УДК 389.0

Г.Р. Нежиховский, Н.Д. Звягин, А.Г. Чуновкина

Всероссийский научно-исследовательский институт метрологии им. Д.И.Менделеева, Санкт-Петербург, Россия

ОЦЕНИВАНИЕ НЕОПРЕДЕЛЕННОСТИ ПОСТРОЕНИЯ ЛИНЕЙНЫХ ГРАДУИРОВОЧНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК В АНАЛИТИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

Рассмотрены типичные ситуации, возникающие при оценивании неопределенности построения градуировочных характеристик в методиках количественного химического анализа. Предложены формулы для расчёта относительной стандартной неопределенности построения линейных градуировочных характеристик с одним и двумя коэффициентами при различной исходной информации и применении разных методов обработки экспериментальных данных.

Ключевые слова: *градуировочная характеристика; количественный химический анализ; неопределенность измерения.*

Введение

Согласно ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 [1] компетентные лаборатории «должны иметь и применять процедуры оценки неопределенности измерений». При оценивании неопределенности измерения должны быть приняты во внимание все существенные составляющие. Во многих методиках аналитических измерений (методиках количественного химического анализа) такой составляющей является неопределенность, связанная с этапом градуировки. Накопленный нами опыт проведения семинаров для сотрудников аналитических лабораторий свидетельствует о том, что оценивание этой составляющей вызывает у них затруднения. Действительно, в Руководстве [2] даны лишь самые общие указания по оцениванию «неопределенности, связанной с линейной градуировкой по методу наименьших квадратов» (далее − МНК). Наиболее подробный анализ ситуаций (задач, моделей) возникающих при построении градуировочных характеристик (далее – ГХ) присутствует в рекомендациях по метрологии [3], однако, в ней была использована традиционная терминология, опирающаяся на понятие «суммарная погрешность». В предназначенных для разработчиков методик аналитических измерений рекомендациях [4] приведены формулы для оценивания неопределенности построения линейной ГХ при использовании МНК (без введения весов) и различной исходной информации о точности образцов для градуировки. В международном стандарте [6] рассмотрено определение коэффициентов линейной ГХ и их неопределенности на основе обобщённого МНК, для реализации которого требуется специальное программное обеспечение.

Настоящая статья ориентирована как на разработчиков, так и на пользователей методик. Наша цель – предложить и обсудить простые формулы для расчета стандартной неопределенности построения линейных ГХ в различных практических ситуациях.

Основной материал

Объектом рассмотрения является весьма широкая группа методик, построенных по обобщённой схеме, приведенной на рис. 1. На входе аналитического процесса твёрдая или жидкая подготовленная проба, из которой берётся навеска массой m (г) или аликвота объемом v (дм^3). На следующем этапе аналит переводится в (рабочий) раствор объемом V (см^3). Порция полученного раствора вводится в анализатор (это может быть фотоэлектроколориметр, спектрофотометр, газовый или жидкостной хроматограф или другой прибор), сигнал которого y связан линейной зависимостью с массовой концентрации аналита в растворе x (мг/см^3). Зависимость $y(x)$ устанавливается при градуировке как ГХ вида

$$y = kx \qquad (1)$$

$$\text{или } y = a + bx\,. \qquad (2)$$

Количество градуировочных растворов (m) обычно составляет от 4 до 8, но встречается и методики, в которых ГХ вида $y = kx$ строят по одному градуировочному раствору («одноточечная градуировка»).

После получения аналитического сигнала y^* (индекс * указывает на наблюдаемое значение) вычисляется значение массовой концентрация аналита в растворе:

$$x^* = \frac{y^*}{k} \qquad (3)$$

$$\text{или } x^* = \frac{y^* - a}{b}, \qquad (4)$$

а затем значение измеряемой величины, характеризующей состав подготовленной пробы:

