

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФГБОУ ВО «Удмуртский государственный университет»

Кафедра фундаментальной и прикладной химии

С. П. Чернова
С. Ю. Лоханина

Метрологическое обеспечение качества количественного химического анализа

Учебно-методическое пособие



Ижевск
2022

УДК 543.062 (075.8)
ББК 24.4я73
Ч 493

Рекомендовано к изданию Учебно-методическим советом УдГУ

Рецензент: Н.В. Лялина, к.х.н., старший научный сотрудник отдела физики и химии наноматериалов физико-технического института УдмФИЦ УрО РАН

Чернова С.П., Лоханина С.Ю.

Ч-493 Метрологическое обеспечение качества количественного химического анализа: учеб.-метод. пособие. – Ижевск, 2022. – 54 с.

ISBN 978-5-4312-1016-7

В учебно-методическом пособии представлен теоретический материал по некоторым вопросам метрологии и метрологического обеспечения качества результатов количественного химического анализа, а также приведены задачи по рассматриваемым разделам.

Пособие рекомендуется для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» и 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия» и может быть полезно инженерам-химикам, работающим в химико-аналитических лабораториях.

УДК 543.062 (075.8)
ББК24.4я73

ISBN 978-5-4312-1016-7

© Чернова С.П., Лоханина С.Ю., 2022
© ФГБОУ ВО «Удмуртский
государственный университет», 2022

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1 Метрологические аспекты химического анализа	5
1.1 Специфика химико-аналитических измерений	5
1.2 Основные этапы и источники погрешностей в химическом анализе	5
1.3 Классификации погрешностей	7
1.4 Понятие неопределенности химического анализа	7
1.5 Обработка результатов измерений	11
1.6 Вычисление выборочного стандартного отклонения	11
1.7 Значащие цифры и правила округления	15
1.8 Запись результатов измерений	15
2 Сравнение двух стандартных отклонений. F-критерий	16
3 Сравнение средних результатов химического анализа. t-критерий Стьюдента	16
4 Выявление грубых промахов	18
5 Задачи (расчет стандартного отклонения, погрешности, применение F- критерия, t-критерия Стьюдента, критерия Диксона)	22
6 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа	26
7 Задачи (внутрилабораторный контроль и контроль стабильности результатов анализа)	34
8 Метрологическое обеспечение косвенных количественных измерений концентраций по градуировочному графику	37
Рекомендуемая литература	46
Приложение	47

Введение

Учебно-методическое пособие «Метрологическое обеспечение качества количественного химического анализа» разработано в соответствии с утвержденными рабочими программами курса «Метрологическое обеспечение качества количественного химического анализа» для студентов направлений подготовки 04.03.01 «Химия» и 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия».

Учебно-методическое пособие включает подробное описание теории по метрологическим аспектам химического анализа, а также различным критериям, применяющимся при математической обработке совокупности результатов количественного химического анализа (F-критерий, t - критерий, и критерии исключения грубых промахов), внутрилабораторному контролю качества результатов количественного химического анализа. Проведено сопоставление метрологических характеристик измерений в терминах «неопределенность» и «погрешность». В пособии уделено внимание особенностям построения градуировочных графиков, применяемым при количественном химическом анализе.

Данное пособие включает расчетные задачи, которые помогут студентам закрепить полученные теоретические знания, улучшить навыки математической обработки результатов количественного химического анализа, на практике применить алгоритмы внутрилабораторного контроля качества, контроля стабильности результатов анализа.

1 Метрологические аспекты химического анализа

1.1 Специфика химико-аналитических измерений

Количественный химический анализ, целью которого является измерение концентрации веществ в пробах разнообразных объектов, представляет собой весьма специфическую область измерений. В рамках Государственной системы обеспечения единства измерений (ГСИ) создана специальная система Государственных стандартов и других нормативных документов, регламентирующих метрологические аспекты количественного химического анализа (КХА).

Химико-аналитические измерения относятся к сложным косвенным измерениям, результат которых получают по установленному алгоритму, называемому методикой измерений (МИ) или методикой анализа. Специфика данного вида измерений заключается в следующем:

- Сложность измерительной процедуры, которая представляет собой ряд операций. Каждая из этих операций в свою очередь является совокупностью действий, сопровождающихся своими погрешностями. При этом количественно учесть влияние всех факторов, формирующих эти погрешности, практически не представляется возможным;
- Влияние физико-химических свойств пробы вещества на результаты измерений и их погрешности;
- Отсутствие эталона «моль» и поверочной схемы;
- Сложность создания образцовых средств измерения в виде аттестованных веществ;
- Влияние человеческого фактора. Результаты многих важных этапов химического анализа (пробоотбор, дозирование реактивов, перемешивание смесей веществ и т.д.) зависят от квалификации, степени ответственности и настроения, выполняющего эти процедуры сотрудника. Поэтому большое значение придается внутривлабораторному контролю и внешней оценке качества результатов анализа на стадиях участия аналитических лабораторий в межлабораторных сравнительных испытаниях и в ходе процедуры аккредитации химических лабораторий.

1.2 Основные этапы и источники погрешностей в химическом анализе

Этапы химического анализа, в ходе которых вносится наибольший вклад в общую погрешность анализа, можно представить в виде схемы (рис. 1).



Рис. 1. Стадии химического анализа, вносящие значимый вклад в погрешность измерений

Для твердых тел неоднородного состава отбору средней пробы предшествуют тщательное измельчение и многократное перемешивание образцов. В противном случае содержание отдельных компонентов в пробе может оказаться существенно отличным от их среднего содержания по всей массе анализируемого образца.

Особой подготовки (во избежание отбора непредставительных проб) требует анализ вязких жидкостей, эмульсий, суспензий, пен, биологических субстратов.

Для перевода пробы в удобную для анализа форму используют операции предварительного обогащения (экстракция, флотация, магнитная сепарация и т.п.) и последующей ее химической обработки (сплавление, растворение, выщелачивание, обжиг и т.д.). Каждая из операций может сопровождаться потерей определяемого компонента, поскольку ни один из методов разделения не обеспечивает полного выделения и не гарантирует абсолютной чистоты отдельных фракций по отдельным компонентам. Погрешности, сопровождающие операции разделения, могут занижать или завышать конечный результат.

Далее аналитик получает аналитическую форму определяемого компонента, например, добавляются специфические реагенты (осадители, комплексообразователи, восстановители, окислители и т.д.) Данный этап, с одной стороны, отягощен погрешностями, возникающими вследствие неполного образования аналитической формы, а с другой – погрешностями за счет образования похожих соединений других компонентов матрицы пробы за счет соосаждения, процессов соокисления и т.д.)

В процессе измерения аналитического сигнала погрешности вызваны несовершенством измерительных систем и обусловлены помехами, возникающими в процессе формирования, передачи и регистрации сигнала.

Для построения градуировочной зависимости аналитики часто пользуются растворами, приготовленными на основе стандартных образцов или химически чистыми веществами. Поэтому получение результатов анализа с использованием такого градуировочного графика сопровождается разнообразными погрешностями, вызванными межкомпонентным влиянием, матричным эффектом и рядом других факторов всех предшествующих стадий анализа.

Получив результат измерения содержания определяемого компонента, необходимо дать оценку его надежности: рассчитывают доверительный интервал (интервальная оценка погрешности) при заданной вероятности. Кроме этого, необходимо указывать кратность определений и характер оценки погрешности (погрешность единичного результата, погрешность среднего значения, погрешность метода). Если имеется возможность объективной оценки систематической погрешности, то необходимо оценить правильность выполненного анализа.

Последний этап подразумевает сопоставление как самого результата, так и значений полученных критериев надежности анализа с требованиями, сформулированными при постановке исходной задачи.

1.3 Классификации погрешностей

Погрешность измерения можно охарактеризовать как разность между результатом измерения и истинным значением.

Наиболее распространенными классификациями погрешностей являются следующие.

- По характеру проявления погрешности делятся на случайные, систематические, грубые.

Случайная погрешность – это составляющая погрешности измерения, изменяющаяся случайным образом по знаку и значению при повторных измерениях одной и той же физической величины. Случайные погрешности возникают в результате действия случайных факторов. Действие этих факторов приводит к тому, что отклонения результата от его истинного значения носят статистический характер, вероятностный характер.

Систематическая погрешность – это составляющая погрешности измерения, остающаяся постоянной или закономерно изменяющаяся при повторных измерениях одной и той же физической величины. Ее отличительный признак заключается в том, что она может быть предсказана, обнаружена, и благодаря этому почти полностью устранена введением соответствующей поправки.

Грубая погрешность – погрешность, существенно превышающая ожидаемую при данных условиях проведения измерений.

- По способу выражения погрешности делят на абсолютные и относительные.

Абсолютная погрешность измерения (Δ) – погрешность измерения, выраженная в единицах измеряемой величины. Относительная погрешность измерения (δ) – отношение абсолютной погрешности измерения к истинному значению измеряемой величины.

- Погрешность может быть оценена относительно единичного измерения, среднего измерения из нескольких параллельных определений (погрешность единичного измерения, погрешность среднего значения), серии однотипных измерений (серийная или «генерализованная погрешность») или метода анализа в целом (погрешность метода).

- По источникам происхождения погрешности химического анализа подразделяют на инструментальные, реактивные, методические, пробоотбора и т.п.). Часто в названии содержатся еще более конкретные указания на природу погрешностей – индикаторная погрешность, погрешность соосаждения, натекания, капельная погрешность.

- В зависимости от того, производится ли оценка непосредственно измеряемой величины или величины, расчет которой опосредован через ряд других экспериментальных величин с помощью определенной математической зависимости, различают погрешности прямых и косвенных определений.

1.4 Понятие неопределенности химического анализа

Появление концепции неопределенности результата измерения является попыткой сформулировать более общий, по сравнению с понятием «погрешность», универсальный подход к оценке качества измерений.

Неопределенность результата измерения отражает отсутствие точного знания о значении измеряемой величины. Результат измерения, поэтому является только оценкой значения измеряемой величины. Такая оценка будет полной в том случае, если рядом с результатом измерения указана установленная неопределенность.

Неопределенность в результате измерения обычно состоит из нескольких составляющих, которые могут быть вызваны следующими причинами:

- 1) неполное определение (описание) измеряемой величины
- 2) несовершенная реализация этого определения (несовершенство метода измерения)
- 3) неполное представление о влияющих величинах и несовершенство измерения этих величин
- 4) субъективные погрешности оператора
- 5) конечная разрешающая способность средства измерений (порог чувствительности)
- 6) некоторые значения констант и др. параметров, полученных из внешних источников и используемых в алгоритме обработки данных наблюдений.

Составляющие неопределенности результата измерения являются неопределенностями входных величин, оценки которых обозначены $x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_N$. Результат измерения назван входной оценкой y , которая выражается следующим образом $y=f(x_1, \dots, x_N)$.

В соответствии со способом оценки численных значений составляющих неопределенности результата измерений они разделены на две категории – А и В. **Составляющие в категории А** могут быть оценены путем статистического анализа результатов наблюдений и характеризуются экспериментальными стандартными отклонениями.

Составляющие в категории В оцениваются любым иным способом, кроме статистического анализа. Здесь используется априорная информация: справочные материалы (в том числе паспорта на СИ, свидетельство о поверке), данные предварительных измерений, мнения экспертов и т.п. Оба типа (А и В) оценивания основаны на распределениях вероятностей и количественно характеризуются стандартным отклонением.

Неопределенность измерения – параметр, связанный с результатом измерения, который характеризует рассеяние (разброс) значений, которые могут быть обоснованно приписаны измеряемой величине. Существуют следующие виды неопределенности:

Стандартная неопределенность $u(x)$ – неопределенность результата измерения, выраженная в форме стандартного отклонения.

Суммарная стандартная неопределенность $u_c(y)$ – стандартная неопределенность, объединяющая оба типа стандартных неопределенностей и равная положительному квадратному корню из суммы квадратов стандартных неопределенностей, оцениваемых по типу А и В.

Расширенная неопределенность U – величина, определяющая ширину интервала вокруг результата измерения, в пределах которого находится большая часть распределения значений, которые с достаточной вероятностью могут быть приписаны измеряемой величине.

В Таблице 1 приведены номенклатура и формы представления показателей качества методики анализа.

Таблица 1 Номенклатура и формы представления показателей качества методики анализа

Качественная характеристика анализа	Показатель качества (количественная характеристика) методики анализа	Формы представления показателей качества методики анализа		Форма оценки показателя качества
		Приписанная характеристика погрешности, характеристики составляющих погрешности	Расширенная неопределенность, составляющие расширенной неопределенности	
Точность	Показатель точности методики анализа – значения неопределенности (приписанной характеристики погрешности) методики анализа	Границы (Δ_n, Δ_b), в которых погрешность любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике, находится с принятой вероятностью P , или $\pm\Delta, P$, при $\Delta = \Delta_n = \Delta_e = Z\sigma(\Delta)$, где Z – квантиль распределения, зависящий от его типа и принятой вероятности P .	Расширенная неопределенность U , принятая для любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике, $U = k_{(p)}u_c$, где $k_{(p)}$ – коэффициент охвата	Интервальная оценка
		Среднее квадратическое отклонение – $\sigma(\Delta)$ погрешности результатов анализа, полученных во всех лабораториях, применяющих данную методику анализа	u_c – суммарная стандартная неопределенность, принятая для любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике	Точечная оценка
Правильность	Показатель правильности методики анализа – значения неопределенности смещения (приписанной характеристики систематической погрешности) методики анализа	Границы ($\Delta_{c,n}, \Delta_{c,b}$), в которых систематическая погрешность методики анализа находится с принятой вероятностью P - интервальная оценка, или $\pm\Delta_c, P$, где $\Delta_{c,e} = \Delta_{c,n} = \Delta_c = Z\sigma_c$	Расширенная неопределенность значения величины смещения $U(\hat{\theta})$, принятая для любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике $U(\hat{\theta}) = k_{(p)}u(\hat{\theta})$	Интервальная оценка

		Среднее квадратическое отклонение неисключенной систематической погрешности методики анализа	Стандартная неопределенность значения величины смещения $u(\hat{\theta})$, принятая для любого из совокупности результатов анализа, получаемых по данной методике	Точечная оценка
Повторяемость	Показатель повторяемости методики анализа – значения неопределенности (приписанной характеристике случайной погрешности) результатов единичного анализа, полученных в условиях повторяемости	Предел повторяемости – r_p – для n результатов параллельных определений, регламентируемых методикой анализа		Интервальная оценка
		Среднее квадратическое отклонение результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости – σ_r	Стандартная неопределенность – u_r , характеризующая разброс результатов единичного анализа, полученных по методике в условиях повторяемости	Точечная оценка
Воспроизводимость	Показатель воспроизводимости методики анализа – значения неопределенности (приписанной характеристике случайной погрешности) результатов анализа, полученных в условиях воспроизводимости	Предел воспроизводимости – R для двух результатов анализа		Интервальная оценка
		Среднее квадратическое отклонение всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости – σ_R .	Стандартная неопределенность – u_R , характеризующая разброс всех результатов анализа, полученных по методике в условиях воспроизводимости	Точечная оценка

Внутрилабораторная прецизионность	Показатель внутрилабораторной прецизионности – значения неопределенности (приписанной характеристики случайной погрешности) результатов анализа, полученных в условиях внутрилабораторной прецизионности	Предел внутрилабораторной прецизионности – R_L для двух результатов анализа		Интервальная оценка
		Среднее квадратическое отклонение всех результатов анализа, полученных по методике в условиях внутрилабораторной прецизионности - σ_{R_i}	Стандартная неопределенность - u_{R_i} характеризующая разброс всех результатов анализа, полученных по методике в условиях внутрилабораторной прецизионности	Точечная оценка

1.5 Обработка результатов измерений

Последовательность обработки результатов измерений состоит из ряда этапов.

1. Определение точечных оценок закона распределения результатов измерений. На этом этапе определяются:

- Среднее арифметическое значение \bar{x} измеряемой величины
- СКО (среднее квадратическое отклонение) результата измерения s_x
- СКО (среднее квадратическое отклонение) среднего арифметического значения $s_{\bar{x}}$

Грубые погрешности и промахи исключаются, после чего проводится повторный расчет оценок среднего арифметического значения и его СКО.

2. Определение закона распределения результатов измерений или случайных погрешностей измерений.
3. Определение доверительных границ случайной погрешности. Если удалось идентифицировать закон распределения результатов измерений, то его использованием находят квантильный множитель z_p при заданном значении доверительной вероятности P . В этом случае доверительные границы случайной погрешности $\Delta = \pm z_p s_{\bar{x}}$.

