

Термінологія аналітичного вимірювання

Вступ до VIM 3

Перше видання 2011

Переклад українською мовою 2015

Київ 2015



Термінологія аналітичного вимірювання. Вступ до VIM 3

Перше видання, 2011 р.

Редактори

Vicki Barwick, LGC, UK

Elizabeth Prichard, UK

Група виконавців

Автори

Vicki Barwick, LGC, UK

Bertil Magnusson, SP Technical Research Institute of Sweden

Ulf Örnemark, LGC Standards, Sweden

Marina Patriarca, Istituto Superiore di Sanità, Italy

Elizabeth Prichard, UK

Рецензенти

Jens Andersen, Technical University of Denmark

O. Yavuz Ataman, Middle East Technical University, Turkey

Zbigniew Dobkowski, Eurachem Poland

Steve Ellison, LGC, UK

Anders Kallner, Karolinska Hospital, Sweden

David Milde, Palacký University in Olomouc, Czech Republic

Viliam Pätoprstý, Slovak Institute of Metrology

Peter Rooney, UKAS, UK

Lorens Sibbesen, Lab Quality, Denmark

Kyriacos Tsimillis, Pancyprian Union of Chemists, Cyprus

Назва оригіналу:

V J Barwick and E Prichard (Eds), Eurachem Guide: Terminology in Analytical Measurement – Introduction to VIM 3 (2011).

ISBN 978-0-948926-29-7.

Доступний на сайті www.eurachem.org

Подяка

Цей документ було розроблено членами Робочої групи Eurachem з освіти та навчання, а також іншими фахівцями, залученими до групи виконавців цього проекту. Склад групи виконавців наведено праворуч.

Розроблення цієї настанови було частково профінансовано Національною системою вимірювання Великобританії.

Переклад з англійської та науково-технічне редагування:

Технічний комітет України ТК 122 "Аналіз газів, рідких і твердих речовин",

ДП "Укрметртестстандарт", Eurachem-Ukraine

М. Рожнов, канд. хім. наук (науковий керівник); Т. Забродська; О. Левбарґ; Т. Макарчук, канд.

хім. наук; І. Шереметьєв

Copyright © 2011. Авторські права належать авторам

© 2015 ДП "Укрметртестстандарт", переклад українською мовою

Зміст

ПЕРЕДМОВА ДО УКРАЇНСЬКОГО ВИДАННЯ	IV
ВСТУП ТА СФЕРА ЗАСТОСУВАННЯ.....	VI
НОТАТКИ ДЛЯ ЧИТАЧА	IX
1.0 ЗАГАЛЬНА МЕТРОЛОГІЯ	1
1.1 Метрологія (metrology).....	1
1.2 Величина (quantity).....	1
1.3 Якісна властивість (nominal property).....	1
1.4 Значення величини (quantity value)	2
1.5 Номінальне значення величини (nominal quantity value).....	3
1.6 Опорне значення величини (reference quantity value).....	3
1.7 Система величин (system of quantities)	4
1.8 Міжнародна система величин (International System of Quantities)	5
1.9 Одиниця виміру (measurement unit)	6
1.9.1 Однорідні величини	6
1.10.1 Що є і що не є "вимірюванням"?	7
1.10.2 Передумови для вимірювання	8
1.13 Референтна методика вимірювання (reference measurement procedure).....	11
1.14 Первинна референтна методика вимірювання (primary reference measurement procedure).....	11
1.15 Результат вимірювання (measurement result).....	12
1.16 Виміряне значення величини (measured quantity value)	13
1.17 Похибка виміру (measurement error)	13
1.18 Показ (indication)	14
1.19 Засіб вимірювання (measuring instrument).....	14
1.20 Вимірювальна система (measuring system)	15
1.21 Метрологічна зіставність результатів вимірювань (metrological comparability of measurement results)	15
1.22 Метрологічна сумісність результатів вимірювання (metrological compatibility of measurement results)	16
2.0 МЕТРОЛОГІЧНА ПРОСТЕЖУВАНІСТЬ.....	18
2.1 Метрологічна простежуваність (metrological traceability).....	18
2.1.1 Основи для порівняння	18
2.1.2 Практична реалізація одиниці виміру	20
2.1.3 Шляхи забезпечення метрологічної простежуваності	21
2.1.4 Практична демонстрація простежуваності.....	23

2.1.5 Вибір засобів вимірювання	24
2.2 Калібрування (calibration).....	25
2.3 Інструментальний дрейф (instrumental drift).....	27
2.4 Еталон (measurement standard).....	28
2.4.1 Ієрархія еталонів.....	28
2.5 Калібратор (calibrator).....	29
2.5.1 Перевіряйте призначення!	30
3.0 НЕПЕВНІСТЬ ВИМІРУ.....	33
3.1 Непевність виміру (measurement uncertainty)	33
3.1.1 Вираження непевності.....	34
3.1.2 Оцінювання непевності	35
3.2 Бюджет непевності (uncertainty budget).....	36
4.0. ВАЛІДАЦІЯ ТА МЕТРОЛОГІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МЕТОДИКИ	38
4.1 Верифікація (verification)	38
4.2 Валідація (validation)	38
4.3 Інтервал вимірювання (measuring interval)	39
4.4 Межа виявлення (detection limit).....	40
4.5 Селективність вимірювальної системи (selectivity of a measuring system).....	43
4.6 Правильність вимірів (measurement trueness)	43
4.7 Прецизійність вимірів (measurement precision).....	45
4.8 Точність виміру (measurement accuracy).....	47
ДОДАТОК	48
ЛІТЕРАТУРА	63

Передмова до українського видання

Не буде перебільшенням сказати, що існування розумного життя не було б можливе без вимірювання. Навіть не усвідомлюючи цього, ми у своєму повсякденному житті постійно щось вимірюємо: час, швидкість свого автомобіля, температуру в кімнаті, масу інгредієнтів кексу, вагу власного тіла. Якщо вийти на глобальний рівень, вимірювання є основою і світової науки, і міжнародної торгівлі. З поняттям "вимірювання" нерозривно пов'язана така властивість як "єдність", без якої результати вимірень не можна було б порівняти між собою. Ідеться про єдність одиниць виміру, методик вимірювання, методів оцінювання результатів, а також, або краще б сказати, у першу чергу, термінології.

Для забезпечення єдності метрологічної термінології Об'єднаний комітет з настанов у метрології (JCGM), до складу якого зараз входять представники восьми міжнародних організацій – Міжнародного бюро мір та ваг (BIPM), Міжнародної електротехнічної комісії (IEC), Міжнародної федерації клінічної хімії та лабораторної медицини (IFCC), Міжнародної організації зі стандартизації (ISO), Міжнародного союзу теоретичної та прикладної хімії (IUPAC), Міжнародного союзу теоретичної та прикладної фізики (IUPAP), Міжнародної організації законодавчої метрології (OIML) та Міжнародного співробітництва щодо акредитації лабораторій (ILAC), розробив Міжнародний словник з метрології (VIM). Останню за часом версію словника, яку прийнято позначати як VIM 3, було видано у 2007 році англійською та французькою мовами.

Застосування термінів та понять має свої характерні риси у різних видах вимірювання. Передовсім це стосується хімії, медицини, біології. Згадки про особливості вимірювання у цих сферах можна знайти у тексті самого VIM 3. Щоб роз'яснити основні визначені у VIM 3 поняття, які є найважливішими для хіміко-аналітичних та споріднених лабораторій, Eurachem видав настанову "Термінологія аналітичного вимірювання. Вступ до VIM 3", український переклад якої ми пропонуємо читачеві.

