

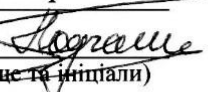
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЖИТОМИРСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»
Факультет комп'ютерно-інтегрованих технологій, мехатроніки і робототехніки
Кафедра метрології та інформаційно-виміральної техніки

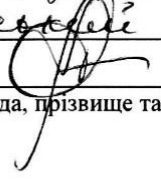
ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА

до кваліфікаційної роботи
бакалавра

на тему: **Розробка методологічного забезпечення калібрувальної
лабораторії з калібрування іонометрів**

Виконав: студент 4 курсу, групи МТ-2
Спеціальності: 152 «Метрологія та
інформаційно-вимірвальна техніка»
Мельник А.Ю.
(прізвище та ініціали) 

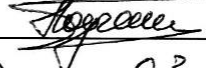
Керівник: зав. кафедри М та ІВТ
доктор технічних наук, професор
Подчашинський Ю.О. 
(науковий ступінь, вчене звання, посада, прізвище та ініціали)

Рецензент: К.Т.Н., доцент, доцент катедри,
Регламентування О.О. 
(науковий ступінь, вчене звання, посада, прізвище та ініціали)

Житомир – 2023
МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ «ЖИТОМИРСЬКА ПОЛІТЕХНІКА»
Факультет комп'ютерно-інтегрованих технологій, мехатроніки і робототехніки
Кафедра метрології та інформаційно-вимірювальної техніки

Спеціальність 152 «Метрологія та інформаційно-вимірювальна техніка»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри метрології та
інформаційно-вимірювальної техніки
д.т.н., професор Подчашинський Ю.О.

« 30 »  03 2023 р.

ЗАВДАННЯ
на кваліфікаційну роботу бакалавра

Студент Мельник Артем Юрійович

1. Тема роботи: Розробка методологічного забезпечення калібрувальної
лабораторії з калібрування іонометрів

лабораторії з калібрування іонометрів

Керівник роботи: зав. кафедри М та ІВТ доктор технічних наук, професор
Подчашинський Ю.О.

затверджена наказом по університету від « 30 » березня 2023 р. № 129/с

2. Термін здачі закінченої роботи на кафедру « 19 » червня 2023р.

3. Вихідні дані до роботи визначення та аналіз поточного стану
методологічного забезпечення випробувального центру та калібрувальної
лабораторії; розробка алгоритмічно-програмного забезпечення, що реалізує
процес валідації методик випробування та калібрування іонометрів

4. Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які підлягають розробці)
огляд та аналіз методів калібрування іонометрів, розробка автоматизованого
робочого місця інженера-метролога, огляд іонометрії та іонометрики,
розробка порядку оцінювання невизначеності, розробка методів вимірювань
що використовувались при калібруванні засобів вимірювальної техніки,
оформлення методології проведення валідації методики, оформлення нагляду
за
процесом вимірювань.

5. Перелік графічного матеріалу (з точним визначенням обов'язкових креслень)
Огляд процедури оцінювання придатності (валідації) методик

6. Консультанти з кваліфікаційної роботи бакалавра із зазначенням розділів роботи, що їх стосуються

Розділ	Консультант	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
1-10	Подчашинський Ю.О.		

7. Дата видачі завдання 30.03.23

Календарний план

№ з/п	Назва етапів кваліфікаційної роботи	Термін виконання етапів роботи	Примітка
1	Узгодження технічного завдання	25.02.23 – 15.03.23	Виконано
2	Огляд та аналіз методів калібрування іонометрів	25.02.23 – 15.03.23	Виконано
3	Розробка автоматизованого робочого місця інженера-метролога	16.03.23 – 15.04.23	Виконано
4	Огляд іонометрії та іонометрики	16.04.23 – 24.04.22	Виконано
5	Розробка порядку оцінювання невизначеності	25.04.23 – 09.05.23	Виконано
6	Розробка методів вимірювань що використовувались при калібруванні засобів вимірювальної техніки	10.05.23 – 24.05.23	Виконано
7	Огляд валідації методів	25.05.23 – 03.06.23	Виконано
8.	Огляд процедури оцінювання придатності (валідації) методик	04.06.23 – 15.06.23	Виконано
9	Оформлення методології проведення валідації методики	03.06.23 – 17.06.23	Виконано
10	Оформлення нагляду за процесом вимірювань	03.06.23 – 17.06.23	Виконано
11	Оформлення пояснювальної записки та презентаційного матеріалу	03.06.23 – 17.06.23	Виконано

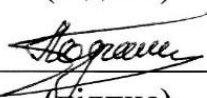
Студент


(підпис)

Мельник А.Ю.

(прізвище та ініціали)

Керівник роботи


(підпис)

Подчашинський Ю.О

(прізвище та ініціали)

АНОТАЦІЯ

В даній кваліфікаційній роботі розроблено методологічне забезпечення калібрувальної лабораторії з калібрування іонометрів. Розроблено систему, що дозволяє автоматизувати процес калібрування іонометрів. Данне калібрувальне забезпечення можна використовувати в метрологічних калібрувальних лабораторіях для пришвидшення і полегшення процесу роботи.

Ключові слова: іонометрія, іонометр, валідація, вимірювання.

ABSTRACT

In this qualification work, the methodological design of the calibration laboratory for the calibration of ionometers has been developed. A system has been developed that allows you to automate the process of ionometer calibration. This calibration zabuza baking can be used in metrological calibration laboratories to speed up and facilitate the work process.

Key words: ionometry, ionometer, validation, measurement.

РЕФЕРАТ

Кваліфікаційна робота представлена пояснювальною запискою в обсязі 80 сторінок формату А4, записка містить вступ, основну частину, що складає десять розділів, висновки, список використаних джерел та додатків. Темою роботи є розробка методологічного забезпечення калібрувальної лабораторії з калібрування іонометрів.

Перший розділ містить основні завдання та вимоги до програми, а саме: підстава для розробки, призначення та галузь застосування, умови експлуатації, вимоги до розробки.

Другий розділ містить огляд законодавчих вимоги до діяльності системи технічного регулювання.

Третій розділ містить розробку автоматизованого робочого місця інженера-метролога.

Четвертий розділ містить огляд іонометрії та іонометрики.

П'ятий розділ містить огляд розробки порядку оцінювання невизначеності.

Шостий розділ містить огляд розробки методів вимірювань що використовувались при калібруванні засобів вимірювальної техніки.

Сьомий розділ містить огляд валідації методів.

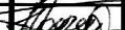
Восьмий розділ містить огляд процедури оцінювання придатності (валідації) методик.

Дев'ятий розділ містить оформлення методології проведення валідації методики.

Останній розділ містить оформлення нагляду за процесом вимірювань.

ЗМІСТ

Вступ.....	8
1. ТЕХНІЧНЕ ЗАВДАННЯ	10
1.1. Підстава для розробки, призначення та галузь застосування	10
1.2. Умови експлуатації.....	10
1.3. Вимоги до розробки.....	10
2. ЗАКОНОДАВЧІ ВИМОГИ ДО ДІЯЛЬНОСТІ СИСТЕМИ ТЕХНІЧНОГО РЕГУЛЮВАННЯ.....	11
3. АВТОМАТИЗОВАНЕ РОБОЧЕ МІСЦЕ ІНЖЕНЕРА-МЕТРОЛОГА КАЛІБРУВАЛЬНОЇ ЛАБОРАТОРІЇ	15
4. ІОНОМЕТРІЯ ТА ІОНОМЕТРИ	21
4.1. Іонометрія	21
4.2 Іонометри	25
4.2.1. Іономір-аналізатор іонів AI-123	25
4.2.2. Іономір лабораторний AI-125	28
5. ПОРЯДОК ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ	31
6. МЕТОДИ ВИМІРЮВАНЬ, ЩО ВИКОРИСТОВУЄТЬСЯ ПРИ КАЛІБРУВАННІ ЗАСОБІВ ВИМІРЮВАЛЬНОЇ ТЕХНІКИ	34
7. ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДІВ	36
8. ПРОЦЕДУРА ОЦІНЮВАННЯ ПРИДАТНОСТІ (ВАЛІДАЦІЇ) МЕТОДИК	40
9. МЕТОДОЛОГІЯ ПРОВЕДЕННЯ ВАЛІДАЦІЇ МЕТОДИКИ ..	44
10. НАГЛЯД ЗА ПРОЦЕСОМ ВИМІРЮВАННЯ	49
ВИСНОВКИ.....	52
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	53
ДОДАТКИ	55

					МММТ.480.009.009 – ПЗ								
Вим	Лист	№ докум.	Підпис	Дата	Комп'ютеризована Розробка методологічного забезпечення калібрувальної лабораторії з калібрування іонметрів Пояснювальна записка				Літ.	Лист	Листів		
Розроб.		Мельник А.Ю.										7	80
Перевір.		Подчашинський Ю											
Реценз.		Подчашинський Ю											
Н. Контр.													
Затверд.		Подчашинський Ю							Державний університет «Житомирська політехніка», гр. МТ-2				

ВСТУП

Актуальність теми. Однією зі складових системи технічного регулювання є метрологічна система України, яка забезпечує єдність вимірювань у державі і створює умови для захисту громадян і національної економіки від наслідків недостовірних результатів вимірювань. Нормативно-правова база метрологічної системи чинний Закон України „Про метрологію та метрологічну діяльність”. Метрологічним наглядом є діяльність, яка провадиться у сфері законодавчо регульованої метрології з метою перевірки додержання суб'єктами господарювання вимог цього Закону, технічних регламентів та інших нормативно-правових актів у сфері метрології та метрологічної діяльності.

Об'єктом дослідження є методологічна база для проведення випробування засобів вимірювальної техніки .

Предметом дослідження є нормативна база, що використовуються у роботі випробувального центру та калібрувальної лабораторії;

Метою даної роботи є розробка алгоритмічно-програмного забезпечення, що реалізують створення методологічної та нормативної документації для роботи випробувальних центрів та калібрувальних лабораторій.

Розроблено алгоритми оцінювання збіжності та відтворюваності результатів випробування для оцінювання якості роботи лабораторії.

Розроблено алгоритмічно програмний комплекс для реалізації процесу валідації методик випробування та калібрування засобів вимірювальної техніки.

Використана методика дослідження. Методологічною основою дослідження є теоретико-методологічні положення про діалектичну єдність національного і загальнолюдського, об'єктивно-закономірний характер суспільних явищ, розвиток особистості в полікультурному просторі;

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		8

загальнонаукові принципи історизму, системності, послідовності, об'єктивності.

Методи дослідження – загальнонаукові: аналіз, синтез, узагальнення, порівняння, систематизація, індукція, дедукція; історичні: історико-структурний (членування досліджуваних феноменів минулого), конструктивно-генетичний (спостереження за зміною феномена у просторі і часі, встановлення його науково обґрунтованої періодизації), історико-компаративістський (визначення регресу і прогресу різних явищ минулого); статистичні.

Галуззю використання результатів наукової роботи, представлених в виді програмних розробок, є лабораторії, що потребують в своїй діяльності проводити періодичну перевірку правильності результатів роботи. Отримані результати є важливим для підвищення якості продукції та послуг, параметри якої контролюються на основі процедур вимірювань фізичних величин, автоматизації вимірювальних процедур та створення швидкодіючих прецизійних засобів вимірювання фізичних величин, що можуть бути використані в промисловості, транспорті та для контролю екологічних параметрів довкілля.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
						9
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

1. ТЕХНІЧНЕ ЗАВДАННЯ

1.1. Підстава для розробки, призначення та галузь застосування

Підставою для розробки є завдання на кваліфікаційну роботу баклавра.

Метою роботи є розробка методологічних заходів та алгоритмічно-програмного забезпечення, що реалізують створення методологічної та нормативної документації для роботи лабораторії з калібрування іонометрів.

Початок розробки – лютий 2023 р. Кінець розробки – червень 2023 року.

1.2. Умови експлуатації

1.2.1. Нормальні умови експлуатації:

1.2.2. Температура навколишнього повітря — $+20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$;

1.2.3. Відносна вологість повітря при температурі $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ — $65 \pm 15\%$;

1.2.4. Атмосферний тиск — $100 \pm 4\text{ кПа}$ ($750 \pm 30\text{ мм рт. ст.}$).

1.3. Вимоги до розробки

1.3.1. Розробити методологічні заходи з валідації методик калібрування іонометрів.