1.6 Вычисление выборочного стандартного отклонения

На практике совокупность результатов содержит конечное число измерений. Эту совокупность называют выборочной. Чем больше число измерений в выборке, тем ближе она соответствует той генеральной совокупности, частью которой является.

При оценке результатов n анализов сначала рассчитывают среднее арифметическое \bar{x} , которое находят по формуле

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n}. \quad (1)$$

При малых объемах выборки вместо среднего арифметического предпочтительнее пользоваться медианой.

Медианой Me , \tilde{x} (или срединным значением) называют такое значение случайной величины x , при котором половина результатов имеет значение меньше, а другая – больше, чем Me . Для вычисления Me результаты располагают в порядке возрастания, то есть образуют так называемый вариационный ряд. Если число измерений нечетное, то значение медианы равно значению среднего члена ряда. Если же число четное, значение Me равно полусумме значений двух средних результатов. Например,

$$\begin{aligned} \text{для } n=3 \quad \tilde{x} &= x_2, \\ \text{для } n=4 \quad \tilde{x} &= (x_2 + x_3)/2. \end{aligned}$$

Стандартное отклонение выборки определяется выражением

$$s_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2),$$

где s_x является мерой разброса, характеризует случайную погрешность определения. Стандартное отклонение s_x является приближением для соответствующей величины σ в генеральной совокупности. Для расчета стандартного отклонения всегда пользуются неокругленными результатами анализа с неточным последним десятичным знаком.

При очень большом числе анализов ($n \rightarrow \infty$) случайные погрешности могут быть описаны при помощи так называемой кривой Гаусса в случае нормального закона распределения случайных величин. При малом n распределение может отличаться от нормального. В математической статистике эта дополнительная ненадежность устраняется модифицированным симметричным t -распределением. Существует некоторый коэффициент t , называемый коэффициентом Стьюдента, который в зависимости от числа степеней свободы (f) и доверительной вероятности (P) позволяет перейти от выборки к генеральной совокупности.

Для среднего результата \bar{x} стандартное отклонение определяется по формуле

$$s_{\bar{x}} = \frac{s_x}{\sqrt{n}} \quad (3).$$

Разность между средним арифметическим \bar{x} выборки и средним арифметическим генеральной совокупности μ лежит (с доверительной вероятностью P) в пределах, которые при помощи нормального распределения и связанного с ним t -распределения определяются следующим выражением

$$-\frac{t(P, f)s_x}{\sqrt{n}} < \mu - \bar{x} < +\frac{t(P, f)s_x}{\sqrt{n}} \quad (4).$$

Величина $\pm t(P, f)s_{\bar{x}}$ называется доверительным интервалом среднего значения \bar{x} . Для серийных анализов обычно полагают доверительную вероятность $P=0,95$.

Если имеются результаты анализа образцов с различным содержанием компонента, то из частных средних $s_{\bar{x}}$ путем усреднения можно вычислить общее среднее значение s . Имея m проб и для каждой пробы проводя n_j параллельных определений, результаты представляют в виде таблицы:

Номер образца	Номер анализа		
	1	2	i...n _j
1	x ₁₁	x ₁₂	x _{1i} ...
2	x ₂₁	x ₂₂	x _{2i} ...
3	x ₃₁	x ₃₂	x _{3i} ...
...
j	x _{j1}	x _{j2}	x _{ji} ...
...
m

Среднее стандартное отклонение получается из уравнения

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^m \sum_{i=1}^n (x_{ji} - x_j)^2}{n - m}} \quad (5)$$

со степенями свободы $f=n-m$, где n -общее число определений, $n=m \cdot n_j$. Когда проводят по два параллельных определения для каждого образца и находят значения x' и x'' , для образцов уравнение преобразуется в выражение

$$s = \sqrt{\frac{1/2 \sum (x' - x'')^2}{n - m}} = \sqrt{\frac{\sum (x' - x'')^2}{2m}} \quad (6)$$

при $f=m$ степеней свободы.

В статистических задачах, связанных с обработкой экспериментальных данных, используется и относительное стандартное отклонение

$$s_r = \frac{s_x}{\bar{x}}$$

Пример1. Из десяти определений содержания марганца в пробе требуется подсчитать стандартное отклонение единичного анализа и доверительный интервал среднего значения Mn %: 0,69; 0,68; 0,70; 0,67; 0,67; 0,69; 0,66; 0,68; 0,67; 0,68.

Решение. По формуле (1) подсчитывают среднее значение анализа

$$\bar{x} = \frac{0,69 + 0,68 + 0,70 + 0,67 + 0,67 + 0,69 + 0,66 + 0,68 + 0,67 + 0,68}{10};$$

$$\bar{x} = 0,679.$$

Далее по формуле (2) находят стандартное отклонение единичного результата

$$s_x = \sqrt{\frac{0,011^2 + 0,001^2 + 0,009^2 + 0,021^2 + 0,009^2 + 0,011^2 + 0,019^2 + 0,001^2 + 0,009^2 + 0,001^2}{9}} =$$

$$= \sqrt{\frac{1287 \cdot 10^{-5}}{9}} = 0,011$$

По Таблице 1 (Приложение) находят для $f = n - 1 = 9$ коэффициент Стьюдента ($P=0,95$) $t=2,26$ и рассчитывают доверительный интервал среднего значения

$$\Delta_{\bar{x}} = \frac{2,26 \cdot 0,011}{\sqrt{10}} = 0,008$$

Таким образом, результат анализа определяется интервалом $(0,679 \pm 0,008)\% Mn$.

Пример2. Вычислить стандартное отклонение определения марганца в пяти пробах стали. Результаты, % Mn:

1. 0,31; 0,30; 0,29; 0,32
2. 0,51; 0,57; 0,58; 0,57
3. 0,71; 0,69; 0,71; 0,71
4. 0,92; 0,92; 0,95; 0,95
5. 1,18; 1,17; 1,21; 1,19.

Решение. По формуле (1) находят средние значения в каждой пробе, затем для каждой пробы рассчитывают квадраты разностей, по формуле (5) – погрешность.

- 1) $\bar{x} = \frac{0,31+0,30+0,29+0,32}{4} = 0,305$
- 2) $\bar{x} = \frac{0,51+0,57+0,58+0,57}{4} = 0,578$
- 3) $\bar{x} = \frac{0,71+0,69+0,71+0,71}{4} = 0,705$
- 4) $\bar{x} = \frac{0,92+0,92+0,95+0,95}{4} = 0,935$
- 5) $\bar{x} = \frac{1,18+1,17+1,21+1,19}{4} = 1,19$

Значения квадратов разностей

- 1) $0,005^2 + 0,005^2 + 0,015^2 + 0,015^2 = 0,500 \cdot 10^{-3}$
- 2) $0,012^2 + 0,008^2 + 0,002^2 + 0,008^2 = 0,276 \cdot 10^{-3}$
- 3) $0,005^2 + 0,015^2 + 0,005^2 + 0,005^2 = 0,300 \cdot 10^{-3}$
- 4) $0,015^2 + 0,015^2 + 0,015^2 + 0,015^2 = 0,900 \cdot 10^{-3}$
- 5) $0,01^2 + 0,02^2 + 0,02^2 + 0,0^2 = 0,900 \cdot 10^{-3}$

Стандартное отклонение для $f=4 \cdot 5 - 5 = 15$

$$s = \sqrt{\frac{10^{-3}(0,500 + 0,276 + 0,300 + 0,900 + 0,900)}{15}};$$

$s = 0,014\%$ (при $f = 15$).

Пример3. Найти стандартное отклонение в фотометрическом определении хрома в стали по двухкратному анализу десяти проб с разным содержанием.

Решение. Расчет производят по таблице (с учетом формулы (6)):

Проба	x'	x''	$x' - x''$	$(x' - x'')$
1	3,77	3,75	0,02	0,0004
2	2,52	2,55	0,03	0,0009
3	2,46	2,48	0,02	0,0004
4	3,25	3,20	0,05	0,0025
5	1,82	1,85	0,03	0,0009
6	2,05	2,10	0,05	0,0025
7	0,88	0,90	0,02	0,0004
8	1,04	1,02	0,02	0,0004
9	1,10	1,13	0,03	0,0009
10	1,52	1,48	0,04	0,0004

$$\sum (x' - x'')^2 = 0,0109.$$

Стандартное отклонение по формуле (6) равно

$$s = \sqrt{\frac{0,0109}{20}} = 0,023\% \text{ Cr (при } f=10\text{)}.$$

Испытательная аналитическая лаборатория несет юридическую ответственность за достоверность выдаваемых результатов анализа. Результат анализа, приводимый в протоколе, всегда сопровождается погрешностью или неопределенностью.

1.7 Значащие цифры и правила округления

Значащими называются все достоверно известные цифры плюс первая из недостоверных. Если за первой недостоверной цифрой следует цифра 5 или более – округление проводят в сторону большего числа.

Пример: 1234,50 округляют до 1235; 8765,60 - до 8766.

Округление рекомендуется проводить только после выполнения всех арифметических действий.

Ноль в числах может быть значим и незначим. Нули, стоящие в начале числа, всегда незначимы и служат лишь для указания места запятой в десятичной дроби. Например, число 0,01 содержит одну значащую цифру. Нули, стоящие между цифрами, всегда значимы. Например, в числе 0,705 три значащие цифры. Нули, стоящие после запятой в десятичной дроби, считаются значимыми. Например, в числе 400,0 четыре значащие цифры. Нули же в конце целого числа могут означать значащую цифру, а могут просто указывать порядок величины. Например, в числе 400 значащих цифр может быть: одна (цифра 4), две (цифры 4 и 0), три (цифры 4, 0 и 0). Чтобы избежать неопределенности, рекомендуется в таких случаях представить число в нормальном виде, т.е. в виде произведения числа, содержащего только значащие цифры на 10^n . Например, если в числе 400 одна значащая цифра, то следует изобразить его как $4 \cdot 10^2$, если две значащие цифры – $2,0 \cdot 10^2$, если три значащие цифры – $2,00 \cdot 10^2$.

1.8 Запись результатов измерений

Результат измерения должен содержать не только полученное значение измеряемой величины, но и обязательно характеристики его погрешности или неопределенности с указанием числа наблюдений и доверительной вероятности. В качестве меры погрешности могут служить стандартное отклонение или доверительный интервал. В случае неопределенности – суммарная стандартная неопределенность или расширенная неопределенность.

Наиболее распространены следующие формы представления результатов измерений. При симметричной погрешности результат измерения представляют в форме $\bar{A}; \pm \Delta; P$ или $\bar{A} \pm \Delta; P$. При несимметричной погрешности измерений - в форме $\bar{A}; \Delta(P)$ от Δ_n до $\Delta_v; P$, где Δ_n и Δ_v - значения нижней и верхней границы погрешности измерения. При сопровождении результата измерения неопределенностью его представляют в форме $\bar{A}; \pm U; P$ или $\bar{A} \pm U; P$.

Числовое значение результата округляют в соответствии с числовым разрядом значащей цифры погрешности измерений или неопределенности. Лишние цифры в целых числах заменяются нулями, в десятичных дробях - отбрасываются. Если

десятичная дробь оканчивается нулями, они отбрасываются только до того разряда, который соответствует разряду погрешности.

Характеристики погрешности выражают числом, содержащим не более двух значащих цифр.

Пример: результат 1,072000, погрешность $\pm 0,0001$. Результат округляют до 1,0720.

Погрешность, возникающая в результате вычислений, не должна превышать 10 % суммарной погрешности измерений. Поэтому, если над результатами измерений (наблюдений) предстоит произвести некоторые математические операции, то при округлении результатов добавляют один разряд справа, то есть в примере результат 1,072000 нужно округлить не до 1,0720, а до 1,07200.

2 Сравнение двух стандартных отклонений. F-критерий

При сравнении двух различных стандартных отклонений s_1 и s_2 со степенями свободы f_1 и f_2 используют критерий Фишера (F-критерий). Для этого вычисляют соотношение

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} . \quad (7)$$

Это отношение должно быть больше единицы, т.к. большее из двух стандартных отклонений стоит всегда в числителе. Если рассчитанное значение $F_{\text{рас.}}$ окажется меньше $F_{\text{таб.}}(P; f_1; f_2)$, то наблюдаемое различие между двумя стандартными отклонениями рассматривают как незначимое. В случае $F_{\text{рас.}} > F_{\text{таб.}}(P; f_1; f_2)$ между оценками s_1 и s_2 существует значимое различие.

Пример. Для изучения воспроизводимости работы рН-метра в кислой и щелочной областях проведены измерения рН в шести порциях буферного раствора I и шести порциях буферного раствора II и получены следующие результаты:

рН р-ра I 3,82 3,86 3,83 3,80 3,81 3,86 $n_1 = 6$

рН р-ра II 9,18 9,13 9,15 9,18 9,16 9,14 $n_2 = 6$.

Можно ли считать измерения в области рН 4-9 устойчивыми.

Решение. Выборочные дисперсии составляют $s_1^2 = 8,6 \cdot 10^{-4}$ и $s_2^2 = 4,2 \cdot 10^{-4}$, а их отношение равно $s_1^2/s_2^2 = 2,05$. Это значение заведомо меньше $F_{\text{таб.}}(\beta = 0,05; f_1 = f_2 = 5) = 5,1$ (Таблица 2 Приложения), что позволяет считать воспроизводимость измерений на разных уровнях рН устойчивой характеристикой.

3 Сравнение средних результатов химического анализа.

t-критерий Стьюдента

Если необходимо сравнить средние результаты химического анализа, то используют t-критерий Стьюдента. Основанием для его использования в качестве критерия значимости служит следующая статистическая модель. С доверительной вероятностью P математическое ожидание случайной величины отличается от выборочного среднего из выборки объемом n не более чем на $\pm t \cdot s_{\bar{x}}$, где t - коэффициент распределения Стьюдента для заданных P и $f=n-1$, а $s_{\bar{x}} = s_x / \sqrt{n}$ - стандартное отклонение среднего:

$$P \{ \bar{x} - t_{\alpha, f} s_{\bar{x}} < \mu \leq t_{\alpha, f} s_{\bar{x}} \} = P.$$

Дополним это соотношение эквивалентным неравенством

$$P\{|\bar{x} - \mu| > t_{\alpha, f} s_{\bar{x}}\} \leq 1 - P = \beta \quad (\beta - \text{уровень значимости}),$$

в соответствии с которым все значения разности $\bar{x} - \mu$, превосходящие по абсолютному значению $t_{\alpha, f} s_{\bar{x}}$, следует считать значимо отличными от нуля. Разности, меньшие $t_{\alpha, f} s_{\bar{x}}$, можно рассматривать как следствие случайного разброса в оценке выборочного параметра \bar{x} .

В соответствии с приведенным принципом при сравнении средних принято придерживаться следующей схемы: найти выборочные средние \bar{x}_A и \bar{x}_B и составить случайную величину, равную их разности $\bar{x}_A - \bar{x}_B$ (для удобства расчетов выбирают $\bar{x}_A > \bar{x}_B$, чтобы разность была положительна). Теперь следует найти стандартное отклонение этой величины

$$s(\bar{x}_A - \bar{x}_B) = \sqrt{s_A^2/n_A + s_B^2/n_B}. \quad (8)$$

Однако если сравнение выборочных дисперсий s_A^2 и s_B^2 с помощью F-критерия показало их однородность, лучшей оценкой обеих величин s_A и s_B может служить средневзвешенное стандартное отклонение

$$s_{A,B} = \sqrt{\frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}}. \quad (9)$$

$$\text{Тогда } s(\bar{x}_A - \bar{x}_B) = s_{A,B} \sqrt{(n_A + n_B)/(n_A \cdot n_B)}. \quad (10)$$

Теперь можно оценить значимость расхождения средних \bar{x}_A и \bar{x}_B , назначив определенный (обычно 0,01 или 0,05) уровень значимости. Выборочные средние \bar{x}_A и \bar{x}_B значимо отличаются, если их разность превосходит свое стандартное отклонение $s(\bar{x}_A - \bar{x}_B)$ более чем в $t_{\alpha, f}$ раз, где $t_{\alpha, f}$ – коэффициент Стьюдента для доверительной вероятности $P=1-\beta$ и числа степеней свободы объединенной выборки $f_{A,B}=n_A+n_B-2$. На практике обычно вычисляют значение отношения

$$t_{A,B} = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{s(\bar{x}_A - \bar{x}_B)} = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{s_{A,B}} \cdot \sqrt{\frac{n_A \cdot n_B}{n_A + n_B}} \quad (11)$$

и сравнивают его с коэффициентом Стьюдента.