Eurachem – це Європейська асоціація з метрології у аналітичній хімії. Eurachem розроблює настанови з ключових питань забезпечення якості вимірювання: непевність (невизначеність) виміру, метрологічна простежуваність,

застосування стандартних зразків, міжлабораторні звірення, термінологія тощо. Окрім того, Eurachem регулярно проводить семінари з метою узагальнення та поширення найкращого практичного досвіду у цій сфері. Україна бере участь у роботі Eurachem з 2001 року. Представництво України в Eurachem забезпечує Технічний комітет стандартизації ТК 122 "Аналіз газів, рідких та твердих речовин", базовою організацією якого є ДП "Укрметртестстандарт".

Станом на сьогодні український переклад VIM 3 ще досі не видано. В українській версії настанови Eurachem терміни та визначення з VIM 3 подано у редакції її перекладачів.

Варто зробити зауваження стосовно окремих термінів. Слідом за іншими авторами [35 – 37], вважаємо, що найбільш адекватним українським відповідником для терміну "uncertainty" є "непевність", а не "невизначеність", хоча й усвідомлюємо, що другий варіант є поки що більш поширений. Стосовно терміну (та складової частини термінів) "measurement" автори цього перекладу дотримувалися принципу розмежування незавершеного процесу (дії), завершеного процесу (події) та наслідку процесу [36]. Відповідно, слово "measurement" перекладено як "вимірювання" (процес), "вимірення" (подія) або "вимір" (результат), залежно від контексту.

Український переклад настанови Eurachem здійснили співробітники Науково-виробничого інституту метрологічного забезпечення вимірювання складу, властивостей та кількості речовин і матеріалів ("Метхіменерготест"), який є підрозділом ДП "Укрметртестстандарт".

Зауваження та запити стосовно цього документу можна направляти за електронною адресою: molar@ukrcsm.kiev.ua

Вступ та сфера застосування

Вступ

У світі метрології, науки про вимірювання та його застосування, є своя мова, яку потрібно вивчати. Міжнародний словник з метрології (VIM) було створено з метою встановлення такої спільної мови, головним чином, для фізичного вимірювання. Третє видання словника – "Міжнародний словник з метрології. Основні та загальні поняття і відповідні терміни" (далі - VIM 3), було підготовлено робочою групою WG2 Об'єднаного комітету з настанов у галузі метрології (JCGM) і опубліковано як настанову ISO/IEC Guide 99 [1] та як документ JCGM 200:2008, який можна вільно завантажити з сайту BIPM [2]. У травні 2010 року було опубліковано поправку до JCGM 200:2008 [3]. Між VIM 3 і більше ранніми версіями документу існує чимало відмінностей, і одну з істотних змін зафіксовано у назві документу, до якої додано слово "поняття". VIM 3 – це узгоджений набір понять, кожне з яких позначають окремим терміном, "етикеткою" поняття. VIM 3 застосовний в **усіх галузях** науки, у тому числі й тих, що пов'язані з вимірюванням у хімії та біології. Узгоджені між собою визначення понять, відповідні терміни та позначки необхідні для того, щоб у всьому світі аналітики та ті, для кого призначені результати вимірень, могли розуміти один одного.

Фахівці різних галузей часто називають різними словами одні й ті самі поняття, і це призводить до непорозумінь та сильно ускладнює міждисциплінарне спілкування. Потрібна спільна мова, ясна й однозначна. Починаючи вивчення нової мови, ми насамперед набуваємо певний словниковий запас, який з часом розширюється. Кожен, хто вивчає нову мову, стикається з властивими кожній мові особливостями – починаючи зі слів, значення яких може мінятися залежно від контексту, і закінчуючи словами, які звучать однаково, але пишуться по-різному і, звичайно, мають різні значення. Як приклад англійського слова, що має декілька значень, часто наводять слово "standard". Щоб уникнути непорозуміння через такі слова, треба добре знати мову, і особливо це стосується тих, для кого англійська не є рідною. Неоднозначна термінологія також ускладнює роботу перекладачів та може непрямим чином створювати бар'єри у торгівлі.

Для чого потрібна настанова з VIM 3? По-перше, на VIM дано посилання як на нормативний документ у багатьох міжнародних стандартах та настановах,

наприклад, у стандартах, відповідно до яких акредитують лабораторії, зокрема, ISO/IEC 17025 [4] та ISO/IEC 17043 [5], та у міжнародних настановах ISO Guide 34 [6] та ISO Guide 35 [7]. Визначення з другого видання VIM [8] наведено в ISO 15189 [9]. По-друге, тим, хто причетний до освіти та навчання, доводиться часто стикатися з плутаниною як щодо понять, так і термінології. Окрім того, строгі визначення нерідко викладено мовою, яку важко зрозуміти. Ці проблеми є актуальні для фахівців-практиків навіть у тому випадку, коли визначення перекладені з англійської або французької на їхні рідні мови. По-третє, у VIM 3 зроблено деякі істотні зміни у термінології, які повинні врахувати особливості вимірювання у хімії та біології. По-четверте, щоб зробити VIM 3 зрозумілішим для аналітиків, які працюють у цих галузях, треба подати його у відповідному контексті та навести додаткові приклади, які пов'язують поняття з хімічним та біологічним вимірюванням.

У всіх мовах є слова, які вживають у декількох різних значеннях, і це ускладнює спілкування на міжнародному рівні. Як було сказано вище, прикладом такого слова в англійській мові є слово "standard" (стандарт, еталон), але можна згадати й менш очевидний випадок з уживанням слова "quantity" (величина). Ми можемо, наприклад, сказати: "величина проби дорівнює 5 г". У розмовній мові це прийнятно, проте у VIM 3 цей термін застосовано більш строго. Треба писати і говорити: "маса проби дорівнює 5 г". У метрології "величина" не є синонімом "кількості" і ніколи не була визначена таким чином у попередніх виданнях VIM. Величина є родовим поняттям для того, що ми вимірюємо, наприклад, довжини, маси, часу та концентрації. Ще одна пара слів, визначення яких у VIM 3 відрізняється від загальноприйнятого в аналітичних лабораторіях – валідація та верифікація, хоча на дії лабораторій під час виконання відповідних процедур це ніяк не впливає.

У цій настанові Eurachem подано пояснення окремих понять і наведено приклади на доповнення до тих, що містяться у примітках до визначень у VIM 3. Терміни, визначені у VIM 3, у тексті виділено напівжирним шрифтом, а для понять дано посилання на пункти VIM 3. У VIM 3 взаємозв'язки між поняттями показано на 12 схемах, за допомогою яких було згруповано поняття у цій настанові. У настанові показано, як терміни та визначення понять пов'язані між собою у межах групи або між групами. Поняття, розглянуті у цій настанові, зведено у таблицях A.1 та A.2 додатку, а текст настанови поділено на чотири розділи: "Загальна метрологія", "Метрологічна простежуваність", "Непевність виміру" та "Валідація і метрологічні характеристики методик".

Сфера застосування

У цій настанові Eurachem розглянуто деякі поняття з VIM 3, у першу чергу ті, що найчастіше трапляються у практиці аналітичних лабораторій. Вона охоплює вимірювання у галузі хімії, біології та клінічної медицини. Настанова призначена для працівників лабораторій та органів з акредитації, для тих, хто виконує вимірювання і використовує результати вимірення. Настанова може бути також корисною для усіх, хто навчає персонал та викладає питання метрології у навчальних закладах.