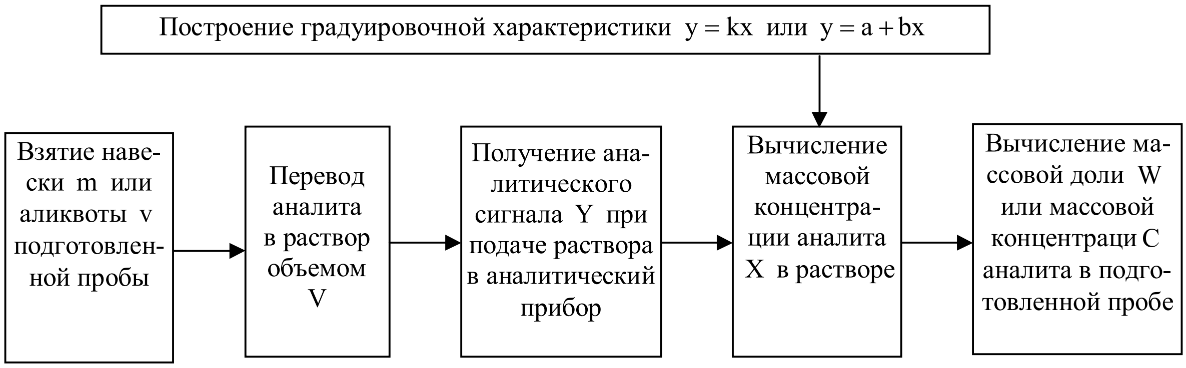

Рис. 1. Схема процесса измерения содержания аналита в подготовленной пробе

- массовой доли аналита (в %)

$$W^* = 100\frac{x^* \cdot V}{1000 \cdot m} = 0{,}10\frac{x^* \cdot V}{m} \qquad (5)$$

- или массовой концентрации аналита (в мг/дм^3):

$$C^* = \frac{x^* \cdot V}{v}. \qquad (6)$$

В тех случаях, когда из пробы берутся несколько навесок (аликвот) или в аналитический прибор вводится несколько порций раствора, полученные значения массовой доли (концентрации) аналита усредняются.

Описав объект для дальнейшего рассмотрения, мы оставляем в стороне вопросы, связанные с выбором именно линейной зависимости для ГХ, а также количества градуировочных растворов, количества навесок (аликвот, порций). Как правило, эти вопросы рассматриваются при разработке методики. При выборе руководствуются технической документацией на анализаторы, информацией о методе анализа и аналогичных методиках, требованиями заказчика, экономическими соображениями, собственными экспериментальными данными. Обычно разработка представляет собой многоэтапный итерационный процесс. Окончательный выбор отражается в документе на методику и, таким образом, фиксируются условия, которые должны соблюдаться пользователем методики. Что касается вида линейной ГХ (т.е. с одним или двумя коэффициентами), метода установления градуировочных коэффициентов и критериев качества (приемлемости) построенной ГХ, то иногда они жёстко регламентируются, а иногда право их выбора предоставляется пользователям методик.

Если абстрагироваться от таких влияющих факторов, как полнота перевода аналита в раствор, чистота растворителя, наложение аналитических сигналов и др., то относительная стандартная неопределенность измерений по типу В находится (в долях единицы) как корень из суммы квадратов относительных стандартных неопределенностей величин в правой части уравнений (5) и (6):

$$u_W = \sqrt{u_x^2 + u_v^2 + u_m^2} \qquad (7)$$

или $$u_C = \sqrt{u_x^2 + u_V^2 + u_v^2}. \qquad (8)$$

В свою очередь, для u_x, с учетом выражений (3) и (4) можно записать:

$$u_x = \sqrt{u_{rel}^2(y^*) + u_{rel}^2(k) + u_{rel}^2(\tau)}\,; \qquad (9)$$

$$u_x^2 = u_{rel}^2(y^*)\frac{\left(y^*\right)^2}{\left(y^* - a\right)^2} + u_{rel}^2(\tau) + \left[\frac{u^2(a)}{\left(y^* - a\right)^2} + u_{rel}^2(b) - 2\rho(a,b)\frac{u(a)}{(y^* - a)}u_{rel}(b)\right], \qquad (10)$$

где $u_{rel}(y^*)$ − относительная стандартная неопределенность наблюдаемого значения аналитического сигнала; $u_{rel}(k)$ − относительная стандартная неопределенность установления градуировочного коэффициента k; $u_{rel}(a)$ − стандартная неопределенность установления коэффициента a; $u_{rel}(b)$ − относительная стандартная неопределенность установления коэффициента b; $\rho(a,b)$ − коэффициент корреляции, возникающей в силу того, что a и b получены по одной и той же выборке экспериментальных данных; $u_{rel}(\tau)$ − относительная стандартная неопределенность, обусловленная изменением реальной зависимости $y(x)$ в период времени между градуировкой и получением аналитического сигнала y^*.