Пример 1. Два аналитика (А и В), проводя анализ сплава на содержание Ве одинаковым методом, получили следующие результаты:

	В	А
n (число параллельных анализов)	5	4
\bar{x} (средний результат), %	7,32	7,44
s_x (выборочное стандартное отклонение), %	0,13	0,105

Значимо ли расхождение средних результатов у двух аналитиков для доверительной вероятности $P=0,95$ ($\beta=0,05$)?

Решение.

Найдем значение средневзвешенного стандартного отклонения $s_{A,B}$ и t-критерия:

$$s_{A,B} = \sqrt{\frac{4(0,13)^2 + 3(0,105)^2}{7}} = 0,12\%,$$

$$t_{A,B} = \frac{0,12}{0,12} \sqrt{\frac{20}{9}} = 1,49.$$

Поскольку коэффициент Стьюдента $t_{A,B}$ для $P=0,95$ и $f=7$ равен 2,37 (Таблица 1 Приложения) и, следовательно, $t_{A,B} < t_{\alpha,f}$, расхождение средних у двух аналитиков незначимо и оправдано случайным разбросом.

Расхождение экспериментально найденного результата \bar{x} и теоретически рассчитанного или постулированного значения, принимаемого за математическое ожидание μ , оценивают с помощью $t_{\bar{x},\mu}$ -критерия, совпадающего по форме с t -коэффициентом Стьюдента

$$t_{\bar{x},\mu} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s(\bar{x} - \mu)} = \frac{|\bar{x} - \mu|}{s(\bar{x})} = \frac{|\bar{x} - \mu|\sqrt{n}}{s(x)}, \quad (12)$$

где s – выборочное стандартное отклонение; n –объем выборки.

Найденное таким образом значение $t_{\bar{x},\mu}$ -критерия сравнивают с коэффициентом $t_{\alpha,f}$ для выбранного уровня значимости β и $f=n-1$. Если $t_{\bar{x},\mu} > t_{\alpha,f}$, расхождение среднего результата анализа и теоретически постулированной величины следует считать значимым.

Пример2.

Теоретическое содержание углерода в карборунде SiC составляет 30,0%. В ходе элементного анализа химик-аналитик нашел, что среднее содержание углерода \bar{x} , по данным шести параллельных анализов, равно 30,45% при значении выборочного стандартного отклонения 0,36%. Значимо ли отклонение среднего результата от теоретически ожидаемого? Значимость расхождения может означать либо несоответствие состава анализируемого образца стехиометрическому составу карборунда, либо указывать на наличие систематической погрешности в методике анализа карборунда.

Решение.

Найдем значение $t_{\bar{x},\mu}$ - критерия для рассмотренного примера:

$$t_{\bar{x},\mu} = (0,45/0,36) \cdot \sqrt{6} = 3,06.$$

Далее, задавшись числом степеней свободы $f=5$, найдем $t_{\alpha,5}$ для $\beta^{(1)}=0,05$ и $\beta^{(2)}=0,01$ ($P^{(1)}=0,95$; $P^{(2)}=0,99$). В соответствии с Таблицей 1 (Приложение) $t^{(1)}=2,57$ и $t^{(2)}=4,03$. Поскольку $t_{\bar{x},\mu} > t_{0,95;5}$, но $t_{0,99;5} > t_{\bar{x},\mu}$, расхождение среднего арифметического и теоретического содержания углерода в карборунде следует считать значимым для уровня значимости 0,05. На уровне значимости 0,01 расхождение следует считать оправданным случайным характером распределения погрешностей анализа.

4 Выявление грубых промахов

Всякие измерения обязательно предполагают применение их результатов. С самого начала следует четко определить, что экспериментальный факт является критерием истины только, если он многократно проверен и получен с высокой степенью достоверности.

Измерение, выходящее за доверительные границы (аномальный результат), может быть следствием ошибок первого и второго рода, а также результатом грубого промаха. До сих пор, и теория и прикладные методы исключения резко выделяющихся результатов разработаны плохо. Ввиду того, что проверяемая выборка может не следовать приписываемой ей статистике, не только выявление,

но и устранение аномальных результатов представляет далеко не простую и корректную процедуру.

Графический анализ результатов измерений на выбросы.

Используют две меры, носящие названия статистик Манделя h и k . Сначала для каждой лаборатории рассчитывают статистики межлабораторной совместимости посредством деления средних различий в базовых элементах (среднее значение для базового элемента минус общее среднее значение для данного уровня) на стандартные отклонения средних значений в базовых элементах (для данного уровня)

$$h_{ij} = \frac{\bar{y}_{ij} - \bar{\bar{y}}_j}{\sqrt{\frac{1}{(p_j - 1)} \sum_{i=1}^{p_j} (\bar{y}_{ij} - \bar{\bar{y}}_j)^2}} \quad (13)$$

Затем значения h_{ij} для каждого базового элемента наносят на диаграмму в последовательности увеличения индекса i , так чтобы каждому номеру лаборатории соответствовала группа значений h_{ij} , относящихся к разным уровням (Рисунок 1, Таблица 3-4 Приложения).

Далее рассчитывают статистики внутрилабораторной совместимости путем вычисления внутриэлементного стандартного отклонения

$$\sqrt{\frac{\sum s_{ij}^2}{p_j}}$$

для каждого уровня и последующего вычисления значений

$$k_{ij} = \frac{s_{ij} \sqrt{p_j}}{\sqrt{\sum s_{ij}^2}} \quad (14)$$

для каждой лаборатории в пределах каждого уровня.

Наконец значения k_{ij} для каждого базового элемента наносят на диаграмму в последовательности увеличения индекса i , так чтобы каждому номеру лаборатории соответствовала группа значений k_{ij} , относящихся к разным уровням (Рисунок 2, Таблица 3-4 Приложения).

Изучая диаграммы для h и k , можно отметить, что наглядные представления результатов для отдельных лабораторий заметно отличаются от других. Это выражается в последовательно высокой или низкой внутриэлементной вариации и/или в последовательно высоких или низких средних значениях для базовых элементов по многим уровням.

На основании полученных сведений можно:

- a) сохранить на данный момент результаты лаборатории;
- b) попросить лабораторию выполнить измерение заново (если это возможно);
- c) исключить данные лаборатории из анализа.

В диаграммах для h можно увидеть различные проявления. В одном случае все лаборатории могут иметь как положительные, так и отрицательные значения h на различных уровнях эксперимента. В другом случае отдельные лаборатории могут иметь тенденцию к представлению либо только положительных, либо только отрицательных значений h , и количество лабораторий, дающих отрицательные значения, приблизительно равно количеству лабораторий, дающих положительные

значения. Ни одно из этих проявлений не является необычным или требующим изучения, хотя во втором случае может возникнуть мысль о существовании в лаборатории некоего общего источника систематической погрешности. Однако если все значения h для одной лаборатории имеют один знак, а для прочих лабораторий - другой, то в этом случае необходимо попытаться найти причину. Также нужно искать причины расхождений, если значения h для лаборатории, во-первых, являются сравнительно большими и, во-вторых, неким систематическим образом зависят от уровня эксперимента.

Если одна из лабораторий выделяется по статистике k , имея при этом много больших значений, то должна быть установлена причина этого, указывающая на худшую повторяемость по сравнению с другими лабораториями. Например, лаборатория могла бы иметь последовательно меньшие значения, если бы не влияли такие факторы, как завышение при округлении своих данных или недостаточная чувствительность в диапазоне измерений.

Когда из части диаграммы для h или k , относящейся к некоей лаборатории, видно, что некоторые значения близки к критическим, т.е. соответствующим индикаторным линиям, нужно рассмотреть всю диаграмму для уровня. Нередко значение, представляющееся большим в части диаграммы, относящейся к лаборатории, оказывается в разумных пределах совместимым со значениями для других лабораторий на том же уровне. Однако если обнаруживается, что оно сильно отличается от значений для других лабораторий, то необходимо попытаться выяснить причину.

Критерий Кохрена предназначен для обработки внутрилабораторных расхождений результатов измерений.

Для совокупности из p стандартных отклонений s_i , рассчитанных исходя из одного и того же количества (n) результатов испытаний в базовых элементах, тестовая статистика Кохрена имеет вид

$$C = \frac{s_{\max}^2}{\sum_{i=1}^p s_i^2} \quad (15)$$

где s_{\max} - наивысшее значение стандартного отклонения в совокупности.

- a) В случае, если значение тестовой статистики меньше (или равно) 5%-ного критического значения, тестируемую позицию признают корректной.
- b) В случае, если значение тестовой статистики больше 5%-ного критического значения и меньше (или равно) 1%-ного значения, тестируемую позицию называют квазивыбросом и отмечают одной звездочкой.
- c) В случае, если значение тестовой статистики больше 1%-ного критического значения, тестируемую позицию называют статистическим выбросом и отмечают двумя звездочками.

Критические значения для критерия Кохрена представлены в Таблице 5 (Приложение).

Строго говоря, критерий Кохрена применяют лишь в случаях, когда все стандартные отклонения исходят из одного и того же количества (n) результатов измерений, полученных в условиях повторяемости. В фактических случаях это количество может меняться за счет недостающих или исключенных данных. В должным образом организованном эксперименте такие изменения в количестве результатов измерений из расчета на базовый элемент будут ограничены и ими

можно пренебречь, то есть критерий Кохрена можно использовать применительно к количеству результатов измерений n , имеющих место в большинстве базовых элементов.

При помощи критерия Кохрена проверяют только наивысшее значение в совокупности стандартных отклонений, и поэтому такая проверка является односторонней. Разброс в дисперсиях может также, разумеется, проявляться в наименьших значениях стандартных отклонений. Однако на малые значения стандартного отклонения может оказывать очень сильное влияние степень округления исходных данных, и поэтому они не очень надежны. Кроме того, представляется нецелесообразным отвергать данные лаборатории из-за того, что ею достигнута более высокая прецизионность в результатах измерений по сравнению с другими лабораториями. Поэтому критерий Кохрена считают адекватным.

Если наивысшее значение стандартного отклонения классифицировано как выброс, то оно должно быть исключено, а проверка с использованием критерия Кохрена может быть повторена на оставшихся значениях. Следует заметить, что процедура повторения может привести к излишним исключениям данных в случаях, когда нормальное распределение, принятое за основу, не является достаточно хорошей аппроксимацией. Повторное применение критерия Кохрена предлагается здесь лишь в качестве полезного средства ввиду отсутствия статистического критерия, разработанного для проверки нескольких выбросов вместе. Критерий Кохрена не разрабатывался для данной цели, и выводы при его повторном применении необходимо делать с большой осторожностью.

Поскольку в аналитической химии чаще всего речь идет о сериях с малым числом измерений, определение грубых промахов проводят с помощью критерия Диксона, применяя выборочный размах $R = x_{\max} - x_{\min}$ (выборочный размах особенно хорош для характеристики рассеяния в выборках малого объема $n < 10$).

Значение, которое может рассматриваться как грубый промах, обозначают x_1 , а n результатов упорядочивают по величине. Затем вычисляют

$$\text{для } n=3\dots7 \quad Q = \frac{x_1 - x_2}{x_1 - x_n} = \frac{|x_1 - x_2|}{R}, \quad (16a)$$

$$\text{для } n=8\dots10 \quad Q = \frac{x_1 - x_2}{x_1 - x_{n-1}}. \quad (16b)$$

Найденное значение Q сопоставляют с табличным $Q(P;n)$ (Таблица 6 Приложения). Величина x_1 считается грубым промахом, если $Q > Q(P;n)$.

В области $3 \leq n \leq 6$ в качестве приближения можно использовать:

$$Q(P = 0,95; f) \approx \frac{3,84}{n + 1}.$$

Пример.

При определении графита в сером чугуна получены следующие результаты (в % графита), упорядоченные по величине 2,86; 2,89; 2,90; 2,91; 2,99. Значение $x_5 = 2,99\%$ подозрительно велико и похоже на грубый промах.

Решение.

В соответствии с уравнением (16a) получим

$$Q = \frac{2,99 - 2,91}{2,99 - 2,86} = 0,62.$$

Из таблицы 6 (Приложение) найдем $Q(P=0,95; n=5)=0,64$. Так как $Q < Q(P; n)$, можно считать, что подозрительное значение не грубый промах. В дальнейших расчетах его надо учитывать наряду с другими результатами.

Если в результате проверки не удастся интерпретировать как грубый промах результат, явно выпадающий из ряда данных, тогда стоит воспользоваться для характеристики ряда измерений медианой \tilde{x} . Однако надо иметь в виду, что, например, при сравнении нескольких серий измерений – нельзя одновременно использовать и медиану, и среднее.

5 Задачи (расчет стандартного отклонения, погрешности, применение F-критерия, t-критерия Стьюдента, критерия Диксона)

1. Результат измерения давления 1,0600 Па, погрешность $\pm 0,001$. Запишите результат, пользуясь правилом округления.
2. Пользуясь правилом округления, как следует записать результаты 148935 и 575,3455, если первая из заменяемых цифр является пятой по счету (слева направо)?
3. Напишите округленные до целых следующие результаты измерений: 1234,50 мм; 8765,50 кг; 43210,500 с.
4. Шестикратное взвешивание слитка из драгоценного металла дало следующие результаты: 72,361; 72,357; 72,352; 72,346; 72,344; 72,340 г. Определите доверительный интервал для среднего значения при доверительной вероятности P , равной 0,99; $\bar{x} = 72,350$ г.
5. При 10 измерениях длины металлического бруска получены следующие результаты: 358,59; 358,55; 358,53; 358,52; 358,51; 358,49; 358,48; 358,46; 358,45; 358,42 мм. Определите вероятность того, что погрешность среднего значения $\bar{x}=358,50$ мм не выйдет за границы интервала $\pm 0,05$ мм. Какими данными для этого необходимо располагать?
6. При фотометрическом определении меди в растворе получили следующие данные (г/л): $5,1 \cdot 10^{-3}$; $5,5 \cdot 10^{-3}$; $5,4 \cdot 10^{-3}$; $5,8 \cdot 10^{-3}$; $5,2 \cdot 10^{-3}$. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $P=0,95$).
7. В серебряной монете при анализе параллельных проб получили следующее содержание серебра, %: 99,04; 90,12; 89,92; 89,94; 90,08; 90,02. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $P=0,95$).
8. При определении сурьмы в сплаве объемным методом получили следующие данные, %: 11,95; 12,03; 11,98; 12,04. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения (для $P=0,95$).
9. При анализе воды на содержание сульфатов получены следующие результаты $[SO_4^{2-}]$, мг/л: 6,08; 6,13; 6,03; 6,18; 6,11. Представьте результат анализа с доверительной вероятностью 95%.
10. Вычислить стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 95\%$) по результатам определения содержания кальция в минеральной воде, г/л: 0,170; 0,161; 0,183; 0,158; 0,175; 0,166; 0,155.
11. Три аликвотные части 0,0500 М ($f = \frac{1}{2}$) раствора $Na_2B_4O_7$ по 15,00 мл оттитрованы раствором HCl. На титрование было израсходовано

соответственно 10,05; 10,10; 10,07 мл HCl. Вычислить границы доверительного интервала среднего значения концентрации HCl при доверительной вероятности 95%.

12. Вычислить доверительные интервалы определения ацетилсалициловой кислоты в лекарственном препарате при $P=95\%$ и $P = 99\%$, если по результатам анализа содержание кислоты в одной таблетке составило, г: 0,493; 0,510; 0,528; 0,472; 0,508.
13. Найдите медиану результатов определения кальция в природной воде (мг/мл): 4,25; 4,00; 4,00; 4,41; 4,60.
14. При полярографическом определении кадмия в алюминиевом сплаве было найдено следующее содержание элемента (в %): 0,730; 0,720; 0,730; 0,740. Рассчитать стандартное отклонение среднего результата и относительную погрешность анализа.
15. Определение ванадия в нефтяных битумах методом атомной абсорбции показало следующие результаты (в %): 0,080; 0,078; 0,087; 0,080; 0,088; 0,083; 0,072; 0,082. Рассчитать стандартное отклонение среднего результата и относительную погрешность анализа.
16. При спектрофотометрическом определении никеля в коксе получены следующие данные (в %): 0,084; 0,091; 0,083; 0,090; 0,088; 0,090; 0,090; 0,089. Рассчитать стандартное отклонение среднего результата и относительную погрешность анализа.
17. При определении константы равновесия реакции комплексообразования циркония (IV) с пиридилазорезорцином в кислой среде были найдены следующие результаты (в логарифм. ед.): 3,51; 3,60; 3,46; 3,27; 3,31. Рассчитать доверительный интервал среднего значения параметра химической реакции (для $P=0,95$).
18. При определении калия по перхлоратному методу получены следующие результаты для четырех образцов:
15,01; 15,03; 15,00; 15,02.
40,00; 40,03; 40,04; 40,02.
50,01; 50,03; 50,04; 50,03.
90,03; 90,04; 90,00; 90,01.

