ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

проф. д-р Тони Венелинов
Университет по архитектура, строителство и геодезия

Университетска строителна изпитвателна лаборатория –
Лаборатория за анализ на води

УНИВЕРСИТЕТ
ПО АРХИТЕКТУРА
СТРОИТЕЛСТВО
И ГЕОДЕЗИЯ

Акценти в презентацията:

- Терминология
- Валидиране на методи за измерване
- Неопределеност на измерването
- Неопределеност на калибрирането

ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

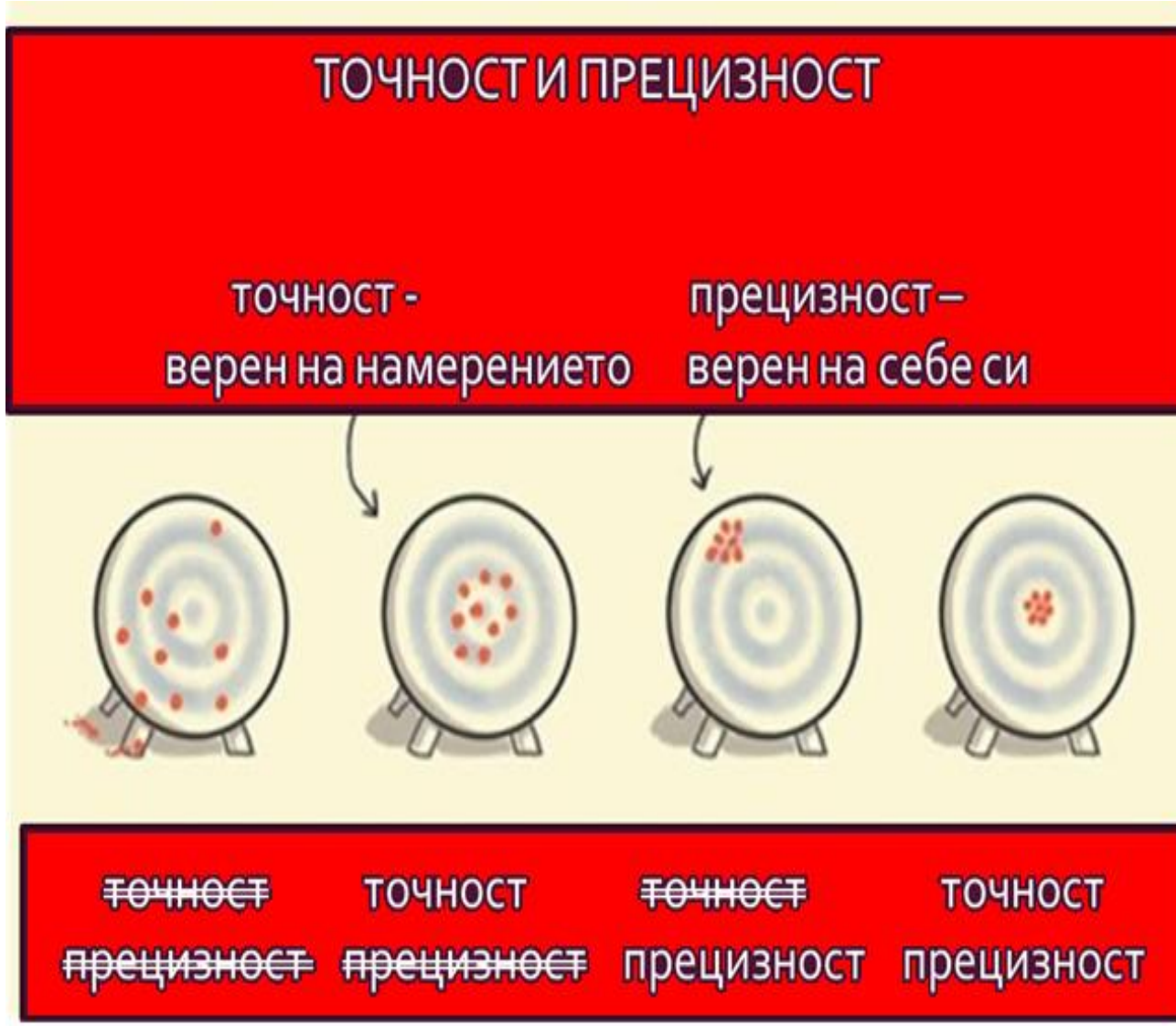
ТЕРМИНОЛОГИЯ

УНИВЕРСИТЕТ
ПО АРХИТЕКТУРА
СТРОИТЕЛСТВО
И ГЕОДЕЗИЯ

- ***Измерване*** *(ISO Guide 99) – процес на експериментално получаване на една или повече стойности, които могат да бъдат* ***логично*** *приписани на дадена величина.*
- Измерването предполага сравнение на величини или преброяване на обекти.
- ***Резултат от измерване*** *(ISO Guide 99) –* ***множество*** *от стойности на величина, приписвани на измерваната величина заедно с всяка* ***друга*** *налична приложима* ***информация****.*
- Резултатът от измерване обикновено се изразява чрез една-единствена стойност на измерваната величина и <u>неопределеността</u> на измерването.
- Ако неопределеността е пренебрежимо малка, резултатът може да се изрази чрез една-единствена стойност на измерваната величина.

- ***Точност на измерване*** *(ISO Guide 99) – близост на измерената стойност и истинската стойност на измерваната величина.*
- Точността не е величина и не ѝ се дава числена стойност.
- ***Истинност*** *(ISO Guide 99) – близост на средноаритметичното на безкраен брой повторно измерени стойности на величината и референтната стойност на величината.*
- Истинността не е величина и не ѝ се дава числена стойност.
- Свързана е със систематичната грешка на измерване (обратнопропорционално), но не е свързана със случайната грешка на измерване.

- ***Прецизност*** *(ISO Guide 99) – близост на измерените стойност, получени чрез повторни измервания на същите или подобни обекти при определени условия.*
- Прецизността обикновено се изразява числено чрез стандартно отклонение, дисперсия или коефициент на вариация при определени условия на измерване (повторяемост, междинна прецизност или възпроизводимост).



- ***Повторяемост*** *(ISO Guide 99) – прецизност на измерване при съвкупност от условия на повторяемост на измерване (една и съща измервателна процедура, едни и същи оператори, една и съща измервателна система, едни и същи работни условия и едно и също работно място, и повторни измервания на един и същ или подобни обекти за кратък период от време).*
- ***Междинна прецизност*** *(ISO Guide 99) – прецизност на измерване при условия на междинна прецизност на измерване (една и съща измервателна процедура, едно и също място, и повторни измервания на един и същ или подобни обекти за продължителен период от време, но може да включва и други условия, свързани с промени като калибриране, стандартни разтвори, оператори и измервателни системи).*
- ***Възпроизводимост*** *(ISO Guide 99) – прецизност на измерване при условия на възпроизводимост на измерване (различни местоположения, оператори, измервателни системи и повторни измервания на един и същ или подобни обекти).*

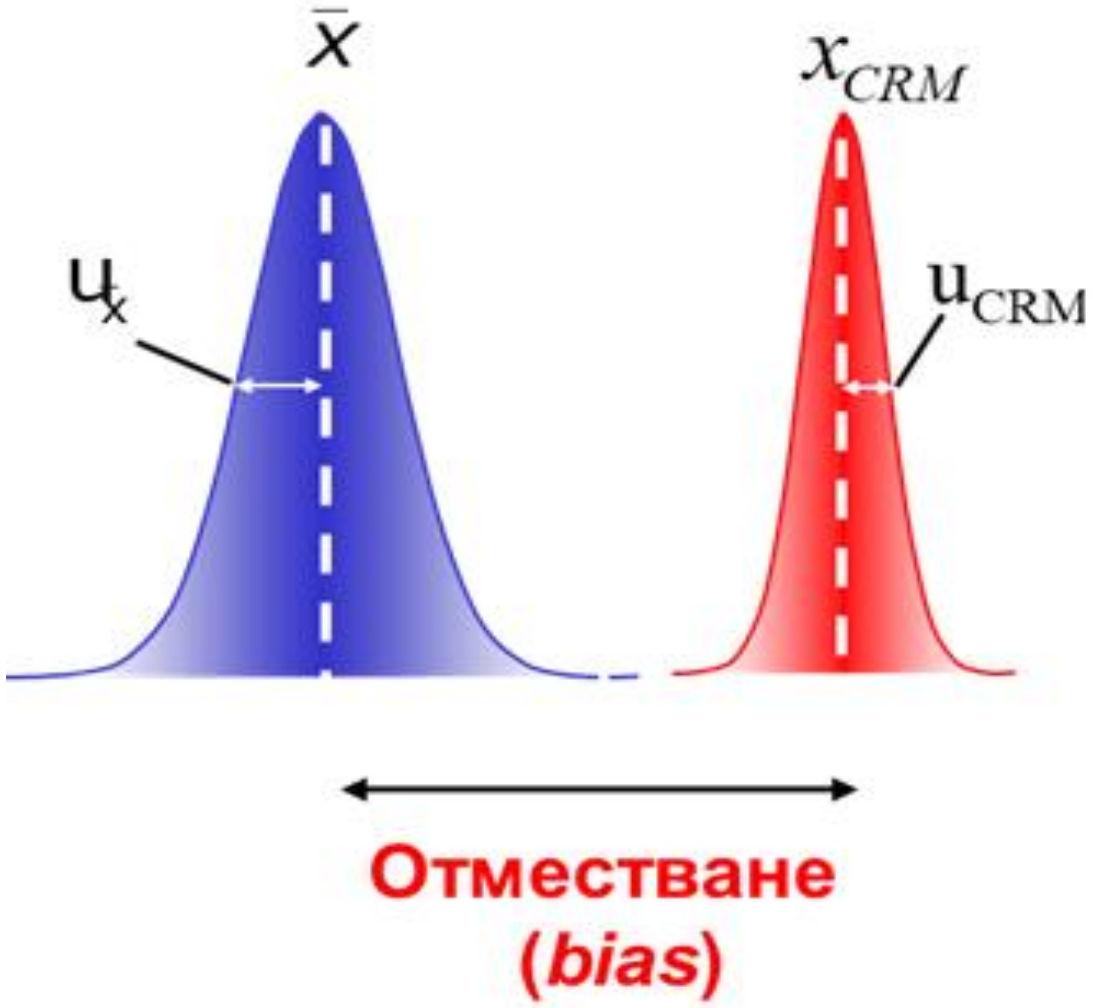
- ***Грешка на измерване*** *(ISO Guide 99) – измерена стойност на величината минус референтната стойност на величината.*
- Грешката на измерване **не е** грешка при обработване или човешка грешка.
- ***Изместване на измерване*** *(ISO Guide 99) – оценка на систематичната грешка на измерване.*
- *Систематична грешка на измерване (ISO Guide 99) – компонент на грешката на измерване, който при повторни измервания остава постоянен или се изменя по предсказуем начин.*
- Систематична грешка на измерване = грешка на измерване – случайна грешка на измерване.
- ***Случайна грешка на измерване*** *(ISO Guide 99) – компонент на грешката на измерване, който при повторни измервания се изменя по непредсказуем начин.*
- Случайна грешка на измерване = грешка на измерване – систематична грешка на измерване.