Введем для слагаемых в квадратных скобках выражения (10) обозначение $u_{rel}(a,b)$ − относительная стандартная неопределенность, связанная с установлением коэффициентов a и b. Далее мы ограничимся задачей оценивания $u_{rel}(k)$ и $u_{rel}(a,b)$, сделав два замечания, относящихся к $u_{rel}(y^*)$ и $u_{rel}(\tau)$:

1) $u_{rel}(y^*)$ чаще всего имеет случайную природу и обычно отражается в неопределенности измерений W или C, оцениваемой по типу A;

2) $u_{rel}(\tau)$ обычно стремятся сделать незначимой за счет надлежащего выбора периода времени между градуировками и (или) периодического контроля стабильности построенной ГХ.

Неопределенность построения ГХ (установления коэффициентов) формируют несколько источников.

- **Неопределенность приписанных значений массовой концентрации аналита в градуировочных растворах.** Весьма часто встречаются ситуации, когда все используемые градуировочные растворы характеризуются одинаковой относительной стандартной неопределенностью $u_{rel}(x)$, реже – одинаковой абсолютной стандартной неопределенностью $u(x)$. Отметим, что стандартная неопределенность может быть получена делением на $\sqrt{3}$ расширенной неопределенности (границы суммарной погрешности) приписанного значения массовой концентрации аналита.

- **Неопределенность аналитических сигналов.** Если сигнал существенно превышает фон, то эта неопределенность имеет случайную природу. Стандартная неопределенность численно равна среднему квадратическому отклонению аналитических сигналов в условиях повторяемости. Если для i-го градуировочного раствора получают один аналитический сигнал, то $u(y_i) = S_i$, если получают несколько (n) сигналов, то $u(y_i) = S_i/\sqrt{n_i}$. Одинаковую для всех градуировочных растворов абсолютную стандартную неопределенность обозначим как $u(y)$, относительную стандартную неопределенность – как $u_{rel}(y)$.

- **Неопределенность, обусловленная отличием реальной зависимости** $y(x)$ **от линейной ГХ вида** $y = kx$ **или** $y = a + bx$ **(«неопределенность модели»).** Этот источник неопределенности (как и другие неопределенности) проявляет себя в отклонениях наблюдаемых значений аналитических сигналов для градуировочных растворов от соответствующих точек построенной ГХ. Отдельно оценивать неопределенность модели нет необходимости, но задача управления ею весьма актуальна. Она решается изменением (при заданных прочих параметрах) вида ГХ и/или метода установления коэффициентов ГХ. Необходимую для принятия управленческих решений информацию проще всего получить, анализируя график с осью абсцисс x и осью ординат λ (относительные отклонения). Точки на графике соответствуют x_i и $\lambda_i = \left(y_i - y_i^{гх}\right)/y_i^{гх}$, где $y_i^{ГХ} = kx_i$ или $y_i^{ГХ} = a + bx_i$.

Если знаки λ_i не чередуются, то есть основания сомневаться в корректности выбора линейной зависимости и типа ГХ. Монотонное уменьшение λ_i по модулю - аргумент в пользу изменения метода установления коэффициентов ГХ (например, применения МНК с весовыми коэффициентами). Признаком неудовлетворительности применяемого метода установления МНК является превышение λ_i некоего допускаемого значения относительной расширенной неопределенности (например, значения указанного для W* или C* в требованиях на разработку методики). Если в методике приводится норматив – допускаемое относительное отклонение, то выводы делают на основе сопоставления λ_i с нормативом. В таких случаях задача пользователя упрощается, но встаёт вопрос о связи норматива с неопределенностью (см. ниже).

На рис. 2 приведены три графика для ГХ вида $y = a + bx$, соответствующие трем различным алгоритмам оценивания коэффициентов линейной ГХ.