1.3.2. Створити алгоритмічно-програмне забезпечення, що реалізує процес валідації методик випробування та калібрування іонометрів.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		10

2. ЗАКОНОДАВЧІ ВИМОГИ ДО ДІЯЛЬНОСТІ СИСТЕМИ ТЕХНІЧНОГО РЕГУЛЮВАННЯ

У Законі України «Про метрологію та метрологічну діяльність» дано визначення основних термінів щодо діяльності метрологічних калібрувальних лабораторій:

1) вторинний еталон - еталон, установлений шляхом калібрування за первинним еталоном для величини того самого роду;

2) державний еталон - первинний або вторинний еталон, що перебуває в державній власності;

3) експертна перевірка засобів вимірювальної техніки - перевірка, яка проводиться у разі виникнення спірних питань щодо метрологічних характеристик, придатності до застосування і правильності експлуатації засобів вимірювальної техніки;

4) еталон - реалізація визначення даної величини із встановленим значенням величини та пов'язаною з ним невизначеністю вимірювання, що використовується як основа для порівняння. Еталони можуть бути первинними, вторинними та робочими;

5) єдність вимірювань - стан вимірювань, за якого їх результати виражаються в одиницях вимірювання, визначених цим Законом, а характеристики похибок або невизначеності вимірювань відомі з певною ймовірністю і не виходять за встановлені границі;

6) засоби вимірювальної техніки - засоби вимірювань, вимірювальні системи, матеріальні міри, стандартні зразки та будь-які частини засобів вимірювань або вимірювальних систем, якщо ці частини можуть бути об'єктом спеціальних вимог та окремого оцінювання відповідності;

9) калібрувальна лабораторія - підприємство, організація або їх відокремлений підрозділ, що здійснює калібрування засобів вимірювальної техніки;

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
						11
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

10) калібрування - сукупність операцій, за допомогою яких за заданих умов на першому етапі встановлюється співвідношення між значеннями величини, що забезпечуються еталонами з притаманними їм невизначеностями вимірювань, та відповідними показами з пов'язаними з ними невизначеностями вимірювань, а на другому етапі ця інформація використовується для встановлення співвідношення для отримання результату вимірювання з показу;

11) категорія законодавчо регульованих засобів вимірювальної техніки - сукупність законодавчо регульованих засобів вимірювальної техніки того самого призначення;

12) метрологічна діяльність - діяльність, пов'язана із забезпеченням єдності вимірювань;

13) метрологічна простежуваність (простежуваність) - властивість результату вимірювань, яка полягає в тому, що цей результат може бути пов'язаний з еталоном через задокументований нерозривний ланцюг калібрувань, кожне з яких робить свій внесок у невизначеність вимірювання;

14) метрологія - наука про вимірювання та їх застосування;

16) первинний еталон - еталон, установлений з використанням первинної референтної методики вимірювань або створений як артефакт, обраний за угодою;

17) періодична повірка засобів вимірювальної техніки - повірка, що проводиться протягом періоду експлуатації засобів вимірювальної техніки через встановлений проміжок часу (міжповірочний інтервал);

18) повірка засобів вимірювальної техніки - сукупність операцій, що включає перевірку та маркування та/або видачу документа про повірку засобу вимірювальної техніки, які встановлюють і підтверджують, що зазначений засіб відповідає встановленим вимогам;

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
						12
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

19) повірочна лабораторія - підприємство чи організація або їх відокремлений підрозділ, що проводить повірку засобів вимірювальної техніки;

В статті 27 Закону України «Про метрологію та метрологічну діяльність» вказано, що:

1. Калібруванню в добровільному порядку можуть підлягати засоби вимірювальної техніки, які застосовуються у сфері та/або поза сферою законодавчо регульованої метрології. Калібруванню також підлягають вторинні та робочі еталони.

2. Калібрування засобів вимірювальної техніки проводиться:

- науковими метрологічними центрами;
- метрологічними центрами, калібрувальними лабораторіями, акредитованими національним органом України з акредитації;
- метрологічними центрами, калібрувальними лабораторіями, які мають документально підтверджену простежуваність своїх еталонів до національних еталонів, еталонів інших держав або міжнародних еталонів відповідних одиниць вимірювання.

Калібрування вторинних та робочих еталонів проводиться в порядку, встановленому нормативно-правовим актом центрального органу виконавчої влади, що забезпечує формування державної політики у сфері метрології та метрологічної діяльності. Калібрування та оформлення його результатів проводяться відповідно до національних стандартів, гармонізованих з відповідними міжнародними та європейськими стандартами, та документів, прийнятих міжнародними та регіональними організаціями з метрології.

Як і будь яка діяльність, метрологічна теж вимагає якісного виконання та належного контролю. Тому методологія виконання робіт є важливим чинником при калібруванні, випробуванні та повірках. Саме тому, виконання метрологічних робіт вимагає чіткого дотримання методології виконання

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		13

вимірювань та протоколювання результатів, також, вимагається періодична перевірка правильності виконання вимірювань та проведення обрахунків.

Такі роботи потребують автоматизації, з метою максимального переведення процесу обрахунків, і формування протоколів і звітних документів на програмне забезпечення, для зменшення кількості помилок.

Тому, актуальним є створення автоматизованого робочого місця (АРМ) інженера-метролога для підвищення якості виконання робіт.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
						14
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

3. АВТОМАТИЗОВАНЕ РОБОЧЕ МІСЦЕ ІНЖЕНЕРА-МЕТРОЛОГА КАЛІБРУВАЛЬНОЇ ЛАБОРАТОРІЇ

Автоматизоване робоче місце (АРМ) об'єднує програмно-апаратні засоби, що забезпечують взаємодію людини з комп'ютером, надає можливість введення інформації (через клавіатуру, комп'ютерну мишку, сканер тощо) та її виведення на екран монітора, принтер, плотер, звукову плату, динаміки або інші пристрої виведення.

АРМ оператора входить до складу автоматизованої системи керування.

АРМ у системі управління — це проблемно орієнтований комплекс технічних, програмних, лінгвістичних засобів, установлений безпосередньо на робочому місці користувача, що використовується для автоматизації операцій взаємодії користувача з комп'ютером у процесі проектування та реалізації завдань.

Призначення АРМ. Використання АРМ спрямоване на:

- вирішення певного класу завдань, об'єднаних загальною технологією обробки інформації, єдністю режимів роботи й експлуатації, що характерно для фахівців різноманітних напрямків;
- формалізацію професійних знань, тобто можливість надання за допомогою АРМ самостійно автоматизувати нові функції і вирішувати нові завдання в процесі накопичення досвіду роботи з системою;
- модульна побудова, що забезпечує сполучення АРМ з іншими елементами системи обробки інформації, а також модифікацію і нарощування можливостей АРМ без переривання його функціонування;
- ергономічність, тобто створення для користувача комфортних умов праці і дружнього інтерфейсу спілкування з системою.

Класифікація АРМ. За рівнем управління:

- АРМ вищих керівників — директора, його заступників, головного бухгалтера, а також керівників середнього та нижчого рівнів управління;

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		15

- АРМ спеціалістів — АРМ інспекторів, бухгалтерів, економістів; нормувальників, диспетчерів, інженерів та ін.
- АРМ технічних виконавців — бригадирів, майстрів, секретарів тощо.

За рівнем формою організації праці працівників на персональних комп'ютерах:

- Індивідуальні АРМ;
- Колективні АРМ;

За рівнем використання:

- АРМ нижчого рівня;
- АРМ середнього рівня;
- АРМ вищого рівня.

Класифікація АРМ залежить від: сфери використання (наукова діяльність, проектування, виробничо-технологічні процеси, менеджмент тощо); типу ЕОМ (електронно-обчислювальної машини: мікро-, міні-, макроЕОМ); режиму експлуатації (індивідуальний, груповий, мережевий).

Основні ознаки АРМ:

- доступність користувача до сукупності технічних, програмних, інформаційних засобів;
- розміщення обчислювальної техніки безпосередньо на робочому столі користувача;
- можливість створення та вдосконалення проектів автоматизованої обробки даних у конкретній сфері діяльності;
- здійснення обробки даних самим користувачем.

Структура АРМ. Структура та склад елементів будь-якого АРМ залежить від його призначення, складу розв'язуваних задач, структури програмного забезпечення, способу фіксації даних у первинних документах тощо.

Функціональна частина АРМ є складовим компонентом його структури, яка визначає основні функції фахівця з персоналу, а також процес

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		16

функціонування АРМ у часі, як процес взаємодії елементів, що забезпечують безперебійну роботу оператора. Функціональна частина АРМ містить опис сукупності взаємопов'язаних завдань, які враховують усі види формалізованої діяльності працівника. Завдання — це частина функції управління, під якою розуміють алгоритм або сукупність алгоритмів — формування вихідних документів, які мають певне функціональне призначення в управлінні конкретним об'єктом.

Технологічний процес на АРМ складається з таких етапів:

- збирання даних і введення їх у ПК;
- створення ІБ;
- оброблення інформації на ПЕОМ; видача результатної інформації;
- зберігання інформації (в тому числі інформації минулих періодів).

Принципи роботи АРМ. В основу організації системи управління з використанням АРМів мають бути покладені такі принципи:

- автоматизоване оброблення облікових даних у реальному часі безпосередньо на робочих місцях фахівців з праці;
- взаємодія фахівця з праці з ІС в діалоговому режимі;
- організація первинних документів на носіях, що читаються машиною;
- формування і видача результативної інформації в режимі запиту і необхідному для фахівця з праці обсязі.

Функції АРМ. Основними функціями АРМ можуть бути:

- введення, нагромадження та зберігання інформації;
- її пошук за заданими ознаками;
- виконання прикладних програм оброблення інформації;
- видача результатів у потрібному вигляді;
- контроль усіх етапів оброблення інформації;
- автоматичне протоколювання робочих процесів;
- відображення інформації та результатів її оброблення на екрані ПЕОМ тощо.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
						17
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Діяльність випробувальних, повірочних, та калібрувальних лабораторій передбачає вчинення експертних дій, за результатами яких та чи інша продукція і матеріали можуть бути допущені на ринок чи ні. Такі організації, після проведених досліджень, визначають якість продукції та безпеку її використання, точність засобів вимірювальної техніки, стан устаткування, що використовується на підприємствах. Тому автоматизація обрахункових процесів в діяльності таких лабораторій є важливим і актуальним.

Враховуючи, що повірочні, калібрувальні та випробувальні лабораторії з точки зору застосовуваних стандартів мають багато спільного та виконують одні й ті ж пункти стандартів, далі в тексті буде застосовано термін «випробувальна лабораторія» як узагальнююче поняття всього комплексу повірочних, калібрувальних та випробувальних лабораторій, що працюють в сфері повірки, калібрування та випробування характеристик засобів вимірювальної техніки та всього допоміжного обладнання, яке використовується в технологічних процесах, та процесах контролю.

У своїй роботі випробувальні лабораторії повинні керуватися стандартами міжнародного і національного формату. Це основний фактор достовірності, точності та надійності результатів, які видає лабораторія. Крім того, приведення роботи випробувальних інститутів до єдиної системи стандартів забезпечує визнання їх висновків усіма учасниками ринку.

З цією метою в Україні проводиться акредитація випробувальних і калібрувальних лабораторій.

Акредитована лабораторія — компетентний орган, висновки, видані нею, надійні. Замовники насамперед звернуть увагу на те, чи є такий статус в організації, куди вони звернулися за експертизою якості і безпеки продукції, що випускається, та оцінювання точностних параметрів засобів вимірювальної техніки. Клієнти виберуть ту лабораторію, технічні компетентності якої підтверджені державними органами контролю та нагляду, акредитаційними компаніями.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
						18
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Процедура акредитації. Акредитація лабораторії — процедура, яка передбачає встановлення відповідності діяльності випробувальної лабораторії міжнародним і національним стандартам.

Акредитація — це процес з підготовки документів, обладнання та приміщення, результатом якого є офіційне визнання органом по акредитації компетентності лабораторії на виконання робіт з підтвердження відповідності, калібрування, випробувань.

Орган, що має право проводити акредитацію є Національне агенство з акредитації України, яке відповідає встановленим вимогам щодо незалежності, неупередженості та відсутності конфліктів інтересів.

Акредитація набула найбільшого поширення в сфері надання професійних послуг з випробування, калібрування та клінічної діагностики, як інструмент оцінки якості. За допомогою такого інструменту споживач може легко оцінити якість послуг та рівень компетентності організації.

Організації, що акредитують лабораторії щодо їх компетентності в проведенні досліджень і калібрування, повинні використовувати стандарт ISO/IEC 17025 в якості основи для своєї оцінки та акредитації.

Стандарт ISO / IEC 17025 детально описує вимоги, яким повинні відповідати лабораторії для гарантії своєї компетентності з технічної точки зору та можливості видавати дійсні результати.

Акредитація випробувальних лабораторій здійснюється НААУ — Національним агентством з акредитації в Україні.

У своїй діяльності НААУ керується Законом України «Про акредитацію органів з оцінки відповідності», а також враховує європейські і міжнародні стандарти, прийняті у сфері акредитації ООС — органів оцінки відповідності. Ними ж визначається порядок проведення цієї процедури.

Узагальнені вимоги стандарту, на перший погляд, дуже спрощують процедуру впровадження системи, однак організація повинна встановити заходи, які визначають використання політики якості, цілей, результатів

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		19

внутрішнього аудиту, аналізів даних, проводячи коригувальні та запобіжні дії і аналізування з боку керівництва для сприяння постійному поліпшенню.

В Україні прийняті нормативні акти, згідно з якими відбувається акредитація випробувальних лабораторій. ДСТУ ISO 17025:2017 — базовий для оцінки діяльності випробувальних лабораторій. До подачі заявки на проведення акредитації ООС повинен впровадити цей стандарт у свою діяльність, привести у відповідність всю документальну базу, подбати про належну поінформованість персоналу, провести навчання співробітників.