- ***Неопределеност на измерването*** *(ISO Guide 99) – неотрицателен параметър, който характеризира дисперсията на стойностите, приписани на измерваната величина, на основата на използваната информация.*
- Тя включва компоненти, възникващи от систематични влияния, каквито са компоненти, свързани с корекции и с приписаните стойности на еталоните.
- Тя може да бъде стандартна неопределеност (стандартно отклонение) или половината на широчината на интервал с определена доверителна вероятност.
- Неопределеността на измерване е свързана с определена стойност, приписана на измерваната величина.
- Изменение на тази стойност води до свързаната (със стойността) неопределеност.

ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ПРОБОВЗЕМАНЕ, ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

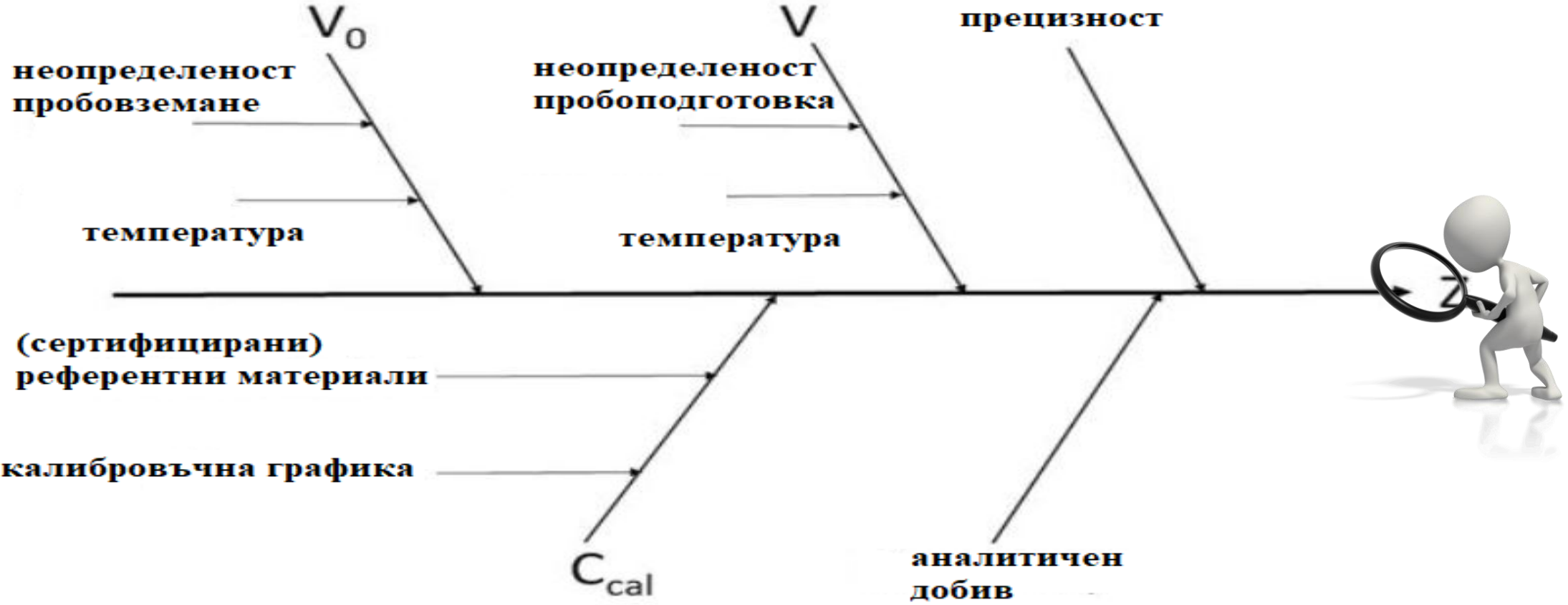
Разлика между неопределеност и грешка!

- Неопределеност – оценено съмнение относно резултат
- Грешка – разлика между измерена и истинска стойност



- ***Стандартна неопределеност*** *(ISO Guide 99) – неопределеност на измерване, изразена като стандартно отклонение.*
- ***Комбинирана неопределеност*** *(ISO Guide 99) – стандартна неопределеност на измерване, получена чрез използване на отделните стандартни неопределености на измерване, свързани с входните величини в модела на измерване.*
- ***Относителна стандартна неопределеност*** *(ISO Guide 99) – стандартна неопределеност на измерване, разделена на абсолютната стойност на измерената величина.*
- ***Разширена неопределеност*** *(ISO Guide 99) – произведение на комбинираната стандартна неопределеност на измерване и множител, по-голям от числото <u>едно</u>.*

- ***Бюджет на неопределеност*** *(ISO Guide 99) – формулиране на неопределеността на измерване, на компонентите на тази неопределеност и на тяхното изчисляване и комбиниране.*



ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

ВАЛИДИРАНЕ НА МЕТОДИ

УНИВЕРСИТЕТ
ПО АРХИТЕКТУРА
СТРОИТЕЛСТВО
И ГЕОДЕЗИЯ

Фактори, който влияят върху точността и надеждността на резултатите от изпитвания:

- човешки фактор – влияе върху всяка стъпка;
- пробовземане – влияе върху надеждността на крайния резултат;
- апаратура и лабораторни условия – влияе върху точността на измерването;
- методики и валидирани методи – влияе върху точността и надеждността на измерването и оценката на неопределеността;
- калибриране със сравнителни стандарти или материали – влияе върху точността на измерването и неопределеността;
- сравняване на резултатите с тези от други методи и/или други лаборатории – влияе върху надеждността на резултатите;
- проследимост на измерванията.

ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ПРОБОВЗЕМАНЕ, ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

- ***Верифициране*** *(ISO Guide 99) – осигуряване на обективни доказателства, че даден* ***обект*** *(процес, измервателна процедура, материал, химическо съединение или измервателна система) изпълнява определени* ***изисквания*** *(спецификации на производителя):*