Нотатки для читача

Усі поняття, визначені у VIM 3, виділено у тексті **напівжирним шрифтом**. Терміни, розглянуті у цій настанові, зведено у таблицях A1 та A2 додатку. Якщо у настанові подано повне визначення з VIM 3, посилання на відповідний пункт VIM 3 наведено у рамці разом з визначенням і надалі у кожному випадку вживання терміну у тексті не повторюється. Для вжитих у тексті термінів з VIM 3, визначення яких у настанові не наведено, посилання на пункт VIM 3 подано за першої згадки терміну в розділі. VIM 3 допускає вживання декількох термінів для одного поняття. Якщо у VIM 3 подано більш ніж один термін, перевагу віддано першому з них, і саме його, наскільки це можливо, було вжито скрізь у тексті настанови.

У настанові враховано зміни, наведені у поправці до JCGM 200:2008 [3].

Подвійними лапками (" ") позначено як виокремлені слова, так і цитати. Для усіх цитат подано відповідні посилання. Як розділовий десятковий знак вжито кому.

Для загального позначення величин, що виражають вміст, у тексті вжито родовий термін "концентрація" як такий, тобто без будь-якого означення. Він охоплює групу термінів, що включає масову частку, масову концентрацію, молярну концентрацію тощо.

У системі SI метр є основною одиницею довжини, а об'єм прийнято виражати у кубічних метрах та відповідних кратних і частинних одиницях, наприклад, $1 \text{ л} = 1 \text{ дм}^3$. Оскільки літр є дозволеною до застосування одиницею, її вживають у цій настанові і позначають символом "л" [10].

У цій настанові вжито наведені нижче скорочення та позначки.

Скорочення

BIPM	Bureau International des Poids et Mesures (Міжнародне бюро мір і ваг)
CCQM	Comité Consultatif pour la Quantité de Matière: Métrologie en Chimie (Консультативний комітет з кількості речовини - Метрологія у хімії)
CGPM	Conférence Générale des Poids et Mesures (Генеральна конференція мір і ваг)
CITAC	Cooperation on International Traceability in Analytical Chemistry (Організація з міжнародної простежуваності в аналітичній хімії)
CRM	Certified reference material (атестований стандартний зразок)

ERM [®]	European Reference Material (Європейський стандартний зразок)
GC - FID	Gas chromatography - flame ionisation detector (газова хроматографія з полуменево-іонізаційним детектором)
GC - MS	Gas chromatography - mass spectrometry (газова хроматографія з мас-спектрометричним детектором)
IEC	International Electrotechnical Commission (Міжнародна електротехнічна комісія)
IFCC	International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine (Міжнародна федерація клінічної хімії та лабораторної медицини)
ISO	International Organization for Standardization (Міжнародна організація зі стандартизації)
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Міжнародний Союз теоретичної та прикладної хімії)
JCGM	Joint Committee for Guides in Metrology (Об'єднаний комітет з настанов у метрології)
JCTLM	Joint Committee for Traceability in Laboratory Medicine (Об'єднаний комітет з простежуваності в лабораторній медицині)
LC - MS	Liquid chromatography - mass spectrometry (рідинна хроматографія з мас-спектрометричним детектором)
LOD	Detection limit, limit of detection (межа виявлення)
LOQ	Limit of quantitation/quantification limit (межа кількісного визначення)
NIST	National Institute of Standards and Technology(USA) (Національний інститут стандартів і технології (США))
<i>pp'</i> -DDE	<i>p, p'</i> -dichlorodiphenyldichloroethylene (<i>p, p'</i> -дихлордифенілдихлоретилен)
RM	Reference material (стандартний зразок)
SI	Système International d'Unités (Міжнародна система одиниць)
SOP	Standard operation procedure (стандартна робоча методика)
SRM [®]	Standard Reference Material (еталонний стандартний зразок, за термінологією NIST)

VIM	Vocabulaire international de métrologie - Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM) (Міжнародний словник з метрології - Основні та загальні поняття і відповідні терміни)
VSMOW	Vienna Standard Mean Ocean Water (віденський еталон середньої океанської води)
WHO	World Health Organization (Всесвітня організація охорони здоров'я)
XRF	x-ray fluorescence (рентген-флуоресценція)

Позначки

α	імовірність помилки першого роду (помилково позитивного рішення)
β	імовірність помилки другого роду (помилково негативного рішення)
ρ	масова концентрація
k	коефіцієнт охоплення, який використовують для обчислення розширеної непевності виміру
s	стандартний відхил
u	стандартна непевність виміру
U	розширена непевність виміру

1.0 Загальна метрологія

1.1 Метрологія (metrology)

Наука про **вимірювання** та його застосування (VIM 2.2)

Метрологія охоплює усі теоретичні та практичні аспекти **вимірювання**, включно з рутинним вимірюванням, в усіх галузях. Вона стосується вимірювання в аналітичній хімії, біології та клінічній медицині, незалежно від того, яким є відносне значення **непевності виміру**.

1.2 Величина (quantity)

властивість явища, тіла або речовини, що має розмір, який може бути виражений числом із зазначенням основи для порівняння (VIM 1.1)

Величина - це основне поняття **метрології**, яке стосується усіх галузей, пов'язаних з **вимірюванням**, і тому воно першим визначено у VIM 3 [1]. Згідно з визначенням, **величиною** є будь-яка властивість, що має розмір (кількісне значення), який може бути встановлено шляхом вимірювання. Деякі терміни, що стосуються **величини**, представлено на рис. 1.

Існує багато видів **величин**, наприклад, маса, об'єм, швидкість, сила струму, витрата. У повсякденному житті нас цікавлять конкретні приклади таких **величин** (які раніше називали "конкретними величинами") [8], наприклад, об'єм бензину, залитого в бак автомобіля, швидкість руху мого автомобіля у той момент, коли мене зупинила поліція(!), концентрація червоних кров'яних тілець у пробі крові, взятої вчора у містера Сміта.

Опис (конкретної) **величини**, яку ми збираємося виміряти (її називають також **вимірюваною величиною**), є першим етапом будь-якого вимірювання.

1.3 Якісна властивість (nominal property)

властивість явища, тіла або речовини, що не має кількісного значення (VIM 1.30)

Очевидно, що прийняте тепер визначення **величини** не охоплює властивості, які хоч і несуть важливу інформацію, але можуть бути описані лише словесно: колір у хімічних експрес-тестах (наприклад, у побутовому тесті на вагітність) або молекулярні послідовності (наприклад, амінокислот у поліпептидах, нуклеотидів у

фрагменті ДНК). Ці важливі властивості, попри те, що вони не мають розміру, до словника включені, і називають їх терміном "**якісна властивість**". У аналітичній хімії для позначення процесу дослідження **якісних властивостей** часто вживають термін *якісний аналіз*.

Величину можна виміряти (див. визначення **вимірювання**), тоді як отримання інформації про **якісну властивість** не є **вимірюванням**. Відповідним для цього терміном є "*дослідження (examination)*". Водночас у ISO 15189 терміном "дослідження" позначено як операції з метою визначання **якісних властивостей**, так і **методики вимірювання** [9].

1.4 Значення величини (quantity value)

число та основа для порівняння, які разом виражають розмір **величини** (VIM 1.19)

Розмір **величини** виражають числом, разом з яким зазначають **одиницю виміру** та, за необхідності, дають додаткові посилання на **методику вимірювання** або **стандартний зразок** (VIM 5.13).