Дія стандарту поширюється на лабораторії як самостійні організації або такі, що входять до структури окремих підприємств, можуть бути частиною інспекційного або сертифікаційного центру (органу), не акцентуючи увагу на кількість персоналу, діяльності у сфері випробовування та калібрування.

Використання ISO / IEC 17025 полегшує співпрацю між лабораторією та органами, організаціями, сприяючи обміну інформацією, досвідом і гармонізації процедур.

Стандарт ISO 17025.

У 2017 році було змінено стандарт ISO 17025, враховуючи розвиток систем управління якістю, розвиток та ускладнення технологічних та вимірювальних систем, вдосконалення систем обробки та передачі даних.

ISO/IEC 17025 дозволяє лабораторіям продемонструвати свою компетентність, підвищуючи впевненість у своїй роботі як на національному рівні, так і в усьому світі. Це також полегшує співпрацю між лабораторіями та іншими органами, сприяючи більш широкому прийняттю результатів оцінки відповідності між країнами.

Попередня версія ISO/IEC 17025 була опублікована в 2005 році, і з тих пір змінилися ринкові умови та технології. Нова версія охоплює технічні зміни, словник та розробки ІТ технологій. Вона також враховує останню версію ISO 9001.

.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		20

4. ІОНОМЕТРІЯ ТА ІОНОМЕТРИ

4.1. Іонометрія

Іонометрія – це вибіркове вимірювання концентрації іонів певних хімічних елементів у розчинах.

Аналогічно, як і концентрацію іонів водню, активну концентрацію іонів інших хімічних елементів оцінюють від'ємним логарифмом активності цих іонів, тобто показником pM (тут M – хімічний елемент, концентрацію іонів якого вимірюють).

Розвиток іонометрії привів до створення нового виду електродних сенсорів - іоноселективних електродів (ІСЕ). І якщо початковий етап розвитку іонометрії був пов'язаний з інтенсивним пошуком нових електродних матеріалів і нових конструкцій, то згодом основна увага приділялась глибокому вивченню іонної селективності, механізму електродних реакцій, розширенню практичного використання іонних сенсорів, особливо в клінічній практиці та при дослідженні довкілля.

Поява нових аналітичних методів, заснованих на використанні ІСЕ, пояснюється широкими можливостями цих сенсорів при дослідженні активності іонів натрія, калія, кальція, фторид-, хлорид-, нітрат- та сульфідіонів. ІСЕ можуть використовуватися при дослідженні органічних сполук, таких, як амігдалін, холестерин, сечовина та ін., а також при визначенні концентрації розчинних газів, наприклад, аміаку, оксидів азоту, діоксиду вуглецю.

Іонометрія відрізняється від інших методів фізико-хімічних досліджень відносною простотою, а завдяки портативним варіантам ІСЕ та спеціальній іонометричній апаратурі дослідження можна проводити не лише в лабораторних умовах, але і на підприємствах, в клініках, зокрема для післяопераційного контролю pH , pNa , pK - показників крові.

Отже, використання ІСЕ у різних галузях діяльності стає дедалі вагомішим. На жаль, в Україні такі прилади не випускаються, хоча для цього

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		21

є відповідна науково-теоретична база, створена відомим вченим Б.П. Нікольським.

Оскільки основними вимірювальними елементами в іонометрії є іоноселективні електроди, зупинимось на їх сучасному стані та можливостях використання в іонометрії.

Іоноселективний електрод - це електрохімічний перетворювач, призначений для потенціометричного визначення активності певних іонів, здебільшого у водних розчинах, а в окремих випадках і у неводних середовищах (в останньому випадку є необхідність введення так званого індеферентного електроліта).

Типова електродна система іонометра складається з вимірювального ІСЕ та електрода порівняння (рис. 5).

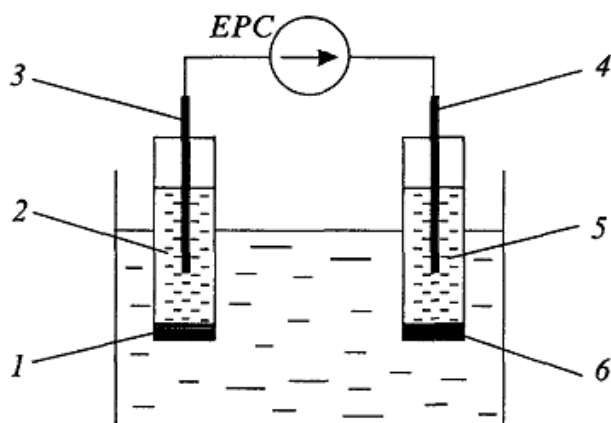


Рис. 4.1. Типова електродна система

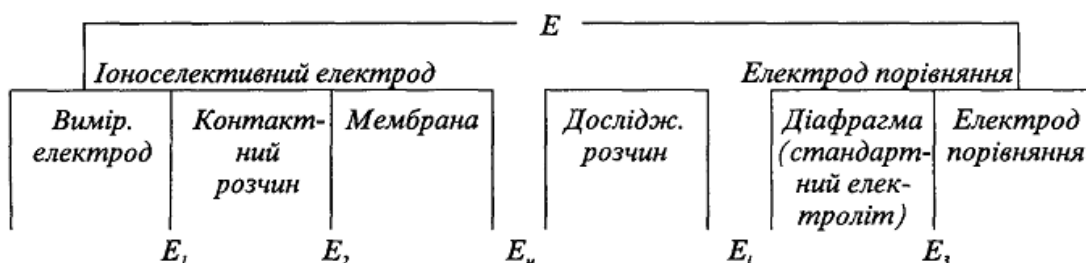
Вимірювальний іоноселективний електрод - це гальванічний перетворювач (напівелемент), що складається з іоноселективної мембрани 1, внутрішнього контактного розчину 2 (або твердого контакту - повністю твердофазна конструкція) та внутрішнього вимірювального електрода 3. Другий напівелемент утворений зовнішнім електродом порівняння 4, що занурений в стандартний електроліт (сольовий місток) 5, який контактує з досліджуванним розчином через діафрагму 6.

ІСЕ можна класифікувати згідно з природою електродноактивного матеріалу мембрани на такі типи:

- електроди з твердою мембраною, для виготовлення яких використовуються кристалічні матеріали;
- скляні мембранні електроди, виготовлені з літєвого, алюмосилікатного або багатокомпонентного скла;
- електроди на основі рідких іоннообмінників, мембрана яких складається з не змішуваної з водою органічної фази; вона містить рухомі іони або іонні сполуки (основи, солі, гідрофобні кислоти);
- електроди з рідкими мембранами на основі нейтральних носіїв; мембрана є електронейтральним розчином специфічних комплексоутворюючих реагентів (іонофорів), які утворюються в інертній полімерній матриці;
- іоноселективні польові транзистори, які є гібридними пристроями, що містять іоноселективний електрод і польовий транзистор на основі системи метал-оксид металу (МОПТ).

Значний успіх використання транзисторного ІСЕ дає поштовх у напрямку розвитку дешевої технології і ставить нові й цікаві запитання перед теорією ІСЕ, яка ще далеко не закінчила свій розвиток.

Часткові потенціали електродної системи з іоноселективним мембранним вимірним електродом можна подати так:



Очевидно, що ЕРС електродної системи

$$E = (E_1 + E_2 + E_3) + E_j + E_M$$

Існування так званого потенціалу рідинного стану E_j приводить до певного зміщення електродної функції іоноселективної мембрани. У практиці іонометрії вибирають таку комбінацію електродів, для якої $E_j = 0$. Тоді

$$E = (E_1 + E_2 + E_3) + E_M = E_0 + E_M.$$

Типові криві потенціал - концентрація для іоноселективних вимірювальних кіл наведені на рис. 4.2.

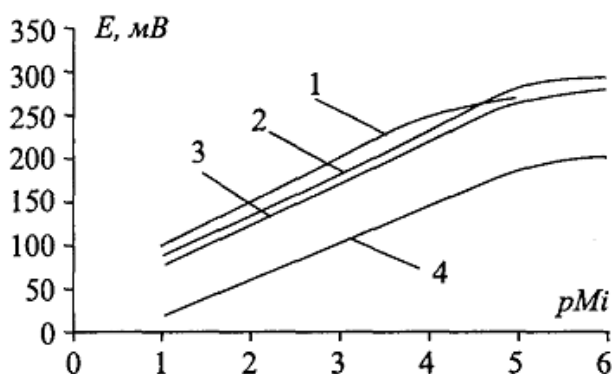


Рис. 4.2 Калібрувальні графіки для: 1 – натрій-; 2 – калій-; 3 – хлорид-; 4 – фторидселективних електродів американської фірми “Orion”

Очевидно, що нижня границя вимірюваних концентрацій обмежена лінійною ділянкою електродної функції. В принципі іонометри повністю аналогічні рН-метрам з високою роздільною здатністю. Прилади для вимірювань pH чи то з аналоговою чи цифровою індикацією з ціною поділки 1 мВ/под з однаковим успіхом можуть бути використані і як pH -метрах і як іонометрах при наявності градувальних діаграм, які складаються, використовуючи розчини з відомою концентрацією відповідних іонів.[1]

4.2. Іонометри

4.2.1. Іономір-аналізатор іонів AI-123

Лабораторний іономер AI-123 (рис. 4.3) призначений для використання в різних галузях. Сумісний з усіма типами іоноселективних і рН-електродів.

Вимірювальний електрод, одиночний або комбінований, підключається до вимірювального перетворювача через роз'єм типу BNC, електрод порівняння повинен закінчуватися однополюсною виделкою типу Ш-4, 0.

Вимірювальний перетворювач розміщений в пластиковому ударостійкому корпусі. Результати вимірювань відображаються на графічному дисплеї[14].



Рис. 4.3 Лабораторний іономер AI-123

Режими роботи іономер-аналізатору іонів AI-123:

- Вимірювання рН/РХ;
- Вимірювання концентрації;
- Градування;
- Перегляд результатів вимірювань (історія);

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		25

- Налаштування.

Особливості аналізатора іонів AI-123:

- **Іономір має 8 незалежних каналів градування.** Це означає, що до вимірювального перетворювача (ВП), можна підключити послідовно до 8 різних електродів і виконати градування вимірювального каналу рН (РХ) за двома БР (стандартним зразкам). Можна також, не підключаючи інших електродів, виконати градування на восьми інтервалах діапазону вимірювання рН, для виключення похибки від нелінійності характеристики рН-електрода при точних вимірах в широкому діапазоні значень рН, або задіяти інші комбінації градувань.

- **В іономери реалізований принцип: "час вимірювання дорівнює часу градування".** Реалізації цього принципу дозволяє практично прибрати випадкову складову похибки вимірювань. Іономір також може градуватися без прив'язки до часу градування.

- **Налагодження вимірювальних каналів.** Кожному каналу можна задати свою назву, час вимірювань, значення температури розчину при ручній температурній компенсації і координату рН ізопотенціальної точки.

- **Визначення параметрів іоноселективних електродів.** В процесі градування іономір визначає дійсні значення координати ізопотенціальної точки рН-електрода і крутизну електродної характеристики. Параметри градування запам'ятовуються в енергонезалежній пам'яті з можливістю перегляду по кожному каналу. За значеннями крутості електродної характеристики визначається придатність електрода до роботи.

- **Розпізнавання 24-х стандартних буферних розчинів рН і рХ.** Іономір автоматично розпізнає значення рН БР, які відповідають ГОСТ 8.134, вносить поправку в значення рН БР в залежності від зміни температури БР.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		26

- **Автоматична або ручна термокомпенсація.** Режим ручної термокомпенсації активується якщо датчик температури не підключений до іономіру.

- **Два методи вимірювання концентрації.** Вимірювання концентрації здійснюється двома методами: прямий потенціометрії і відомої добавки. Результат вимірювань може відображатися як масова частка визначаємого іона, мг/кг, або як молярна концентрація, ммоль/л. Методика розрахунку концентрації, що використовується в іономіри, дуже легко поєднується з усіма існуючими методиками вимірювання концентрації наведеними вище методами.

- **Іонімір працює в режимі реального часу.** Оснащений годинником-календарем. В процесі вимірювань на дисплеї відображаються показання рН/РХ, температури розчину, ЕРС, часу, що залишився до кінця виміру, номер каналу.

- **База даних вимірювань рН/рХ.** Іонімір запам'ятовує результати останніх 412 вимірювань рН / РХ. При цьому база даних може відключатися і очищатися.