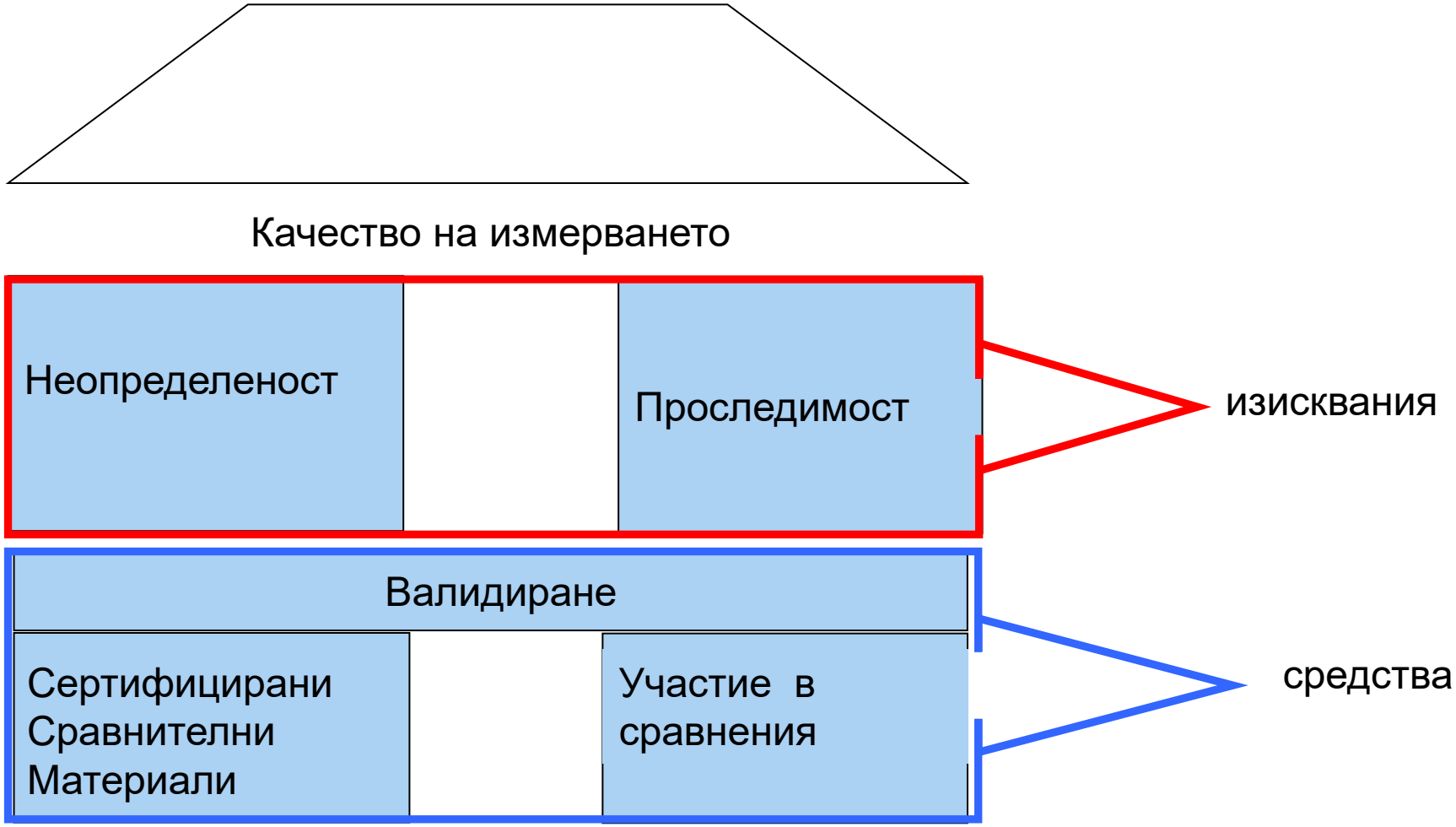
  - потвърждаване, че даден референтен материал е достатъчно хомогенен, за стойността на величината и съответната процедура за измерване, до измерван образец с маса 10 mg;

  - потвърждаване, че са постигнати техническите характеристики или законовите изисквания към измервателната система;

  - потвърждаване, че целевата неопределеност може да бъде постигната.

- Когато е приложимо, неопределеността на измерване **трябва** да бъде взета предвид.

- Проверката не трябва да се бърка с калибриране.
- Не всяка проверка е валидиране.
- ***Валидиране*** *(ISO Guide 99) – проверка дали определените изисквания са подходящи за предвидената употреба.*
- ***Метрологична сравнимост на резултати от измерване*** *(ISO Guide 99) – сравнимост на резултати от измерване на величини от даден вид, които са метрологично проследими до един и същ референтен елемент (метър, килограм, мол и др.)*


Качество на измерването
Неопределеност
Проследимост
изисквания
Валидиране
Сертифицирани Сравнителни Материали
Участие в сравнения
средства

БДС ISO/IEC 17025:

- Валидирането е потвърждаване чрез изследване и предоставяне на обективни доказателства, че определени изисквания към даден метод са изпълнени.
- Валидирането включва поставяне на изисквания, охарактеризиране на методите, както и проверка, че изискванията могат да бъдат изпълнени от тези методи.
- Методите, които са възприети или са разработени в лабораторията, стандартните методи извън обхвата на акредитация, както и промените в стандартните методи трябва да са валидирани.
- Разработеният метод трябва да се валидира, преди да бъде използван.

1 план

1 лаборант

1 показател

1 метод

1 валидиран метод

1 апарат

1 ССМ

1 ден

1 отчет

План за валидиране:

- точна дефиниция на обектите на изследване, вида на пробата и методите за анализ;
- използвани реактиви, стандартни разтвори и (сертифицирани) стандартни материали;
- съответствие с техническите процедури, заложени в наръчника по качество;
- план на експериментите;
- желани (очаквани) характеристики на метода.

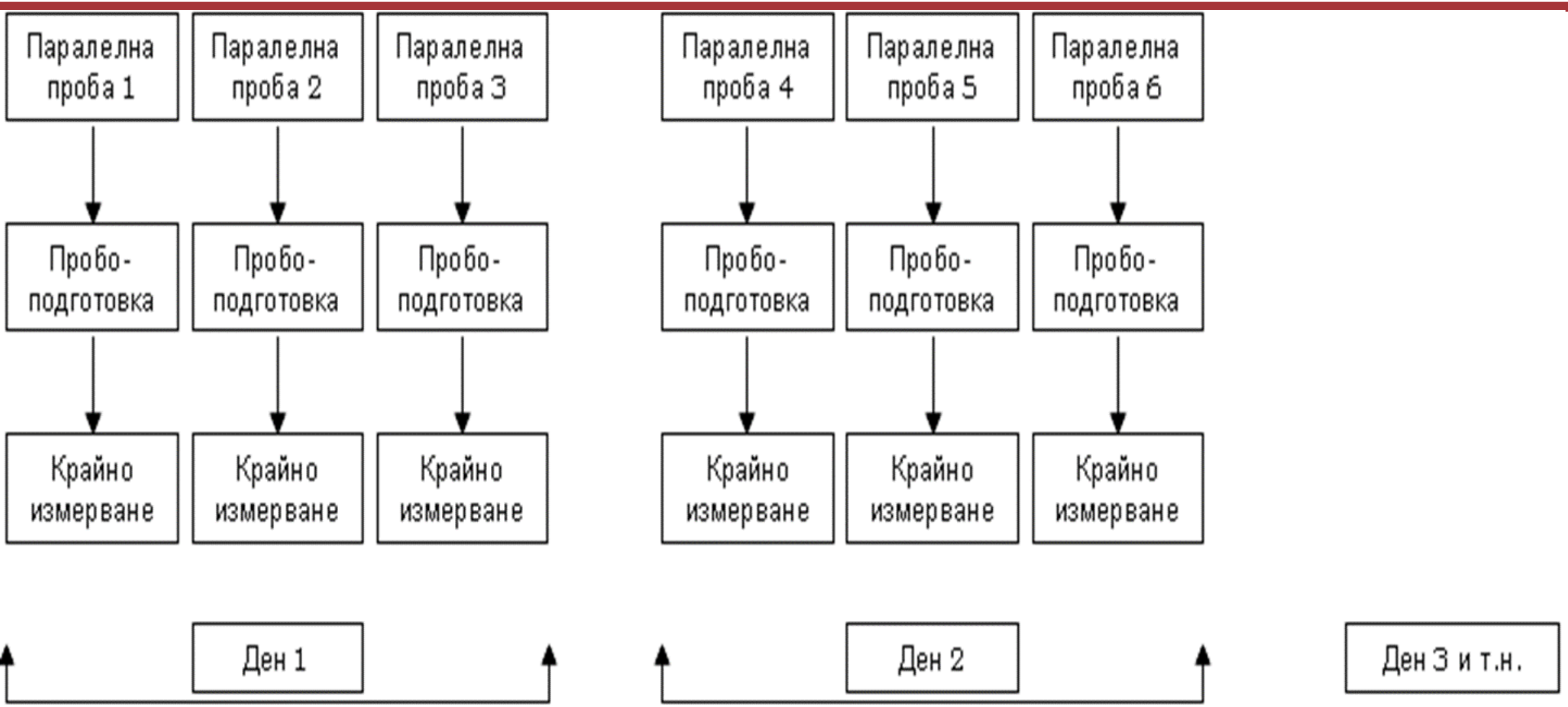
Желани (очаквани) характеристики на метода:

- корелационен коефициент на калибровъчната графика (R^2);
- граници на откриване и на определяне (LOD, LOQ);
- работен интервал;
- селективност;
- повторяемост и възпроизводимост;
- максимално разрешено стандартно отклонение;
- нива на празната проба;
- истинност (точност);
- стабилност на пробите след пробоподготовка;
- комбинирана относителна неопределеност.

ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ПРОБОВЗЕМАНЕ, ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

Планирани експерименти:

- линейост на калибровъчната графика и работен интервал - измерване на стандартни разтвори и построяване на калибровъчни графики в различни дни;
- граница на откриване/граница на определяне, ниво на празната проба и максимално относително стандартно отклонение на празната проба - измерване на 10 празни проби в 5 различни дни с различни калибровъчни графики;
- повторяемост и възпроизводимост - анализ на 3 паралелни проби в 5 различни дни с различни калибровъчни графики и оценка на влиянието на различните дни върху измерването;
- истинност - 3 паралелни измервания в 2 различни дни с различни калибровъчни графики на сертифицираната стойност сравнителен материал.