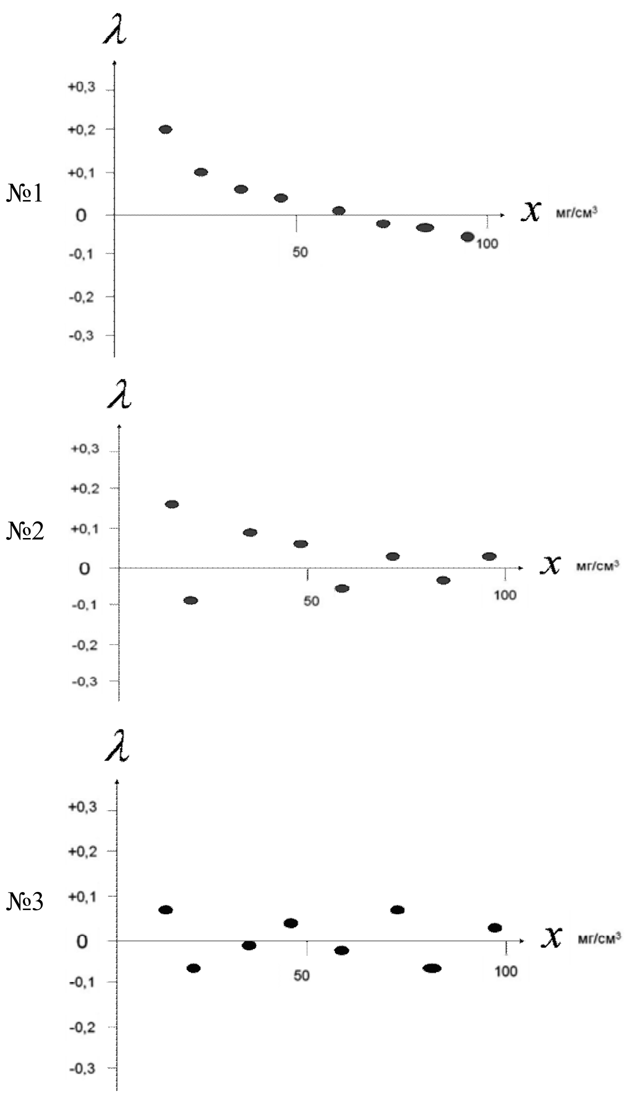

Рис. 2. Графики относительных отклонений от ГХ

При построении этих ГХ требовалось, чтобы относительные отклонения не превышали по модулю 0,10 для всех градуировочных точек. На графике № 1 отклонение в первой градуировочной точке +0,20, затем оно монотонно уменьшается и, начиная с шестой градуировочной точки, меняет знак, что является признаком нелинейности реальной зависимости $y(x)$. На графике № 2 отклонения симметричны относительно ГХ, однако имеет место значительное (+017) относительное отклонение в первой градуировочной точке. В этом случае для выполнения требования (а, следовательно, и уменьшения связанной с ГХ неопределенности) следует поменять метод установления коэффициентов a и b (см. ниже). На графике № 3 отклонения не превышают 0,08, они симметричны и приблизительно одинаковы. Эти признаки свидетельствуют об удовлетворительном выборе модели. (Примеры применения подобных графиков в жидкостной хроматографии приведены в [5]).

Существуют три способа оценивания неопределенности построения ГХ. Первый условно может быть назван «расчетным», второй – «экспериментальным», третий «комбинированным» (табл. 1).

Таблица 1

Способы оценивания неопределенности построения ГХ

Способ оценивания неопределенности построения ГХ	Используемые данные		
	неопределенность, связанная с градуировочными растворами	неопределенность, связанная с аналитическими сигналами	отклонения аналитических сигналов от построенной ГХ
расчетный	+	+	−
экспериментальный	−	−	+
комбинированный	+	−	+

При расчетном способе $u_{rel}(k)$ и $u_{rel}(a,b)$ оцениваются, исходя из известных значений стандартной неопределенности аналитических сигналов и стандартной неопределенности, связанной с градуировочными растворами. Этот способ применим тогда, когда третьим источником неопределенности (обусловленным моделью) можно пренебречь. Возможный критерий при значениях a близких к нулю – выполнение для всех градуировочных точек соотношения

$$л_i \le 2\sqrt{u_{rel}^2\left(y_i\right)+u_{rel}^2\left(x_i\right)}. \qquad (11)$$

При экспериментальном способе используют отклонения экспериментальных данных от построенной ГХ. Параметр, характеризующий совокупность отклонений, представляет собой квадратный корень из суммы квадратов отклонений, поделенный на число степеней свободы ($\sigma_{гх}$):

для ГХ вида $y = kx$:

$$\sigma_{гх} = \sigma_k = \sqrt{\frac{\sum_i^m (y_i - kx_i)^2}{m-1}}; \qquad (12)$$

для ГХ вида $y = a + bx$:

$$\sigma_{гх} = \sqrt{\frac{\sum_i^m [(y_i - (a+bx_i)]^2}{m-2}}. \qquad (13)$$

Для реализации этого способа необходимо иметь достаточное количество (не менее 5) градуировочных растворов. Предполагается, что в отклонениях проявляются все источники неопределенности, в том числе источник, связанный с градуировочными растворами. Это справедливо, если все приписанные значения массовой концентрации аналита в используемых градуировочных растворах не имеют одинакового смещения относительно истинного значения.