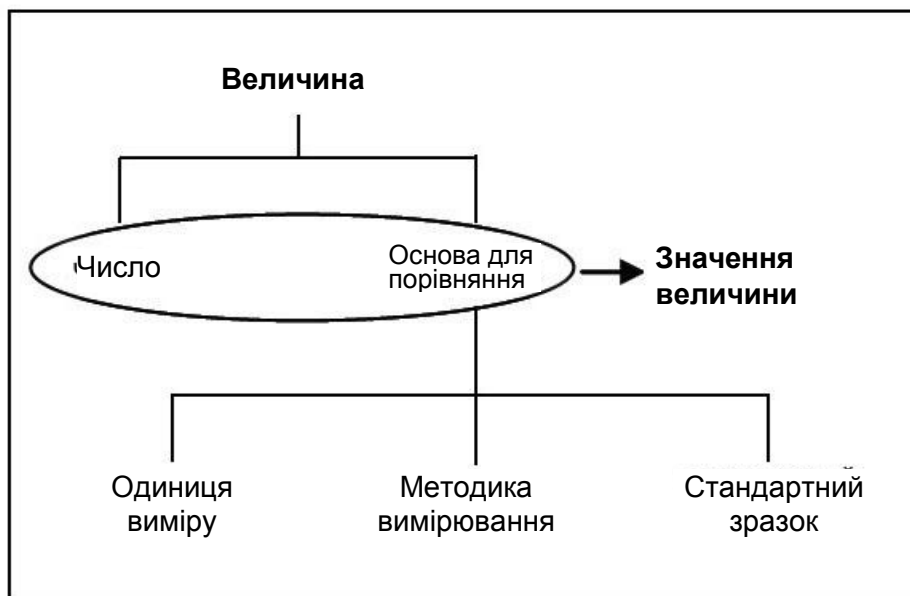


Рисунок 1. Деякі терміни, пов'язані з терміном "**величина**". Приклад: величиною є густина. Значенням величини може бути 1,213 кг/л, де 1,213 – число, а кг/л – основа для порівняння, якою у даному випадку є одиниця виміру.

Розглянемо приклад хімічного **вимірювання**. Установлено, що масова концентрація свинцю в пробі фарби дорівнює 10 мг/л. У цьому випадку конкретною **величиною (вимірюваною величиною)** є "масова концентрація свинцю у фарбі". **Значення величини** становить 10 мг/л, де 10 – це число, а мг/л (одиниця виміру) – основа для

порівняння. У разі застосування емпіричного методу, наприклад, для визначання вмісту волокон у сухих сніданках, основою для порівняння мали би бути і **одиниця виміру**, і застосована **методика вимірювання**.

У клінічній хімії **значення величини** активності для партії антикоагулянтного чинника (чинника VIII), екстрагованого з крові людини, співвідноситься зі значенням відповідного **стандартного зразка**, який періодично готує і атестує WHO (відомий як Міжнародний еталон WHO).

1.5 Номінальне значення величини (nominal quantity value)

заокруглене або приблизне **значення величини**, яке характеризує **засіб вимірювання** або **вимірювальну систему** і яким треба керуватися під час їх застосування (VIM 4.6)

У VIM 3 слово "nominal" має різне значення у термінах "**номінальне значення величини** (nominal quantity value)" та "**якісна властивість** (nominal property)" (див. підрозділ 1.3).

Якщо на мірній колбі є позначка "100 мл", це її **номінальне значення величини** (зазвичай кажуть "номінальне значення"). Дійсне значення місткості цієї конкретної колби може не дорівнювати точно 100,00 мл, але воно лежить в інтервалі, що відповідає класу цієї посудини. Наприклад, якщо для мірної колби класу А місткістю 100 мл допустиме відхилення становить 0.10 мл, її дійсний об'єм лежить в інтервалі від 99,90 мл до 100,10 мл

1.6 Опорне значення величини (reference quantity value)

значення величини, яке застосовують як основу для порівняння зі значеннями **величин** того самого **роду** (VIM 5.18)

Опорне значення величини з відповідною **непевністю виміру** можуть мати різні види зразків і засобів вимірювання. Наведемо деякі приклади:

- **значення величини**, наведене у сертифікаті **атестованого стандартного зразка (CRM)** (VIM 5.14) разом з відповідною **непевністю виміру**, є **опорним значенням величини** для конкретної властивості, з якою воно пов'язане. Це значення може бути використане для **калібрування засобу вимірювання**, який потім буде застосовано для визначання значень **величин** того самого роду (VIM 1.2) (див. підрозділ 1.9.1);

- коли ртутний термометр калібрують у калібрувальній лабораторії за допомогою еталонного термометра відповідно до **референтної методики вимірювання**, то значення, отримані від еталонного термометра, є **опорними значеннями величини**;
- значення, присвоєне **CRM**, використовують як **опорне значення величини** для оцінювання **правильності методики вимірювання**;
- відомі значення концентрації для комплексу розчинів, проаналізованих з метою побудови **діаграми калібрування** (VIM 4.30), є **опорними значеннями величини**;
- для оцінки компетентності лабораторій та персоналу їм може бути запропоновано проаналізувати зразки, яким присвоєно певні значення. Значення, присвоєне зразку, може бути **значенням величини**, отриманим або за результатами аналізування, виконаного раніше іншим, більш досвідченим персоналом (лабораторією), або за результатами міжлабораторних звірень, або ж узятим із сертифікату, якщо цей зразок є **атестованим стандартним зразком**. У даному контексті значення, присвоєні цим зразкам, вважають **опорними значеннями величини**.

1.7 Система величин (system of quantities)

сукупність **величин** разом із сукупністю несуперечливих рівнянь, які пов'язують ці величини (VIM 1.3)

З практичної точки зору, доцільно встановити таку сукупність **величин**, з якої можна вивести усі інші **величини**. Така сукупність є **системою величин**.

У кожній **системі величин** є **основні величини** (VIM 1.4), які утворюють сукупність, і вони є, за визначенням, взаємно незалежними – вони не можуть бути представлені як добуток інших **основних величин**. Ці **величини** вибирають за угодою. Будь-які варіанти вибору будуть однаково правомірні за умови, що вони відповідають визначенню.

Була, однак, погоджена і прийнята одна конкретна **система величин**. Метричною конвенцією було утворено постійну організаційну структуру, метою якої було узгодження дій країн-учасниць з усіх питань, пов'язаних з **одинацями виміру**. Як

наслідок, було створено Міжнародне бюро мір і ваг (BIPM). Генеральна конференція з мір і ваг погодила та визначила сім **основних величин**, які наведено у таблиці 1. Цю систему називають **Міжнародною системою величин** [11].

1.8 Міжнародна система величин (International System of Quantities)

система величин, заснована на семи **основних величинах**: довжині, масі, часі, силі електричного струму, термодинамічній температурі, кількості речовини та силі світла (VIM 1.6)

Визначення одиниць, що відповідають **основним величинам** (VIM 1.14), є надзвичайно важливим, оскільки вони є основою усієї **системи одиниць** (VIM 1.13). **Міжнародна система одиниць (SI)** (VIM 1.16) прийнята як єдина узаконена **система одиниць** в Європейському Союзі [11, 12]. **Основні величини** та відповідні **основні одиниці** (VIM 1.10) наведено у таблиці 1. Визначення основних одиниць можна знайти у [11] та [12].