Паралелна проба 1
Паралелна проба 2
Паралелна проба 3
Паралелна проба 4
Паралелна проба 5
Паралелна проба 6
Пробо-подготовка
Пробо-подготовка
Пробо-подготовка
Пробо-подготовка
Пробо-подготовка
Пробо-подготовка
Крайно измерване
Крайно измерване
Крайно измерване
Крайно измерване
Крайно измерване
Крайно измерване
Ден 1
Ден 2
Ден 3 и т.н.

ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ НА ИЗМЕРВАНЕТО

УНИВЕРСИТЕТ
ПО АРХИТЕКТУРА
СТРОИТЕЛСТВО
И ГЕОДЕЗИЯ

Източници на неопределеност:

- пробовземане и съхранение на пробите;
- апаратурни колебания и условия на измерването;
- чистота на реагентите;
- различни оператори;
- корекция на празната проба;
- матрични ефекти от пробата;
- случайни ефекти.

- Основен принцип при измерванията:
- Измерването има неопределеност.
- Сертифицираната стойност на ССМ има неопределеност.

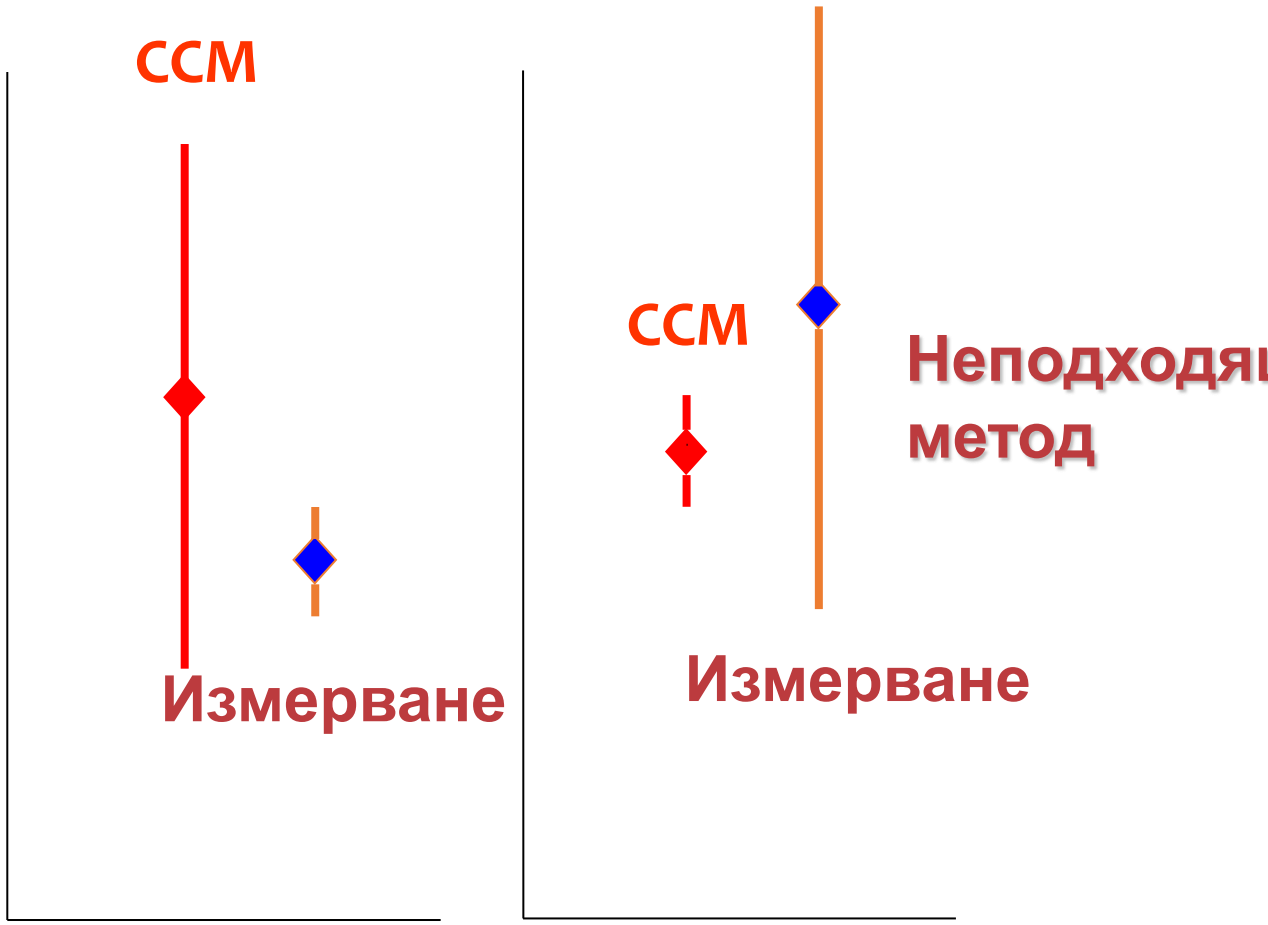
- Дали разликата между измерената и сертифицираната стойност е значима в сравнение с техните неопределености?
- Отговор:
- Разширена неопределеност на разликата (отклонението)

$$\bar{x} - \mu < 2 * \sqrt{u_{meas}^2 + u_{CRM}^2}$$

ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ПРОБОВЗЕМАНЕ, ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

- прекалено малък интервал: грешни заключения
- 20.01± 0.01 mg/L
- прекалено голям интервал: неизползваем резултат
- 20 ±10 mg/L

Неподходящо ССМ



ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ НА ИЗМЕРВАНЕТО

ISO 21748

УНИВЕРСИТЕТ
ПО АРХИТЕКТУРА
СТРОИТЕЛСТВО
И ГЕОДЕЗИЯ

$$u_c = \sqrt{u_r^2 + u_{ip}^2 + u_t^2}$$

ISO/IEC 21748

$$u_r = \frac{s_r}{\sqrt{n}}$$

Неопределеност идваща от възпроизводимостта на метода
n = брой паралелни проби

$$u_{ip} = \frac{s_d}{\sqrt{d}}$$

Неопределеност дължаща се на прецизността
Sd – вариация между дните
d – брой дни на измерване

$$u_t = \frac{s_t}{\sqrt{n_t}}$$

Неопределеност на истинската стойност
n_t = брой паралелни проби

$$u_c = \sqrt{u_r^2 + u_{ip}^2 + u_t^2}$$

$$u_r = \frac{s_r}{\sqrt{n}} = \sqrt{MS_{WithinGroups}}$$

Неопределеност дължаща се на повторяемостта на метода
n = брой паралелни проби

$$u_{ip} = \frac{s_d}{\sqrt{d}} = \sqrt{\frac{MS_{BetweenGroups} - MS_{WithinGroups}}{n_{pergroup}}}$$

Неопределеност дължаща се на междинната прецизност
S_d – вариация между дните
d – брой дни на измерване

$$u_t = \frac{s_t}{\sqrt{n_t}} = \sqrt{\frac{s_t^2}{n_t} + \frac{\sum u_{mat}^2}{n_{mat}^2}}$$

Неопределеност на истинската стойност
n_t = брой паралелни проби

Повторяемост: $= \sqrt{MS_{within}}$

Прецизност: $= \sqrt{\dfrac{MS_{between} - MS_{within}}{n_W}}$

Пример:

Ден 1:	14.1	14.5	14.4	ср. ст. ± s: 14.33 ± 0.21
Ден 2:	14.9	14.3	14.7	ср. ст. ± s: 14.50 ± 0.20
Ден 3:	14.8	14.7	14.7	ср. ст. ± s: 14.73 ± 0.06
Ден 4:	14.2	14.6	14.3	ср. ст. ± s: 14.37 ± 0.21

ср. ст. ± s: 14.48 ± 0.22

От ANOVA: повторяемост = 0.18 μg/kg
прецизност = 0.15 μg/kg

	repl 1	repl 2	repl 3
day 1	14.1	14.5	14.4
day 2	14.5	14.3	14.7
day 3	14.8	14.7	14.7
day 4	14.2	14.6	14.3

Anova: Single Factor

SUMMARY

Groups	*Count*	*Sum*	*Average*	*Variance*
Row 1	3	43	14.33333	0.043333
Row 2	3	43.5	14.5	0.04
Row 3	3	44.2	14.73333	0.003333
Row 4	3	43.1	14.36667	0.043333

ANOVA

Source of Varia	*SS*	*df*	*MS*	*F*	*P-value*	*F crit*
Between G	0.296667	3	0.098889	3.042735	0.092524	4.066181
Within Gro	0.26	8	0.0325			
Total	0.556667	11				