Технічні характеристики іономер лабораторний АІ-123:

- Діапазон вимірювань рН - від 0,00 до 14,00.
- Діапазон вимірювань БР - від 0 до 14.
- Діапазон вимірювань ЕРС ячейки - від - 2400,0 до 2400,0 мВ.
- Діапазон вимірювань температури розчинів - від 0 до 80,0 ° С.
- Діапазон показань масової концентрації - від 0,0 до 9999,9 мг / д
- Межі допустимої абсолютної похибки при вимірюванні рН, в умовах градування приладу:
 - буферними розчинами 1-го розряду - 0,01;
 - буферними розчинами 2-го розряду - 0,02.
- Межі допустимої абсолютної похибки при вимірюванні рх - 0,02.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		27

- Межі допустимої абсолютної похибки при вимірюванні ЕРС - 0,5 мВ.
- Межі допустимої абсолютної похибки при вимірюванні температури - 0,5 °С.
- Джерело живлення - 9 В.
- Габаритні розміри - 250 x 135 x 45 мм.
- Комплектується відповідними електродами, штативом.

4.2.2. Іономір лабораторний АІ-125

Опис і застосування лабораторний иономер АІ-125:

Іономір АІ-125 (рис. 4.4) призначений для виміру[15]:

- РН / рХ іонів (26 хімічних елементів і сполук);
- Концентрації іонів методами: "пряма потенціометрія" і "відома добавка";
- Напруги постійного струму вимірювальної електрохімічної комірки;
- Температури розчинів.



Рис. 4.4 Іономір лабораторний АІ-125

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		28

Особливості іономеру лабораторного AI-125:

- Простий і зручний інтерфейс користувача. Мінімум кнопок управління, контекстні підказки, наочне і повне представлення інформації на графічному дисплеї.
- 8 вимірювальних каналів. Іономір дозволяє одночасно "пам'ятати" характеристики 8-ми іонселективних електродів.
- Можливість багатоточкового градування. Для цього потрібно відградувати електрод у двох або більше каналах по різних буферних розчинах (розчинів порівняння).
- Два режиму вимірювання рН / рХ. В першому режимі (за замовчуванням) рішення про закінчення вимірювання приймає іономер, у другому - користувач.
- Автоматичне розпізнавання 24-х стандартних буферних розчинів рН і рХ. Дана опція позбавляє користувача кожного разу в процесі градування вводити значення рН / рХ, буферного розчину. Достатньо один раз вибрати із запропонованого списку назву буферного розчину. Температурну корекцію значення рН буферного розчину іономер виконує автоматично.
- Автоматична або ручна термокомпенсація. Режим ручної термокомпенсації активується якщо датчик температури не підключений до іономіру.
- Вбудована база даних вимірювань рН / рХ. Іономір дозволяє зберігати в пам'яті 412 вимірювань рН / рХ включаючи час і дату.
- Електродна сумісність. Іономір не "прив'язаний" до певного електроду, а дозволяє працювати з різними електродами представленими на ринку.
- Стандартні роз'єми. Іономір оснащений роз'ємами: BNC, RCA (тюльпан), Г4 (гніздо під штир 4 мм типу "банан").

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		29

Технічні характеристики іономеру лабораторного АІ-125:

- Діапазон вимірювання рН - 0,000 ... 14,000;
- Діапазон вимірювання рХ - 0,200 ... 7,000;
- Діапазон вимірювання ЕРС - $\pm 2450,0$ мВ;
- Діапазон вимірювання температури - 0,0 ... 100,0 °С;
- Діапазон вимірювання масової частки нітратів - 8...65500 мг / кг;
- Діапазон вимірювання масової концентрації нітратів - 2 ... 39000 мг/дм³;
- Ціна показань найменшого розряду індикатора в режимі вимірювання рН / рХ - 0,001;
- Ціна показань найменшого розряду індикатора в режимі вимірювання ЕРС - 0,1 мВ;
- Ціна показань найменшого розряду індикатора в режимі вимірювання температури - 0,1 °С;
- Ціна показань найменшого розряду індикатора при вимірюванні масової частки нітратів на інтервалі діапазону вимірювань:
 - Від 8 до 6449,9 мг / кг - 0,1 мг / кг;
 - Від 6500 до 65500 мг / кг - 1 мг / кг.
- Ціна показань найменшого розряду індикатора при вимірюванні масової концентрації нітратів на інтервалі діапазону вимірювань:
 - Від 2 до 6449,9 мг/дм³ - 0,1 мг/дм³;
 - Від 6500 до 39000 мг/дм³ - 1 мг/дм³.
- Границі допустимої абсолютної похибки вимірювання рН / рХ - $\pm 0,005$;
- Границі допустимої абсолютної похибки вимірювання ЕРС - $\pm 0,5$ мВ;
- Границі допустимої абсолютної похибки вимірювання температури - $\pm 0,5$ °С.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		30

5. ПОРЯДОК ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ

Цей розділ описує порядок оцінки невизначеності вимірювань, що проводиться під час калібрування чи випробування (далі - калібрування) засобу вимірювальної техніки (ЗВТ).

Загальні правила для оцінки та вираження невизначеності вимірювань для прямих, опосередкованих та сукупних вимірювань наведені в методиках розрахунку невизначеності вимірювань з використанням експериментальних даних, зокрема в ЕА-4/02 rev.01 – «Вираження невизначеності вимірювань при калібруванні».

Методика оцінювання невизначеності при калібруванні описує особливості вибору рівнянь вимірювання, вхідних величин та оцінювання невизначеності результатів в залежності від застосованого методу калібрування.

Методика може бути застосована в роботі:

- калібрувальної лабораторії;
- випробувальної лабораторії.

В методиці використовуються наступні терміни та їхні визначення:

1) Засіб вимірювальної техніки (далі - ЗВТ).

Технічний засіб, який застосовується під час вимірювань і має нормовані метрологічні характеристики (Закон України).

2) Калібрування засобів вимірювальної техніки.

Визначення в певних умовах або контроль метрологічних характеристик засобів вимірювальної техніки (Закон України).

3) Метрологічна атестація засобів вимірювальної техніки.

Дослідження засобів вимірювальної техніки з метою визначення їх метрологічних характеристик та встановлення придатності цих засобів до застосування (Закон України).

4) Вимірювана величина.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
						31
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Фізична величина чи параметри її залежності, що підлягають вимірюванню (ДСТУ 2681).

5) Впливна величина.

Фізична величина, що впливає на результат вимірювання, але не є вимірюваною величиною (ДСТУ 2681).

6) Засіб вимірювань (далі - ЗВ).

ЗВТ, який реалізує процедуру вимірювання (ДСТУ 2681).

7) Міра.

Вимірювальний пристрій, що реалізує відтворення та (чи) зберігання фізичної величини заданого значення (ДСТУ 2681).

8) Номінальне значення міри.

Приписане мірі значення величини, яка нею відтворюється (РМГ 29).

9) Дійсне значення міри.

Значення приписане мірі на підставі її калібрування (РМГ 29).

10) Прямі вимірювання.

Вимірювання, при яких значення величини отримуються безпосередньо (РМГ 29).

11) Опосередковані вимірювання.

Вимірювання при яких значення величини визначається на підставі прямих вимірювань інших величин, які функціонально зв'язані з величиною, що вимірюється (РМГ 29).

12) Невизначеність вимірювання.

Параметр, пов'язаний з результатом вимірювання, який характеризується дисперсією значень, що можуть бути достатньо обґрунтовано приписані величині, що вимірюється (ДСТУ-Н РМГ 43).

13) Оцінка невизначеності за типом А.

Метод оцінки невизначеності за допомогою статистичного аналізу серії спостережень (ДСТУ-Н РМГ 43).

14) Оцінка невизначеності за типом В.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
						32
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Метод оцінки невизначеності методом, відмінним від статистичного аналізу серії спостережень (ДСТУ-Н РМГ 43).

15) Стандартна невизначеність.

Невизначеність результату вимірювання, виражена як стандартне відхилення (ДСТУ-Н РМГ 43).

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		33

6. МЕТОДИ ВИМІРЮВАНЬ, ЩО ВИКОРИСТОВУЄТЬСЯ ПРИ КАЛІБРУВАННІ ЗАСОБІВ ВИМІРЮВАЛЬНОЇ ТЕХНІКИ

В залежності від супідрядності засобів вимірювальної техніки (ЗВТ), при проведенні калібрувань їх розділяють на еталони та ЗВТ, що калібруються. В якості еталона може виступати державний еталон, первинний еталон, вторинний еталон чи робочий еталон.

ЗВТ, що пройшов калібрування, може в свою чергу виступати в якості еталона для ЗВТ нижчої ланки повірочної схеми, яка застосовується для калібрування ЗВТ.

За способом отримання значень вимірюваних величин виділяють два основних метода вимірювання: метод безпосередньої оцінки та метод порівняння з мірою.

Метод безпосередньої оцінки - метод вимірювання, при якому значення величини визначають безпосередньо по відліковому пристрою засобу вимірювань.

Метод порівняння з мірою - метод вимірювання, при якому вимірювану величину порівнюють з величиною, відтвореною мірою.

Відповідно всі ЗВТ, що приймають участь у калібруванні можна поділити на дві групи: міри та засоби вимірювань (ЗВ).

Конкретна процедура оцінювання невизначеності залежить від методу вимірювань, що використовується при калібруванні. При передачі розмірів одиниці в повірочних схемах використовуються наступні методи [1]:

1. Пряме вимірювання засобом вимірювань, що калібрується, величини, яка відтворюється еталонною мірою;
2. Безпосереднє звірення зв, що калібрується та еталонного зв;
3. Опосередковане відтворення декількома еталонними мірами величини, яка вимірюється зв, що калібрується;

4. Пряме вимірювання еталонним зв величини, яка відтворюється мірою, що калібрується;
5. Звірення значень, що відтворюються еталонною мірою та мірою, що калібрується, за допомогою компаратора;
6. Опосередковане вимірювання величини, яка відтворюється мірою, що калібрується.

Методи 1-3 відносяться до калібрування засобів вимірювань, а методи 4-6 - до калібрування мір. Методи 1-3 також можуть використовуватися для калібрування компараторів, вимірювальних перетворювачів та обчислювальних компонентів.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		35

7. ВАЛІДАЦІЯ МЕТОДІВ

Відповідно до загального документа “Політика НААУ щодо застосування вимог міжнародних стандартів під час акредитації” Національне агентство з акредитації України затвердило та впровадило в діяльність загальний документ «Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій» (відповідно до ISO/IEC 17025:2017), який є неофіційним перекладом та носить інформаційний характер, при цьому рекомендується використовувати стандарт ДСТУ ISO/IEC 17025:2017, який був прийнятий методом підтвердження.

Виходячи з вищевикладеного, в сучасній метрологічній практиці методологія калібрування та випробування широко розповсюджена. Тож, важливим процесом в роботі лабораторії є контроль якості та правильності результатів вимірювань при калібруваннях та випробуваннях.

Таким контролем є проведення раундів міжлабораторних порівнянь, та перевірки кваліфікацій.

Використання окремими лабораторіями міжлабораторного порівняння результатів випробувань (МПП) проводиться для визначення рівня виконання вимог стандарту ДСТУ ISO/IEC 17025:2017 щодо якості результатів певних випробувань (калібрувань). Участь у програмах перевірки кваліфікації надає лабораторіям спосіб незалежної та надійної оцінки рівня виконання випробувань та якості результатів випробувань.

Позитивні результати такої участі є демонстрацією якості, тобто вірогідності даних результатів випробувань лабораторій-учасників. Головна мета випробування на професійність – забезпечити лабораторії інформацією щодо спроможності видавати вірогідні результати випробувань, постійно демонструвати рівень проведення випробувань і підвищити якість результатів вимірювань. Участь у програмах міжлабораторних порівнянь також надає можливість вдосконалювати власні внутрішні процедури контролю якості в лабораторіях, надаючи додаткову зовнішню оцінку їх

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		36

спроможностей щодо випробування. Проте, щоб постійно отримувати вірогідні дані випробувань, лабораторіям необхідно підтримувати систему якості відповідно до вимог стандарту ДСТУ ISO/IEC 17025:2017, проводячи регулярний внутрішній контроль якості результатів випробувань.

Але для періодичного та неперервного контролю правильності результатів, отриманих при випробуваннях і калібруваннях проводяться періодичні внутрішньолабораторні перевірки.

Внутрішньолабораторні порівняння (intralaboratory comparison) організація, виконання та оцінювання вимірювань або випробувань однакових або подібних зразків в межах однієї лабораторії відповідно до заздалегідь визначених умов.

перевірка кваліфікації (proficiency testing) оцінювання виконання учасниками за попередньо встановленими критеріями за допомогою внутрішньолабораторних порівнянь.

Валідація, верифікація (verification) надання об'єктивних доказів того, що застосовувана методика відповідає зазначеним вимогам.

Валідація. Методики калібрування мають отримати докази правильності, тобто підтвердження того, що алгоритм, описаний в методиці призводить до правильного результату, та є стійким до зміни зовнішніх впливних чинників.

Тобто методики калібрування мають бути відвалідованими.

Валідація (оцінювання придатності) – це підтвердження шляхом дослідження та надання об'єктивних доказів того, що конкретні вимоги до специфічного цільового використання виконуються (ISO/IEC 17025:2005. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій).

Валідація методу - процес аналітичного дослідження і підтвердження, що метод, який розглядається, має робочі характеристики, що відповідають регламентованим (The Fitness for Purpose of Analytical Methods. A Laboratory

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
						37
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Guide to Method Validation and Related Topics. - Eurachem, 1998 p. (www.eurachem.ul.pt)).