Если такой уверенности нет, то целесообразно применять комбинированный способ.

Он тоже опирается на экспериментальные отклонения, но дополнительно учитывает неопределенность, связанную с градуировочными растворами.

В табл. 2 и 3 представлены формулы для вычисления градуировочных коэффициентов и их относительной стандартной неопределенности для комбинированного способа при различных исходных данных. Табл. 2 включает формулы для ГХ вида $y = kx$, табл. 3 − для ГХ вида $y = a + bx$. Рассмотрены четыре случая. В первом из них для всех градуировочных точек одинаковы $u(y)$ и $u(x)$, во втором − $u(y)$. Для определения коэффициентов ГХ в этих случаях применяется обычный МНК.

Оценки неопределенности, приведенные в табл. 2 являются частными случаями применения формулы (10) для рассмотренных оценок коэффициентов ГХ.

Отметим, что значения $u_{rel}(a,b)$ будут разными для разных значений массовой концентрации аналита в растворе x^*. Наименьшее значение $u_{rel}(a,b)$ достигается, когда x^* равна среднему арифметическому значению массовой концентрации аналита для использованных градуировочных растворов $\bar{x} = \frac{1}{m}\sum_{1}^{m} x_i$.

В третьем случае для всех градуировочных точек одинаковы $u_{rel}(y)$ и $u_{rel}(x)$, а в четвертом только $u_{rel}(x)$. В этих случаях коэффициенты ГХ определяются МНК с весовыми коэффициентами. Весовые коэффициенты (веса) w_i обычно выбирают из ряда: $1/\sqrt{x_i}$, $1/x_i$, $1/x_i\sqrt{x_i}$, $1/x_i^2$. Вес $w_i = 1/x_i^2$ соответствует третьему случаю, т.е. постоянству $u_{rel}(y)$ для градуировочных точек. Введение весов позволяет уменьшить относительные отклонения наблюдаемых аналитических сигналов λ_i на начальном участке ГХ, и получить приемлемые и близкие для всех точек ГХ значения $u_{rel}(k)$ или $u_{rel}(a,b)$.

Таблица 2

Неопределенность построения градуировочной характеристики $y = kx$

Исходные данные	Оценка градуировочного коэффициента	Параметр, характеризующий совокупность отклонений аналитических сигналов от ГХ	Относительная стандартная неопределенность градуировочного коэффициента
u(y)=const u(x)=const u(x)	$k = \frac{\sum_{1}^{m} y_i x_i}{\sum_{1}^{m} x_i^2}$	$y_{гх} = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{m}\left(y_i - kx_i\right)^2}{m-1}}$	$u_{rel}(k) = \sqrt{\frac{\sigma_{гх}^2}{k^2\sum_{1}^{m} x_i^2} + \frac{m^2 u^2(x)}{\sum_{1}^{m} x_i^2}}$
u(y)=const u_{rel}(x)=const u_{rel}(x)			$u_{rel}(k) = \sqrt{\frac{y_{гх}^2}{k^2\sum_{1}^{m} x_i^2} + u_{rel}^2(x)}$
u_{rel}(y)=const u_{rel}(x)=const u_{rel}(x)	$k = \frac{1}{m}\sum_{1}^{m}\frac{y_i}{x_i}$	$\sigma_{гх} = \sigma_k = \sqrt{\frac{\sum_{i}^{m}(k_i - k)^2}{m-1}}$	$u_{rel}(k) = \sqrt{\frac{y_k^2}{m} + u_{rel}^2(x)}$
u(y)=const w_i u_{rel}(x)=const u_{rel}(x)	$k = \frac{\sum_{1}^{m} w_i y_i x_i}{\sum_{1}^{m} w_i x_i^2}$	$y_{гх} = \sqrt{\frac{\sum_{1}^{m} w_i\left(y_i - kx_i\right)^2}{m-1}}$	$u_{rel}(k) = \sqrt{\frac{y_{гх}^2}{k^2\sum_{1}^{m} w_i x_i^2} + u_{rel}^2(x)}$

По формулам в табл. 2 и 3 вычисляется неопределенность градуировочных коэффициентов при единичной градуировке. При разработке и применении методики задача обычно ставится шире: необходимо иметь оценки неопределенности, распространяющиеся на множество градуировок, выполняемых в соответствии с приведенными в методике указаниями.