Таблиця 1 Основні величини та основні одиниці

Основна величина	Основна одиниця (познака)
Довжина	метр (м)
Маса	кілограм (кг)
Час	секунда (с)
Сила струму	ампер (А)
Термодинамічна температура	кельвін (К)
Кількість речовини	моль (моль)
Сила світла	кандела (кд)

Багато інших **величин** системи **SI** виражено через співвідношення між вказаними вище величинами, і їх називають **похідними величинами** (VIM 1.15). Визначення **похідних одиниць** (VIM 1.11) через **основні одиниці** впливають з рівнянь, які визначають **похідні величини** через **основні величини**. Наприклад, **похідна величина** густина:

$$\text{густина} = \text{маса}/(\text{довжина})^3$$

Одиницю виміру (похідну одиницю) отримуємо через застосування тієї ж формули до одиниць, тобто одиницею є кілограм на кубічний метр, яку позначають як $\text{кг}/\text{м}^3$ або $\text{кг}\cdot\text{м}^{-3}$.

Часто плутають між собою **величини** та їхні **одиниці виміру**. Треба пам'ятати, що **величина** – це вимірювана властивість явища, об'єкту або речовини (наприклад, маса), а **одиниця виміру** (наприклад, кілограм) – це вибрана за угодою основа для порівняння, відносно якої виражають результати **вимірення** цієї властивості.

1.9 Одиниця виміру (measurement unit)

дійсна скалярна **величина**, визначена та прийнята за згодою для того, щоб з нею можна було порівняти будь-яку іншу величину того ж **роду** та виразити відношення цих двох величин числом (VIM 1.9)

Усім нам знайоме поняття "**одиниця виміру**": ціни на багато товарів виражають як ціну прийнятої одиниці, наприклад, продуктів - як ціну за кілограм, бензин відпускають за об'ємом і зазначають ціну за літр [10]. Коли ми говоримо, що маса яблука – 0,15 кг, це означає, що маса яблука дорівнює масі міжнародного прототипу кілограма, помноженій на 0,15. "*Маса міжнародного прототипу кілограма*" - це **одиниця виміру**. Щоб отримати число 0,15, ми повинні порівняти значення, отримане для яблука, зі значенням, отриманим для еталонної маси, тобто маси, застосованої для калібрування ваг. Результат такого порівняння виражають як відношення отриманих **показів** до значення **величини** того самого **роду** (VIM 1.2).

1.9.1 Однорідні величини

Класифікація **величин** як однорідних, тобто таких, що належать до одного **роду**, є, певною мірою, довільна, але думка про те, що порівнювати між собою можна тільки подібні сутності, є цілком зрозуміла. Однорідні **величини** мають однакові одиниці, але два **значення величини**, що мають ту саму одиницю, не обов'язково будуть однорідними. Одиниця густини і масової концентрації – кілограм на кубічний метр, але ці величини не є однорідними. **Одиниця виміру** частоти і радіоактивності – секунда в мінус першій степені, але це не однорідні величини. У цьому прикладі одиниця в кожному випадку має власну назву – герц (Гц) та бекерель (Бк), відповідно.

Приклад з масою яблука є простий, оскільки тут ішлося про порівняння однорідних **величин**. У деяких випадках неможливо отримати **значення величини** шляхом

порівняння з **величиною** того самого **роду**, наприклад, через неповне розуміння того, що є **вимірюваною величиною**, або складний вплив різних чинників на процес вимірювання та його результат. Прикладом такої **вимірюваної величини** є вміст волокон у харчових продуктах. Проте результати і для таких **вимірюваних величин** можна порівнювати, якщо вони отримані за допомогою **методик вимірювання**, які є ідентичні або еквівалентні. У подібних випадках треба зазначати, яку **методику вимірювання** (включно з такими деталями, як клас реактивів, **калібратор** тощо) було застосовано для отримання **значення величини**.

1.10 Вимірювання (measurement)

процес експериментального отримання одного або більше **значень величини**, які можна обґрунтовано приписати величині (VIM 2.1)

Вимірювання - це послідовність операцій (етапів, кроків), які виконують певним чином. **Вимірювання** може складатися з одного етапу або бути багатоетапним. З уживанням терміну "measurement" можуть бути пов'язані певні розбіжності, оскільки інколи його розуміють як покази приладу, наприклад, значення маси аліквоти з екстракту проби. Безперечним, проте, є те, що термін "**вимірювання**" стосується *цілого* процесу встановлення **значення величини** і його не слід відносити лише до отриманого числового значення*.

1.10.1 Що є і що не є "вимірюванням"?

Під час хіміко-аналітичного дослідження пробу, що підлягає аналізуванню, часто піддають різним операціям хімічного та/або фізичного оброблення, щоб перевести її до стану, який дозволяє застосувати до неї **засіб вимірювання**. Ці операції вважають частиною вимірювального процесу. У деяких випадках до процесу може бути включено певну методику відбирання проби.

Значення величини представляють у вигляді числа з основою для порівняння, які разом виражають розмір **величини**. Чи означає це, що процедура підрахунку об'єктів є **вимірюванням**? Відповідь – так, оскільки результат має кількісне вираження, а основою для порівняння є методика підрахунку. Інший випадок – візуальне обстеження проби з метою встановлення її кольору, яке є не **вимірюванням**, а "дослідженням", оскільки термін "**вимірювання**" не вживають стосовно **якісних**

* Стосовно термінів "вимірювання", "вимірення", "вимір" див. передмову до українського перекладу (прим. редактора перекладу).

властивостей. (Водночас застосування спектрофотометра для визначання якоїсь властивості, пов'язаної з кольором проби, наприклад, оптичної густини на певній довжині хвилі, є **вимірюванням**).

1.10.2 Передумови для вимірювання

Перед **вимірюванням** треба чітко визначити **величину**, яку треба виміряти, виходячи з того, для чого потрібні результати експерименту. **Величина**, про яку йде мова, називається **вимірюваною величиною**. Також для того щоб **результати вимірення** відповідали поставленій меті, необхідно мати валідовану **методику вимірювання** та застосовувати її з використанням відкаліброваної **вимірювальної системи**. У даному контексті "відповідність поставленій меті" означає, що за допомогою цієї **методики вимірювання** ми вимірюємо саме те, що потрібно виміряти, і **непевність виміру** є прийнятною.

1.11 Вимірювана величина (measurand)

Величина, що підлягає вимірюванню (VIM 2.3)

Незважаючи на уявну простоту цього визначення, воно є дуже змістовним. Термін "**вимірювана величина**" означає опис конкретної **величини**, яку нам потрібно виміряти. Щоб уникнути будь-якої неоднозначності, опис **вимірюваної величини** повинен містити усі необхідні деталі. Не слід плутати терміни "**вимірювана величина**" (measurand) та "визначувана речовина" (analyte). Визначувана речовина, або аналіт – це компонент, назва якого є частиною назви величини, що підлягає **вимірюванню**, тоді як термін "**вимірювана величина**" відноситься до конкретної величини, якій за допомогою **вимірювання** мають бути приписані певні **значення величини**. Розглянемо як приклад дві **величини**, що трапляються у клінічній хімії [13]:

- маса білку в добовій сечі;
- молярна концентрація глюкози у плазмі.

У обох випадках формулювання, взяте у цілому, характеризує **вимірювану величину**. Визначуваними речовинами (аналітами) є, відповідно, білок та глюкоза.

Визначення **вимірюваної величини** є винятково важливим з точки зору забезпечення відповідності **результату вимірення** поставленій меті і повинне містити усі необхідні параметри та умови. Наприклад, якщо об'єм рідини, дозований піпеткою, визначають ваговим методом, тоді опис **вимірюваної величини** повинен

містити принаймні вид застосованої рідини та температуру, за якої потрібно виконувати **вимірювання**. Для аналітичного вимірювання у хімії та біології формулювання **вимірюваної величини** повинне включати, як мінімум, опис **величини** (наприклад, масова частка або молярна концентрація), визначувану речовину і, за необхідності, матрицю, навіть у тих випадках, коли не можна дати чітке хімічне визначення аналіту:

- приклад 1: масова частка (мг/кг) діметридазола у кормі для тварин;
- приклад 2: молярна концентрація (моль/л) натрію у сироватці.