Цілі валідації:

а) підтвердження чи оптимізація рівняння, що застосовується для обчислення результату вимірювання (перевірка адекватності вибраної моделі вимірюваної величини);

б) оптимізація параметрів методики;

в) визначення характеристик методики, наприклад, систематичної похибки, збіжності, невизначеності вимірювання тощо;

г) встановлення слабких місць методики;

д) підтвердження та надання об'єктивних доказів того, що методика вимірює саме те, що повинна вимірювати, а також, що вона задовольняє попередньо встановлені критерії.

Основні терміни та визначення

Методика виконання вимірювання – сукупність процедур і правил, виконання яких забезпечує одержання результатів вимірювань з гарантованою точністю (Закон України «Про метрологію та метрологічну діяльність», ст. 1).

Точність (ассигасу) - ступінь наближення результату вимірювання до прийнятого опорного значення (ДСТУ ГОСТ ISO 5725).

Похибка вимірювання Δ – відхилення результату вимірювання від істинного значення вимірюваної фізичної величини.

$$\Delta = x - x_{\text{ист.}} \quad (1)$$

Систематична похибка Δ_c – складова загальної похибки вимірювання, яка залишається постійною або закономірно змінюється під час повторних вимірювань однієї і тієї ж величини.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		38

Випадкова похибка Δ^0 – складова загальної похибки вимірювання, яка змінюється випадковим чином під час повторних вимірювань однієї і тієї ж величини.

$$\Delta = \Delta_C + \Delta^0 \quad (2)$$

Правильність (trueness) - ступінь наближення середнього значення, одержаного на основі великої серії результатів вимірювань (чи результатів випробувань), до прийнятого опорного значення (ДСТУ ГОСТ ISO 5725).

Прецизійність (precision) - ступінь наближення один до одного незалежних результатів вимірювань, одержаних в конкретних регламентованих умовах (ДСТУ ГОСТ ISO 5725)..

Збіжність (repeatability) - прецизійність в умовах збіжності (ISO 3534-1 [1]).

Умови збіжності (repeatability conditions) - умови, за яких незалежні результати вимірювань (чи випробувань) одержують одним і тим же методом на ідентичних об'єктах випробувань, в одній і тій же лабораторії, одним і тим же оператором, з використанням одного і того ж обладнання, за короткий проміжок часу (ISO 3534-1 [1]).

Відтворюваність (reproducibility) - прецизійність в умовах відтворності (ISO 3534-1 [1]).

Умови відтворності (reproducibility conditions) - умови, за яких незалежні результати вимірювань (чи випробувань) одержують одним і тим же методом на ідентичних об'єктах випробувань, в різних лабораторіях, різними операторами, з використанням різного обладнання (ISO 3534-1 [1]).

Внутрішньолабораторна відтворюваність – прецизійність в умовах внутрішньолабораторної відтворюваності.

Невизначеність вимірювання (Measurement Uncertainty) – параметр, що пов'язаний з результатом вимірювання та характеризує розсіювання значень, що могли б бути обгрунтовано приписані вимірюваній величині. (Такими

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		39

параметрами є стандартна невизначеність u , сумарна стандартна невизначеність u_C , розширена невизначеність U , GUM: 93).

8. ПРОЦЕДУРА ОЦІНЮВАННЯ ПРИДАТНОСТІ (ВАЛІДАЦІЇ) МЕТОДИК

На рис. 5.1 наведено послідовність дій з оцінювання придатності (валідації) методик.

Примітка: Заявою є висновок про придатність із зазначенням характеристик методики, якщо вона відповідає вимогам, або висновок про непридатність в протилежному випадку із зазначенням причин визнання методики непридатною.

Збіжність та внутрішньолaboratorна відтворюваність.

Збіжність може бути оцінена:

- шляхом міжлабораторних порівнянь;
- в межах лабораторії.

Оцінка показників збіжності та внутрішньолaboratorної відтворюваності в межах лабораторії.

Експеримент проводять в умовах внутрішньолaboratorної відтворюваності. Кожна серія вимірювань в умовах збіжності. Від серії до серії можуть змінюватися оператори, час, умови обладнання, реактиви, мірна посуда відповідно до звичайної практики роботи лабораторії.

Забезпечення вимірювань передбачає, що визначення систематичної похибки та віднесення значень до стандартів було зроблено правильно на кожному кроці в ланцюзі вимірювань, і, крім того, що це гарантується програмою статистичного контролю, яка здатна ідентифікувати проблемні вимірювання при кожному передаванні точка в ланцюжку.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
						40
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

Методологія базується на принципах статистичного контролю процесу і складається з а) вибору відповідних контрольних вимірювань для забезпечення достовірності та б) використання відповідних статистичних тестів для прийняття або відхилення сформованих вимірювань.

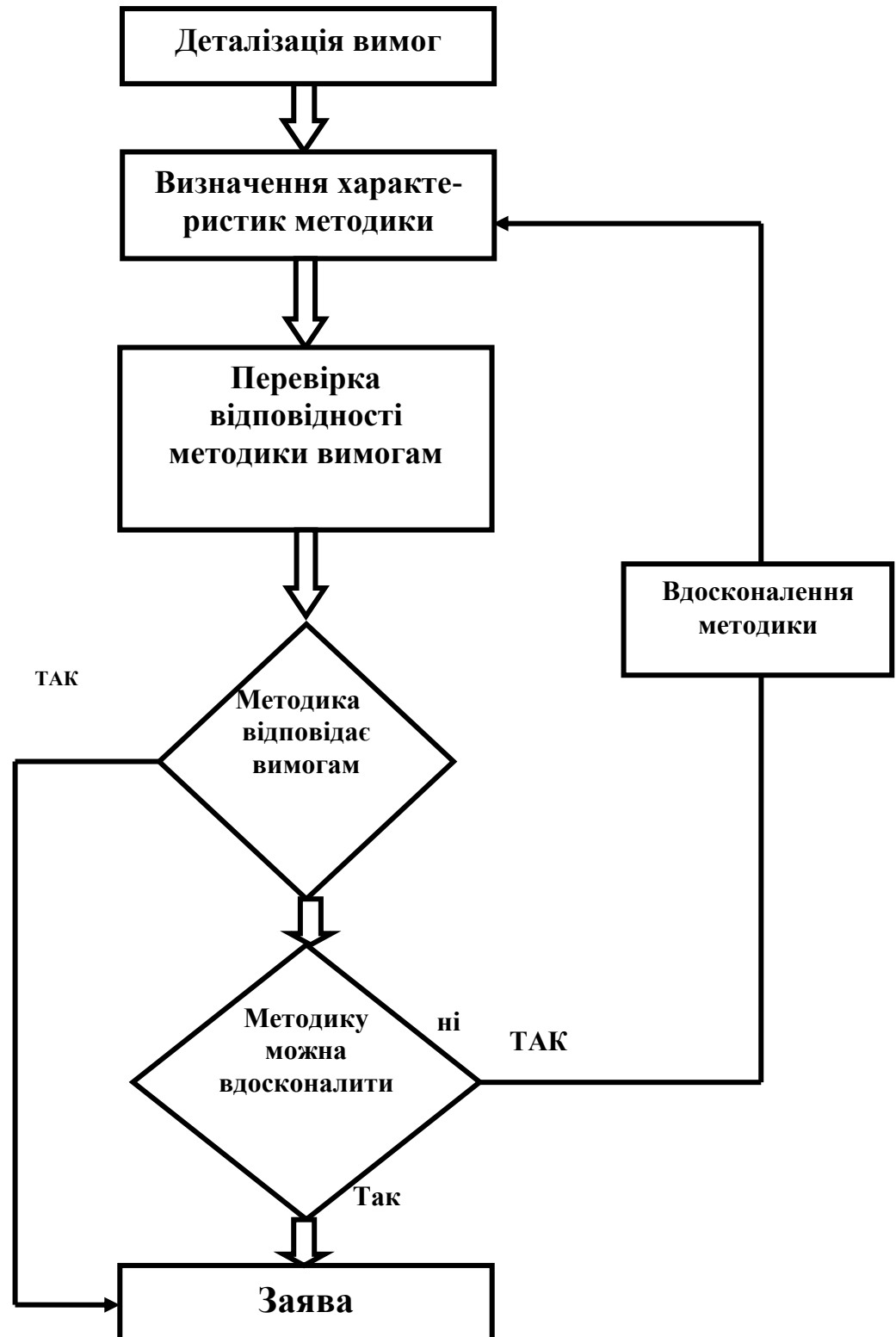


Рис. 5.1

Фактори якості вимірювань

Кількісна оцінка якості вимірювань щодо похибки вимірювання здійснюється за такими параметрами:

- упередженість - виражає різницю між середнім значенням вимірюваної величини та "реальним" значенням. Як "реальне" значення приймається результат останнього калібрування.

- короткочасна мінливість - часто називається терміном повторюваність і виражає здатність пристрою виробляти за чітко визначених умов вимірювання однаковий результат вимірювання. Повторюваність визначається стандартним відхиленням серії повторних вимірювань. Це стандартне відхилення є показником мінливості процесу вимірювання протягом короткого проміжку часу, зазвичай часу, необхідного для завершення одного калібрування з використанням певної послідовності вимірювань, яка називається статистичною конструкцією. Ця міра називається "в межах стандартного відхилення" і позначається s_w .

- довготривала мінливість - пов'язана зі зміною існуючих умов навколишнього середовища лабораторії або результатів вимірювань. Часто називається терміном відтворюваність і виражає здатність процесу виробляти в неідентичних умовах вимірювання однаковий результат. Це стандартне відхилення також часто називають "середнім" стандартним відхиленням, тобто між калібруваннями і позначеном s_b , пояснюється змінами в процесі калібрування з дня на день. Сюди входять зміни навколишнього середовища, які не враховуються моделюванням, зміни вирівнювання артефактів щодо стандарту та інші коливання, що не відображаються в межах стандартного відхилення.

- Сумарне стандартне відхилення s_c : Величини s_w та s_b , хоча і представляють інтерес самі по собі, є компонентами "загального"

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
						42
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

стандартного відхилення, яке включає як зміни типу в межах, так і між ними в процесі вимірювання. Саме це загальне стандартне відхилення, структура якого представляє головний інтерес для забезпечення вимірювань, і пояснює поступові зміни, які можуть відбуватися від калібрування до калібрування. Він точно відображає як короткострокові, так і довгострокові випадкові помилки, які впливають на процес вимірювання.

$$s_c = \sqrt{s_w^2 + s_b^2} \quad (3)$$

Ці параметри є об'єктивними критеріями вимірювального процесу і можуть бути використані як інструменти для встановлення первинного та подальшого нагляду за якістю вимірювань за допомогою методів статистичного контролю.

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		43

9. МЕТОДОЛОГІЯ ПРОВЕДЕННЯ ВАЛІДАЦІЇ МЕТОДИКИ

Кількісна оцінка параметрів вимагає збору достатньої кількості даних вимірювань, які сформують статистичну сукупність для впровадження системи контролю якості процесу. Збір необхідної статистичної сукупності базується на використанні стандартів контролю (стандарт перевірки). Їх мета полягає в забезпеченні про, яка характеризує роботу вимірювального процесу в мінливих лабораторних умовах і в часі, як з урахуванням мінливості процесу, так і середньої довготривалості процесу

Кількісна оцінка вибирається для того, щоб задовольнити наступні вимоги:

- вона має той самий характер, що і предмети, що становлять робоче навантаження в лабораторії, а це означає, що він представляє прилади, які зазвичай калібруються відповідно до стандартного лабораторного вимірювального процесу.
- вона досить стабільний, тому його нестабільність недостатньо велика, щоб замаскувати властивості процесу вимірювання.
- вона повністю характеризується з точки зору очікуваної вартості та її невизначеності
- вона присвячений меті контролю якості.

Необхідно отримання достатньої кількості вимірювань (> 12) протягом тривалого періоду часу, відповідно до конкретного процесу вимірювання, який виконується та застосовується лабораторією для того самого класу приладів, які мають бути відкалібровані з типом стандарту контролю.

Якщо калібрування включає лише один еталонний стандарт, артефакт, подібний у відповідь на тестові елементи, може бути визначений стандартом перевірки артефактів. Це не обов'язково повинен бути каліброваним артефактом, і властивості процесу вимірювання приписуються йому, якщо

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
						44
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

він вимірюється в ті ж самі часові рамки, що й інші елементи в процесі калібрування:

$$\bar{X}_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n X_{i,j} \quad (4)$$

Стандартне відхилення n повторень для $v = n-1$ ступенів свободи дорівнює:

$$s_i = s_C = \sqrt{\sum_{j=1}^n (X_{i,j} - \bar{X}_i)^2 \frac{1}{n-1}} \quad (5)$$

і виражає короточасну мінливість вимірювальної системи.

У міру розвитку програми забезпечення вимірювань стандартне відхилення перераховується, щоб скористатися збільшеною базою даних, і, припускаючи, що процес стабільний, це забезпечить більш надійне значення стандартного відхилення.