Комбинирана неопределеност: $u_c = \sqrt{u_r^2 + u_{ip}^2 + u_t^2}$

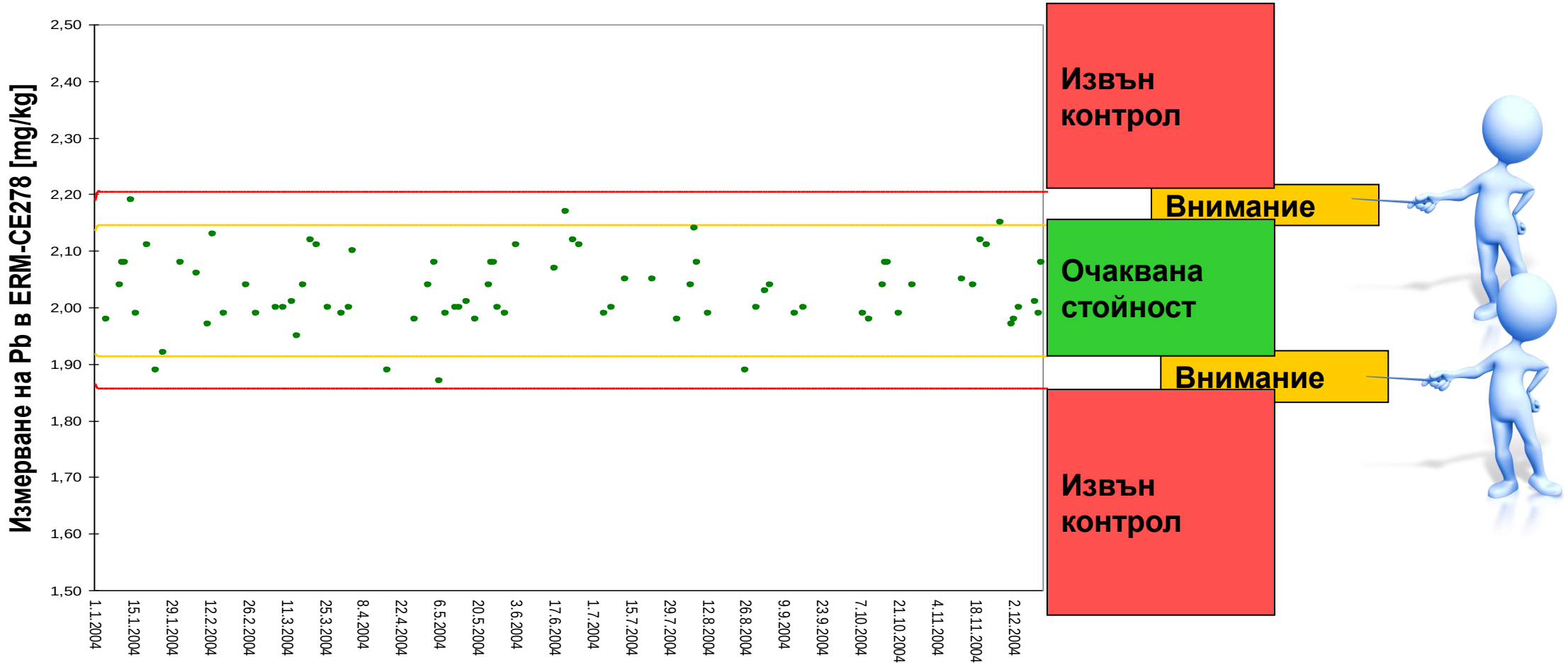
Разширена неопределеност: $\boldsymbol{U = k.u_c}$

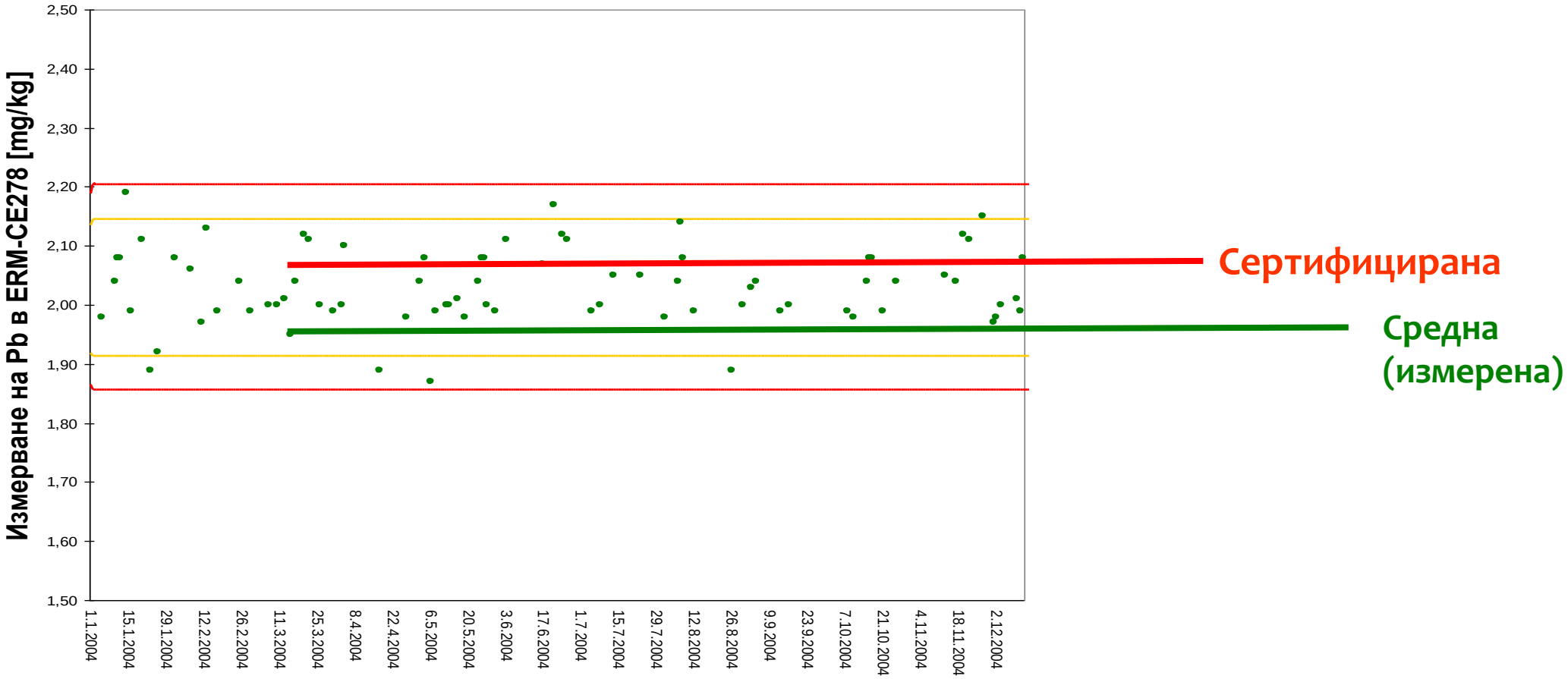
k=2 (95%), k=3 (99%) при нормално разпределение и достатъчен брой степени на свобода

$$m_s = 100.02147 \pm 0.00079 \ g \quad (k=2)$$

Разширена неопределеност с коефициент на разширение k=2, отговарящ на 95% доверителен интервал.

(изчислените неопределености) все пак са ОЦЕНКИ!!


Измерване на Pb в ERM-CE278 [mg/kg]
2,50
2,40
2,30
2,20
2,10
2,00
1,90
1,80
1,70
1,60
1,50
1.1.2004
15.1.2004
29.1.2004
12.2.2004
26.2.2004
11.3.2004
25.3.2004
8.4.2004
22.4.2004
6.5.2004
20.5.2004
3.6.2004
17.6.2004
1.7.2004
15.7.2004
29.7.2004
12.8.2004
26.8.2004
9.9.2004
23.9.2004
7.10.2004
21.10.2004
4.11.2004
18.11.2004
2.12.2004
Извън контрол
Внимание
Очаквана стойност
Внимание
Извън контрол


Измерване на Pb в ERM-CE278 [mg/kg]
2,50
2,40
2,30
2,20
2,10
2,00
1,90
1,80
1,70
1,60
1,50
1.1.2004
15.1.2004
29.1.2004
12.2.2004
26.2.2004
11.3.2004
25.3.2004
8.4.2004
22.4.2004
6.5.2004
20.5.2004
3.6.2004
17.6.2004
1.7.2004
15.7.2004
29.7.2004
12.8.2004
26.8.2004
9.9.2004
23.9.2004
7.10.2004
21.10.2004
4.11.2004
18.11.2004
2.12.2004
Сертифицирана
Средна
(измерена)

ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

НЕОПРЕДЕЛЕНОСТ НА ИЗМЕРВАНЕТО

ISO 11352

УНИВЕРСИТЕТ
ПО АРХИТЕКТУРА
СТРОИТЕЛСТВО
И ГЕОДЕЗИЯ

Оценка на неопределеността на измерванията в областта на анализ на води при прилагането на нестандартизирани методи за изпитване – базирана на ISO 11352

Неопределеност дължаща се на вътрешнолабораторна възпроизводимост (u_{R_W})

- Ако е налична стабилна проба за контрол на качеството на измерването (напр. CCM), която наподобява матрицата и концентрацията на определяемия параметър в рутинните проби, неопределеността, дължаща се на възпроизводимостта, може да се представи като стандартно отклонение (s_{R_W}), при измерени минимум 8 паралелни проби:
- $u_{R_W} = s_{R_W}$

ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ПРОБОВЗЕМАНЕ, ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

