



ФУЦ

М И Р И И И

В.И. Дворкин

**Метрология
и обеспечение качества
химического анализа**

**Издание второе,
исправленное и дополненное**

**ТЕХНОСФЕРА
Москва
2019**

УДК 543
ББК 24.4
Д24

*Научный редактор: Г.Р. Нежсиковский, к.т.н.,
руководитель сектора ФГУП «ВНИИМ им. Д.И. Менделеева»*

Д24 Дворкин В.И.

Метрология и обеспечение качества химического анализа
Издание второе, исправленное и дополненное
М.: ТЕХНОСФЕРА, 2019. – 318 с. ISBN 978-5-94836-564-0

В монографии комплексно рассматриваются теория и практика измерений в аналитической химии. Даются элементы общей теории измерений и методы обработки экспериментальных данных, наиболее важные для аналитической химии, метрология и способы обеспечения качества химического анализа (химическая метрология). Особое внимание уделяется контролю качества химического анализа по конечному результату (внутрилабораторный контроль и межлабораторные эксперименты, включая внешнюю оценку качества (МСИ)).

Книга предназначена для специалистов в области химического анализа, работников лабораторий различного профиля, может использоваться в качестве учебного пособия для студентов и аспирантов химических вузов.

УДК 543
ББК 24.4

© Дворкин В.И., 2019

© АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление, 2019

ISBN 978-5-94836-564-0

Содержание

Предисловие.....	7
Предисловие ко II изданию.....	10
Введение.....	11
Глава 1. Элементы общей метрологии.....	15
1.1. Предмет и задачи метрологии. Основные принципы и аксиомы метрологии.....	15
1.2. Величины.....	18
1.2.1. Величина. Размер величины.....	18
1.2.2. Размеры величин и числовые формы.....	19
1.2.3. Размер и значение величины. Измерительное преобразование.....	20
1.2.4. Системы единиц величин. Основные и производные единицы. Размерность.....	21
1.3. Элементы теории измерений.....	23
1.3.1. Классификация измерений.....	23
1.3.2. Принципы, методы и методики измерения.....	26
1.3.3. Средства измерений.....	27
1.3.4. Условия измерений.....	31
1.3.5. Погрешности измерений.....	32
1.4. Эталоны величин. Передача размеров единиц величин.....	33
1.4.1. Эталоны величин.....	33
1.4.2. Передача размеров единиц величин от первичного эталона к образцовым и рабочим средствам измерений.....	34
1.5. Погрешности средств измерений и их нормирование.....	36
1.5.1. Метрологические характеристики средств измерений.....	36
1.5.2. Нормирование метрологических характеристик средств измерений.....	37
1.5.3. Классы точности средств измерений.....	38
1.5.4. Поверка и калибровка средств измерений.....	39
1.6. Российская система измерений.....	41
1.6.2. Утверждение типа средств измерений.....	44
1.6.3. Метрологический надзор.....	45
1.6.4. Государственные метрологические службы [2].....	46
1.6.5. Международные метрологические организации.....	47
1.7. Количественный химический анализ и особенности его метрологии.....	51
1.7.1. Что измеряют при КХА.....	51
1.7.2. Общий взгляд на метрологию химического анализа.....	52
Глава 2. Элементы математической статистики.....	55
2.1. Общие понятия математической статистики.....	56
2.1.1. Генеральная совокупность и выборка.....	56
2.1.2. Ограниченность возможностей математической статистики	
Статистические модели.....	57

2.1.3. Оценка параметров. Некоторые свойства оценок	59
2.1.4. Статистические гипотезы	60
2.2. Способы изображения и характеристики выборок	62
2.2.1. Изображение выборок	63
2.2.2. Статистические характеристики выборок	64
2.3. Теоретические распределения	68
2.3.1. Непрерывные распределения	68
2.3.1.1. Нормальное распределение	68
2.3.1.2. Моменты непрерывного распределения	69
2.3.1.3. Равномерное и треугольное распределения	71
2.3.1.4. Некоторые специальные распределения	73
2.3.2. Распределения дискретных случайных величин Распределение Пуассона	74
2.4. Общие условия применения методов математической статистики и проверка выполнения этих условий	76
2.4.1. Проверка гипотезы о распределении генеральной совокупности	77
2.4.2. Подозрительно выделяющиеся значения и грубые промахи	82
2.5. Некоторые наиболее часто встречающиеся статистические гипотезы и способы их проверки	85
2.5.1. Гипотеза о равенстве двух дисперсий	85
2.5.2. Сравнение нескольких дисперсий	86
2.5.3. Гипотеза о равенстве двух математических ожиданий при независимых (несвязанных) выборках	88
2.5.3.1. Случай нормального распределения совокупностей	89
2.5.3.2. Непараметрический критерий Вилкоксона – Манна – Уитни	93
2.5.4. Гипотеза о равенстве математических ожиданий при связанных выборках	96
2.6. Сложение погрешностей и дисперсионный анализ	99
2.6.1. Сложение погрешностей. Принцип пренебрежений малыми погрешностями	99
2.6.2. Простейший (однофакторный) дисперсионный анализ	102
2.6.3. Другие варианты дисперсионного анализа	106
2.6.4. Несколько замечаний о планировании эксперимента для последующего дисперсионного анализа	108
2.7. Корреляционный и регрессионный анализ	108
2.7.1. Проверка взаимосвязи двух величин	109
2.7.2. Регрессионный анализ	114
2.7.2.1. Графический и некоторые другие методы	115
2.7.2.2. Метод наименьших квадратов Гаусса	116
2.7.2.3. Случаи невыполнения основных предположений	119
2.7.2.4. Анализ остатков. Проверка выполнения предположений и выявление грубых промахов	122
2.7.2.5. Многомерная регрессия	125