Стандартне відхилення, засноване лише на двох точках даних, може поєднуватися з іншими подібними оцінками, які були отримані в окремих випадках для одного і того ж процесу, щоб отримати так зване "об'єднане" стандартне відхилення. Об'єднане стандартне відхилення є кращою оцінкою повторюваності процесу вимірювання і вимагає поєднання m добових стандартних відхилень. Результат дорівнює об'єднаному стандартному відхиленню

$$s_p = \sqrt{\frac{1}{m} \sum_{i=1}^m s_i^2} \quad (6)$$

з $v = m(n-1)$ ступенями свободи.

Стандартне відхилення значень m контрольного стандарту виражає довгострокову мінливість процесу і дорівнює:

$$s_{chkstd} = \sqrt{\frac{1}{m-1} \sum_{i=1}^m (\bar{X}_i - \bar{X})^2} \quad (7)$$

з $v = m-1$ ступенями свободи, і

$$\bar{X} = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \bar{X}_i \quad (8)$$

Це загальне середнє значення всіх вимірювань, що стосуються стандарту перевірки

Для контролю довготривалої мінливості процесу використовується t-тест. t-тест перевіряє, чи різниця вимірювання Δy_{check} від останнього вимірювання контролю якості суттєво не відрізняється від загальної середньої різниці від попередніх контрольних вимірювань. Статистична характеристика обчислюється на основі поточного вимірювального стандарту перевірки, прийнятого значення еталону перевірки та загального стандартного відхилення. Ця тестова статистика, коли велика за абсолютним значенням порівняно з критичним значенням розподілу t студента, свідчить про відсутність контролю.

T-статистика формується відповідно до рівняння (y - вимірювана величина):

$$t = \frac{|\Delta y_{check} - \bar{\Delta y}_{check}|}{S_{chkstd}} \quad (9)$$

Процес калібрування знаходиться під статистичним контролем, якщо:

$t \leq$ критичне значення t-розподілу з n ступенями свободи.

Критичне значення $t_{\alpha/2} (v)$ залежить від v , кількості ступенів свободи при прийнятому загальному стандартному відхиленні та від $\alpha/2$, рівня значущості. Рівень значущості $\alpha/2$, ймовірність помилкового позначення стандартного вимірювання перевірки як позаконтрольного, повинен бути обраний учасником як належно малим, щоб кількість повторних вимірювань, які необхідно зробити через шанс відмова утримується на прийнятному рівні.

Деякі з критичних значень для двостороннього тесту з рівнем значимості $\alpha = 0,05$ представлені в таблиці 1. Зазначається, що ця перевірка не є

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		46

ефективною у випадках з малими дисперсіями (порядку 0,5 с) або з поступовий дрейф.

Якщо послідовність вимірювань дозволяє отримати середнє відхилення, відношення цього в межах стандартного відхилення до прийнятого в межах стандартного відхилення порівнюється з критичним значенням на основі F-розподілу. Відношення, яке є великим порівняно з критичним значенням, свідчить про відсутність контролю під час послідовності вимірювань.

Контроль короткочасної мінливості процесу базується на визначенні середньоквадратичного відхилення повторюваних серій вимірювань за допомогою того самого стандарту перевірки, $s_1, s_2 \dots$ см згідно з рівнянням (2).

Для кожної нової серії вимірювань обчислюється s_i і його відмінність від об'єднаного стандартного відхилення s_p контролюється за допомогою F-тесту

$$F = \frac{s_i^2}{s_p^2} \quad (10)$$

Повторюваність знаходиться під статистичним контролем, коли:

$F \leq$ критичне значення F-розподілу.

З v ступенями свободи для s_i та $m \times v$ для s_p . Деякі критичні значення для одностороннього тесту з рівнем значимості $\alpha = 0,05$ представлені в таблиці 6.1 (5% рівень значущості - $F_{0,05}(v_1, v_2)$).

Таблиця 6.1

m·	v	2	3	4	5	6	7	8	9	1
1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2
10	4	4	3	3	3	3	3	3	3	2
16	4	3	3	3	2	2	2	2	2	2
20	4	3	3	2	2	2	2	2	2	2
26	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2
30	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2

36	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2
40	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2
45	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2
50	4	3	2	2	2	2	2	2	2	2
60	4	3	2	2	2	2	2	2	2	1
70	3	3	2	2	2	2	2	2	2	1
80	3	3	2	2	2	2	2	2	1	1
90	3	3	2	2	2	2	2	2	1	1
10	3	3	2	2	2	2	2	2	1	1

10. НАГЛЯД ЗА ПРОЦЕСОМ ВИМІРЮВАННЯ

Цей етап включає періодичні вимірювання за стандартом перевірки за заздалегідь визначеним графіком, оскільки він складається і зберігається керівником лабораторії. Графік побудований таким чином, що вловлюються всі можливі та основні джерела змінності, які можуть вплинути на вимірювання, такі як оператори, прилади та умови навколишнього середовища. Для кожного нового вимірювання за стандартом перевірки виконуються відповідні оцінки, а також візуалізація даних у відповідних діаграмах.

Дослідження носять комплексний характер.

При цьому часто виникає питання про взаємозв'язок ознак. Взаємозв'язок, при якому кожному значенню одного показника відповідає чітко визначене значення другого, називається функціональним.

Взаємозв'язок, при якому одному значенню однієї величини може відповідати декілька значень другої, називається статистичним.

Статистичний метод, який використовується для дослідження взаємозв'язків, називається кореляційним аналізом. Кореляційний аналіз полягає у визначенні ступеня зв'язку між двома випадковими величинами

X і Y .

Для оцінки тісноти взаємозв'язку в кореляційному аналізі використовується абсолютна величина (модуль) спеціального показника – коефіцієнта кореляції. Абсолютне значення коефіцієнта кореляції знаходиться в межах від 0 до 1. Коефіцієнт кореляції дає кількісну оцінку статистичного взаємозв'язку між результатами вимірів.

Процедура тестування

Цей тест забезпечує процедуру визначення того, чи відповідає інструмент продуктивності вимоги на умовах, зазначених у наступних пунктах:

Метрологічні вимоги

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		49

Під час перевірки при початковій та наступній верифікації забезпечується повторюваність результату.

Сигнали, що виміряні системою (V), повинні бути випробувані в лабораторії з використанням однакового обладнання, та в зазначених умовах протягом усієї оцінки, наступним чином:

- температура навколишнього середовища між 20 ° С та 27 ° С з відхиленням до ± 3 ° С протягом вимірювання;
- відносна вологість (RH) від 30% до 80%.

Повторюваність вимірювань для системи перевіряється шляхом замірів сигналу (RMS) не менше 10 повторюваних масивів даних для напруги, та частоти.

Повторюваність

Визначається повторюваність виміряного сигналу.

Пересвідчуються, що умови, зазначені в метрологічних вимогах відносного стандартного відхилення були виконані.

Для обчислення відносного стандартного відхилення σ_r використовується наступне рівняння:

$$\sigma_r = \left(\frac{\sigma}{\bar{x}} \right) * 100 \quad (11)$$

де

$$\sigma = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (12)$$

x_i = індивідуальний результат, і

$\bar{x}$ = середній результат для n повторюваних вимірювань.

Обчислюється квадрат коефіцієнта кореляції для кривої регресії найменших квадратів за допомогою визначення нахилу кривої та стандартного відхилення відомих значень концентрації оператора 1, σ_x , і стандартне відхилення значень виміряних значень оператора 2, σ_y , за наступними рівняннями:

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
						50
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		

$$r^2 = \frac{S_{xy}^2}{\sigma_x \sigma_y} \quad (13)$$

де

$$S_{xy} = n \sum (x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i \quad (14)$$

$$\sigma_x = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (15)$$

$$\sigma_y = \left[\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n-1} \right]^{1/2} \quad (16)$$

Результати повинні відповідати вимогам вказаним нижче для квадрата коефіцієнта кореляції r^2 :

Отримані дані повинні аналізуватися наступним шляхом:

лінійні найменші квадрати, що визначають коефіцієнт кореляції, r . З цього аналізу r^2 не менше ніж 0,95.)

Примітка: Коефіцієнт кореляції, r , інтерпретує, наскільки добре дані підходять для регресії найменших квадратів кривої.

Відмінним підходом буде $r = \pm 1$ або $r^2 = 1$.

ВИСНОВКИ

У результаті виконання кваліфікаційної роботи розроблено методологічного забезпечення калібрувальної лабораторії з калібрування іонометрів/

Оцінювання показників точності результатів вимірювань проводиться шляхом порівняння їх з критерієм задовільності E_n , обчисленим за формулою:

$$E_n = \frac{x - X}{\sqrt{U_{lab}^2 + U_{ref}^2}}$$

де:

x – перший результат;

X – другий результат.

U_{lab}^2 – розширена невизначеність, пов'язна з першим результатом;

U_{ref}^2 – розширена невизначеність, пов'язна з другим результатом.

Результати вимірювань на підставі розрахунків інтерпретують таким чином: якщо критерій $|E_n| \leq 1$, то результати задовільні, якщо $|E_n| > 1$, то результати незадовільні.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Дорожовець М. та ін. Основи метрології та вимірювальної техніки: У 2 т. / М. Дорожовець, В. Мотало, Б. Стадник, В. Василюк, Р. Борек, А. Ковальчик; За ред.. Б. Стадника. — Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. — Т. 1. Основи метрології. — 532 с.
2. Коваленко І. О. Метрологія та вимірювальна техніка. Вимірювання неелектричних величин: Навч. посібник. — Житомир: ЖДТУ, 2006. — 550 с.
3. РМУ 13-063-2008. Методика розрахунку невизначеності вимірювань з використанням експериментальних даних.
4. Дорожовець М. та ін. Основи метрології та вимірювальної техніки: У 2 т. / М. Дорожовець, В. Мотало, Б. Стадник, В. Василюк, Р. Борек, А. Ковальчик; За ред.. Б. Стадника. — Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2005. — Т. 2. Вимірювальна техніка. — 656 с.
5. Метрологія, стандартизація, управління якістю і сертифікація : Підруч. для вищ. навч. закл. / Р. В. Бичківський, П. Г. Столярчук, П. Р. Гамула; Нац. ун-т "Львів. політехніка". - Львів, 2002. - 560 с
6. COOMET R/GM/15:2007, www.coomet.org.
7. Метрологія та вимірювальна техніка : підручник / Є. С. Поліщук, М. М. Дорожовець, В. О. Яцук та ін. ; за ред. Є. С. Поліщука ; М-во освіти і науки, молоді та спорту України, Нац. ун-т "Львів. політехніка". — 2-ге вид., доповн. та переробл. — Львів : Вид-во Львів. політехніки, 2012. — 544 с. : іл. — Тит. арк. парал. укр., англ. — [ISBN 978-617-607-232-4](https://doi.org/10.26907/2542-0419.2012.544)
8. Закон України “Про метрологію та метрологічну діяльність” № 113/98-ВР від 11.02.1998 зі змінами, внесеними згідно із Законом України № 77-VIII від 28.12.2014 р. (далі - Закон України)
9. ДСТУ 2681-94 Метрологія. Терміни та визначення

					МММТ.480.009.009 – ПЗ	Арк.
Змн.	Арк.	№ докум.	Підпис	Дата		53

10. ДСТУ ISO/IEC 17025:2019. Загальні вимоги до компетентності випробувальних та калібрувальних лабораторій

11. ДСТУ-Н РМГ 43:2006 Метрологія. Застосування "Посібник з вираження невизначеності вимірів" (РМГ 43:2001, IDT)

12. МІ 13.002-2003. Методика обґрунтування рівнянь вимірювань та оцінки методичної складової похибки (невизначеності) результатів вимірювань. Харків: ХДНДІМ, 2003 –11 с.

13. EA-4/02 Expression of the Uncertainty of Measurement in Calibration: EA, 1999. – 79 р. (EA-4/02 Подання невизначеності вимірювань при калібруванні)

14. <http://standart-m.com.ua/izmeritelnye-pribory/ionomery/ionomer-ai-123?mova=uk>

15. <http://standart-m.com.ua/izmeritelnye-pribory/ionomery/ionomer-ai-125>

16. Podchashinskiy Yu., Omelchuk I., Bendyukevich K., Melnyk A. Development of methodological support for the calibration laboratory // The world of science and innovation. Abstracts of the 6th International scientific and practical conference. Cognum Publishing House. London, United Kingdom. 14-16 January 2021. Р. 54-58. Режим доступу: <https://sci-conf.com.ua/wp-content/uploads/2021/01/the-world-of-science-and-innovation-14-16.01.21.pdf>

ДОДАТОК А

Програмний модуль, що реалізує процес валідації побудовано на основі Microsoft Office — офісний пакет, створений корпорацією Microsoft для операційних систем Windows, macOS, iOS та Android. До складу цього пакету входить програмне забезпечення для роботи з різними типами документів: текстами, електронними таблицями, презентаціями, базами даних тощо.

В якості середовища розробки було обрано програму Microsoft Excel — табличний процесор, програма для роботи з електронними таблицями, створена корпорацією Microsoft для Microsoft Windows, Windows NT і Mac OS. Програма входить до складу офісного пакета Microsoft Office. Даний програмний продукт було обрано через його доступність та сумісність з усіма видами операційних систем.

