задана величина не перевищує з фіксованою вірогідністю.

Критерій Стюдента (t) – міра розсіяння випадкової величини x відносно математичного очікування μ .

Критична величина – це межа, яка визначає значущі та незначущі відмінності.

Коефіцієнт селективності (k_{ij}) – безрозмірна величина, яка дорівнює відношенню коефіцієнта чутливості двох градуйованих функцій для стороннього компонента (j) і визначеного компонента (i).

Межа виявлення (C_{min}) – найменший вміст речовини, який може бути виявлено даною методикою із заданим ступенем достовірності (ком парирування) величин, одна з яких представлена у вигляді шкали.

Метод вимірювань – порівняння (компарирування) величин, одна з яких представлена у вигляді шкали.

Метод метрології – уніфікація, що розуміється в широкому сенсі як узгодження шляхом зменшення різноманітності.

Методичні похибки – це похибки недосконалості методів вимірювання, використання спрощувань та припущень при виведенні застосованих формул, а також похибки від впливу вимірювального приладу на об'єкт вимірювання.

Метрологічна надійність – це властивість засобів вимірювань зберігати встановлені значення метрологічних характеристик протягом певного часу в певних режимах та умовах експлуатації.

Метрологія – це наука про вимірювання, методи і засоби забезпечення їх єдності та способи досягнення необхідної точності.

Міра – засіб вимірювань, призначений для відтворення фізичної величини заданого розміру.

Моль – це кількість речовини (n), що містить стільки структурних одиниць (молекул, атомів, іонів, електронів чи інших), скільки атомів міститься в 0,012 кг ізотопу карбону С.

Невизначеність результату вимірювання – це деякий діапазон значень, у межах якого може з тим чи іншим ступенем достовірності знаходитися дійсне значення.

Незначущі відмінності – відмінності випадкових величин у математичній статистиці, які при деякій довірчій вірогідності можуть бути обумовлені тільки випадковими причинами.

Непрямі вимірювання – знаходження необхідної досліджуваної величини шляхом розрахунків з інших вимірювальних величин.

Нижня межа складових (C_i) що визначаються – це мінімальний вміст який можна виявити с заданим ступенем точності, що характеризується гранично допустимою величиною відносного статистичного відхилення.

Об'єкти узгодження – шкали, одиниці, еталони, методики, СІ.

Первинний еталон – еталон, що відтворює одиницю з найвищою крайньою точкою.

Повірка – визначення метрологічним органом похибок засобів вимірювання і встановлення його придатності до застосування.

Повірочна схема – затверджений в установленому порядку документ, що регламентує засоби, методи і точність передачі розміру одиниці фізичної величини від державного еталону або вихідного зразкового засобу вимірювань робочих засобів.

Похибка – це відмінність результату вимірювання від істинного значення вимірювання величини.

Правильність – якість результатів (або вимірювання процедури в цілому), яка характеризує малість або близькість до нуля систематичної похибки.

Предмет метрології – вимірювання, їх єдність і точність.

Наведена похибка – це виражене у відсотках відношення абсолютної похибки до нормуючого значення L .

Робочий еталон - еталон, від якого безпосередньо отримують інформацію про розмір одиниці, що розміщена внизу, за схемою технічних засобів.

Селективність (вибірковість) – поняття хімічної метрології, що характеризує можливість визначення і виявлення речовини в присутності сторонніх речовин.

Система одиниць фізичних величин – сукупність основних і похідних одиниць, що відноситься до деякої системи величин та утворена відповідно з прийнятими принципами.

Систематична похибка вимірювання – це похибка, що залишається постійною або закономірно змінюється при повторних вимірах однієї і тієї ж величини.

Системність – розгляд кожного об'єкта як частини більш складної системи.

СМЗ – Система Метрологічного забезпечення.

Спеціальний еталон – це еталон, який забезпечує відтворення одиниці в особливих умовах і замінює в цих умовах первинний еталон.

Спосіб зовнішніх стандартів (звичайне градування, спосіб градувального графіка) – це найбільш поширений та розповсюджений спосіб градування.

Суб'єктивні похибки – похибки, викликані неправильним відліком показань приладу оператором.

Сучасна метрологія – наука про вимірювання, методи та засоби забезпечення їх єдності та способи досягнення необхідної точності.

Теоретична метрологія – сукупність усіх теоретичних знань, що відносять до проблеми забезпечення єдності вимірювань.

Точність (достовірність) – це узагальнююче поняття, що характеризується малістю будь-якої складової невизначеності, як систематичної так і випадкової, тобто близькість виміряної величини до дійсної.

Точність вимірів – якість вимірювань, що відображає близькість їх результатів до дійсного значення вимірюваної величини.

Фізична величина (ФВ) - це властивість, притаманна в якісному відношенні багатьом фізичним об'єктам (фізичним системам, їхнім статкам і процесам), а в кількісному відношенні індивідуальна для кожного об'єкта.