Вычислить среднюю квадратичную погрешность анализа нескольких проб с различным содержанием определяемого компонента.

19. По данным анализа восьми проб стали с двукратным определением содержания марганца:

0,68 1,01 1,25 0,54 0,41 0,72 0,92 0,84
0,69 1,00 1,24 0,52 0,38 0,75 0,95 0,87

Вычислить среднюю квадратичную погрешность анализа нескольких проб с различным содержанием определяемого компонента.

20. При анализе стали на содержание углерода были получены следующие значения % C для трех различных проб:

0,11 0,41 1,01
0,12 0,42 1,02
0,11 0,42 1,02

Требуется установить, как зависит относительное стандартное отклонение s_r от содержания углерода.

21. Анализ пиролюзита на содержание марганца дал следующие результаты (% Mn): 30,41; 30,68; 30,35; 30,15 $I_{обр}$
 20,15; 20,41; 20,52; 20,28 $II_{обр}$
 15,20; 15,30; 15,40; 15,50 $III_{обр}$

Установить, как зависит относительное стандартное отклонение от содержания определяемого компонента.

22. Результаты двух параллельных определений железа в руде дали 56,47% и 56,07%. Требуется установить точность определения и количество параллельных проб, которые обеспечат с той же вероятностью точность среднего результата 1% (отр.).
23. При трехкратном определении бромных чисел нефтепродуктов для двух образцов были получены следующие средние значения бромных чисел и соответствующие им дисперсии: $\bar{x}_1 = 13,71$; $s_1^2 = 3,46 \cdot 10^{-2}$; $\bar{x}_2 = 115,25$; $s_2^2 = 1,42$. Сколько необходимо провести параллельных определений для достижения относительной точности в 3%.
24. Вычислить число параллельных определений n , чтобы при определении 0,320% кобальта в сплаве абсолютная погрешность результата не превышала $\pm 0,01\%$ при $P = 95\%$, если стандартное отклонение выборки σ равно 0,0085.
25. Рассчитать число параллельных измерений, необходимых для уменьшения доверительного интервала в 2 раза при определении рН раствора, если предварительно получены следующие результаты: 8,25; 8,41; 8,17. Доверительная вероятность 95%.
26. Установить, является ли подозрительный результат (выделено) грубым промахом. При йодометрическом определении меди в магниевых сплавах были установлены следующие значения (% Cu): 0,17; 0,19; 0,16; **0,15**; 0,17.
27. Установить, является ли подозрительный результат (выделено) грубым промахом. При анализе железной руды были найдены следующие значения (% Fe_2O_3): 38,71; 38,90; 38,62; 38,74; **38,98**.
28. Оценить по Q-критерию пригодность для статистической обработки всей серии результатов определения сульфат-ионов гравиметрическим методом, г: 0,126; 0,140; 0,119; 0,117; 0,128.
29. При нитритометрическом определении содержания p -аминобензолсульфамида в лекарственном препарате «стрептоцид» получены следующие результаты, г: 0,310; 0,298; 0,290; 0,307; 0,306; 0,285; 0,325. Оценить наличие грубого промаха и выполнить статистическую обработку результатов.
30. По результатам потенциометрического анализа нескольких проб медного сплава определена массовая доля цинка, %: 22,6; 21,9; 22,3; 23,9. Определить, следует ли исключить последний результат из данной выборки.
31. Анализ четырех проб медно-никелевого сплава показал следующие массовые доли железа, %: 0,088; 0,094; 0,098; 0,076. Определить, следует ли исключить последний результат из данной выборки.
32. Два студента определяли нормальность раствора соляной кислоты и получили следующие результаты (н.):
 1-й студент – 0,1113; 0,1112; 0,1109; 0,1111;
 2-й студент – 0,1106; 0,1103; 0,1107; 0,1105.
 Значима ли разница между результатами, полученными студентами ($P=0,99$)?
33. При определении кальция в сыворотке крови хелатометрическим и атомно-адсорбционным методами получены соответственно следующие результаты

- (мкг/мл): 104; 103; 108; 107 и 111; 109; 111. Можно ли объединить данные, полученные обоими методами, для вычисления результата определения ($P=0,95$)?
34. Йодометрический анализ двух партий медного купороса показал соответственно следующие результаты содержания основного вещества, %: **I** – 98,2; 98,7; 97,8 и **II** – 97,1; 97,7; 97,3. Можно ли объединить обе партии в одну? Используйте доверительную вероятность 95%.
 35. Сравните результаты определения концентрации рабочего раствора KMnO_4 , полученные двумя студентами, $M (f = 1/5)$: **I** - 0,04899; 0,04894; 0,04901; **II** – 0,04903, 0,04903, 0,04898.
 36. Установить, существует ли значимое различие между двумя средними значениями при анализе железной руды с результатами (% Fe_2O_3) 38,76; 38,85; 38,64; 38,72 и средней генеральной совокупности (для $n=80$) 38,94.
 37. При идентификации органического соединения были найдены следующие значения показателя преломления: 1,1225; 1,1238; 1,1230; 1,1223; 1,1228; 1,1236. Табличное значение показателя преломления 1,1242. Установить, существует ли значимое различие между двумя средними значениями при идентификации органического соединения.
 38. Рассчитать стандартное отклонение результата титрования сильной кислоты сильной щелочью, если на титрование израсходовано 21,15 мл 0,1023 М NaOH . При работе с децинормальными растворами абсолютная погрешность установления молярной концентрации (s_c) не превышает $\pm 0,0002$; погрешность измерения объема титранта (s_v) с использованием бюретки составляет $\pm 0,02$ мл, а погрешность в величине молярной массы эквивалента (s_m) мала.
 39. При бихроматометрическом определении железа (**II**) в руде получены результаты титрования, мл: 7,60; 7,63; 7,61; 7,59; 7,64. Объем пипетки 9,95 ($\pm 0,01$) мл, молярная концентрация эквивалента раствора бихромата калия 0,04959 ($\pm 9 \cdot 10^{-5}$) М, объем колбы 200,0 ($\pm 0,2$) мл, навеска руды 0,6601 ($\pm 4 \cdot 10^{-4}$) г (в скобках указаны стандартные отклонения). Найти абсолютное значение стандартного отклонения результата определения железа в руде.
 40. Рассчитать стандартное отклонение результата йодометрического определения меди, если на титрование израсходовано 12,25 мл 0,04896 М ($f = 1$) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $s_c = \pm 0,00002$; $s_v = \pm 0,10$.
 41. Рассчитать стандартное отклонение результата титрования железа (**II**) перманганатом калия, если на титрование израсходовано 7,25 мл 0,04965 М ($f = 1/5$) KMnO_4 и $s_c = \pm 0,0002$; $s_v = \pm 0,05$.
 42. Точка кипения воды изменяется на $0,1^\circ\text{C}$ при изменении давления на 2,7 мм рт. ст. Какова будет точка кипения, если барометр показал 706 мм рт. ст.?
 43. Бензиновая колонка имеет десятилитровые сосуды, которыми отмеривается бензин. Когда выгоднее покупать бензин: среди жаркого дня или утром?
 44. Как определить диаметр круглого тела, например, футбольного мяча, с помощью жесткой, несгибаемой линейки?
 45. Из крана без напора вытекает вода. Каким образом с помощью одной линейки определить скорость истечения воды, а также количество ее, вытекающее за единицу времени?

6 Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа

Цели проведения внутреннего контроля:

1. Обеспечение доверия к результатам измерений внутри лаборатории;
2. Обеспечение доверия к результатам измерений со стороны внешних организаций;
3. Повышение доверия к качеству объектов, анализируемых в лаборатории.

Внутренний контроль качества результатов анализа проводят для методик анализа с установленными показателями качества, регламентированных нормативными документами, допущенными к применению в установленном порядке.

Элементами системы внутреннего контроля являются:

1. Оперативный контроль процедуры анализа (ВОК);
2. Контроль стабильности результатов анализа.

Оперативный контроль процедуры анализа проводит исполнитель анализа с целью проверки готовности лаборатории к проведению анализа рабочих проб или оперативной оценки качества результатов анализа каждой серии рабочих проб, полученных совместно с результатами контрольных измерений.

В целом реализуемая схема контроля состоит в следующем:

1. Выбор контрольной процедуры (при отсутствии регламентации алгоритма оперативного контроля процедуры анализа в нормативном документе на методику анализа);
2. Реализация контрольной процедуры;
3. Расчет результата контрольной процедуры;
4. Расчет (установление) норматива контроля;
5. Реализация решающего правила контроля (сопоставление результата контрольной процедуры с нормативом контроля, принятие решений по результатам контроля).

Результат контрольного определения – это результат единичного анализа, выполненного для целей контроля.

Результат контрольного измерения – среднее арифметическое результатов контрольных определений.

Результат контрольной процедуры – статистическая оценка характеристики погрешности или ее составляющих, полученная на основе результатов контрольных измерений в соответствии с выбранным алгоритмом контроля.

Норматив контроля – численное значение, являющееся критерием для признания контролируемого показателя качества результатов анализа соответствующим или несоответствующим установленным требованиям.

При оперативном контроле возможно осуществить контроль повторяемости результатов параллельных определений, внутрилабораторной прецизионности, воспроизводимости, точности результатов анализа.

Контроль повторяемости проводят путем сравнения расхождения r_k n результатов параллельных определений, полученных при КХА пробы, с нормативом повторяемости – r .

Повторяемость результатов параллельных определений признают удовлетворительной, если

$$r_k = X_{\max, n} - X_{\min, n} \leq r.$$

Норматив повторяемости рассчитывают по формуле

$$r = Q(P,n)\sigma_r,$$

где $Q(P,n)$ – коэффициент, зависящий от доверительной вероятности P и числа параллельных определений n (Приложение, Таблица 7).

Пример 1.

Составляющая случайной составляющей погрешности $\sigma_r = 5,5\%$. Результаты определения содержания нитратов следующие: $x_1=2,949$ мг/дм³, $x_2=2,894$ мг/дм³. Оценить повторяемость результатов.

Решение.

$$\bar{x} = \frac{2,949 + 2,894}{2} = 2,922 \text{ мг/дм}^3$$

$$r = 2,77 \cdot 5,5 \cdot 0,01 \cdot 2,922 = 0,445 \text{ мг/дм}^3$$

$$r_k = 2,949 - 2,894 = 0,055 \text{ мг/дм}^3$$

$0,055 < 0,445$. Повторяемость результатов удовлетворительная.

Пример 2.

Диапазон содержания кальция в природной воде составляет 1,0-100 мг/дм³. В методике указано, что случайная составляющая погрешности $\sigma_R = 0,1 + 0,02 \bar{x}$ мг/дм³. По результатам анализа: $x_1=26,321$ мг/дм³, $x_2=25,922$ мг/дм³. Оценить повторяемость результатов.

Решение.

$$r = 2,77 \sigma_r$$

$$\sigma_R = \xi \sigma_r; \xi = 1,4 \text{ (для природной воды); } \sigma_R = 1,4 \sigma_r$$

$$\sigma_r = \frac{\sigma_R}{1,4}; \quad r = 2,77 \frac{\sigma_R}{1,4}$$

$$\bar{x} = \frac{26,321 + 25,922}{2} = 26,122 \text{ мг/дм}^3$$

$$\sigma_R = 0,1 + 0,02 \cdot 26,122 = 0,622 \text{ мг/дм}^3$$

$$r = 2,77 \cdot \frac{0,622}{1,4} = 1,23 \text{ мг/дм}^3; \quad r_k = 26,321 - 25,922 = 0,399 \text{ мг/дм}^3$$

$0,399 < 1,23$ – повторяемость удовлетворительная.

Внутрилабораторную прецизионность результатов анализа признают удовлетворительной, если

$$R_k = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq R_n.$$

В противном случае контрольную процедуру повторяют. При повторном превышении выявляют и устраняют причины.

Норматив внутрилабораторной прецизионности рассчитывают по формуле

$$R_n = Q(P, 2) \sigma_{R_n}.$$

Пример.

Диапазон определения воды в нефти составляет 0,03 – 1,0 %. По методике $R = 0,20\%$.

Решение.

$$R_n = 0,84 \cdot 0,20 = 0,17\%$$

$$\bar{x}_1 = 0,20\%, \quad \bar{x}_2 = 0,30\%$$

$$R_k = |0,20 - 0,30| = 0,10\%$$

0,10<0,17 – удовлетворительная внутрилабораторная прецизионность результатов анализа.

Воспроизводимость контрольных измерений, а также воспроизводимость результатов КХА рабочих проб признают удовлетворительной, если

$$R_k = |\bar{x}_1 - \bar{x}_2| \leq R.$$

Норматив воспроизводимости рассчитывают по формуле

$$R = Q(P, 2)\sigma_R.$$

Пример.

Погрешность методики составляет $\delta=20\%$ (относит.). Систематическая составляющая погрешности незначима. По данной методике в двух лабораториях получено два результата анализа: $\bar{x}_1=6,76$ мг/дм³, $\bar{x}_2=7,90$ мг/дм³.

Решение.

$$R_k = |6,76 - 7,90| = 1,14 \text{ мг/дм}^3$$

$$R = 2,77 \cdot \sigma_R; \delta = 1,96 \cdot \sigma_R$$

$$\sigma_R = \frac{20}{1,96} = 10\%$$

$$\sigma_R = 0,01 \cdot 10 \cdot \frac{x_1 + x_2}{2} = 0,01 \cdot 10 \cdot 7,33 = 0,733 \text{ мг/дм}^3$$

$$R = 2,77 \cdot 0,733 = 2,03 \text{ мг/дм}^3$$

$$R_k < R; 1,14 < 2,03.$$

Воспроизводимость результатов анализа удовлетворительная.

При оперативном контроле точности процедуры анализа могут быть использованы следующие алгоритмы:

1. с применением ОК (образец для контроля);
2. с применением метода добавок совместно с методом разбавления пробы;
3. с применением метода добавок;
4. с применением метода разбавления пробы;
5. с применением контрольной методики анализа.

Оперативный контроль точности с применением образцов для контроля (СО (стандартный образец) и АС (аттестованная смесь) состоит в сравнении результата контрольной процедуры K_k , равного разности между результатом контрольного измерения аттестованной характеристики в образце для контроля (\bar{x}) и его аттестованным значением C с нормативом ВОК точности K ($P = 0,90$):

$$|K_k| \leq K, \quad \text{где } K_k = \bar{x} - C.$$

$$K = 1,64 \frac{\Delta}{1,96} = 0,84\Delta = \Delta_{л}.$$

Если $K_k \leq K$, то точность контрольных измерений, а следовательно, точность результатов анализа рабочих проб, выполненных за период, в течение которого условия проведения анализа принимают стабильными и соответствующими условиям проведения контрольных измерений, является удовлетворительной. Если $|K_k| > K$, то контрольную процедуру повторяют, при повторном превышении K выясняют и устраняют причины появления неудовлетворительных результатов.

Пример.

Проводили анализ питьевой воды на содержание кадмия, которое должно составлять 0,0010 мг/дм³. По методике погрешность составляет $\Delta=0,4$ мкг/дм³. Фотометрическим методом было установлено содержание кадмия равное 0,0052

мг/дм³. Рассчитать норматив контроля и сделать заключение о результате анализа (с применением образцов для контроля).

Решение.

$$C=0,0010 \text{ мг/дм}^3; \Delta=4 \cdot 10^{-4} \text{ мг/дм}^3$$

$$K_k = |0,0052 - 0,0010| = 0,0042 \text{ мг/дм}^3$$

$$K=0,84 \cdot 4 \cdot 10^{-4} = 3,0 \cdot 10^{-4} \text{ мг/дм}^3$$

$$0,0042 > 3,0 \cdot 10^{-4}.$$

Точность результата анализа неудовлетворительная.

При невозможности или экономической нецелесообразности создания образца для контроля (ОК) и при возможности разбавления пробы и введения добавки используют метод добавок совместно с методом разбавления пробы. Он состоит в сравнении результата контрольной процедуры,

$$K_k = f(\bar{X}, \eta, \bar{X}', C, \bar{X}''), \text{ где}$$

\bar{X} - содержание компонента в реальной пробе,

\bar{X}' - содержание компонента в пробе, разбавленной в η раз (η должно быть не менее 1,5),

\bar{X}'' - содержание компонента в пробе, разбавленной в η раз с введенной добавкой C определяемого компонента (добавка должна составлять 50-150 % от содержания компонента в пробе, разбавленной в η раз), с нормативом ВОК точности.