Програмний модуль представлено у вигляді книги Microsoft Excel, в якій проводилося програмування певних комірок таблиці, для забезпечення автоматичного формування свідоцтв про калібрування, обрахунок невизначеності, та звітів про валідацію. Файл, що містить книгу Microsoft Excel, складається з декількох вкладок, на кожній з яких проходить певна обробка даних, та формується відповідний документ.

Нижче наведено опис вкладок книги.

Вкладка «Вхідні дані»

Використовується для заповнення інформації про ідентифікацію протоколу, дати калібрування, інформації щодо ідентифікації об'єкта калібрування, та замовника, еталонної бази, яка використовується під час калібрування, умов навколишнього середовища, та операторів, які виконували калібрування.

Нижче наведено вигляд даної вкладки, та варіант заповнення.

Дані про замовника

№ свідоцтва	524	
№ протоколу	524	
Дата виписки свідоцтва	01.08.2020	
Прилад, що калібрується	рН-метр в комплекті з комбінованим електродом для вимірювання рН	
Тип	AI-123	
Зав №	90806	
Виготовлений:	Україна	
Належить (ЗАМОВНИК):	ДП "Рівнестандартметрологія" м. Рівне, вул Замкова,32	
Величина, що вим.	Активність іонів водню	
Одиниці вимірювання (величини)	рН	
Діапазон вимірювання	від 0 до 14	
		Вологість

Кількість поділок шкали	-		
Ціна поділки шкали (одиниця мол.розр)	0,01		
Галузь застосування:	вимірювання pH водних розчинів		
Керівник підрозділу	Петраківський О.Т.		
Вимірювання провів	Омельчук І.А.		Кусок Т.С.
Рекомендований міжкалібрувальний інтервал	365	Днів	

Умови калібрування:			
температура навколишнього середовища (°С):	22	98176,98 8	
атмосферний тиск (мм рт.ст.)	736,39		
відносна вологість (%):	58		

ДАНІ ПРО ЕТАЛОНИ

Метод калібрування	Безпосереднє вимірювання		
Методика калібрування	Методика калібрування		
Назва еталону1	Стандартний зразок рNO3		
Тип еталону1	код стандартного зразка №36-1/877,		
№ еталону1	номер партії 11/2-12/18; СЗ № 404		
№ свідоцтва про калібрування1	2.3 UMTS-sttitr011		
Невизначеність еталону1			

; №

Назва еталону 2 Тип еталону 2 № еталону 2 № свідоцтва про калібрування 2 Невизначеність еталону 2	Стандартний зразок рNO3
	код стандартного зразка № 36-1/879
	номер партії 11/3-12/18; СЗ № 406
	2.3 UMTS-sttitr011
Назва еталону 3 Тип еталону 3 № еталону 3 № свідоцтва про калібрування 3 Невизначеність еталону 3	Стандартний зразок рNO3
	код стандартного зразка № 36-
	номер партії 11/4-12/18; СЗ №
	2.3 UMTS-sttitr011
Назва еталону 4 Тип еталону 4 № еталону 4 № свідоцтва про калібрування 4 Невизначеність еталону 4	-
	-
	-
	-
	-

Активність іонів водню що застосовувались під час калібрування										
Еталонні значення										
Комбінація еталонів										
Активність іонів водню	Значення еталону 1 в комбінації	Невизначеність	Значення еталону 2 в комбінації	Невизначеність	Значення еталону 3 в комбінації	Невизначеність	Значення еталону 4 в комбінації	Невизначеність	Значення еталону 5 в комбінації	Невизначеність
Канал вимірювання температури										
2,000	2,000		0,01	0	0	0	0	0	0	0
3,000	3,000		0,01	0	0	0	0	0	0	0
4,000	4,000		0,01	0	0	0	0	0	0	0
0,0										
0	0		0	0	0	0	0	0	0	0
0	0		0	0	0	0	0	0	0	0
0	0		0	0	0	0	0	0	0	0
Допоміжне обладнання										
№п/п	Назва	Тип					Зав. №	Свідоцтво про калібрування		
1	Комбінований барометр-термогігрометр	testo 622					39517131/806	327/Е від 17.09. "		
2	Камера кліматична	Термо-100					T0003010	UA/36/від 25.11.		

Вкладка книги «Вхідні дані» є сторінкою, куди заносяться результати вимірювань. Ці данні використовуються для обрахунку невизначеності, та оцінювання критеріїв збіжності і відтворюваності під час валідації.

Деякі поля, такі як вид вимірюваної величини, еталонне значення в кожній точці калібрування, одиниця молодшого розряду, або ціна поділки, заповнюються автоматично, при заповненні сторінки «Вхідні дані»

Дана сторінка створена для оператора першого і оператора другого, зовнішній вигляд даних сторінок, і приклад заповнення вказано нижче.

«Виміряні дані 1»

Взято з Вхідних даних							
Діапазон вимірювання		від 0 до 14	pH				
Кількість поділок шкали		-	0,01 pH /поділку				
			При калібруванні цифрового приладу кількість поділок шкали = одиниця молодшого розряду*діапазон вимірювань				
№	Активність ь іонів водню	еталон у	Активність ь іонів водню виміряно(1)	Активність ь іонів водню виміряно(2)	Активність ь іонів водню виміряно(3)	Активність ь іонів водню виміряно(4)	Активність ь іонів водню виміряно(5)
Канал вимірювання pH							
Активність ь іонів водню	Ціна под.	0,0 0	pH	2,00000			
1	2,00		2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
2	2,00		2,01	2,01	2,03	2,01	2,01
3	2,00		2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
4	2,00		2,01	2,03	2,01	2,01	2,01

5	2,00			2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
6	2,00			2,03	2,01	2,01	2,01	2,01
Активність іонів водню	Ціна под.	0,0	pH	3,00				
1	3,00			3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
2	3,00			3,01	3,03	3,01	3,01	3,01
3	3,00			3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
4	3,00			3,03	3,01	3,01	3,01	3,01
5	3,00			3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
6	3,00			3,01	3,01	3,01	3,01	3,03
Активність іонів водню	Ціна под.	0,0	pH	4,00				
1	4,00			4,02	4,01	4,01	4,02	4,02
2	4,00			4,02	4,01	4,03	4,02	4,02
3	4,00			4,01	4,01	4,02	4,02	4,02
4	4,00			4,01	4,03	4,02	4,02	4,02
5	4,00			4,01	4,02	4,02	4,02	4,01
6	4,00			4,03	4,02	4,02	4,02	4,01

«Виміряні дані 2»

Взято з Вхідних даних

Діапазон вимірювання	від 0 до 14	рН	0,01	рН /поділку
Кількість поділок шкали	-	При калібруванні цифрового приладу <u>кількість поділок шкали</u> =		
		одиниця молодшого розряду*діапазон вимірювань		

№	Активність іонів водню	еталон у	Активність іонів водню виміряно(1)	Активність іонів водню виміряно(2)	Активність іонів водню виміряно(3)	Активність іонів водню виміряно(4)	Активність іонів водню виміряно(5)
Канал вимірювання рН							
Активність іонів водню	Ціна под.	0,0	рН	2,00			
1	2,00		2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
2	2,00		2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
3	2,00		2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
4	2,00		2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
5	2,00		2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
6	2,00		2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
Активність іонів водню	Ціна под.		3,00				
1	3,00		3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
2	3,00		3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
3	3,00		3,01	3,01	3,01	3,01	3,01

4	3,00	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
5	3,00	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
6	3,00	3,01	3,01	3,01	3,01	3,01
Активніст ь іонів водню	Ціна под.	4,00				
1	4,00	4,02	4,01	4,01	4,02	4,02
2	4,00	4,02	4,01	4,01	4,02	4,02
3	4,00	4,01	4,01	4,02	4,02	4,02
4	4,00	4,01	4,01	4,02	4,02	4,02
5	4,00	4,01	4,02	4,02	4,02	4,01
6	4,00	4,01	4,02	4,02	4,02	4,01

Сторінка «Свідоцтво» містить в собі автоматично сформоване свідоцтво про калібрування з вказанням даних з сторінки «Вхідні дані» та «Виміряні дані» структура документа відповідає вимогам ДСТУ SCO ІЕС 17025:2017, а форма документа відповідає діючій редакції системи управління якістю,

Всі вимірювання мають простежуваність до одиниць Міжнародної системи SI, які відтворюються національними еталонами НМІ.

Дане свідоцтво про калібрування може бути відтворене тільки повністю. Будь-яка публікація або часткове відтворення змісту свідоцтва можливе лише з письмової згоди НМІ, що видав свідоцтво..

All measurements are traceable to the SI units which are realized by national measurement standards of NMI.
This certificate shall not be reproduced, except in full. Any publication extracts from the calibration certificate requires written approval of the issuing NMI/

Номер свідоцтва	Дата калібрування	Сторінка	2	з	3
Certificate number	524	Date when calibrated		Page	of
Об'єкт калібрування	рН-метр в комплекті з комбінованим електродом для вимірювання рН				
Object calibrated	AI-123 №				
	Найменування еталону, засобу вимірювальної техніки, ідентифікація				
	Description of measurement standard, measuring instrument, identification				
Метод калібрування	Безпосереднє вимірювання				
Method of calibration					
(Методика №)					
Короткий опис об'єкта калібрування	рН-метр в комплекті з комбінованим електродом для вимірювання рН що застосовується для вимірювання рН водних розчинів				
Description of working measuring instrument	Діапазон вимірювання	від 0 до 14		рН	
	Ціна поділки шкали (одиниця молодшого розряду)	0,01		рН	
Умови проведення калібрування:	температура навколишнього середовища (°C): 22				
Conditions of calibration	атмосферний тиск (мм 736				

рт.ст.)
відносна вологість (%): 58

Калібрування проведено за допомогою наступних еталонів:

Calibration was made with working standards

Назва еталону1	Стандартний зразок рNO3
Тип еталону1	код стандартного зразка №36-1/877,
№ еталону1	номер партії 11/2-12/18;
№ свідоцтва про калібрування1	2.3 UMTS-sttitr011
Невизначеність еталону1	0
Назва еталону 2	Стандартний зразок рNO3
Тип еталону2	код стандартного зразка № 36-
№ еталону 2	номер партії 11/3-12/18; СЗ №
№ свідоцтва про калібрування 2	2.3 UMTS-sttitr011
Невизначеність еталону 2	0
Назва еталону 3	Стандартний зразок рNO3
Тип еталону 3	код стандартного зразка №
№ еталону 3	номер партії 11/4-12/18; СЗ №
№ свідоцтва про калібрування 3	2.3 UMTS-sttitr011
Невизначеність еталону 3	0
Назва еталону 4	Не використовується

Калібрування проведено за допомогою наступного допоміжного обладнання:

Calibration was made with working equipment

Назва	Комбінований барометр- термогігрометр
Тип	testo 622
Зав. №	
Свідоцтво про калібрування	327/E від 17.09. "

Номер свідоцтва

Certificate number

524

Дата калібрування

Date when
calibrated

01.08.2020

Сторінка

Page

3 з _3_

of

Результати калібрування:

Calibration results:

Еталонне значення			Покази ЗВТ середнє значення	Відхилення	Поправка	Розширена невизначеність U	Одиниці виміру
№	Активність іонів водню	pH					
1	2,000		2,011	0,011	-0,011	0,064	pH
2	3,00		3,01	0,01	-0,01	0,06	pH
3	4,00		4,02	0,02	-0,02	0,07	pH
0							

Розширена невизначеність отримана шляхом множення стандартної невизначеності на коефіцієнт охоплення $k=2$, що визначає інтервал, з рівнем довіри, який приблизно дорівнює 95% при допустимому нормальному розподілі. Оцінювання невизначеності проведено у відповідності з "Настановою GUM щодо виразу невизначеності вимірювань" (ISO GUM).

The expanded uncertainty is obtained by multiplying the combined standard uncertainty by a coverage factor $k=2$ that

produces an interval having level of confidence is approximately equal 95 percent assuming a normal distribution. The evaluation of uncertainty is conducting according to “ISO Guide to the expression of uncertainty in measurement” (GUM)/

Вимірювання провів

Вкладка «Звіт валідації» формує автоматичний звіт про відтворюваність методу.

Дана вкладка опрацьовує дані вимірювань двох операторів, та обраховує критерії відтворюваності.

Але даний математичний апарат придатний для нормального закону розподілу, тому спочатку необхідно провести перевірку на приналежність набору даних до нормального розподілу.

Для цього перевіряється за допомогою критерія Колмогорова-Смирнова гіпотезу про те, що дані, в масивах даних належаттьдо нормального закону розподілу.

Для цього перевіряється значення асиметрії та ексцесу.