У випадку **вимірювання** масової частки кадмію в пробі ґрунту слід включати до опису **вимірюваної величини** умови висушування проби (наприклад, висушування за температури 105 °С впродовж 2 год), оскільки це важливо для подання результатів вимірення. Іноді потрібно характеризувати **методику вимірювання** ще детальніше і зазначати, чи стосується **результат вимірення** лабораторної проби або об'єкту в цілому (наприклад, партії кормів для тварин, цілого озера тощо). У деяких випадках **вимірювану величину** треба описувати з обов'язковим зазначенням прийнятої емпіричної **методики вимірювання** (стандартної методики), наприклад, **результат вимірення** вмісту екстраговного жиру в пробі м'яса істотно залежить від ужитого розчинника та умов екстрагування. Результати вимірення подібних "методично залежних" **вимірюваних величин** можна порівнювати між собою та приймати рішення на їх підставі за умови точного дотримання прийнятої **методики вимірювання**.

1.12 Методика вимірювання (measurement procedure)

детальний опис **вимірювання** відповідно до одного або декількох **принципів вимірювання** та певного **методу вимірювання**, який спирається на **модель вимірювання** та містить усі обчислення, необхідні для отримання **результату вимірення** (VIM 2.6)

Описи того, як треба робити **вимірювання**, різняться за рівнем деталізації, і найбільш повним описом є **методика вимірювання**, яка охоплює усі інші варіанти.

Виконання **вимірювання** вимагає розуміння **принципу вимірювання** (VIM 2.4), тобто явища, що лежить в основі **вимірювання**. У наведених нижче прикладах **принцип вимірювання** зазначено у дужках.

- Визначання кількості хімічної сполуки, осадженої з рідкої проби з використанням певної хімічної реакції, за допомогою зважування (ґравіметрія).
- Визначання молярної концентрації речовини у пробі – або безпосередньо, через вимірювання її оптичної густини на цій довжині хвилі, або непрямо, через вимірювання так званої "сурогатної величини", наприклад, оптичної густини комплексної сполуки, утвореної в результаті певної хімічної реакції (спектрофотометрія)
- Визначання молярної концентрації речовини за її здатністю утворювати стійкий зв'язок з певним міченим антитілом (імунохімія).

Один і той самий **принцип вимірювання** може бути реалізовано за допомогою різних **методів вимірювання** (VIM 2.5), які різняться, наприклад, за технічним рішенням (полуменева або електротермічна атомно-абсорбційна спектрометрія) або методикою калібрування (зовнішнє калібрування або калібрування методом стандартних добавок). Опис **методу вимірювання** повинен містити загальний опис виконуваних операцій.

Останнім у цьому ряду та найповнішим описом **вимірювання** є **методика вимірювання**, яка має бути детальною настільки, щоб навчений належним чином персонал міг виконувати **вимірювання**. У деяких лабораторіях як **методики вимірювання** застосовують одну або декілька "стандартних робочих процедур" (SOP - standard operating procedure). У стандарті ISO/IEC 17025 [4] для **методики вимірювання** вжито інший термін - "метод випробування", проте слід мати на увазі, що вимоги цього стандарту поширюються як на **вимірювання**, так і на визначання **якісних властивостей**. Як було зазначено вище, в ISO 15189 [9] для визначання **якісних властивостей** і для **методик вимірювання** ужито єдиний термін "дослідження" ("examination"). У ISO/IEC 17025 метод випробування охоплює у відповідних випадках такі операції як "відбирання проб (зразків), поводження з об'єктами, що підлягають випробуванню та/або калібруванню, їх транспортування, зберігання та підготування". Водночас в ISO 15189 "дослідження" не включає відбирання проб; останнє є частиною "попередніх процедур", описаних у розділі 5.4 цього стандарту.

Методика вимірювання містить опис того, як треба отримувати та подавати **результати вимірювання**, включно з усіма необхідними розрахунками. **Результат вимірювання**, як правило, виражають як одне **вимірне значення величини** і

непевність виміру. Методика вимірювання повинна включати оцінювання **непевності виміру**, яка може бути потрібна для подання **результатів вимірення**.

Два види **методик вимірювання** представлені у словнику окремими поняттями: **референтні методики вимірювання** та **первинні референтні методики вимірювання**.

1.13 Референтна методика вимірювання (reference measurement procedure)

методика вимірювання, прийнята як така, що забезпечує отримання **результатів вимірення**, придатних для оцінювання **правильності вимірних значень величини**, отриманих за іншими методиками вимірювання **величин** того самого **роду**, для **калібрування** або для визначання характеристик **стандартних зразків** (VIM 2.7)

Референтні методики вимірювання є добре досліджені і, як правило, мають дуже невелику **непевність виміру**. Наприклад, у медицині, щоб відповідати вимогам Європейської директиви щодо діагностики *in vitro* [14], виробники повинні застосовувати **референтні методики вимірювання** або **атестовані стандартні зразки** (VIM 5.14) для забезпечення **метрологічної простежуваності значень**, присвоєних **калібраторам**. База даних Об'єднаного комітету з простежуваності в лабораторній медицині (JCTLM) [15] містить **референтні методики вимірювання**, наприклад, методику NIST для визначення кортизолу в сироватці крові методом LC-MS [16].

На найвищому рівні метрологічної ієрархії перебувають **первинні референтні методики вимірювання**.

1.14 Первинна референтна методика вимірювання (primary reference measurement procedure)

референтна методика вимірювання, за допомогою якої **результат вимірювання** отримують без порівняння з еталоном величини того самого **роду** (VIM 2.8)

Первинні еталонні методики вимірювання (які також називають первинними методами вимірювання) дозволяють встановлювати **значення величини** безпосередньо згідно з визначенням відповідної **одиниці виміру** або за фундаментальними сталими. Оскільки у такому разі немає проміжних етапів, то ці

методики, за заданих умов, забезпечують **результати вимірювання**, що характеризуються **метрологічною простежуваністю** та найвищим рівнем **точності**. Прикладами таких методик є визначання молярної концентрації методами кулонометрії, ґравіметрії або мас-спектрометрії з ізотопним розбавленням.

1.15 Результат вимірення (measurement result)

сукупність **значень величини**, які приписують **вимірюваній величині**, та будь-якої іншої наявної суттєвої інформації (VIM 2.9)

Результат вимірення – це кінцевий результат будь-якого процесу вимірювання, і це є те, що отримує кінцевий споживач – регуляторний орган, орган з акредитації або комерційний замовник.

Раніше термін "**результат вимірення**" вживали у різних значеннях. **Засіб вимірювання** видає нам певне число, тобто **показ**; це число за допомогою **калібрувальної кривої** (VIM 4.31) можна перетворити у невідкоригований результат. У деяких випадках, зважаючи на наявність **зсуву** (VIM 2.18), отримане значення коригують і відкоригований результат повідомляють кінцевому споживачеві разом, наприклад, з коефіцієнтом вилучення та **непевністю виміру**. Усе це утворює **результат вимірення** відповідно до визначення VIM 3. Раніше замовникові нерідко повідомляли тільки числове значення. Прийняте у VIM 3 визначення усуває неоднозначність, чітко характеризуючи **результат вимірення** як кінцевий результат процесу встановлення **значення (значень) вимірюваної величини**, який і є відповіддю на запит замовника. У такому контексті уся суттєва інформація, що стосується **вимірювання**, також є частиною **результату вимірення**.