Для решения этой задачи проводят несколько градуировочных экспериментов и вычисляют $u_{rel}(k)$ или $u_{rel}(a,b)$ на основе наибольшего (из принятых!) значений $\sigma_{гх}$ и средних значений градуировочных коэффициентов. Иногда это значение $\sigma_{гх}$ указывают в методике в качестве норматива приемлемости ГХ. Однако гораздо чаще в качестве такого норматива указывают наибольшее допускаемое относительное отклонение λ_i^{max}. Оно может быть получено следующим образом: проводят вычисления по соответствующей формуле из четвёртого столбца табл. 2 или 3 без последнего слагаемого в подкоренном выражении, а затем удваивают полученное значение. Другой подход – установление норматива непосредственно по результатам градуировочных экспериментов, в частности с использованием графиков относительных отклонений (см. выше). В этом случае связь норматива и оценок неопределенности не очевидна.

Таблица 3

Неопределенность построения градуировочной характеристики $y = a + bx$

Исходная информация	Оценка градуировочного коэффициента	Параметр, характеризующий совокупность отклонений аналитических сигналов от ГХ	Относительная стандартная неопределенность градуировочных коэффициентов при x=x*
u(y)=const u(x)=const u(x)	$\bar{x} = \frac{1}{m}\sum_1^m x_i$ $a = \frac{1}{m}\sum_1^m y_i - b\bar{x}$ $b = \frac{\sum_1^m y_i(x_i - \bar{x})}{\sum_1^m (x_i - \bar{x})^2}$	$y_{гх} = \sqrt{\frac{\sum_1^m \left[y_i - (a + bx_i)\right]^2}{m-2}}$	$u_{rel}(a,b) = \sqrt{\frac{y_{гх}^2}{(bx^*)^2}\left[\frac{1}{m} + \frac{(x^* - \bar{x})^2}{\sum_1^m (x_i - \bar{x})^2}\right] + \frac{u^2(x)}{(x^*)^2}}$
u(y)=const u_{rel}(x)=const u_{rel}(x)			$u_{rel}(a,b) = \sqrt{\frac{y_{гх}^2}{(bx^*)^2}\left[\frac{1}{m} + \frac{(x^* - \bar{x})^2}{\sum_1^m (x_i - \bar{x})^2}\right] + u_{rel}^2(x)}$
$\frac{u(y_i)}{x_i} = \text{const}$ u_{rel}(y)=const u_{rel}(x)=const $w_i = \frac{1}{x_i^2}$ u_{rel}(x)	$\bar{x} = \frac{\sum_1^m \frac{1}{x_i}}{\sum_1^m \frac{1}{x_i^2}}$ $a = \frac{\sum_1^m \frac{y_i}{x_i^2}}{\sum_1^m \frac{1}{x_i^2}} - b\bar{x}$ $b = \frac{\sum_1^m \frac{y_i}{x_i^2}(x_i - \bar{x})}{\sum_1^m \frac{1}{x_i^2}(x_i - \bar{x})^2}$	$y_{гх} = \sqrt{\frac{\sum_1^m \frac{1}{x_i^2}\left[y_i - (a + bx_i)\right]^2}{m-2}}$	$u_{rel}(a,b) = \sqrt{\frac{y_{гх}^2}{(bx^*)^2}\left[\frac{1}{\sum_1^m \frac{1}{x_i^2}} + \frac{(x^* - \bar{x})^2}{\sum_1^m \frac{1}{x_i^2}(x_i - \bar{x})^2}\right] + u_{rel}^2(x)}$
Подбор весов w_i u_{rel}(x)=const u_{rel}(x)	$\bar{x} = \frac{\sum_1^m w_i x_i}{\sum_1^m w_i}$ $b = \frac{\sum_1^m w_i y_i(x_i - \bar{x})}{\sum_1^m w_i (x_i - \bar{x})^2}$ $a = \frac{\sum_1^m w_i y_i}{\sum_1^m w_i} - b\bar{x}$	$y_{гх} = \sqrt{\frac{\sum_1^m w_i\left[y_i - (a + bx_i)\right]^2}{m-2}}$	$u_{rel}(a,b) = \sqrt{\frac{y_{гх}^2}{(bx^*)^2}\left[\frac{1}{\sum_1^m w_i} + \frac{(x^* - \bar{x})^2}{\sum_1^m w_i (x_i - \bar{x})^2}\right] + u_{rel}^2(x)}$