ФФК – фундаментальна фізична константа.

Чутливість - поняття хімічної метрології, що характеризує можливість визначення і виявлення речовини в області його малих складових.

Шкалування – «спрямоване» класифікування.

F – критерій Фішера – критерій, який застосовують для порівняння двох незалежних нормально розподілених вибірових відношень.

Q – тест – статистичний тест, що застосовується для виявлення промахів в оброблюваній серії даних.

Додаток А
(рекомендоване)

Форма протоколу результатів міжлабораторної атестації СЗ
Найменування й адреса лабораторії

Розробник СЗ

Позначення проб та атестовані

компоненти

Дата отримання проб

РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ

Дата проведення вимірювань

MBV

найменування, відомості про атестацію та організацію, що атестує

приписана похибка

Засоби вимірювань

найменування, відомості про повірку

Значення результатів вимірювань:

Контроль точності результатів вимірювань:

Керівник лабораторії

Підпис

розшифровка підпису

Додаток Б

Кількість ступенів свободи K	B_f	Кількість ступенів свободи K	B_f
6	1,050	19	0,482
7	0,925	20	0,468
8	0,836	21	0,455
9	0,769	22	0,443
10	0,715	23	0,432
11	0,672	24	0,422
12	0,635	25	0,413
13	0,604	26	0,404
14	0,577	27	0,396
15	0,558	28	0,388
16	0,533	29	0,380
17	0,514	30	0,373
18	0,497	31	0,367

Коефіцієнт для оцінювання довірчого інтервалу для $P = 0,95$

Таблиця Б.1.

Для $f > 31$ значення коефіцієнту B_f розраховують за формулою:

$$B_f = 2,03/\sqrt{f + 1} \quad (\text{Б.1})$$

Додаток В

Значення F для різних рівнів значимості (односторонній критерій)

$f_2 \backslash f_1$	Рівень значимості 0,20								
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	9,5	12,0	13,1	13,7	14,0	14,3	14,9	15,2	15,6
2	3,6	4,0	4,2	4,2	4,3	4,3	4,4	4,4	4,5
3	2,7	2,9	2,9	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
4	2,4	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,4	2,4
5	2,2	2,3	2,3	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2	2,1
6	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,1	2,0	2,0	2,0
7	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9	1,8
8	2,0	2,0	2,0	1,9	1,9	1,9	1,8	1,8	1,7
9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,8	1,8	1,7	1,7
10	1,9	1,9	1,9	1,8	1,8	1,8	1,7	1,7	1,6
11	1,9	1,9	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7	1,6	1,6
12	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7	1,7	1,7	1,6	1,5
13	1,8	1,8	1,8	1,8	1,7	1,7	1,6	1,6	1,5
14	1,8	1,8	1,8	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6	1,5
15	1,8	1,8	1,8	1,7	1,7	1,7	1,6	1,5	1,5
16	1,8	1,8	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6	1,5	1,4
17	1,8	1,8	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6	1,5	1,4
18	1,8	1,8	1,7	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5	1,4
19	1,8	1,8	1,7	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5	1,4
20	1,8	1,8	1,7	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5	1,4
22	1,8	1,7	1,7	1,6	1,6	1,6	1,5	1,4	1,4
24	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6	1,6	1,5	1,4	1,3
26	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6	1,6	1,5	1,4	1,3
28	1,7	1,7	1,7	1,6	1,6	1,6	1,5	1,4	1,3

30	1,7	1,7	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5	1,4	1,3
40	1,7	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5	1,4	1,4	1,2
60	1,7	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5	1,4	1,3	1,2
120	1,7	1,6	1,6	1,5	1,5	1,5	1,4	1,3	1,1
∞	1,6	1,6	1,6	1,5	1,5	1,4	1,3	1,2	1,0

Продовження таблиці

$f_1 \backslash f_2$	Рівень значимості 0,05								
	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
28	4,2	3,3	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6

40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
60	4,0	3,2	2,8	2,5	2,4	2,3	1,9	1,7	1,4
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