Асиметрія - міра симетрично графіка частот - обчислюються за формулою:

$$A = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^3}{N\sigma^3}$$

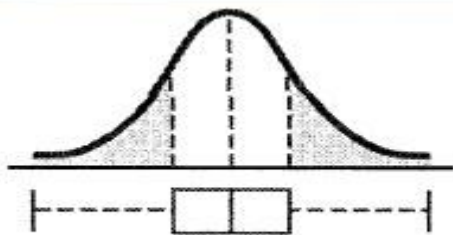
Якщо $A < 0$, то емпіричний розпододіл несиметричний та зсунуто вправо.

При $A > 0$ розподіл має зсув вліво. При $A = 0$ Розподіл симетричний.

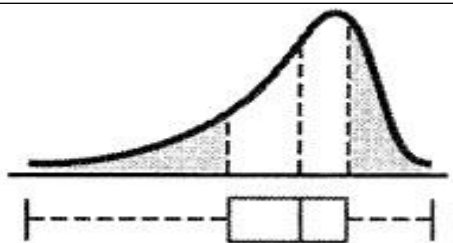
Ексцес E - міра плосковершинності або гострокінечності графіка розподілу обраховується по формулі:

$$E = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^4}{N\sigma^4} - 3$$

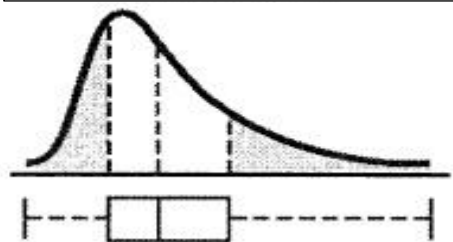
Гостровершинний розподіл характеризується позитивним ексцесом ($E > 0$), а плосковершинний – від’ємним ($-3 < E < 0$). «Средньовершинний» (нормальний) нормальний розподіл має нульовий ексцес ($E = 0$).



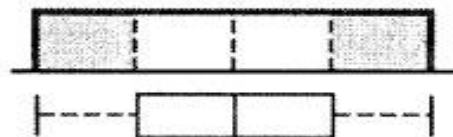
Панель А
Колоколоподібний розподіл



Панель Б Розподіл з від'ємною асиметрією



Панель В Розподіл з позитивною асиметрією



Панель Г Прямокутний розподіл

Для перевірки нормальності розподілу по значенням асиметрії и ексцеса знаходяться по ним критичні значення за формулими:

$$D(A) = \frac{6(n-1)}{(n+1)(n+3)}$$

$$|A| \leq 3\sqrt{D(A)}$$

При виконанні нерівностей розподіл можна вважати нормальним.

Подальші обрахунки критеріїв, проходять за математичним апаратом, що описаний в Звіті про науково дослідну роботу

Звіт про валідацію методики калібрування



Додаток до свідоцтва № 524



Дані про ЗВТ, методику калібрування та операторів

Таблиця 1

Назва та позначення методу калібрування	МК.05-07 Іономіри, рН-метри, нітратаналізатори (в комплекті з електродами). Методика калібрування		
Стандартизований метод чи розроблений лабораторією	Розроблений лабораторією		
ЗВТ, що піддано калібруванню (тип, метрологічні характеристики)	рН-метр в комплекті з комбінованим електродом для вимірювання рН	діапазон вимірювання	від 0 до 14
	AI-123		рН
		Похибка	0,38
Діапазон вимірювань ЗВТ, що піддано калібруванню, розширена невизначеність	Діапазон вимірювань ЗВТ, що піддано калібруванню	Розширена невизначеність	
	від 0 до 14	0,38	
Оператор 1,	Омельчук І.А.		
Оператор 2	Кусок Т.С.		

Результати розрахунків

Результати вимірювання оператора 1
Розширена невизначеність

Результати вимірювання оператора 2
Розширена невизначеність

Точка калібрування	Розширена невизначеність U	Одиниця виміру
2,00	0,06	pH
3,00	0,06	pH
4,00	0,07	pH
0,00	0,02	%

Точка калібрування	Розширена невизначеність U	Одиниця виміру
2,00	0,04	pH
3,00	0,03	pH
4,00	0,05	pH
0,00	0,38	%

Результати вимірювання оператора 1

Розширена невизначеність

Точка калібрування ОП1	Розширена невизначеність U ОП1	Точка калібрування ОП2	Розширена невизначеність U ОП2	Одиниця виміру	Обраховане значення E _p	Оцінювання результату
2,0	0,06	2,0	0,04	pH	0,030156133	відповідає
3,0	0,06	3,0	0,03	pH	0,028159669	відповідає
4,0	0,07	4,0	0,05	pH	0,02394636	відповідає

Результати вимірювання оператора 2

Розширена невизначеність

Таблиця 2

Розраховані параметри

Серія вимірювань № п/п	Еталонне значення	q	Середнє для серії оп. 1/оп.2	Внутрішньо-серійне стандартне відхилення S	Спільне середнє двох операторів	Міжсерійне середнє квадратичне відхилення SB	Середньоквадратичне відхилення результатів в умовах внутрішньолaborаторної відтворюваності SR	Границя внутрішньолaborаторної відтворюваності R	Оцінка показника правильності (відхилення результату, B)
Результати вимірювання оператора 1									
2,0000									
1,000	2,000	2,009		Серія 1	2,01	0,0012	0,0015	0,003	Серія 1
2,000	2,000	2,013		2,009 0,000					0,01
3,000	2,000	2,009		Серія 2					Серія 2
4,000	2,000	2,013		2,011 0,00311					0,01
5,000	2,000	2,009		Серія 3					Серія 3
6,000	2,000	2,013		2,009 0,000					0,01

Результати вимірювання оператора 2

2,000											
1,000	2,000	2,009		Серія 4						Серія 4	
2,000	2,000	2,009		2,011	0,003					0,01	
3,000	2,000	2,009		Серія 5						Серія 5	
4,000	2,000	2,009		2,009	0,000					0,01	
5,000	2,000	2,009		Серія 6						Серія 6	
6,000	2,000	2,009		2,011	0,003					0,01	

Аналіз даних вимірювань по операторах:
Оператор 1

Оператор 2

Середньоквадратичне відхилення операторів

$$s^2(q) = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2 = 0,0066$$

$$s^2(q) = \frac{1}{n-1} \sum_{j=1}^n (q_j - \bar{q})^2 = 0,0008$$

Перевірка нормальності розподілу результатів

Розрахунок асиметрії і ексцесу. Методом перевірки відхилення розподілу від нормального за допомогою параметрів асиметрії і ексцесу, а також за допомогою критерію Колмогорова-Смирнова.

$$A = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^3}{n * \left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \right)^3} = 2,458153$$

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^4}{n * \left(\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{X})^2}{n-1}} \right)^4} - 3 = 4,343767$$

Для перевірки нормальності розподілу за значеннями асиметрії і ексцесу знайдено для них критичні значення за формулами:

$$D(A) = \frac{6 * (n-1)}{(n+1) * (n+3)}$$

$$D(E) = \frac{24 * (n-2)(n-3) * n}{(n-1)^2 * (n+3) * (n+5)}$$

$$= 0,170$$

$$= 0,5604$$

Перевірка виконання критеріїв

$$|E| = 4,34 \leq 5\sqrt{D(E)} = 3,74$$

$$|A| = 2,458 \leq 3\sqrt{D(A)} = 1,2373$$

Таким чином, тому що знайдені значення асиметрії та ексцесу не перевищують по модулю своїх критичних значень, то розподіл можна вважати нормальним.

Перевірка наявності систематичної похибки в результатах вимірювань

Число ступенів свободи

$$f = n_1 + n_2 - 2 = 58,00$$

Систематична похибка наявна в одній з вибірок виміряних даних, якщо виконується нерівність

$$\frac{|\bar{X}_1 - \bar{X}_2|}{\sqrt{n_1 S_1^2 + n_2 S_2^2}} * \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}} > t(q, f)$$

$$= 1,79310 = 2,8$$

Оцінка систематичної похибки

$$B = \bar{B} = \frac{\sum_{j=1}^L \bar{B}_j}{L} = \bar{X} - C =$$

0,0097

pH

Значимість систематичної похибки в порівнянні з випадковим розкидом результатів за критерієм Ст'юдента:

$$t_{\text{кр.}} = \frac{|\bar{B}|}{\sqrt{\frac{S_B^2}{L} + \left(\frac{U}{2}\right)^2}} =$$

1,93068

≤

2,57058

коефіцієнт Ст'юдента
для числа ступенів свободи

$$f = L - 1$$

$$\alpha = 1 - 0,95 = 0,05$$

Значимість систематичної похибки в порівнянні з випадковим розкидом результатів за критерієм Ст'юдента є незначною

Відтворюваність результату вимірювань є задовільна

Перевірка рівності дисперсій в серіях за критерієм Кохрена.

1) середньоквадратичне відхилення збіжності:

$$\sigma_r \approx S_r = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^L S_j^2}{L}} = \sqrt{\frac{S_1^2 + S_2^2 + \dots + S_L^2}{L}} = 0,0022$$

2. Границя збіжності (допустиме розходження між результатами паралельних визначень):

$$r = Q(P, n) \cdot \sigma_r = 0,006094$$

3. Спільне середнє

$$\bar{X} = \frac{\sum_{j=1}^L \bar{X}_j}{L} = 2,0097 \quad \text{pH}$$

4. Міжсерійне середнє квадратичне відхилення

$$S_B = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^L (\bar{X}_j - \bar{X})^2}{L - 1}}$$

5. Середньоквадратичне відхилення результатів в умовах внутрішньолабораторної

$$S_R = \sqrt{S_B^2 + \frac{S_r^2}{n}} \quad \text{відтворюваності} = 0,00150 \quad G \quad \text{Значення еталона}$$

6. Границя внутрішньолабораторної відтворюваності

U – Розширена невизначеність еталона

$$R = Q(P, n) \cdot S_R = 0,00327$$

7. Для перевірки допустимості відмінності середніх квадратичних відхилень двох груп вимірів використано критерій Фішера

$$\frac{1}{F_{q/2}} \quad \frac{S_1^2}{S_2^2} \quad F_{q/2}$$

	$\leq$		$\leq$		
квантіль розподілу для числа ступенів свободи n=29				=	2,25
0,44	$\leq$	64,94	$\leq$	2,25	
Вищевказана нерівність виконується					
відмінність середніх квадратичних відхилень двох груп					допустима
Збіжність результатів вимірювань				—	допустима

Висновок:

Вимоги щодо внутрішньолaborаторної збіжності виконуються.

Метод є придатним до застосування.

Результати калібрування

*отримані різними виконавцями є близькими,
що підтверджує якісне проведення цих робіт.*

Відтворюваність результатів вимірювань компоненту за критерієм квадрату коефіцієнта кореляції для кривої регресії найменших квадратів за допомогою нахилу кривої та стандартного відхилення відомих значень концентрації оператора 1, σ_x , і стандартно відхилення значень виміряних значень оператора 2, σ_y ,

Оператор 1										
06.08.2018										
A1 — розмах сигналів	pH	pH	pH	pH	pH	$\bar{x}$	σ_x	S_{xy}	r^2	Відповідність критерію збіжності
Серія 1	2,00800	2,00800	2,00800	2,01000	2,00900	2,00860	0,0009	2E-05	0,0003	відповідає
Серія 2	2,00800	2,00800	2,03000	2,01000	2,00900	2,01300	0,0095	5E-05	0,0003	відповідає

Оператор 2										
#####										
A1 — розмах сигналів	pH	pH	pH	pH	pH	$\bar{x}$	σ_y	S_{xy}	r^2	Відповідність критерію збіжності
Серія 1	2,00800	2,00800	2,00800	2,01000	2,00900	2,00860	0,0009	2E-05	0,0003	відповідає
Серія 2	2,00800	2,00800	2,00800	2,01000	2,00900	2,00860	0,0009	5E-05	0,0003	відповідає

Відтворюваність результатів вимірювань компоненту за критерієм квадрату коефіцієнта кореляції обраховується за наступними рівняннями:

$$r^2 = \frac{s_{xy}^2}{\sigma_x \sigma_y}$$

$$\sigma_x = \left[\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right]^{1/2}$$

$$\sigma_y = \left[\frac{\sum (y_i - \bar{y})^2}{n - 1} \right]^{1/2}$$

де:

σ_x — стандартне відхилення значень виміряних значень оператора 1

σ_y — стандартне відхилення значень виміряних значень оператора 2

$$S_{xy} = n \sum (x_i y_i) - \sum x_i \sum y_i$$



МІНІСТЕРСТВО
ОСВІТИ І НАУКИ
УКРАЇНИ



ЛУЦЬКИЙ
НАЦІОНАЛЬНИЙ
ТЕХНІЧНИЙ
УНІВЕРСИТЕТ



Інститут модернізації змісту освіти

ДИПЛОМ

II СТУПЕНЯ

нагороджується

**МЕЛЬНИК
Артем Юрійович**

студент Державного університету
“Житомирська політехніка”

за перемогу у II турі
Всеукраїнського конкурсу
студентських наукових робіт зі спеціальності
**“Метрологія та
інформаційно-вимірювальна
техніка”**

Ректор



Ірина ВАХОВИЧ

Наказ № 300-05-35
від 21 квітня 2021 року

м. Луцьк
21-22 квітня 2021 року