В связи с этим в практике аналитических лабораторий получила распространения обратная процедура: оценивание неопределенности построения ГХ, исходя из норматива на отклонение (с учетом изложенного ранее, ее можно условно классифицировать как «нормативный способ оценивания неопределенности»). Если для всех градуировочных точек ГХ вида $y = a + bx$ в методике установлено одинаковое наибольшее допускаемое значение относительного отклонения λ^{max}, то, при известном $u_{rel}(x)$, относительную стандартную неопределенность, связанную с построением ГХ, можно вычислить по формуле:

$$u_{rel}(a,b) = \sqrt{\left(\frac{\lambda^{max}}{2}\right)^2 + u_{rel}^2(x)} \;. \qquad (14)$$

Если для каждой градуировочной точки установлено свое наибольшее допускаемое значение относительного отклонения λ_i^{max}, то вычисление $u_{rel}(a,b)$ при заданном x^* можно проводить по формуле (14), подставив вместо λ^{max} значение, полученное интерполяцией по двум λ_i^{max}. Если норматив задан в виде функции

$$\lambda^{max} = \pm(g - dx), \qquad (15)$$

то в (14) следует подставить λ^{max}, вычисленное по (15) для $x = x^*$. Разумеется, вычисленные таким образом $u_{rel}(a,b)$, справедливы, если отклонения, не превышают норматив.

Выводы

Еще раз обратим внимание читателей, на то, что наши рекомендации относятся к лишь определенной совокупности методик и определённому набору ситуаций.

Список литературы

1. *ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2006 Общие требования к компетентности испытательных и калибровочных лабораторий.*
2. *Руководство ЕВРАХИМ/СИТАК Количественное описание неопределенности в аналитических измерениях: пер. с англ. – 2-е издание, 2000. –. СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева, 2002. – 149 с.*
3. *МИ 2175-91 ГСИ. Градуировочные характеристики средств измерений. Методы построения и оценивания погрешностей. – СПб.: ВНИИМ им. Д.И. Менделеева.*
4. *Р 50.2.028-2003 ГСИ. Алгоритмы построения градуировочных характеристик средств измерений состава веществ и материалов и оценивание их погрешностей (неопределенностей).*
5. *Dolan J.W. Calibration Curves, Part I-5 LC GC North America, Mar 1, 2009.*
6. *ISO/TS 28037:2010 Determination and use of straight-line calibration functions.*

Поступила в редколлегию 29.12.2010

Рецензент: д-р техн. наук, проф. И.В. Руженцев, Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Харьков.

ОЦІНЮВАННЯ НЕВИЗНАЧЕНОСТІ ПОБУДОВИ ЛІНІЙНИХ ГРАДУЮВАЛЬНИХ ХАРАКТЕРИСТИК У АНАЛІТИЧНИХ ЛАБОРАТОРІЯХ

Г.Р. Нежиховський, М.Д. Звягін, А.Г. Чуновкіна

Розглянуто типові ситуації, які виникають під час оцінювання невизначеності побудови градуювальних характеристик в методиках кількісного хімічного аналізу. Запропоновано формули для розрахунку відносної стандартної невизначеності побудови лінійних градуювальних характеристик з одним та двома коефіцієнтами при різній вихідній інформації та застосуванні різних методів обробки експериментальних даних.

Ключові слова: *градуювальна характеристика; кількісний хімічний аналіз, невизначеність вимірювань.*

THE EVALUATION OF UNCERTAINTY FOR LINEAR CALIBRATION CURVES GENERATION IN ANALYTICAL LABORATORIES

G.R. Nezhikhovskiy, N.D. Zvyagin, A.G. Chunovkina

Typical situations arising during the evaluation of uncertainty for linear calibration curves generation in quantity chemical analysis procedures are considered. Formulas for relative standard uncertainties for generation of linear calibration curves with one or two coefficients depending on various initial information and application of different experimental data processing procedures are suggested.

Keywords: *calibration curve, quantity chemical analysis, uncertainty in measurement.*