Додаток Г

Значення t для різних рівнів значимості (двохсторонній критерій) $P = 0,95$

Число ступенів свободи и f	Рівні значимості					Число ступенів свободи и f	Рівні значимості				
	0,10	0,05	0,02	0,01	0,001		0,10	0,05	0,02	0,01	0,001
1	6,31	12,71	31,82	63,66	636,62	18	1,73	2,10	2,55	2,88	3,92
2	2,92	4,30	6,97	9,93	31,60	19	1,73	2,09	2,54	2,86	3,88
3	2,35	3,18	4,54	5,84	12,94	20	1,73	2,09	2,53	2,85	3,85
4	2,13	2,78	3,75	4,60	8,61	21	1,72	2,08	2,52	2,83	3,82
5	2,02	2,57	3,37	4,03	6,86	22	1,72	2,07	2,51	2,82	3,79
6	1,94	2,45	3,14	3,71	5,96	23	1,71	2,07	2,50	2,81	3,77
7	1,90	2,37	3,00	3,50	5,41	24	1,71	2,06	2,49	2,80	3,75
8	1,86	2,32	2,90	3,36	5,04	25	1,71	2,06	2,48	2,79	3,73
9	1,83	2,26	2,82	3,25	4,78	26	1,71	2,06	2,48	2,78	3,71
10	1,81	2,23	2,76	3,17	4,59	27	1,70	2,05	2,47	2,77	3,69
11	1,80	2,20	2,72	3,11	4,44	28	1,70	2,05	2,47	2,76	3,67
12	1,78	2,18	2,68	3,06	4,32	29	1,70	2,04	2,46	2,76	3,66
13	1,77	2,16	2,65	3,01	4,22	30	1,70	2,04	2,46	2,75	3,65
14	1,76	2,15	2,62	2,98	4,14	40	1,68	2,02	2,42	2,70	3,55
15	1,75	2,13	2,60	2,95	4,07	60	1,67	2,00	2,39	2,66	3,46

16	1,7 5	2,1 2	2,58	2,92	4,02	120	1,66	1,98	2,36	2,62	3,37
17	1,7 4	2,1 1	2,57	2,90	3,97		1,65	1,96	2,33	2,58	3,29

Додаток Д

Значення Q (для виключення сумнівних даних) залежно від ступеня надійності і загального числа виконаних визначень

n	$\alpha = 0,95$	$\alpha = 0,99$	n	$\alpha = 0,95$	$\alpha = 0,99$
3	0,94	0,99	6	0,56	0,70
4	0,77	0,89	7	0,51	0,64
5	0,64	0,76	8	0,48	0,58

Список рекомендованої літератури

Основна

1. Боженко Л.І. Метрологія, стандартизація, сертифікація та акредитація: навчальний посібник. - Львів: Афіша, 2004. – 324 с.
2. Саранча Г.А. Метрологія, стандартизація, відповідність, акредитація та управління якістю: підручник, - Київ: Центр навчальної літератури, 2006. – 672 с.
3. Шаповал М.І. Основи стандартизації, управління якістю і сертифікація. Підручник, - Київ: Вид. Європ. ун-ту, 2002. – 174 с.
4. Бичківський Р.В. Метрологія, стандартизація, управління якістю і сертифікація. Підручник, - Львів: Льв. політехніка, 2002. – 560 с.
5. Стринадко М.Т. Метрологія та стандартизація : конспект лекцій з навчальної дисципліни Чернівці : Чернівецький національний університет імені Юрія Федьковича, 2022. 275 с.
6. Жихарєв В.М., Павлишин Р.Є. Основи метрології та стандартизації. Цикл лекційних і практичних занять : навчально-методичний посібник. Ужгород: ТОВ “РІК-У“, 2020. 280 с.
7. Петровська Мирослава. Метрологія, стандартизація, сертифікація та акредитація : навчальний посібник. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2020. 408 с.
8. Архіпов В.В. Судово-товарознавча експертиза товарів народного споживання та послуг : теорія та практика. 3-тє вид. : навчально-практичний посібник. Київ : Центр учбової літератури, 2021. 306 с.

Додаткова

1. Стойко І.І. Стандартизація, сертифікація, метрологія : навчально-методичний посібник. Тернопіль : ТНТУ імені Івана Пулюя. 2020. 210 с.
2. Калинич І.В., Пічкарь Л.І. Основи стандартизації, сертифікації і метрології : курс лекцій. Ужгород : ПГФК ДВНЗ «УжНУ», 2022. 75 с.
3. Зрезарцем М.П. Товарознавство непродовольчих товарів : навчальний посібник. Київ : Центр учбової літератури, 2019. 328 с.
4. ДСТУ ГОСТ 8.531 – 2003. Національний стандарт України. Метрологія. Стандартні зразки складу монолітних та дисперсних матеріалів. Способи оцінювання однорідності. – Київ: Держспоживстандарт України, 2003.
5. ДСТУ ГОСТ 8.532 – 2003 Національний стандарт України. Метрологія. Стандартні зразки складу речовини і матеріалів. Метрологічна атестація. Зміст і порядок проведення робіт – Київ: Держспоживстандарт України, 2004.

Навчально-методичне видання

(українською мовою)

Омельянчик Людмила Олександрівна

Синяєва Ніна Петрівна

Коваленко Ірина Анатоліївна

МЕТРОЛОГІЯ І СТАНДАРТИЗАЦІЯ

Навчально-методичний посібник

для самостійної роботи студентів біологічного факультету спеціальності

«Хімія» денного та заочного відділень

Частина I

Рецензент *Бовт В.Д.*

Відповідальний за випуск *Л.О. Омельянчик*

Коректор *Ващенко Л.І.*