- Ако не е налична такава проба, може да се използва стандартен разтвор на определяемия параметър.
- Тогава неопределеността, дължаща се на възпроизводимостта, се състои от стандартното отклонение (s_{RW}), при измерени минимум 8 паралелни проби, и неопределеността, дължаща се на нехомогенност на стандартния разтвор (u_r):
- $u_{RW} = \sqrt{s_{RW}^2 + u_r^2}$

- Ако не е налична стабилна проба за контрол на качеството на измерването, или стандартни разтвори, неопределеността, дължаща се на възпроизводимостта, се състои от стандартното отклонение (s_{RW}), при измерени минимум 8 паралелни проби, и неопределеността, дължаща се на вариацията между опаковките ($u_{RW,bat}$):
- $u_{RW} = \sqrt{s_{RW}^2 + u_{RW,bat}^2}$

Неопределеност дължаща се на отклонение на метода и на лабораторията (u_b):

- Ако се използва само един подходящ сертифициран сравнителен материал, неопределеността, дължаща се на отклонението на метода, се състои от неопределеността на сертифицираната стойност ($u_{C_{ref}}$), при измерени минимум 6 паралелни проби, и разликата между измерената и сертифицираната стойност (b):
- $$u_b = \sqrt{b^2 + \left(\frac{s_b}{\sqrt{n_M}}\right)^2 + u_{C_{ref}}^2}$$

- Резултатите от междулабораторни сравнения могат да се използват по същия начин като резултатите от анализа на ССМ ако организаторът може да гарантира, че приписаната стойност е достатъчно добра оценка на истинската стойност.
- Тогава неопределеността, дължаща се на отклонението на метода, се състои от неопределеността на приписаната стойност ($u_{C,ref}$), при измерени минимум 6 паралелни проби, и разликата между измерената и приписаната стойност (D_{rms}):
- $u_{b=}\sqrt{D_{rms}^2 + u_{C_{ref}}^2}$

Оценка на неопределеността:

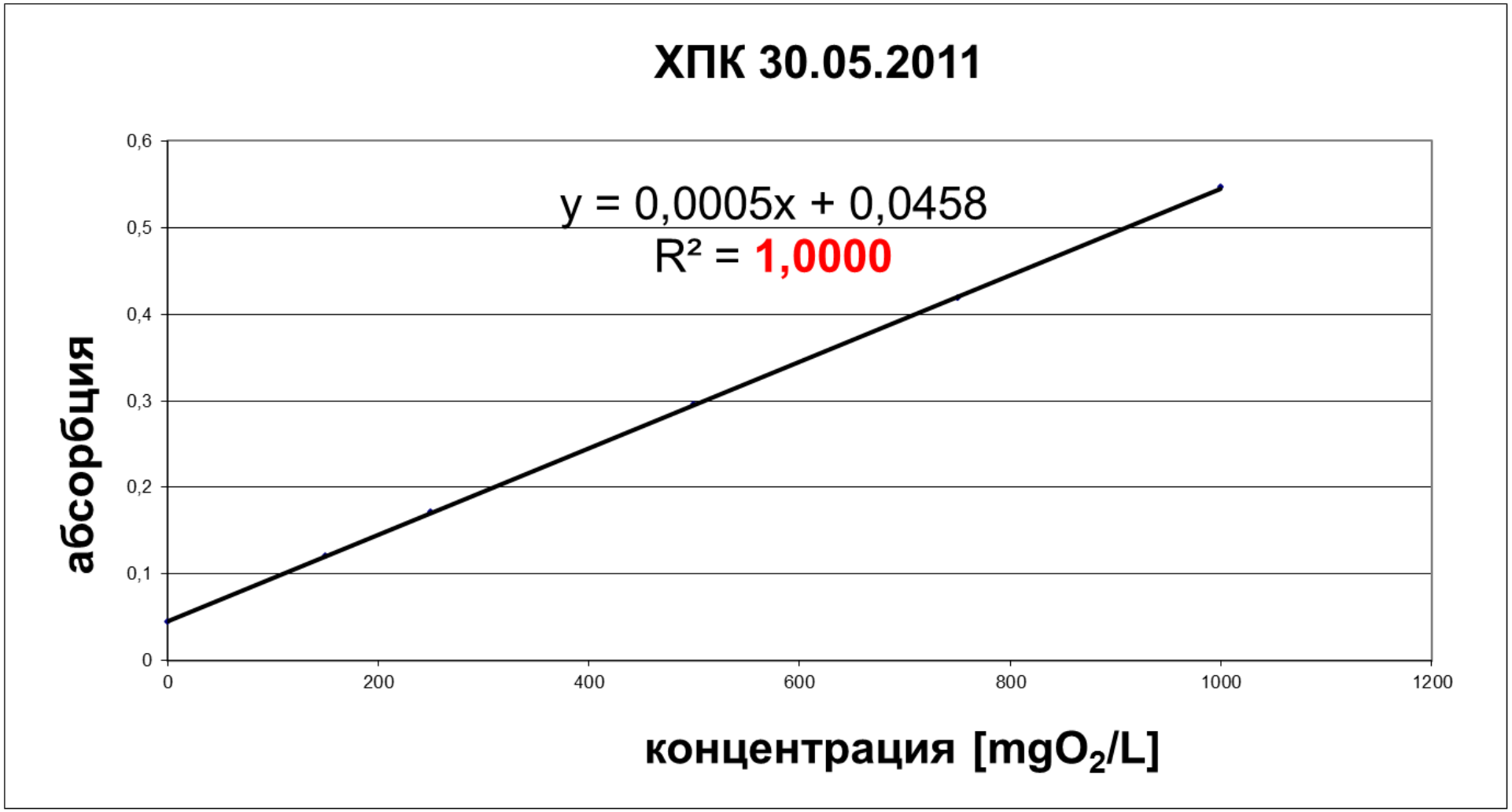
- Комбинираната неопределеност (u_c) се изчислява по уравнението:
- $u_c = \sqrt{u_{R_W}^2 + u_b^2}$
- Умножаването с подходящ коефициент (обикновено к = 2 при доверителен интервал 95%) дава разширената неопределеност на измерването (U):
- $U = 2u_c$

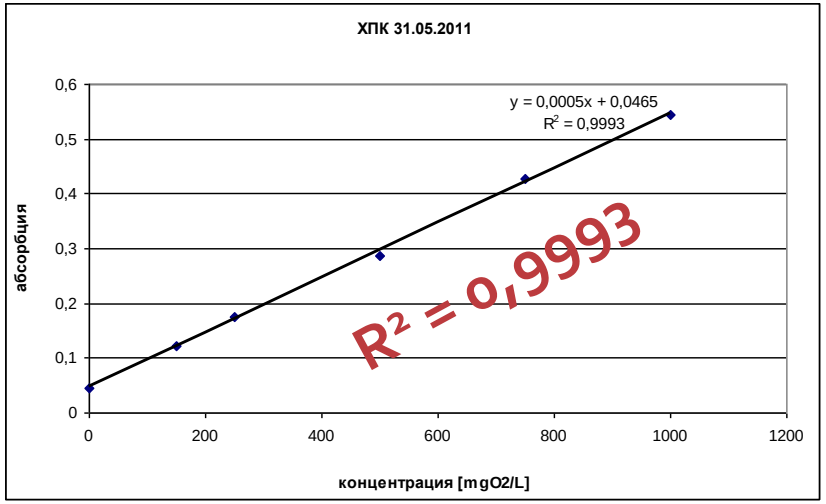
ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