Норматив ВОК точности для $P=0,90$ рассчитывают по формуле

$$K = \sqrt{\Delta_{\bar{X}, \bar{X}'}^2 + (\eta - 1)^2 \Delta_{\bar{X}, \bar{X}'}^2 + \Delta_{\bar{X}, \bar{X}''}^2}.$$

Точность контрольных измерений, а также точность результатов КХА рабочих проб признают удовлетворительной, если $K_k \leq K$,

$$\text{где } K_k = |\bar{X}'' + (\eta - 1)\bar{X}' - C - \bar{X}|.$$

Если $|K_k| > K$, то контрольную процедуру повторяют, при повторном превышении норматива контроля выявляют и устраняют причины, приведшие к неудовлетворительным результатам.

Пример.

Случайная составляющая погрешности анализа содержания катиона аммония в сточной воде составляет $\sigma_R = 0,04\bar{X} - 0,03 \text{ мг/дм}^3$, систематическая составляющая погрешности $\Delta_c = 0,1\bar{X}$ при $\bar{X} \leq 1$ и $0,2\bar{X}$ при $\bar{X} > 1$. Оцените точность результатов контрольной процедуры с применением метода добавок совместно с методом разбавления. Результаты следующие: содержание NH_4^+ -иона в разбавленной пробе с добавкой $5,5 \text{ мг/дм}^3$, в разбавленной пробе ($\eta=2$) $3,2 \text{ мг/дм}^3$, в исходной пробе $7,0 \text{ мг/дм}^3$, величина добавки (C) $3,0 \text{ мг/дм}^3$.

Решение.

$$\Delta = 1,96 \sqrt{\sigma_R^2 + \frac{\Delta_c^2}{3}}$$

$$1) \text{ для } \bar{X} = 7,0 \text{ мг/дм}^3$$

$$\Delta_c = 0,2 \cdot 7,00 = 1,4 \text{ мг/дм}^3$$

$$\sigma_R = 0,04 \cdot 7,0 - 0,03 \text{ мг/дм}^3$$

$$\Delta_{\bar{X}} = \sqrt{(0,25)^2 + \frac{1,4^2}{3}} = 1,66 \text{ мг/дм}^3$$

$$2) \text{ для } \bar{X}' = 3,2 \text{ мг/дм}^3$$

$$\Delta_c = 0,2 \cdot 3,2 = 0,64 \text{ мг/дм}^3$$

$$\sigma_R = 0,04 \cdot 3,2 - 0,03 = 0,098 \text{ мг/дм}^3$$

$$\Delta_{\bar{X}'} = 2 \sqrt{(0,098)^2 + \frac{0,64^2}{3}} = 0,77 \text{ мг/дм}^3$$

3) для $\bar{X}'' = 5,5 \text{ мг/дм}^3$

$$\Delta_c = 0,2 \cdot 5,5 = 1,1 \text{ мг/дм}^3$$

$$\sigma_R = 0,04 \cdot 5,5 - 0,03 = 0,19 \text{ мг/дм}^3$$

$$\Delta_{\bar{X}''} = 2 \sqrt{(0,19)^2 + \frac{1,1^2}{3}} = 1,33 \text{ мг/дм}^3$$

$$4) K = 0,84 \sqrt{(1,33)^2 + (0,77)^2 + (1,69)^2} = 1,92 \text{ мг/дм}^3$$

$$5) K_k = |5,5 + 3,2 - 7,0 - 3,0| = 1,3 \text{ мг/дм}^3$$

$1,3 < 1,92$, точность результатов анализа удовлетворительная.

Метод ВОК точности с использованием метода добавок применяется тогда, когда постоянная часть систематической погрешности лаборатории не значима на фоне характеристики внутрилабораторной прецизионности. Метод добавок служит для контроля мультипликативной (изменяющейся с ростом содержания компонента) систематической погрешности измерений.

Метод ВОК точности с использованием метода добавок состоит в сравнении результата контрольной процедуры $K_k = |\bar{X}' - \bar{X} - C|$ с нормативом точности. Величина добавки C должна составлять 50-150 % от содержания компонента в рабочей пробе.

Норматив ВОК точности для $P=0,90$ рассчитывают по формуле

$$K_d = 0,84 \sqrt{(\Delta_{\bar{X}'})^2 + (\Delta_{\bar{X}})^2} = 0,84 \Delta_d.$$

В частном случае, если $\Delta_{\bar{X}'} = \Delta_{\bar{X}} = \Delta$, то формула расчета норматива ВОК точности принимает вид

$$K_d = 0,84 \Delta \sqrt{2} = 1,19 \Delta.$$

Точность контрольных измерений, а также точность результатов КХА рабочих проб признают удовлетворительной, если $|K_k| \leq K_d$.

Пример.

Проведен анализ воды на содержание железа. Определяемый диапазон по методике 0,10-10,00 мг/дм³. Погрешность $\Delta = 0,15 \bar{X}$ мг/дм³. Результаты контрольного анализа: в исходной пробе - 1,35 мг/дм³, в пробе с добавкой - 2,89 мг/дм³, величина добавки (C) - 1,49 мг/дм³. Оценить результаты измерений с применением метода добавок.

Решение.

$$\bar{X} = 1,35 \text{ мг/дм}^3$$

$$\Delta_{\bar{X}} = 0,15 \cdot 1,35 = 0,20 \text{ мг/дм}^3$$

$$\bar{X}' = 2,89 \text{ мг/дм}^3$$

$$\Delta_{\bar{X}'} = 0,15 \cdot 2,89 \text{ мг/дм}^3$$

$$K = 0,84 \sqrt{0,43^2 + 0,20^2} = 0,84 \sqrt{0,18 + 0,04} = 0,39 \text{ мг/дм}^3$$

$$K_k = |2,89 - 1,35 - 1,49| = 0,05 \text{ мг/дм}^3$$

$$0,05 < 0,39$$

Точность результатов измерений удовлетворительная.

Контроль стабильности результатов анализа проводят с целью подтверждения лабораторией компетентности в обеспечении качества выдаваемых результатов анализа и оценки деятельности лаборатории в целом. Он может предусматривать следующие формы:

1. Использование контрольных карт;
2. Периодическая проверка подконтрольности процедуры выполнения анализа;
3. Оценка характеристик внутрилабораторной прецизионности, систематической погрешности лаборатории, погрешности результатов анализа и их сопоставление с установленными значениями;
4. Выборочный статистический контроль (по альтернативному признаку).

Проверку подконтрольности процедуры выполнения КХА проводят с использованием ОК или с использованием метода добавок.

Метод с использованием ОК состоит в получении L результатов контрольных измерений аттестованной характеристики СО, полученных случайным образом в течение контролируемого периода в условиях внутрилабораторной прецизионности ($L \geq 5$).

Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений – (\bar{X}), их среднеквадратическое отклонение – (s_x) и отклонение среднего значения (С) стандартного образца – (Q) по формулам

$$\bar{X} = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L X_i,$$
$$s_x = \sqrt{\frac{1}{L-1} \sum_{i=1}^L (x_i - \bar{x})^2},$$
$$\theta'_a = |\bar{X} - C|.$$

Норматив внутрилабораторной прецизионности $K_{ВП}$ для $P=0,95$ рассчитывают по формуле

$$K_{ВП} = \mu(f) \cdot \sigma_{R_{0,1}}, \quad \text{где } f=L-1,$$

$\mu(f)$ – коэффициент, учитывающий ограниченность выборки (Таблица 8 Приложения);

$\sigma_{R_{0,1}}$ – характеристика случайной составляющей погрешности результатов КХА.

Норматив правильности для $P=0,95$ рассчитывают по формуле

$$K_{П} = \sqrt{\frac{(t(f) \cdot s_x)^2}{L} + \Delta_{c,l}^2},$$

где $t(f)$ – коэффициент Стьюдента.

В том случае, когда не регламентируется систематическая составляющая погрешности (то есть когда считается незначимой), норматив контроля правильности вычисляют по формуле

$$K_{П} = \sqrt{\frac{(t(f) \cdot s_x)^2}{L} + 0,8^2 \cdot \sigma_{R_{0,1}}^2}.$$

Качество выполнения процедуры КХА признают удовлетворительным, если выполняются следующие условия:

$$s_x \leq K_{ВП} \quad \text{и} \quad \theta'_a \leq K_{П}$$

Пример.

Проводили анализ сточной воды на сухой остаток. Определяемый диапазон 50-25000 мг/дм³, $\delta=9\%$, $R_{отн}=10\%$, систематическая составляющая погрешности формируется за счет её не исключенных остатков. В условиях внутреннего статистического контроля результаты 8 измерений следующие:

N 1 2 3 4 5 6 7 8
X 365 366 366 364 363 367 368 363 мг/дм³

Оценить качество выполнения процедуры КХА (с использованием стандартного образца). Аттестованное значение стандартного образца (С) – 370 мг/дм³.

Решение.

$$\bar{X} = 365 \text{ мг/дм}^3$$

$$s_X = \sqrt{\frac{(365-365)^2 + (366-365)^2 + (366-365)^2 + (364-365)^2 + (363-365)^2 + (367-365)^2 + (368-365)^2 + (363-365)^2}{8-1}} = 2,04 \text{ мг/дм}^3$$

$$\theta'_a = |365 - 370| = 5 \text{ мг/дм}^3$$

$$K_{ВП} = \mu(f) \cdot \sigma_R$$

$$f = 8 - 1 = 7, \quad \mu = 1,42 \text{ (Таблица 8, Приложение)}$$

$$\sigma_{R_n} = 0,84 \cdot 3,61 \cdot 370 = 11,22 \text{ мг/дм}^3$$

$$K_{ВП} = 1,42 \cdot 11,22 = 15,93 \text{ мг/дм}^3$$

$$\Delta_a = 0,84 \cdot 0,01 \cdot \delta \cdot C = 0,84 \cdot 0,01 \cdot 9 \cdot 370 = 27,97 \text{ мг / дм}^3;$$

$$\sigma(\Delta_a) = \frac{\Delta_a}{1,96} = \frac{27,97}{1,96} = 14,27 \text{ мг / дм}^3$$

$$\sigma(\Delta_{c_n}) = \sqrt{\sigma(\Delta_a)^2 - \sigma_{R_n}^2} = \sqrt{14,27^2 - 11,22^2} = \sqrt{203,63 - 125,89} = 8,82 \text{ мг/дм}^3$$

$$\Delta_{c_n} = 1,96 \cdot \sigma(\Delta_{c_n})$$

$$\Delta_{c_n} = 1,96 \cdot 8,82 = 17,28 \text{ мг/дм}^3$$

$$K_{П} = \sqrt{\frac{(t(f) \cdot s_X)^2}{8} + \Delta_{c_n}^2} = \sqrt{\frac{(2,36 \cdot 2,04)^2}{8} + 17,28^2} = \sqrt{2,90 + 298,60} = 17,36 \text{ мг/дм}^3$$

$$t(P=0,95; f=7)=2,36 \text{ (Таблица 1 Приложения)}$$

$$2,04 < 15,93, \quad 5 < 17,36$$

Качество выполнения процедуры анализа удовлетворительное.

Проверку подконтрольности процедуры выполнения КХА с использованием метода добавок осуществляют на основе L результатов контрольных измерений пробы и пробы с добавкой определяемого компонента, полученных случайным образом в течение контролируемого периода ($L \geq 5$), при этом добавка должна составлять 50-150 % от содержания компонента в пробе.

Рассчитывают среднее арифметическое значение результатов контрольных измерений содержания компонента в пробе – ($\bar{\bar{X}}$), в пробе с добавкой – ($\bar{\bar{X}}_д$), среднеквадратическое отклонение результатов контрольных измерений содержания компонента в пробе без добавки – (s_x), в пробе с добавкой – ($s_x^д$) и значение разности между средним значением результатов контрольных измерений в пробе с добавкой, в пробе без добавки и величиной добавки (C) по формулам

$$\bar{\bar{X}} = \frac{1}{L} \sum_1^L \bar{X}_i, \quad \bar{\bar{X}}_д = \frac{1}{L} \sum_1^L \bar{X}_{ид}$$

$$s_x = \sqrt{\frac{1}{L-1} \sum_1^L (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}, \quad s_x^д = \sqrt{\frac{\sum_1^L (\bar{X}_{ид} - \bar{\bar{X}}_д)^2}{L-1}}, \quad \theta'_a = |\bar{\bar{X}}_д - \bar{\bar{X}} - C|.$$

Нормативы внутрилабораторной прецизионности ($K_{ВП}$ и $K_{ВП}^д$) для $P=0,95$ рассчитывают по формулам

$$K_{ВП} = \mu(f) \cdot \sigma_{R_{f,1}}, \quad f=L-1$$

$$K_{ВП}^д = \mu(f) \cdot \sigma_{R_{f,2}}.$$

Норматив правильности для $P=0,95$ вычисляют по формуле

$$K_{П} = \sqrt{\frac{(t(f) \cdot s_x)^2}{L} + (\Delta_{c_{,1}})^2 + \frac{(t(f) \cdot s_x^д)^2}{L} + (\Delta_{c_{,2}})^2}.$$

Качество выполнения процедуры КХА признают удовлетворительным, если выполняются следующие условия:

$$s_x \leq K_{ВП}, \quad s_x^д \leq K_{ВП}^д \quad \text{и} \quad \theta'_a \leq K_{П}.$$

Пример.

Проводили анализ воды на нефтепродукты. Определяемый диапазон 10-250 мг/дм³; погрешность $\Delta = 0,24 \bar{X}$ мг/дм³, Δ_c - незначимо. В условиях внутреннего статистического контроля результаты измерений следующие:

N	1	2	3	4	5	6
\bar{X}	3,91	3,92	3,94	4,00	3,95	3,98 мг/дм ³
$\bar{X}_д$	8,24	8,25	8,30	8,27	8,26	8,40 мг/дм ³

Величина добавки составляла 4,30 мг/дм³. Оценить качество выполнения процедуры КХА.

Решение.

$$\bar{\bar{X}} = 3,95 \text{ мг/дм}^3, \quad \bar{\bar{X}}_д = 8,29 \text{ мг/дм}^3$$

$$s_x = \sqrt{\frac{(3,91 - 3,95)^2 + (3,92 - 3,95)^2 + (3,94 - 3,95)^2 + (4,00 - 3,95)^2 + (3,95 - 3,95)^2 + (3,98 - 3,95)^2}{5}} = 0,03 \text{ мг/дм}^3$$

$$s_x^д = \sqrt{\frac{(8,24 - 8,29)^2 + (8,25 - 8,29)^2 + (8,30 - 8,29)^2 + (8,27 - 8,29)^2 + (8,26 - 8,29)^2 + (8,40 - 8,29)^2}{5}} = 0,06 \text{ мг/дм}^3$$

$$\theta'_{II} = |8,29 - 3,95 - 4,30| = 0,04 \text{ мг/дм}^3$$

$$\sigma_{R,II} = \frac{\Delta_{II}}{1,96} = \frac{0,24 \cdot 3,95 \cdot 0,84}{1,96} = 0,41 \text{ мг/дм}^3$$

$$K_{ВП} = 1,48 \cdot 0,41 = 0,61 \text{ мг/дм}^3; \quad f=5; \quad \mu=1,48 \text{ (Приложение, Таблица 8)}$$

$$K_{ВП}^{\text{д}} = 1,48 \frac{0,24 \cdot 8,29 \cdot 0,84}{1,96} = 1,26 \text{ мг/дм}^3$$

$$K_{II} = \sqrt{\frac{(2,57 \cdot 0,03)^2}{6} + 0,8^2 \cdot 0,41^2 + \frac{(2,57 \cdot 0,06)^2}{6} + 0,8^2 \cdot 0,85^2} = 0,76 \text{ мг/дм}^3$$

$$t(P=0,95; f=5)=2,57$$

$$0,03 < 0,61 \quad 0,06 < 1,26 \quad 0,04 < 0,76$$

Качество выполнения процедуры КХА удовлетворительное.