Результат вимірення, як правило, подають у вигляді одного **виміряного значення величини** і **непевності виміру**. Це можна розглядати як "область **значень величини**", у тому сенсі, що будь-яке значення у межах інтервалу, визначеного **непевністю виміру**, є можливим значенням **вимірюваної величини**. Ці дані містять достатню для користувача інформацію щодо достовірності **результату вимірення**, яку треба брати до уваги, наприклад, коли зіставляють виміряне значення з установленою границею. **Непевність виміру** і пов'язаний з нею рівень значущості є частиною **результату вимірення**. У деяких випадках **непевність виміру** може бути не зазначена у явному вигляді, наприклад, коли вважають, що вона є надто мала або не потрібна для інтерпретації результатів, або цього не вимагає замовник.

Згідно з ISO/IEC 17025 [14], інформацію про **непевність виміру** наводять у протоколі випробування тільки у тих випадках, коли вона потрібна для оцінювання прийнятності результатів вимірення або для їх застосування, або коли цього вимагає замовник, а також коли непевність впливає на оцінку відповідності встановленим граничним значенням.

1.16 Виміряне значення величини (measured quantity value)

значення величини, яке представляє результат вимірення (VIM 2.10)

Виміряні значення величини є суттєвою частиною **результату вимірення**. У простих випадках, наприклад, коли зважують хліб або картоплю на торговельних вагах, **виміряне значення величини** і є **результатом вимірення**, оскільки тут **вимірювання** є простим одностадійним процесом і не потребує ніяких проміжних вимірень або розрахунків. Проте аналітичне **вимірювання**, як правило, охоплює різні **величини** і передбачає багатократну реєстрацію **показів**. Хоча кожен **показ** дає відповідне **виміряне значення величини**, остаточне значення зазвичай розраховують за сукупністю значень як середнє арифметичне або медіану, у яких, як правило, **непевність виміру** менша, ніж у окремих значень. У багатьох випадках **результат вимірення** повинен містити не одне **виміряне значення величини**. Наприклад, якщо **результат вимірення** має бути виражений відносно сухої маси, потрібно зазначити і масу зразка після висушування, і масову частку визначуваних компонентів.

1.17 Похибка виміру (measurement error)

Різниця між виміряним значенням величини та опорним значенням величини (VIM 2.16)

Вимірювання не може бути ідеальним; дії, пов'язані з вимірюванням, уже самі по собі вносять зміни у систему, в якій роблять вимірювання. Цю неідеальність прийнято виражати через **похибку виміру**, властиву кожному окремому результату вимірення. У принципі, **похибка виміру** – це різниця між **виміряним значенням величини** та **опорним значенням величини**. На практиці ж **похибку виміру** для окремого реального вимірення встановити неможливо, оскільки у цьому випадку **опорним значенням величини** є невідоме **істинне значення (VIM 2.11) вимірюваної величини**. **Похибка виміру** містить дві складові частини – **систематичну (VIM 2.17)** та **випадкову (VIM 2.19)**, перша з яких залишається постійною або змінюється

закономірно, а друга непередбачувано змінюється у серії повторних вимірень. З оцінками випадкової та систематичної складових частин **похибки виміру** пов'язані добре відомі параметри, що характеризують аналітичні методики (див. розділ 4).

1.18 Показ (indication)

значення величини, отримане за допомогою засобу вимірювання або вимірювальної системи (VIM 4.1)

В основі більшості вимірів лежать **покази засобів вимірювання** або **вимірювальних систем**. **Покази** (наприклад, вихідний сигнал приладу) і відповідне значення **величини** не завжди є **величинами** того самого **роду** (VIM 1.2). Часто показ **засобу вимірювання** або **вимірювальної системи** є значенням **величини**, відмінної від **вимірюваної величини**. У більшості випадків аналітичні **вимірювання** ґрунтуються на **вимірюванні** фізичних **величин**, таких як маса осаду, об'єм титранта або оптична густина на певній довжині хвилі. Ці покази потім перетворюють у кількість речовини, використовуючи відомі стехіометричні співвідношення або **калібрувальні криві** (VIM 4.31). В аналітичній хімії широко застосовують методики, згідно з якими реєструють вихідний сигнал приладу спочатку для серії еталонних розчинів, а потім для проби, і у такому контексті для позначення **показів** найчастіше вживають термін "вихідний сигнал". Аналогічно термін "**фоновий показ**" (VIM 4.2) відноситься до вихідного сигналу приладу для зразка, в якому, як вважають, визначуваний компонент відсутній.

1.19 Засіб вимірювання (measuring instrument)

пристрій, який застосовують для вимірювання – окремо або разом з одним або декількома додатковими пристроями (VIM 3.1)

Поняття "**засіб вимірювання**" тісно пов'язаний з поняттям "**вимірювальна система**".

1.20 Вимірювальна система (measuring system)

сукупність одного або більше **засобів вимірювання** та, у багатьох випадках, інших засобів, включно з реактивами та джерелами живлення, зібрана та пристосована для видавання інформації, необхідної для отримання **виміряних значень величини** у межах заданих діапазонів для **величин певних родів** (VIM 3.2)

Якщо **засіб вимірювання** може бути застосовано без додаткових пристроїв (наприклад, ртутний термометр), **вимірювальна система** складається тільки з одного **засобу вимірювання**. Проте **вимірювальні системи**, які застосовують для аналізування, у більшості випадків мають у своєму складі декілька **засобів вимірювання**, допоміжне обладнання та реактиви.

VIM 3 визначає три типи **засобів вимірювання**:

- **засоби вимірювання з вихідним сигналом** (VIM 3.3), які мають цифровий вихідний сигнал у вигляді числа, наприклад, електронні ваги. Їхні **покази** можуть бути візуальними або акустичними, або їх можна передавати на інший пристрій, наприклад, комп'ютер з програмою, яка інтегрує дані;
- **показувальні засоби вимірювання** (VIM 3.4) – особливий вид **засобів вимірювання з вихідним сигналом**, які показують **результат вимірення** на шкалі, наприклад, ртутний термометр або пружинні ваги. Прилади з аналоговим виходом видають покази через положення стрілки на шкалі;
- **матеріальні міри** (VIM 3.6), призначені для відтворення певного **значення величини**, наприклад, мірні колби або **атестовані стандартні зразки** (VIM 5.14).

Зазвичай у хімії між цими категоріями **засобів вимірювання** не роблять відмінності.

1.21 Метрологічна зіставність результатів вимірень (metrological comparability of measurement results)

зіставність **результатів вимірення** (для **величин даного роду**), які є метрологічно простежувані до тієї самої основи для порівняння (VIM 2.46)

У VIM 3 слово "зіставні" означає "такі, що їх можна зіставити між собою", а не "близькі за розміром". Таким чином, щоби бути зіставними, **виміряні значення величини** або **непевності виміру** не обов'язково мають бути одного порядку.

Метою **вимірювання** часто є зіставлення отриманого **результату вимірення** з іншим значенням величини того самого **роду** (VIM 1.2), наприклад, законодавчо встановленою границею або деяким інтервалом. Питання замовника може бути сформульовано, наприклад, так: "Чи перевищує масова частка свинцю у цій пробі ґрунту допустиму границю?" або "Чи є істотною відмінність масової частки свинцю у двох пробах ґрунту"? У юридичному контексті часто виникають питання такого роду: "Чи відрізняються між собою результати, надані двома сторонами"? Відповіді на ці питання можна тільки у тому випадку, коли **результати вимірення** є метрологічно зіставні.