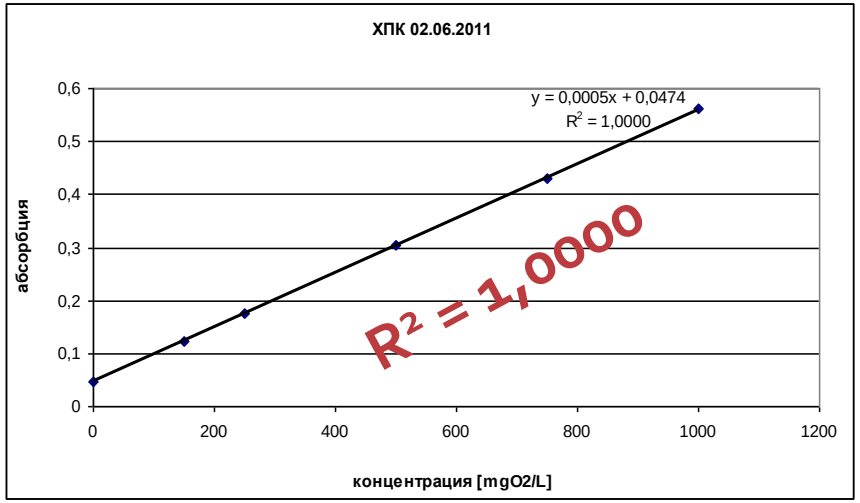
Неопределеност на калибрирането

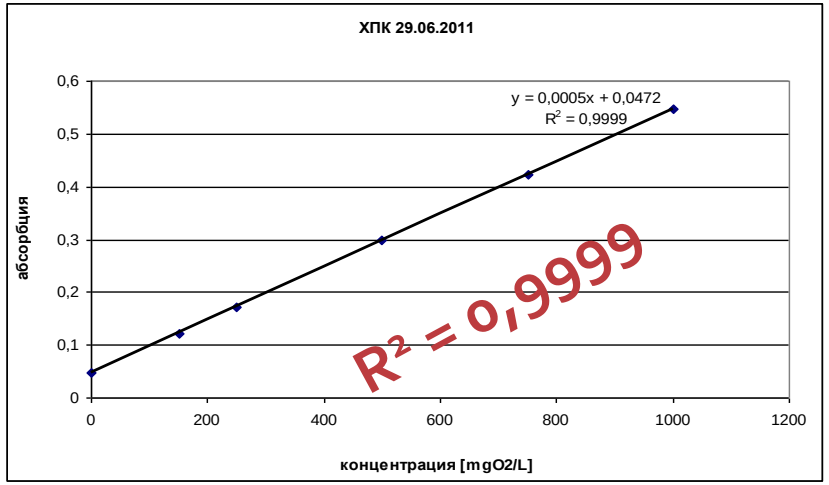
УНИВЕРСИТЕТ
ПО АРХИТЕКТУРА
СТРОИТЕЛСТВО
И ГЕОДЕЗИЯ

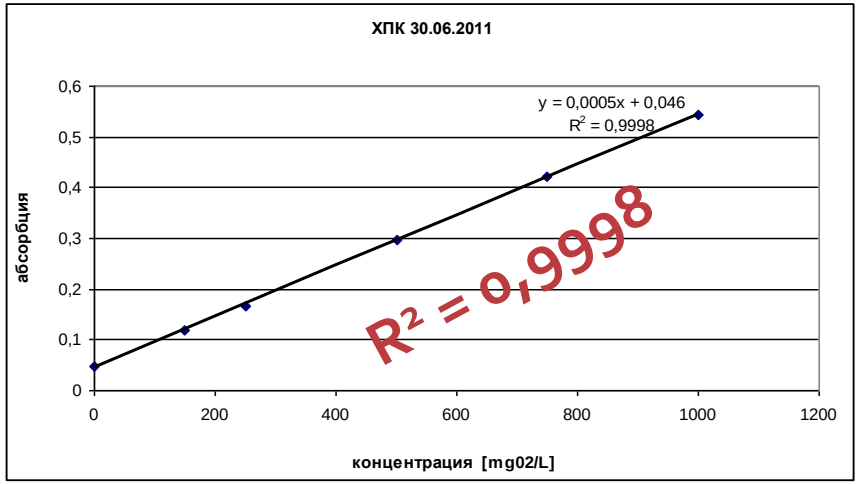
- ***Калибриране*** *(ISO Guide 99) – действие при определени условия, на първи етап се установява зависимост между стойностите на величините с техните неопределености на измерване, получени чрез еталоните и съответстващите индикации, с присъединените неопределености на измерване, а на втория етап използва тази информация за установяване на зависимост за получаване на резултат от измерване от индикация.*
- Калибрирането може да бъде изразено чрез изявление, функция на калибриране, калибрационна диаграма, калибрационна крива, или таблица на калибриране.
- В някои случаи може да съдържа адитивна или мултипликативна поправка на индикацията с присъединената неопределеност на измерване.
- Калибрирането не трябва да се обърква с настройване на измервателна система, често погрешно наричано „самокалибриране“, нито с проверка на калибрирането.


ХПК 30.05.2011
y = 0,0005x + 0,0458
R² = 1,0000
абсорбция
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,1
0
0
200
400
600
800
1000
1200
концентрация [mgO2/L]









УНИВЕРСИТЕТ
ПО АРХИТЕКТУРА
СТРОИТЕЛСТВО
И ГЕОДЕЗИЯ

- Всички апарати за изпитване и/или калибриране, в това число и използваните в пробовземането и пробоподготовката, имащи отношение към точността и валидността на резултатите трябва да са калибрирани преди да се използват.
- Лабораторията трябва да има програма и процедура за калибриране на апаратурата си.
- Програмата трябва да съдържа система за селектиране, използване, калибриране, проверка и съхранение на стандарти, сравнителни материали и апаратите, използвани за изпитване и/или калибриране.

- Програмата за калибриране на апаратите трябва да е изготвена и изпълнена така, че резултатите от всички измервания да се представят съгласно системата SI (Système international d'unités).
- Лабораторията демонстрира проследимост на собствените си стандарти и апарати към SI чрез ненарушена верига от сравнения, свързваща ги с първични стандарти.
- Връзката със системата SI може да се постигне чрез съпоставка с национални стандарти за измерване или стандарти на друг национален институт по метрология.

- Лабораторията трябва да има процедура по контрол на качеството за наблюдение на валидността на резултатите от изпитване и калибриране.
- Данните трябва да бъдат съхранявани във вид, който позволява забелязването на тенденции и статистическите методи, използвани за обработката на резултатите.
- Това се постига чрез:

  - използване на сертифицирани сравнителни материали и вътрешен контрол на качеството - контролни карти;

  - участие в междулабораторни сравнения и в програми за пригодност;

  - паралелни измервания със същите или различни методи;

  - повторни измервания и калибриране.

ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

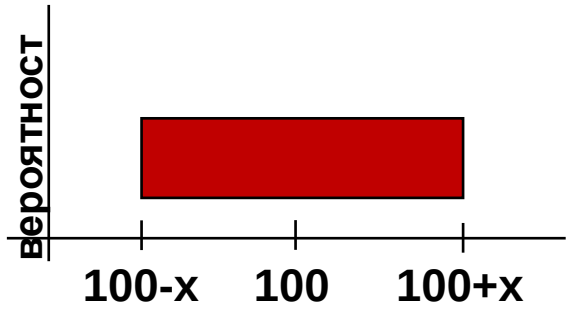
PM vs CPM?

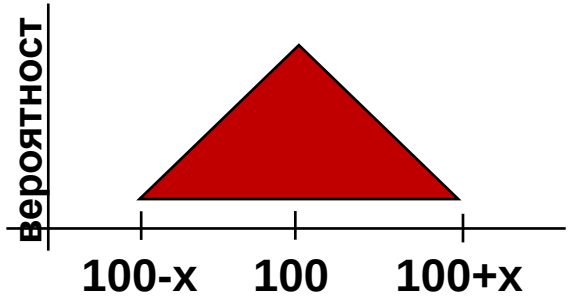
УНИВЕРСИТЕТ
ПО АРХИТЕКТУРА
СТРОИТЕЛСТВО
И ГЕОДЕЗИЯ

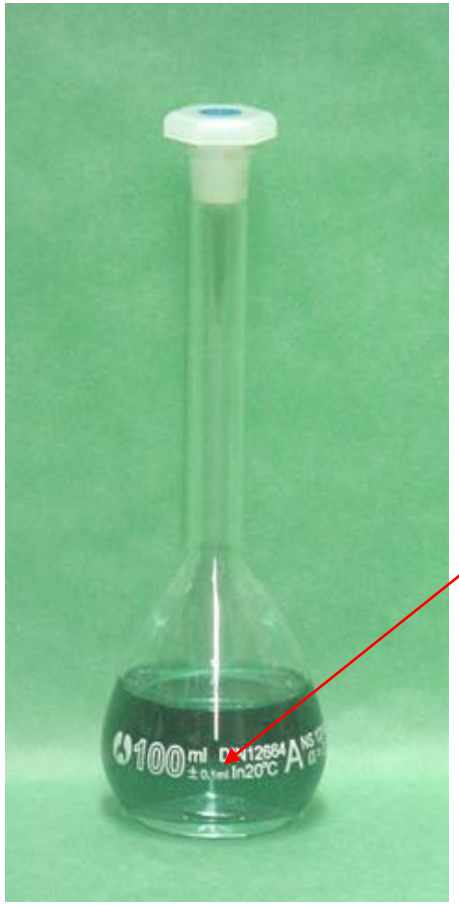
- ISO/IEC 17025: Техниките, използвани за валидиране на метод, може да включват една от следните или комбинация от тях:
- а) калибриране или оценяване на изместването и прецизността чрез използване на референтни еталони или **референтни материали**;
- …
- BAS QR 27: ООС трябва да изпълнява изискванията за осигуряване на метрологична проследимост, като провежда компетентно вътрешно калибриране за осигуряване на акредитирания обхват на изпитване или калибриране, или друг процес като:
- …
- Осигури необходимите, подходящи еталони и/или **сертифицирани референтни материали** (CPM), референтни технически средства, когато те се изискват от процедурата.