7 Задачи (внутрилабораторный контроль, контроль стабильности результатов анализа)

1. При определении содержания кальция в почве по ГОСТ 26487 расхождение между повторными результатами $R = 2,0\%$. Результаты определения содержания кальция: $x_1 = 205,40$ мг/100 г почвы, $x_2 = 202,89$ мг/100 г почвы. Оцените повторяемость результатов ($\xi = 2$).
2. Диапазон содержания кальция в природной воде составляет 1,0 – 100 мг/дм³ (РД 33-5.3.11). В методике указано, что случайная составляющая погрешности представлена в виде $\sigma_R = 0,1 + 0,2x$ мг/дм³. Результаты контрольной процедуры: $x_1 = 26,321$ мг/дм³, $x_2 = 25,922$ мг/дм³. Оцените их повторяемость (коэффициент ξ принять равным 1,4).
3. При содержании марганца в воде от 0,01 мг/дм³ до 2 мг/дм³ допустимое расхождение между повторными определениями составляет 15%. Указано, что систематическая составляющая погрешности не значима. Оцените результаты анализа в условиях внутрилабораторной прецизионности ($\bar{x}_1 = 0,41$ мг/дм³, $\bar{x}_2 = 0,42$ мг/дм³).
4. Проводя анализ питьевой воды, определяли мышьяк. По ГОСТ содержание мышьяка должно находиться в пределах 0,01 – 0,04 мг/дм³, а погрешность составлять $\delta = 4,9\%$, систематическая составляющая погрешности не значима. Результаты контрольной процедуры фотометрическим методом с молибдатом аммония: первичный анализ – 0,012 мг/дм³, повторный – 0,013 мг/дм³. Оцените результаты измерений в условиях внутрилабораторной прецизионности.
5. При определении марганца в почве по ГОСТ Р 50682 допустимое расхождение между повторными определениями составляет 7% (R). Оцените результаты анализа в условиях внутрилабораторной прецизионности ($\bar{x}_1 = 208$ млн⁻¹, $\bar{x}_2 = 195$ млн⁻¹).
6. Определяли железо общее по ГОСТ 4011. Для диапазона содержания общего железа в питьевой воде 0,005 – 0,30 мг/дм³ $\delta = 25\%$. Аттестованное значение образца для контроля $C = 0,1$ мг/дм³. Результаты следующие: $x_1 = 0,111$ мг/дм³, $x_2 = 0,103$ мг/дм³. Оцените точность результатов контрольной процедуры с приготовлением образцов для контроля.

7. Проведен анализ природной воды на содержание нитрит-ионов по ПНД Ф 14.1:2.4. Определяемый диапазон 0,05 – 0,09 мг/дм³. В методике выполнения измерений указано, что $r = 14\%$. Оцените точность результатов контрольной процедуры с применением образцов для контроля. Результаты: $x_1 = 0,0759$ мг/дм³, $x_2 = 0,0781$ мг/дм³. Аттестованное значение образца для контроля $C = 0,0714$ мг/дм³.
8. Погрешность анализа содержания аммония в природной воде в диапазоне 0,10 – 1,00 мг/дм³ составляет 35%, предел повторяемости $r = 28\%$ (ПНД 14.1:2.1). Результаты контрольной процедуры с применением образца для контроля следующие: $x_1 = 0,7736$ мг/дм³, $x_2 = 0,7354$ мг/дм³. Аттестованное значение образца для контроля $C = 0,7752$ мг/дм³. Оцените точность результатов.
9. Случайная составляющая погрешности анализа содержания аммиака и ионов аммония в воде по ГОСТ 4192 составляет 5,1⁰%, систематическая составляющая погрешности не значима. Оцените точность результатов контрольной процедуры с применением образцов для контроля. Результаты следующие: $x_1 = 0,1271$ мг/дм³, $x_2 = 0,1161$ мг/дм³. Аттестованное значение образца для контроля $C = 0,1100$ мг/дм³.
10. Случайная составляющая погрешности анализа содержания гидрокарбонатов в воде (ПНДФ 14.2.99) составляет 0,03С мг/дм³, систематическая составляющая $\Delta_c = 0,08С$ мг/дм³. Оцените точность результатов контрольной процедуры с применением образцов для контроля. Результаты следующие: $x_1 = 362,5$ мг/дм³, $x_2 = 359,0$ мг/дм³. Аттестованное значение образца для контроля $C = 360,0$ мг/дм³.
11. Проводили анализ питьевой воды на содержание нитрит-ионов по ГОСТ 4192. Погрешность методики $\Delta = 10\%$. Результаты: в исходной пробе – 0,081 мг/дм³; в пробе с добавкой – 0,067 мг/дм³; величина добавки (С) – 0,0498 мг/дм³. Оцените результаты измерений с применением метода добавок.
12. Турбидиметрическим методом определяли сульфаты в природной воде (ПНД Ф 14.1:2.159). В диапазоне от 10 до 50 мг/дм³ $\Delta = 20\%$, а в диапазоне св. 50 до 1000 мг/дм³ $\Delta = 15\%$, $r = 12\%$. В рабочей пробе результаты параллельных измерений имеют значения: $x_1 = 11,65$ мг/дм³, $x_2 = 12,86$ мг/дм³. В пробе с добавкой: $x_1 = 54,36$ мг/дм³, $x_2 = 60,18$ мг/дм³. Величина добавки $C_d = 46,33$ мг/дм³. Оцените точность контрольной процедуры с использованием метода добавок.
13. Проведен анализ промышленных стоков на содержание никеля. Определяемый диапазон по методике 0,005 – 0,200 мг/дм³. Погрешность выражается зависимостью $\Delta = 0,002 + 0,10\bar{x}$ мг/дм³. Результаты: в исходной пробе – 0,0076 мг/дм³, в пробе с добавкой – 0,996 мг/дм³, величина добавки (С) – 0,9880 мг/дм³. Оцените результаты измерений с применением метода добавок.
14. Жесткость питьевой воды определяли по ГОСТ Р 52407. Погрешность МИ для диапазона св. 0,4 до 12,0 °Ж составляет 15%. Результаты контрольной процедуры: в рабочей пробе $\bar{X} = 5,28$ °Ж, в разбавленной пробе $\bar{x}' = 1,08$ °Ж.

Коэффициент разбавления равен 5. Оцените точность контрольной процедуры с использованием метода разбавления.

15. Допускаемое относительное отклонение от аттестованного значения стандартного образца ($P = 0,95$) при анализе содержания подвижных соединений фосфора в почве (P_2O_5) по ГОСТ 26207 составляет 20%. Оцените точность результатов контрольной процедуры с применением метода разбавления совместно с методом добавок. Результаты следующие: содержание P_2O_5 в пробе с добавкой $11,76 \text{ млн}^{-1}$, в разбавленной в 2 раза пробе $7,94 \text{ млн}^{-1}$, величина добавки $7,00 \text{ млн}^{-1}$.
16. Определяли жесткость питьевой воды по ГОСТ Р 52407. В методике заданы следующие показатели качества:

Диапазон °Ж	Δ	r
0,1 – 0,4	0,05°Ж	0,05°Ж
0,4 – 12,0	15%	10%

Результаты контрольной процедуры в рабочей пробе – $\bar{x} = 0,55 \text{ °Ж}$; в разбавленной пробе – $\bar{x}' = 0,205 \text{ °Ж}$; в разбавленной пробе с добавкой – $\bar{x}'' = 1,04 \text{ °Ж}$. Коэффициент разбавления $\eta = 2,5$. Величина добавки $C_d = 0,7752 \text{ °Ж}$. Оцените точность контрольной процедуры с применением метода разбавления совместно с методом добавок.

17. По ГОСТ 4011 определяли содержание железа общего в питьевой воде централизованного водоснабжения. Показатели качества методики выполнения анализа имеют следующие значения:

Диапазон мг/дм ³	$\delta, \%$	$r, \%$
0,05 – 0,30	25	25
0,3 – 1,5	25	25
1,5 – 10	17,5	17,5

Получены следующие результаты: в рабочей пробе: $\bar{X} = 1,41 \text{ мг/дм}^3$, в разбавленной проб: $\bar{x}' = 0,276 \text{ мг/дм}^3$, в разбавленной пробе с добавкой: $\bar{x}'' = 1,34 \text{ мг/дм}^3$. Коэффициент разбавления равен 4. Величина добавки $C_d = 0,9998 \text{ мг/дм}^3$. Оцените точность контрольной процедуры с применением метода разбавления совместно с методом добавок.

18. Определяемый диапазон содержания железа общего в питьевой воде: 0,05 – 0,30 мг/дм³. В ГОСТ 4011 указано, что $\Delta = 25\%$, $r = 25\%$. В условиях внутрилабораторной прецизионности получены следующие результаты:

№	1	2	3	4	5
$\bar{X}, \text{ мг/дм}^3$	0,107	0,089	0,087	0,099	0,101

Аттестованное значение образца для контроля – $0,1 \text{ мг/дм}^3$. Оцените стабильность результатов анализа в форме периодической подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образцов для контроля.

19. Проводили анализ природной воды на содержание нитрит – ионов по ПНД Ф 14.1:2.4. Определяемый диапазон 0,02 – 0,05 мг/дм³, $\delta = 25\%$, $r = 20\%$. Аттестованное значение образца для контроля – $0,0306 \text{ мг/дм}^3$. В условиях внутрилабораторной прецизионности получены следующие результаты:

№	1	2	3	4	5
$\bar{X}, \text{ мг/дм}^3$	0,0292	0,0309	0,0299	0,0303	0,0312

Оцените стабильность результатов анализа в форме периодической подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образцов для контроля.

20. Проводили анализ природной воды на содержание нитрат – ионов по ПНД Ф 14.1:2.4. Определяемый диапазон 0,1 – 3,0 мг/дм³, $\delta = 18\%$, $r = 14\%$. Аттестованное значение образца для контроля – 0,0539 мг/дм³. В условиях внутрилабораторной прецизионности получены результаты:

№	1	2	3	4	5
\bar{X} , мг/дм ³	0,0551	0,0561	0,0537	0,0549	0,0553

Оцените стабильность результатов анализа в форме периодической подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образцов для контроля.

21. Определяемый диапазон содержания алюминия в воде: 1,0 – 100 мг/дм³. В методике указано, что случайная составляющая погрешности равна $\sigma_R = 0,1 + 0,2C$ мг/дм³, систематическая составляющая $\Delta_c = 0,053C$ мг/дм³. Аттестованное значение образца для контроля – 0,500 мг/дм³. В условиях внутрилабораторной прецизионности получены результаты:

№	1	2	3	4	5	6	7
\bar{X} , мг/дм ³	0,509	0,501	0,502	0,504	0,505	0,505	0,507

Оцените стабильность результатов анализа в форме периодической подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образцов для контроля.

22. Проводили анализ сточной воды на сухой остаток. Определяемый диапазон 50 – 25000 мг/дм³, $\delta = 19\%$, $R = 20\%$. Аттестованное значение образца для контроля – 132 мг/дм³. В условиях внутрилабораторной прецизионности получены следующие результаты:

№	1	2	3	4	5
\bar{X} , мг/дм ³	128	129	128	130	131

Оцените стабильность результатов анализа в форме периодической подконтрольности процедуры выполнения анализа с применением образцов для контроля.

23. Допускаемое относительное отклонение от аттестованного значения стандартного образца ($P = 0,95$) при анализе содержания подвижных соединений фосфора в почве (P_2O_5) по ГОСТ 26207 составляет 20%. Оцените точность результатов контрольной процедуры с применением метода разбавления совместно с методом добавок. Результаты следующие: содержание P_2O_5 в пробе с добавкой 11,76 млн⁻¹, в разбавленной в 2 раза пробе 7,94 млн⁻¹, величина добавки 7,00 млн⁻¹.

8 Метрологическое обеспечение косвенных количественных измерений концентраций по градуировочному графику

Зачастую методы анализа, положенные в основу методик измерений, предполагают построение градуировочных зависимостей между концентрацией определяемого компонента и аналитическим сигналом. В этом случае

неопределенность получаемых результатов определяется неопределенностями различных факторов. Разберем влияющие факторы и установим неопределенность полученного результата на примере ниже представленной измерительной задачи

Измерительная задача: определение содержания алюминия в пробах почвы. Определение проводят с использованием ксиленолового оранжевого по ГОСТ 26485-85 «Почвы. Определение обменного (подвижного) алюминия по методу ЦИНАО».

Метод измерения основан на взаимодействии ионов алюминия в слабокислой среде с ксиленоловым оранжевым, с образованием окрашенного в красный цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски пропорциональна содержанию алюминия. С помощью фотоэлектрокалориметра измеряют оптическую плотность окрашенного раствора. Содержание алюминия находят по градуировочному графику.

Алгоритм измерения

1. Приготовление основного раствора;
2. Приготовление рабочего раствора;
3. Приготовление градуировочных растворов;
4. Фотоколориметрическое измерение;
5. Построение градуировочного графика;
6. Расчет концентрации по калибровочному графику;
7. Расчет результата измерений.

Математическая модель измерения

Содержание алюминия C в анализируемой пробе, ммоль/100 г почвы вычисляют по формуле:

$$C = x_{\text{pred}},$$

где x_{pred} – содержание алюминия в солевой вытяжке исследуемой пробы почвы, найденное по градуировочной зависимости, ммоль/100 г почвы.

Анализ входных величин и оценивание их неопределенностей

1. Содержание алюминия в солевой вытяжке исследуемой пробы почвы x_{pred}

При нахождении неопределенности величины x_{pred} будут рассматриваться следующие основные источники неопределенности:

- а) случайные эффекты, результатом которых являются погрешности приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов x_i ;
- б) случайные колебания при измерении оптической плотности y , которые оказывают влияние как на отклики при градуировке y_i , так и на измеряемый отклик y_{obs} .

1.1 *Оценивание неопределенности $u(x_{\text{pred}}, x)$, обусловленной отклонениями приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов x_i*

Неопределенность $u(x_{\text{pred}}, x)$ вычисляем в соответствии с п.Е.3.4 Руководства ЕВРАХИМ/СИТАК «Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях». Следует отметить, что линейный метод наименьших квадратов, который используется в данном примере для построения градуировочной зависимости, предполагает, что неопределенности значений абсцисс (концентраций градуировочных растворов) значительно меньше, чем неопределенности значений ординат (оптической плотности). Поэтому обычные

методы расчета неопределенности концентрации вещества в растворе исследуемой пробы отражают лишь неопределенности поглощения; они не учитывают ни неопределенности в концентрации растворов для градуировки, ни неизбежной корреляции, вызванной последовательным разбавлением исходного раствора. В большинстве случаев неопределенности приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов достаточно малы, и ими можно пренебрегать. Тем не менее в иллюстративных целях рассмотрим подробный расчет стандартной неопределенности $u(x_{pred}, x)$, а также общую методику, которая может быть использована для любых аналогичных расчетов стандартных неопределенностей, возникающих из-за отклонений от приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов при использовании построения градуировочной зависимости по методу наименьших квадратов.

Стандартную неопределенность $u(x_{pred}, x)$ определяемой концентрации вещества в анализируемом растворе, обусловленную отклонениями от приписанных исходных значений концентраций x_i в градуировочных растворах определяем по приближенной формуле:

$$u(x_{pred}, x_i) \approx \frac{u(x_i)}{n}$$

где n – число значений x_i , взятых для градуировки (количество градуировочных растворов), в нашем примере $n = 7$.

Суммарную неопределенность из-за неопределенности значений концентраций всех градуировочных растворов определяем по формуле:

$$u(x_{pred}, x) = \sqrt{\sum_{i=1}^n u^2(x_{pred}, x_i)} = \sqrt{\sum_{i=1}^n \left(\frac{u(x_i)}{n}\right)^2}$$

Приготовление градуировочных растворов

Вначале готовят основной стандартный раствор алюминия путем растворения навески алюминия в дистиллированной воде с добавлением соляной кислоты и хлористого калия. Концентрация алюминия в полученном растворе должна составлять $C_1 = 0,25$ ммоль/см³. Требуемая для приготовления основного раствора масса алюминия составляет $m = 1,125$ г для получения раствора объемом $V_1 = 500$ см³.

Далее готовят рабочий раствор разбавлением основного раствора. Основной стандартный раствор отбирают пипеткой ($V_2 = 25$ см³) и переносят в мерную колбу вместимостью 250 см³ ($V_3 = 250$ см³). Доводят объем до метки 1 М раствором хлористого калия. Концентрация алюминия в полученном растворе вычисляется как:

$$C_p = \frac{V_2}{V_3} \cdot C_1 = \frac{25}{250} \cdot 0,25 = 0,025 \text{ ммоль/см}^3$$

Для приготовления i -го градуировочного раствора в мерные колбы вместимостью $V_4 = 25$ см³ наливают определенное количество рабочего раствора V_{1i} , доводят до метки 1 М раствором хлористого калия. Концентрация алюминия в i -том градуировочном растворе x_i зависит от взятого объема рабочего раствора V_{5i} и определяется выражением:

$$x_i = \frac{V_{5i}}{V_4} C_p$$

Содержание алюминия в градуировочных растворах, а также необходимые объемы рабочего стандартного раствора, которые требуется взять для их получения, составляют:

Номер раствора	Содержание алюминия в градуировочном растворе, ммоль/100 г почвы, x_i ,	Объем рабочего раствора, который необходимо взять для приготовления градуировочного раствора V_{5i} , см ³
1	0,05	0,2
2	0,10	0,4
3	0,20	0,8
4	0,30	1,2
5	0,40	1,6
6	0,50	2,0
7	0,6	2,4

Неопределенности концентраций градуировочных растворов $u(x_i)$ получают, используя относительные стандартные неопределенности входных величин, по формуле:

$$u(x_i) = x_i \sqrt{\sum_{j=1}^k \left(\frac{u(V_j)}{V_j} \right)^2 + \sum_{p=1}^t \left(\frac{u(V_p)}{V_p} \right)^2 + \left(\frac{u(m)}{m} \right)^2}$$

где x_i – концентрация вещества в градуировочном растворе, ммоль/100 г почвы;

$u(V_j)$ – стандартная неопределенность j -го объема V_j переносимого для разбавления с помощью пипетки при приготовлении градуировочного раствора с концентрацией x_i , см³, $j = 1, 2, \dots, k$;

$u(V_p)$ – стандартная неопределенность заполнения p -ой колбы объемом V_p при приготовлении градуировочного раствора с концентрацией x_i , см³, $p = 1, 2, \dots, t$;

m – масса вещества, которую берут для приготовления основного стандартного раствора заданной концентрации, г;

$u(m)$ – стандартная неопределенность массы вещества, используемого для приготовления градуировочного раствора, г.