Глава 3. Метрология химического анализа	127
3.1. Основные принципы метрологии химического анализа	127
3.1.1. Возможна ли корректная передача размера в количественном химическом анализе?	128
3.1.2. Особенности методик химического анализа как разновидности методик измерений	131
3.2. Образцы сравнения и стандартные образцы	135
3.2.1. Погрешность стандартного образца	139
3.2.2. Оценка срока годности стандартных образцов	141
3.2.3. Оценка неоднородности стандартных образцов	144
3.2.4. Способы установления содержания аналитов в стандартных образцах	148
3.2.5. Адекватность стандартных образцов	151
3.2.6. Утверждение (признание) стандартных образцов	156
3.3. Метрологические характеристики методик КХА	157
3.3.1. Терминология для прецизионности и ее составляющих	157
3.3.2. Терминология для правильности КХА	159
3.3.3. Другие метрологические характеристики методик КХА	160
3.4. Исследование методик количественного химического анализа	160
3.4.1. Градуировочная характеристика и градуировка	161
3.4.2. Предел обнаружения	163
3.4.3. Оценка прецизионности	165
3.4.4. Оценка правильности	168
3.4.5. Робастность, селективность и специфичность	172
3.4.6. Аттестация (валидация) методик	173
3.5. Прослеживаемость и неопределенность результатов анализа	174
3.5.1. Прослеживаемость результатов измерений в КХА	174
3.5.2. Оценка неопределенности измерений и представление их результатов заказчику	177
3.5.2.1. Что такое неопределенность	177
3.5.2.2. Причины введения неопределенности и необходимость ее использования	180
3.5.2.3. Способы оценки неопределенности результатов КХА	182
3.5.2.4. Представление результатов измерений при передаче их заказчику	190
3.6. Межлабораторные эксперименты	194
3.6.1. Контрольные материалы и дизайн межлабораторного эксперимента	194
3.6.2. Способы, применяемые для получения объективной информации о качестве анализа	195
3.6.3. Методы обработки результатов межлабораторных экспериментов	197
3.6.3.1. Схемы с одним контрольным материалом	198
3.6.3.2. Схемы с несколькими контрольными материалами	201
3.7. Аккредитация лабораторий	206

Глава 4. Обеспечение качества результатов химического анализа	210
4.1. О выборе методик количественного химического анализа.....	210
4.2. Отбор пробы.....	212
4.2.1. Отбор пробы вне лаборатории.....	214
4.2.1.1. Основные пути отбора проб.....	214
4.2.1.2. Виды проб.....	215
4.2.2. Отбор пробы в лаборатории.....	217
4.2.3. Сколько пробы нужно отбирать, чтобы она была представительной?.....	219
4.2.4. Оценка и учет погрешности (неопределенности) отбора пробы.....	221
4.3. Статистически контролируемое состояние.....	222
4.4. Проверка приемлемости.....	224
4.5. Внутрилабораторный контроль качества.....	227
4.5.1. Контроль стабильности.....	229
4.5.1.1. Планирование процедур контроля стабильности.....	230
4.5.1.2. Период оценки метрологических характеристик.....	237
4.5.1.3. Контроль стабильности с помощью контрольных карт при наличии контрольного материала.....	244
4.5.1.4. Контроль стабильности по контрольным картам в отсутствие контрольного материала.....	259
4.5.2. Другие способы внутрилабораторного контроля.....	260
4.5.3. Выбор оптимальных способов ведения внутрилабораторного контроля в конкретных ситуациях.....	266
4.6. Внешняя оценка качества результатов количественного химического анализа.....	268
4.7. Компьютеризация при построении системы обеспечения качества аналитических лабораторий [138].....	272
4.7.1. Для каких целей применяются компьютерные программы в лабораториях.....	272
4.7.2. Основные пути компьютеризации лабораторий.....	274
4.7.3. Достоинства и недостатки разных классов программ.....	275
Приложения	282
Литература	312