Обем: 100 ± x

- Ако всяка стойност между 100-x и 100+x е еднакво вероятна
- Правоъгълно разпределение
- Стандартна неопределеност: x/√3
- Ако стойностите близки до 100 са по-вероятни
- Триъгълно разпределение
- Стандартна неопределеност: x/√6







100 ± 0.1 mL

99.9
100.1

Стандартна неопределеност:

$$u_{(V_{vol_flask})} = \frac{0.1}{\sqrt{3}} = 0.058 \text{ mL}$$

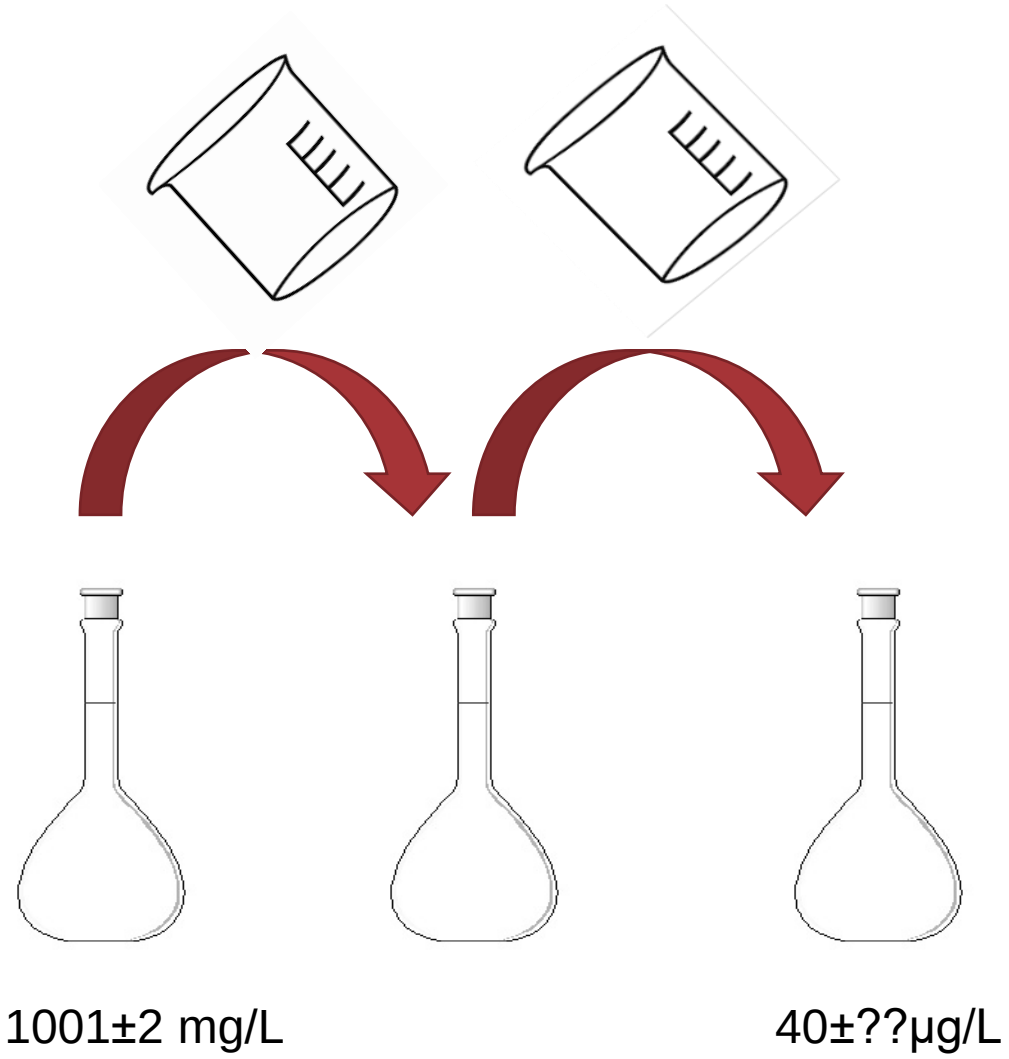
99.9
100.1

Относителна стандартна неопределеност:

$$u_{(V_{vol_flask})} = \frac{0.1}{\sqrt{6}} = 0.041 \text{ mL}$$

$$u_{r(V_{vol_flask})} = \frac{0.058}{100} = 0.00058 = 0.058\ \%$$

- За приготвяне на 40 µg/L разтвор на определяемия компонент използваме стандартен разтвор с концентрация 1001 ± 2 mg/L и двукратно разреждане (1:100 и 1:250) с помощта на пипета от 1 mg/L
- cCRM = 1001 ± 2 [mg/L]
- Vp1 = Vp1 = 1.00 ± 0.02 [mL]
- Vf1 = 100.0 ± 0.2 [mL]
- Vf2 = 250.0 ± 0.4 [mL]



$$c_{solution} = c_{CRM} \cdot \left(\frac{V_{p1}}{V_{f1}}\right) \cdot \left(\frac{V_{p2}}{V_{f2}}\right) \cdot 1000$$

$c_{solution}$ – концентрация на компонента в разтвор [µg/L]

c_{CRM} – сертифицирана стойност на компонента в стандарта [mg/L]

V_{p1}, V_{p2} – Обем на пипетите използвани за разреждане [mL]

V_{f1}, V_{f2} – обем на стъклария използвана за разреждане [mL]

Всеки от компонентите се характеризира със стандартна неопределеност с правоъгълно разпределение:

$$u(x_i) = \frac{a}{\sqrt{3}}$$

Стандратни неопределености:

$u(c_{CRM})$ = 1.15 [mg/L]

$u(V_{p1}) = u(V_{p2})$ = 0.0115 [mL]

$u(V_{f1})$ = 0.115 [mL]

$u(V_{f2})$ = 0.231 [mL]

$$\frac{u(c_{solution})}{c_{solution}} = \sqrt{\left(\frac{u(c_{CRM})}{c_{CRM}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{p1})}{V_{p1}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{p2})}{V_{p2}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{f1})}{V_{f1}}\right)^2 + \left(\frac{u(V_{f2})}{V_{f2}}\right)^2}$$

$$\frac{u(c_{solution})}{c_{solution}} = \sqrt{\left(\frac{1.15}{1001}\right)^2 + \left(\frac{0.0115}{1}\right)^2 + \left(\frac{0.0115}{1}\right)^2 + \left(\frac{0.115}{100}\right)^2 + \left(\frac{0.231}{250}\right)^2}$$

$$\frac{u(c_{solution})}{c_{solution}} = 0.0164$$

$$u(c_{sol}) = 0.655\,\mu g/L$$

УНИВЕРСИТЕТ ПО АРХИТЕКТУРА СТРОИТЕЛСТВО И ГЕОДЕЗИЯ

За изчисление на разширената неопределеност (U), умножаваме комбинираната неопределеност $u(c_{solution})$ с фактора на покритие (k = 2):

$$U = 1{,}3\ \mu g/L$$

$$c_{solution} \pm U(k=2) = 40{,}0 \pm 1{,}3\ \mu g/L$$

Показател: ХПК	mg/L			mg/L			mg/L			mg/L		
n=10 , k=2												
концентрация:	0,00			150,00			250,00			500,00		
x1	-1,600			150,500	u(Ccrm) =	4,42	249,200	u(Ccrm) =	4,42	501,000	u(Ccrm) =	4,42
x2	-1,600			150,800	Ccrm =	500,00	249,800	Ccrm =	500,00	502,000	Ccrm =	500,00
x3	3,000			150,600	u(Vp1) =	0,000	249,200	u(Vp1) =	0,001	502,000	u(Vp1) =	
x4	2,100			151,000	Vp1 =	0,60	249,200	Vp1 =	1,00	501,000	Vp1 =	2,00
x5	-1,800			150,400	u(Vp2) =		249,900	u(Vp2) =		503,000	u(Vp2) =	
x6	-2,800			151,100	Vp2 =	1,00	250,100	Vp2 =	1,00	502,000	Vp2 =	1,00
x7	5,600			150,500	u(Vf1) =		249,900	u(Vf1) =		502,000	u(Vf1) =	
x8	3,600			150,600	Vf1 =	50,00	251,100	Vf1 =	50,00	501,000	Vf1 =	50,00
x9	-5,600			150,800	u(Vf2) =		249,800	u(Vf2) =		503,000	u(Vf2) =	
x10	-4,000			150,600	Vf2 =	50,00	250,100	Vf2 =	50,00	503,000	Vf2 =	50,00

X=	**-0,310**	**mg/l**		**150,690**	**mg/l**		**249,830**	**mg/l**		**502,000**	**mg/l**	
S=	3,656	mg/l		0,228	mg/l		0,574	mg/l		0,8165	mg/l	
u1 =	1,1563	mg/l		0,0722	mg/l		0,1814	mg/l		0,2582	mg/l	
u1, rel	**-372,99**	%		**0,05**	%		**0,07**	%		**0,05**	%	
Csolution		mg/l		**150,00**	mg/l		**250,00**	mg/l		**500,00**	mg/l	
u(Csolution)/Csolution		mg/l		0,009	mg/l		0,009	mg/l		0,009	mg/l	
u2		mg/l		1,33	mg/l		2,23	mg/l		4,42	mg/l	
u2,rel		%		**0,009**	%		**0,009**	%		**0,009**	%	
u3 rel		%		**0,200**	%		**0,200**	%		**0,200**	%	
U	**745,989**	%		**0,412**	%		**0,426**	%		**0,413**	%	

Извод:											
X=	**0,00**	**mg/l**		**150,00**	**mg/l**		**250,0**	**mg/l**		**500,0**	**mg/l**
U	**745,989**	**%**		**0,41**	**%**		**0,43**	**%**		**0,41**	**%**
LOD	**10,969**										
LOQ	**36,565**										

ОЦЕНКА НА НЕОПРЕДЕЛЕНОСТТА ОТ ИЗПИТВАНЕ И КАЛИБРИРАНЕ

Благодаря за вниманието !!

УНИВЕРСИТЕТ
ПО АРХИТЕКТУРА
СТРОИТЕЛСТВО
И ГЕОДЕЗИЯ