Для процедуры приготовления градуировочных растворов при определении содержания алюминия в пробах почвы по ГОСТ 26485 выражение для расчета численного значения неопределенности концентраций градуировочных растворов запишется как:

$$u(x_i) = x_i \sqrt{\left(\frac{u(V_1)}{V_1} \right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2} \right)^2 + \left(\frac{u(V_3)}{V_3} \right)^2 + \left(\frac{u(V_4)}{V_4} \right)^2 + \left(\frac{u(V_{5i})}{V_{5i}} \right)^2 + \left(\frac{u(m_{Al})}{m_{Al}} \right)^2}$$

где x_i – концентрация алюминия в i -ом градуировочном растворе, ммоль/100 г почвы;

$u(V_1)$ – стандартная неопределенность заполнения мерной колбы объемом $V_1 = 500$ см³ при приготовлении основного стандартного раствора, см³;

$u(V_2)$ – стандартная неопределенность объема основного стандартного раствора, переносимого с помощью пипетки объемом V_2 для разбавления при приготовлении рабочего стандартного раствора, см³;

$u(V_3)$ – стандартная неопределенность заполнения мерной колбы объемом $V_3 = 250$ см³ при приготовлении рабочего стандартного раствора, см³;

$u(V_4)$ – стандартная неопределенность заполнения колбы объемом $V_4 = 25 \text{ см}^3$ при приготовлении i -ого градуировочного раствора с концентрацией $x_i, \text{ см}^3$;

$u(V_{5i})$ – стандартная неопределенность объема, переносимого для разбавления с помощью пипетки объемом V_{5i} при приготовлении i -ого градуировочного раствора с концентрацией $x_i, \text{ см}^3$;

$u(m_{Al})$ – стандартная неопределенность массы алюминия, используемого для приготовления основного стандартного раствора, г.

1.1.1 Оценивание стандартных неопределенностей объемов мерной посуды (пипеток и колб)

Стандартные неопределенности объемов мерной посуды, т.е. пипеток $u(V_j)$ и колб $u(V_p)$ состоят в свою очередь из двух основных вкладов неопределенностей:

1) неопределенность объема, возникающая из-за отклонения объема мерной посуды от номинальной вместимости при ее изготовлении $u(V_{oj}), u(V_{op})$;

2) неопределенность из-за отличия температуры мерной посуды $u(V_{tj})$ и $u(V_{tp})$ от температуры, при которой нормируется погрешность объема мерной посуды (20°C).

Стандартные неопределенности $u(V_j)$ и $u(V_p)$ вычисляются как суммарные стандартные неопределенности по следующим формулам, соответственно:

$$u(V_j) = \sqrt{u^2(V_{oj}) + u^2(V_{tj})}, \quad u(V_p) = \sqrt{u^2(V_{op}) + u^2(V_{tp})}$$

- Оценивание стандартных неопределенностей объемов мерной посуды, возникающих из-за отклонений действительных объемов от номинальных вместимостей при их изготовлении $u(V_{oj}), u(V_{op})$

Стандартные неопределенности объемов мерной посуды (пипеток и колб) $u(V_{oj}), u(V_{op})$ рассчитываются исходя из предположения о треугольном распределении вероятностей отклонений объемов от номинальных вместимостей в интервале, ограниченном пределами допускаемых погрешностей номинальных вместимостей посуды ($\pm \Delta V$) при температуре 20°C как:

$$u(V_o) = \frac{\Delta_v}{\sqrt{6}}$$

- Оценивание стандартных неопределенностей объемов мерной посуды из-за отличия температуры от той, при которой нормируется погрешность объема мерной посуды $u(V_{tj})$ и $u(V_{tp})$

Стандартные неопределенности из-за отличия температуры пипеток и колб от температуры, при которой нормируется их вместимость (20°C), рассчитывают исходя из предположения, что температура в лаборатории колеблется в пределах $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$.

Объемное расширение жидкостей существенно больше, чем стекла, поэтому учитываем только первую составляющую. Коэффициент объемного расширения воды равен $2,1 \cdot 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, что приводит к значениям границ: $\pm (V \cdot 5 \cdot 2,1 \cdot 10^{-4}) = \pm (V \cdot 10,5 \cdot 10^{-4}) \text{ дм}^3$.

Стандартную неопределенность рассчитывают исходя из предположения о прямоугольном распределении вероятностей значений объема в указанном интервале, т.е.:

$$u(V_i) = \frac{0,00105 \cdot V}{\sqrt{3}}$$

Значения стандартных неопределенностей концентраций градуировочных растворов $u(x_i)$ находят суммированием стандартных неопределенностей входных величин по формуле:

$$u(x_i) = x_i \sqrt{\left(\frac{u(V_1)}{V_1}\right)^2 + \left(\frac{u(V_2)}{V_2}\right)^2 + \left(\frac{u(V_3)}{V_3}\right)^2 + \left(\frac{u(V_4)}{V_4}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{Si})}{V_{Si}}\right)^2 + \left(\frac{u(m_{Al})}{m_{Al}}\right)^2}$$

Рассчитанные значения $u(x_i)$ представлены в таблице:

Номер раствора	x_i , ммоль/100 г почвы	$u(m)$	$u(V_1)$	$u(V_2)$	$u(V_3)$	$u(V_{Si})$	$u(V_4)$	$u(x_i)$, ммоль/100 г почвы
1	0,05	0,001	0,365	0,083	0,195	0,008	0,036	0,002
2	0,10					0,008		0,002
3	0,20					0,008		0,002
4	0,30					0,008		0,002
5	0,40					0,008		0,003
6	0,50					0,008		0,003
7	0,6					0,008		0,003

Суммарная стандартная неопределенность из-за неопределенности значений концентраций всех градуировочных растворов составит:

1.2 Оценивание неопределенности $u(x_{пред}, y)$, обусловленной случайными колебаниями величины оптической плотности

• **Построение градуировочной кривой**

Приготовленные градуировочные растворы анализируют на КФК-2, используя кювету 10,0 мм и светофильтр с максимумом пропускания 535-555 нм. Проводят измерение оптической плотности градуировочных растворов.

Рассмотрим расчет неопределенности на основании 3-х повторных результатов измерений градуировочных растворов, представленных в таблице:

Содержание алюминия в растворе, ммоль/100 г почвы	Измеренное значение оптической плотности u_i , А			
	Номер измерения			Среднее значение
	1	2	3	
0,05	0,025	0,023	0,026	0,025
0,10	0,058	0,057	0,069	0,061
0,20	0,126	0,128	0,141	0,132
0,30	0,196	0,224	0,244	0,221
0,40	0,291	0,31	0,317	0,306
0,50	0,383	0,407	0,421	0,404
0,6	0,474	0,496	0,523	0,498

На основании результатов измерений оптических плотностей градуировочных растворов и значений концентраций алюминия в градуировочных растворах строим градуировочный график, откладывая по оси абсцисс

концентрацию алюминия в градуировочных растворах, а по оси ординат – соответствующее измеренное значение ммоль оптической плотности (Рисунок 2).

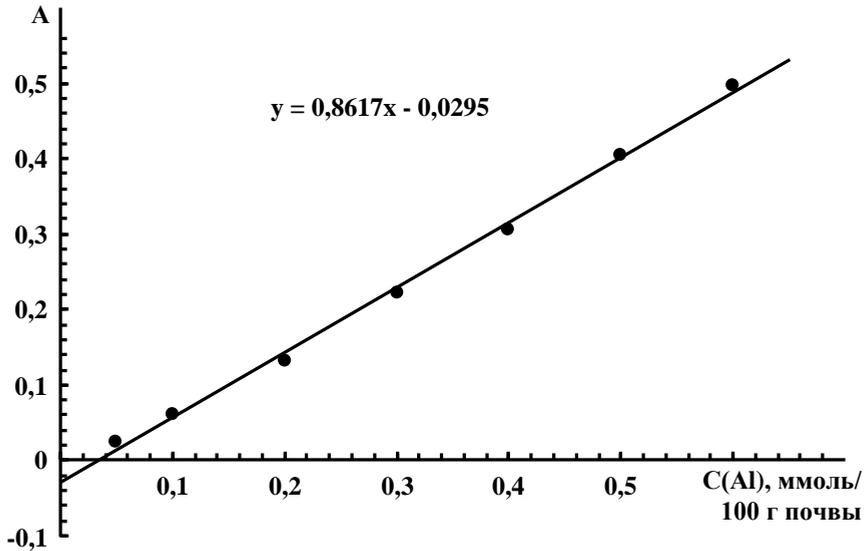


Рис.2. Градуировочный график для определения подвижного алюминия в почве по ГОСТ 26485-85

y – оптическая плотность (A);

a – точка пересечения градуировочного графика с осью ординат;

b – угловой коэффициент линейного градуировочного графика;

x – содержание алюминия в анализируемом растворе, ммоль/100 г почвы.

Неопределенность определяемого по градуировочной зависимости содержания подвижного алюминия, обусловленную изменчивостью y , вычисляем в соответствии с п. Е.3.4 Руководства ЕВРАХИМ/СИТАК по формуле:

$$u(x_{pred}, y) = \sqrt{\frac{s_0^2 + x_{pred}^2 s^2(b) + 2x_{pred} \cdot s(a)s(b)r(a,b) + s^2(a)}{b^2}}$$

где s_0 – стандартное отклонение разностей между экспериментальными величинами и найденной теоретической зависимостью (по оси ординат);

$s(a)$ – стандартная неопределенность оцененной на основании результатов измерений величины отрезка a , отсекаемого на оси ординат;

$s(b)$ – стандартная неопределенность оцененной на основании результатов измерений величины углового коэффициента b линейного графика;

k – количество измерений при определении x_{pred} , $k = 2$.

Концентрация железа x_{pred} в испытуемом растворе вычисляется по значению наблюдаемого отклика y_{obs} используя теоретическую линейную зависимость

$$x_{pred} = (y_{obs} - a)/b$$

Значения величин s_0 , $s(a)$, $s(b)$ находим, используя метод наименьших квадратов по формулам, приведенным в книге Дворкина В.И. «Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа»:

$$s_0 = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m y_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^m y_i\right)^2}{m} - \left(\sum_{i=1}^m x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m}\right)^2}{\sum_{i=1}^m x_i^2 - \frac{\left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2}{m}}}{m-2} = 0,010$$

$$s(b) = \sqrt{\frac{ms_0^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i\right)^2}} = 0,020$$

$$s(a) = s(b) \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m x_i^2}{m}} = 0,007$$

Неопределенность $u(x_{pred}, y)$, обусловленная случайными колебаниями величины оптической плотности будет равна:

$$u(x_{pred}, y) = \sqrt{\frac{\frac{s_0^2}{k} + x_{pred}^2 s^2(b) + 2x_{pred} \cdot s(a)s(b)r(a, b) + s^2(a)}{b^2}} = 0,010 \text{ ммоль/100 г почвы}$$

Суммарная стандартная неопределенность определяемой концентрации алюминия в испытуемом растворе исследуемой пробы $u(x_{pred})$ рассчитывается с помощью квадратичного суммирования стандартных неопределенностей, обусловленных отклонениями приписанных исходных значений концентраций градуировочных растворов $u(x_{pred}, x)$ и случайными колебаниями величины оптической плотности $u(x_{pred}, y)$:

$$u(x_{pred}) = \sqrt{u^2(x_{pred}, x) + u^2(x_{pred}, y)}$$

Подставляя найденные значения стандартных неопределенностей и округляя результат до двух значащих цифр получаем:

$$u(x_{pred}) = \sqrt{0,001^2 + 0,010^2} = 0,010 \text{ ммоль/100 г почвы}$$

Полученный результат оказался полностью обусловленным одним только вкладом – стандартной неопределенностью, вызванной случайными колебаниями величины оптической плотности $u(x_{pred}, y)$, и равным этому значению.

Оценка измеряемой величины

Численное значение измеряемой величины – содержания обменного (подвижного) алюминия в солевой вытяжке пробы почвы вычисляем по формуле математической модели, используя значения оценок входных величин, представленные в предыдущих пунктах:

$$C = \frac{x_{pred} \cdot V_{dil}}{V} = 0,215 \text{ ммоль/100 г почвы}$$

Суммарная стандартная неопределенность

Стандартную неопределенность измеряемой величины C находим, как суммарную стандартную неопределенность, используя относительные стандартные неопределенности величин, входящих в уравнение математической модели

$$\begin{aligned}
 u(C) &= C \sqrt{\left(\frac{u(x_{pred})}{x_{pred}}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{dil})}{V_{dil}}\right)^2} = \\
 &= 0,215 \sqrt{\left(\frac{0,011}{0,215}\right)^2} = 0,010 \text{ ммоль/100 г почвы}
 \end{aligned}$$

Расширенная неопределенность

Расширенную неопределенность $U(C)$ получаем путем умножения стандартной неопределенности содержания обменного (подвижного) алюминия в солевой вытяжке пробы почвы $u(C)$ на коэффициент охвата k , равный 2 в предположении нормального распределения для уровня доверия приблизительно 95 %:

$$U(C) = 2 \cdot u(C) = 0,010 \cdot 2 = 0,020 \text{ ммоль/100 г почвы}$$

Полный результат измерения

Полный результат измерения, состоящий из оценки измеряемой величины (с точностью до двух знаков после запятой) и расширенной неопределенности, представляем в виде записи:

«Содержание обменного (подвижного) алюминия в пробе почвы составило $(0,22 \pm 0,02)$ ммоль/100 г почвы.

Указанная расширенная неопределенность является произведением стандартной неопределенности и коэффициента охвата $k = 2$, основанного на предполагаемом нормальном распределении, и определяет интервал, соответствующий вероятности охвата приблизительно равной 95 %»

Рекомендуемая литература

1. Брянский Л.Н., Дойников А.С. Краткий справочник метролога. М.: Изд-во стандартов, 1991. - 79 с.
2. ГОСТ Р ИСО 5725-1-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 1. Основные положения и определения. - М.: Госстандарт России, 2002. - 32 с.
3. ГОСТ Р ИСО 5725-2-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. - М.: Госстандарт России, 2002. - 51 с.
4. ГОСТ Р ИСО 5725-4-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 4. Основные методы определения правильности стандартного метода измерений. - М.: Госстандарт России, 2002. - 34 с.
5. ГОСТ Р ИСО 5725-6-2002 Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Часть 6. Использование значений точности на практике. - М.: Госстандарт России, 2002. - 51 с.
6. Дерффель К. Статистика в аналитической химии: Пер.с нем. - М.: Мир, 1994. - 268 с.
7. Дорохова Е.Н., Прохорова Г.В. Задачи и вопросы по аналитической химии. М.: Изд-во Московского ун-та, 1984. - 216 с.
8. РМГ 54-2012 ГСИ. Характеристики градуировочных средств измерений состава и свойств веществ и материалов. Методика выполнения измерений с использованием стандартных образцов. - М.: ИПК Издательство стандартов, 2004. - 15 с.
9. РМГ 76-2014 ГСИ. Внутренний контроль качества результатов количественного химического анализа. - М.: Стандартиформ, 2016. - 114 с.
10. РМГ 91-2009 ГСИ. Совместное использование понятий «погрешность измерения» и «неопределенность измерения». Общие принципы. - М.: Стандартиформ, 2009. - 12 с.
11. Романенко В.Н., Орлов А.Г., Никитина Г.В. Книга для начинающего исследователя-химика. - Л.: Химия, 1987. - 279 с.
12. Сборник задач по аналитической химии. - Казань: Изд-во Казанского ун-та, 1987. - 254 с.
13. Шабалин С.А. Прикладная метрология в вопросах и ответах. - М.: Изд-во стандартов, 1990. - 189 с.
14. Дворкин В.И. Метрология и обеспечение качества количественного химического анализа. - М.: Химия, 2001. - 263 с.
15. Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: Рук. ЕВРАХИМ/СИТАК/ Пер. с англ. Р.Л. Кадиса [и др.]. - 2 изд. - СПб., 2002. - 141 с.

Приложение

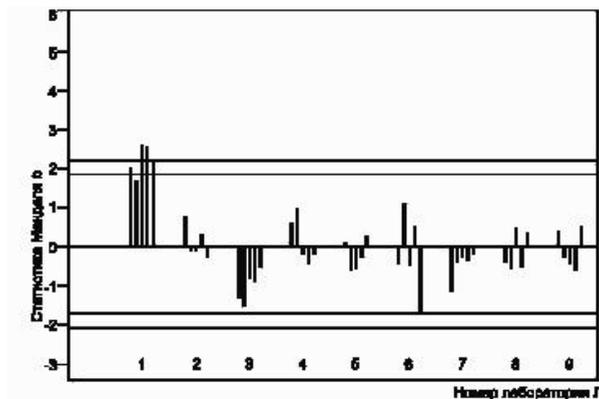


Рис. 1 Значения статистики межлабораторной совместимости Манделя h , сгруппированные по лабораториям

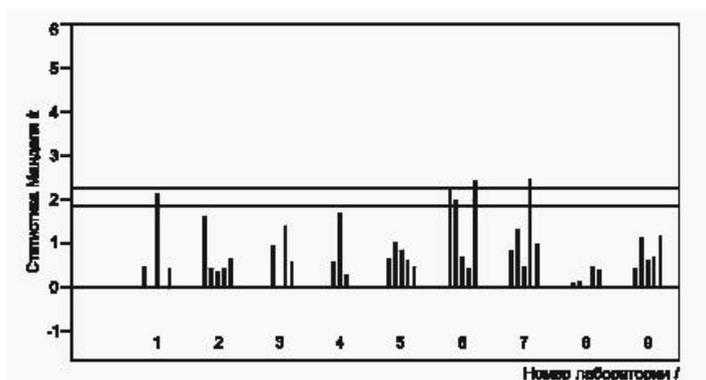


Рис. 2 Значения статистики внутрилабораторной совместимости k , сгруппированные по лабораториям

Таблица 1 Значения коэффициента Стьюдента, t

f	$P=0,90$	$P=0,95$	$P=0,98$	$P=0,99$
1	6,31	12,7	31,8	63,6
2	2,92	4,30	6,97	9,93
3	2,35	3,18	4,54	5,84
4	2,13	2,78	3,75	4,60
5	2,02	2,57	3,37	4,03
6	1,94	2,45	3,14	3,71
7	1,90	2,36	3,00	3,50
8	1,86	2,31	2,90	3,36
9	1,83	2,26	2,82	3,25
10	1,81	2,23	2,76	3,17
11	1,80	2,20	2,72	3,11
12	1,78	2,18	2,68	3,05

Таблица 2 Процентные точки для F-распределения в зависимости от чисел степеней свободы k_1 и k_2

Уровень значимости $\alpha = 0,01$												
k_2	k_1											
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	4052	4999	5403	5625	5764	5859	5928	5981	6022	6056	6082	6106
2	98,49	99,00	99,17	99,25	99,30	99,33	99,34	99,36	99,38	99,40	99,41	99,42
3	34,12	30,81	29,46	28,71	28,24	27,91	27,67	27,49	27,34	27,23	27,13	27,05
4	21,20	18,00	16,69	15,98	15,52	15,21	14,98	14,80	14,66	14,54	14,45	14,37
5	16,26	13,27	12,06	11,39	10,97	10,67	10,45	10,27	10,15	10,05	9,96	9,89
6	13,74	10,92	9,78	9,15	8,75	8,47	8,26	8,10	7,98	7,87	7,79	7,72
7	12,25	9,55	8,45	7,85	7,46	7,19	7,00	6,84	6,71	6,62	6,54	6,47
8	11,26	8,65	7,59	7,01	6,63	6,37	6,19	6,03	5,91	5,82	5,74	5,67
9	10,56	8,02	6,99	6,42	6,06	5,80	5,62	5,47	5,35	5,26	5,18	5,11
10	10,04	7,56	6,55	5,99	5,64	5,39	5,21	5,06	4,95	4,85	4,78	4,71
11	9,65	7,20	6,22	5,67	5,32	5,07	4,88	4,74	4,63	4,54	4,46	4,40
12	9,33	6,93	5,95	5,41	5,06	4,82	4,65	4,50	4,39	4,30	4,22	4,16
13	9,07	6,70	5,74	5,20	4,86	4,62	4,44	4,30	4,19	4,10	4,02	3,96
14	8,86	6,51	5,56	5,03	4,69	4,46	4,28	4,14	4,03	3,94	3,86	3,80
15	8,68	6,36	5,42	4,89	4,56	4,32	4,14	4,00	3,89	3,80	3,73	3,67
16	8,53	6,23	5,29	4,77	4,44	4,20	4,03	3,89	3,78	3,69	3,61	3,55
17	8,40	6,11	5,18	4,67	4,34	4,10	3,93	3,79	3,68	3,59	3,52	3,45
Уровень значимости $\alpha = 0,05$												
1	161	200	216	225	230	234	237	239	241	242	243	244
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,36	19,37	19,38	19,39	19,40	19,41
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,88	8,84	8,81	8,78	8,76	8,74
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96	5,93	5,91
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,78	4,74	4,70	4,68
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06	4,03	4,00
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,63	3,60	3,57
8	5,32	4,46	4,04	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,34	3,31	3,28
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,13	3,10	3,07
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,97	2,94	2,91
11	4,84	3,86	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,86	2,82	2,79
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,92	2,85	2,80	2,76	2,72	2,69
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,84	2,77	2,72	2,67	2,63	2,60
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,77	2,70	2,65	2,60	2,56	2,53
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,70	2,64	2,59	2,55	2,51	2,48
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49	2,45	2,42
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,62	2,55	2,50	2,45	2,41	2,38

Таблица 3 Индикаторы для статистик Манделя h и k на 1%-ном уровне значимости

p	h	k								
		n								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,15	1,71	1,64	1,58	1,53	1,49	1,46	1,43	1,41	1,39
4	1,49	1,91	1,77	1,67	1,60	1,55	1,51	1,48	1,45	1,43
5	1,72	2,05	1,85	1,73	1,65	1,59	1,55	1,51	1,48	1,46
6	1,87	2,14	1,90	1,77	1,68	1,62	1,57	1,53	1,50	1,47
7	1,98	2,20	1,94	1,79	1,70	1,63	1,58	1,54	1,51	1,48
8	2,06	2,25	1,97	1,81	1,71	1,65	1,59	1,55	1,52	1,49
9	2,13	2,29	1,99	1,82	1,73	1,66	1,60	1,56	1,53	1,50
10	2,18	2,32	2,00	1,84	1,74	1,66	1,61	1,57	1,53	1,50
11	2,22	2,34	2,01	1,85	1,74	1,67	1,62	1,57	1,54	1,51
12	2,25	2,36	2,02	1,85	1,75	1,68	1,62	1,58	1,54	1,51
13	2,27	2,38	2,03	1,86	1,76	1,68	1,63	1,58	1,55	1,52
14	2,30	2,39	2,04	1,87	1,76	1,69	1,63	1,58	1,55	1,52
15	2,32	2,41	2,05	1,87	1,76	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52
16	2,33	2,42	2,05	1,88	1,77	1,69	1,63	1,59	1,55	1,52
17	2,35	2,44	2,06	1,88	1,77	1,69	1,64	1,59	1,55	1,52
18	2,36	2,44	2,06	1,88	1,77	1,70	1,64	1,59	1,56	1,52
19	2,37	2,44	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,59	1,56	1,53
20	2,39	2,45	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53
21	2,39	2,46	2,07	1,89	1,78	1,70	1,64	1,60	1,56	1,53
22	2,40	2,46	2,08	1,90	1,78	1,70	1,65	1,60	1,56	1,53
23	2,41	2,47	2,08	1,90	1,78	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
24	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
25	2,42	2,47	2,08	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
26	2,43	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
27	2,44	2,48	2,09	1,90	1,79	1,71	1,65	1,60	1,56	1,53
28	2,44	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53
29	2,45	2,49	2,09	1,91	1,79	1,71	1,65	1,60	1,57	1,53
30	2,45	2,49	2,10	1,91	1,79	1,71	1,65	1,61	1,57	1,53

p – количество лабораторий для данного уровня;

n – количество параллельных определений в пределах каждой лаборатории для данного уровня

Таблица 4 Индикаторы для статистик Манделя h и k на 5%-ном уровне значимости

p	h	k								
		n								
		2	3	4	5	6	7	8	9	10
3	1,15	1,65	1,53	1,45	1,40	1,37	1,34	1,32	1,30	1,29
4	1,42	1,76	1,59	1,50	1,44	1,40	1,37	1,35	1,33	1,31
5	1,57	1,81	1,62	1,53	1,46	1,42	1,39	1,36	1,34	1,32
6	1,66	1,85	1,64	1,54	1,48	1,43	1,40	1,37	1,35	1,33
7	1,71	1,87	1,66	1,55	1,49	1,44	1,41	1,38	1,36	1,34
8	1,75	1,88	1,67	1,56	1,50	1,45	1,41	1,38	1,36	1,34
9	1,78	1,90	1,68	1,57	1,50	1,45	1,42	1,39	1,36	1,35
10	1,80	1,90	1,68	1,57	1,50	1,46	1,42	1,39	1,37	1,35
11	1,82	1,91	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,39	1,37	1,35
12	1,83	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,42	1,40	1,37	1,35
13	1,84	1,92	1,69	1,58	1,51	1,46	1,43	1,40	1,37	1,35
14	1,85	1,92	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,37	1,35
15	1,86	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
16	1,86	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
17	1,87	1,93	1,70	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
18	1,88	1,93	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
19	1,88	1,93	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
20	1,89	1,94	1,71	1,59	1,52	1,47	1,43	1,40	1,38	1,36
21	1,89	1,94	1,71	1,60	1,52	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
22	1,89	1,94	1,71	1,60	1,52	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
23	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,47	1,44	1,41	1,38	1,36
24	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
25	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
26	1,90	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
27	1,91	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
28	1,91	1,94	1,71	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
29	1,91	1,94	1,72	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36
30	1,91	1,94	1,72	1,60	1,53	1,48	1,44	1,41	1,38	1,36

p – количество лабораторий для данного уровня;
 n – количество параллельных определений в пределах каждой лаборатории для данного уровня

Таблица 5 Критические значения для критерия Кохрена

p	n = 2		n = 3		n = 4		n = 5		n = 6	
	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%	1%	5%
2	-	-	0,995	0,975	0,979	0,939	0,959	0,906	0,937	0,877
3	0,993	0,967	0,942	0,871	0,883	0,798	0,834	0,746	0,793	0,707
4	0,968	0,906	0,864	0,768	0,781	0,684	0,721	0,629	0,676	0,590
5	0,928	0,841	0,788	0,684	0,696	0,598	0,633	0,544	0,588	0,506
6	0,883	0,781	0,722	0,616	0,626	0,532	0,564	0,480	0,520	0,445
7	0,838	0,727	0,664	0,561	0,568	0,480	0,508	0,431	0,466	0,397
8	0,794	0,680	0,615	0,516	0,521	0,438	0,463	0,391	0,423	0,360
9	0,754	0,638	0,573	0,478	0,481	0,403	0,425	0,358	0,387	0,329
10	0,718	0,602	0,536	0,445	0,447	0,373	0,393	0,331	0,357	0,303
11	0,684	0,570	0,504	0,417	0,418	0,348	0,366	0,308	0,332	0,281
12	0,653	0,541	0,475	0,392	0,392	0,326	0,343	0,288	0,310	0,262
13	0,624	0,515	0,450	0,371	0,369	0,307	0,322	0,271	0,291	0,243
14	0,599	0,492	0,427	0,352	0,349	0,291	0,304	0,255	0,274	0,232
15	0,575	0,471	0,407	0,335	0,332	0,276	0,288	0,242	0,259	0,220
16	0,553	0,452	0,388	0,319	0,316	0,262	0,274	0,230	0,246	0,208
17	0,532	0,434	0,372	0,305	0,301	0,250	0,261	0,219	0,234	0,198
18	0,514	0,418	0,356	0,293	0,288	0,240	0,249	0,209	0,223	0,189
19	0,496	0,403	0,343	0,281	0,276	0,230	0,238	0,200	0,214	0,181
20	0,480	0,389	0,330	0,270	0,265	0,220	0,229	0,192	0,205	0,174
21	0,465	0,377	0,318	0,261	0,255	0,212	0,220	0,185	0,197	0,167
22	0,450	0,365	0,307	0,252	0,246	0,204	0,212	0,178	0,189	0,160
23	0,437	0,354	0,297	0,243	0,238	0,197	0,204	0,172	0,182	0,155
24	0,425	0,343	0,287	0,235	0,230	0,191	0,197	0,166	0,176	0,149
25	0,413	0,334	0,278	0,228	0,222	0,185	0,190	0,160	0,170	0,144
26	0,402	0,325	0,270	0,221	0,215	0,179	0,184	0,155	0,164	0,140
27	0,391	0,316	0,262	0,215	0,209	0,173	0,179	0,150	0,159	0,135
28	0,382	0,308	0,255	0,209	0,202	0,168	0,173	0,146	0,154	0,131

29	0,372	0,300	0,248	0,203	0,196	0,164	0,168	0,142	0,150	0,127
30	0,363	0,293	0,241	0,198	0,191	0,159	0,164	0,138	0,145	0,124
31	0,355	0,286	0,235	0,193	0,186	0,155	0,159	0,134	0,141	0,120
32	0,347	0,280	0,229	0,188	0,181	0,151	0,155	0,131	0,138	0,117
33	0,339	0,273	0,224	0,184	0,177	0,147	0,151	0,127	0,134	0,114
34	0,332	0,267	0,218	0,179	0,172	0,144	0,147	0,124	0,131	0,111
35	0,325	0,262	0,213	0,175	0,168	0,140	0,144	0,121	0,127	0,108
36	0,318	0,256	0,208	0,172	0,165	0,137	0,140	0,118	0,124	0,106
37	0,312	0,251	0,204	0,168	0,161	0,134	0,137	0,116	0,121	0,103
38	0,306	0,246	0,200	0,164	0,157	0,131	0,134	0,113	0,119	0,101
39	0,300	0,242	0,196	0,161	0,154	0,129	0,131	0,111	0,116	0,099
40	0,294	0,237	0,192	0,158	0,151	0,126	0,128	0,108	0,114	0,097
р - количество лабораторий для данного уровня;										
n - количество результатов измерений в базовом элементе										

Таблица 6 Числовые значения $Q(P, n)$

n	P=0,90	P=0,95	P=0,99
3	0,89	0,94	0,99
4	0,68	0,77	0,89
5	0,56	0,64	0,76
6	0,48	0,56	0,70
7	0,43	0,51	0,64
8	0,48	0,55	0,68
9	0,44	0,51	0,64
10	0,41	0,48	0,60

Таблица 7 Значения коэффициентов $Q(P,n)$, $Q'(P,n)$ для P=0,95

n	$Q(P,n)$	$Q'(P,n)$
2	2,77	1,39
3	3,31	1,74
4	3,63	1,94
5	3,86	2,08

Таблица 8 Коэффициент, учитывающий ограниченность выборки,
для $P=0,95$

f	M(f)	f	M(f)
4	1,51	15	1,29
5	1,48	16	1,28
6	1,45	17	1,27
7	1,42	18	1,27
8	1,39	19	1,26
9	1,37	20	1,25
10	1,35	30	1,21
11	1,34	40	1,18
12	1,32	50	1,16
13	1,31	70	1,14
14	1,30	100	1,12

ДЛЯ ЗАМЕТОК

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Учебное издание

Чернова Светлана Павловна
Лоханина Светлана Юрьевна

**МЕТРОЛОГИЧЕСКОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ КАЧЕСТВА
КОЛИЧЕСТВЕННОГО ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА**

Учебно-методическое пособие

Авторская редакция

Подписано в печать 30.08.2022. Формат 70x100/16.
Усл. печ. л. 6,28 Уч.-изд. л. 5,05
Тираж 29 экз. Заказ № 1525.

Издательский центр «Удмуртский университет»
426034, Ижевск, ул. Ломоносова, 4Б
Тел./факс: + 7 (3412) 916-364 E-mail: editorial@udsu.ru

Типография Издательского центра
«Удмуртский университет»
426034, Ижевск, ул. Университетская, 1, корп. 2.
Тел. 68-57-18