Зіставлення має сенс тільки тоді, коли результати є простежувані до того самого опорного значення (бажано, визнаного на міжнародному рівні), наприклад, до метра або **значення величини**, присвоєного **атестованому стандартному зразку**.

Поняття "зіставність" пов'язане з поняттям "сумісність".

1.22 Метрологічна сумісність результатів вимірення (metrological compatibility of measurement results)

властивість сукупності **результатів вимірення** заданої **вимірюваної величини**, яка полягає у тому, що абсолютна величина різниці між будь-якими двома **вимірними значеннями величини**, отриманими у результаті двох різних вимірень, є меншою ніж **стандартна непевність виміру** цієї різниці, помножена на вибраний коефіцієнт (VIM 2.47)

Два результати є **метрологічно сумісні**, якщо різниця між ними є меншою за **розширену непевність виміру** (VIM 2.35) цієї різниці. Знаючи **непевність виміру значень величини**, можна обчислити допустиму різницю (d) між парою незалежних результатів, що відносяться до тієї самої **вимірюваної величини**. Якщо різниця між x_1 та x_2 перевищує d , це може свідчити про імовірну несправність **вимірювальної системи**, непостійність **вимірюваної величини** або неправильну оцінку **непевності виміру** для одного або обох результатів.

Стандартну непевність виміру (VIM 2.30) різниці u_d між двома повністю незалежними некорельованими **результатами вимірень** x_1 та x_2 (отриманими, наприклад, у двох різних лабораторіях або для двох різних частин тієї самої проби) обчислюють за рівнянням:

$$u_d = \sqrt{(u_1)^2 + (u_2)^2}$$

де u_1 та u_2 – **стандартна непевність виміру** x_1 та x_2 , відповідно. Таким чином, два **результати вимірень** можна вважати **метрологічно сумісними**, якщо різниця d є менша ніж ku_d , де k – **коефіцієнт охоплення** (VIM 2.38), що відповідає заданому довірчому рівню.

Для сукупності більш ніж двох результатів **метрологічну сумісність** визначити не так просто. "Вибраний коефіцієнт" у наведеному вище визначенні залежатиме від заданого довірчого рівня і кількості пар порівнюваних результатів.

На **метрологічну сумісність результатів вимірень** впливає кореляція між вимірами. **Стандартна непевність виміру** різниці буде менша у разі позитивної кореляції і більша – у разі негативної кореляції.

2.0 Метрологічна простежуваність

У цій главі розглянуто термінологію, що стосується метрологічної простежуваності. Подальшу інформацію щодо забезпечення простежуваності результатів вимірень можна знайти у настанові Eurachem/CITAC з простежуваності у хімічному вимірюванні [17].

2.1 Метрологічна простежуваність (metrological traceability)

властивість **результату вимірення**, яка полягає у тому, що цей результат може бути пов'язано з основою для порівняння через задокументований неперервний ланцюг **калібрувань**, кожне з яких робить внесок у **непевність виміру** (VIM 2.41)

У більшості випадків результати хімічного аналізування порівнюють з даними, отриманими в інший час і в іншому місці, наприклад, зі значенням, наведеним у сертифікаті, граничним значенням, встановленим у нормативному документі, або з результатом, отриманим за допомогою іншої **методики вимірювання**.

Метрологічна простежуваність (простежуваність) забезпечує значимість **результатів вимірення**, оскільки підтверджує наукову обґрунтованість такого роду порівнянь. Довжину футбольного поля можна порівнювати з відстанню між вуличними ліхтарями, оскільки і те, і інше виражають в метрах, тобто в одних і тих самих **одинацях виміру**. Проте сама по собі **метрологічна простежуваність** результатів не означає їх відповідності поставленій задачі, оскільки не гарантує прийнятної **непевності виміру**. Наприклад, **результат вимірення**, отриманий під час зважування певної маси хлористого натрію на каліброваних (дворозрядних) вагах, є **метрологічно простежуваним** до кілограма. Цей результат може бути прийнятним для приготування реактивів, наприклад, буферних розчинів, але недостатньо точним для приготування калібрувальних розчинів, які застосовують для визначання низьких концентрацій натрію у воді. Окрім того, для забезпечення відповідності **результатів вимірень** поставленій задачі потрібно, щоб застосована **методика вимірювання** була валідована (див. главу 4) і щоб у лабораторії були встановлені належні процедури поточного контролю якості вимірювання.

2.1.1 Основи для порівняння

Згідно з VIM 3, є три типи основи для порівняння (див. примітку 1 до визначення **метрологічної простежуваності**) :

- **одиниця виміру**, наприклад, моль/л, г, мг/кг, °С, мккат/л, через її практичне втілення (див. розділ 2.1.2);
- **методика вимірювання**, цілком визначена та визнана на міжнародному рівні, наприклад, прийнята в IFCC **первинна референтна методика вимірювання** каталітичної активності аспартатамінотрансферази [18] чи встановлена стандартом ISO методика визначання вмісту жиру в сухому молоці і сухих молочних продуктах [19];
- **еталон**, наприклад, **атестований стандартний зразок (CRM) (VIM 5.14) SRM[®] 2193a** – еталон рН у вигляді карбонату кальцію для приготування, згідно з наведеною у сертифікаті інструкцією, розчину, у якого атестоване значення рН за температури 20 °С становить 12,645 з **розширеною непевністю виміру (VIM 2.35) 0,011 ($k=2$)**.

Для більшості **результатів вимірення** основою для порівняння є **одиниця виміру**, але інколи можуть бути потрібні додаткові метрологічні основи для порівняння, наприклад, **методика вимірювання**. У таких випадках використовують різні основи для порівняння у сукупності.

Згаданий у визначенні "неперервний ланцюг калібрувань" є **ланцюгом простежуваності (VIM 2.42)**. Загальна схема **метрологічної простежуваності** зображена на рисунку 2. На рисунку показано напрямок зростання **непевності виміру** та **ієрархію калібрувань (VIM 2.40)**. **Ієрархія калібрувань** – це послідовність **калібрувань** від вибраної основи для порівняння до кінцевої **вимірювальної системи**, у якій результат кожного **калібрування** залежить від результату попереднього **калібрування**. **Ланцюг простежуваності** визначає вибрана **ієрархія калібрувань**.

Результат завжди повинен бути простежуваним до відповідної основи для порівняння, і акредитовані лабораторії мають бути здатні це довести. Лабораторія може розробити власні **ланцюги простежуваності** на підставі документації на свої робочі методики, устаткування та **калібратори**. Узагальнені приклади **ланцюгів простежуваності** можна знайти в ISO 17511 [13]. Проект документу IUPAC щодо забезпечення простежуваності містить наступні сім проілюстрованих прикладів **ланцюгів простежуваності** [20]:

- молярна концентрація кислоти в матеріалі;
- рН розчину;

- масова концентрація етанолу у видихуваному повітрі;
- ізотопне відношення елемента в матеріалі;
- масова частка гліфосату у хімічних добривах;
- молярна концентрація креатиніну в плазмі крові;
- масова частка білку в зерні.

2.1.2 Практична реалізація одиниці виміру

У випадку **метрологічної простежуваності до одиниці виміру** (VIM 2.43) основою для порівняння є визначення **одиниці** через її практичну реалізацію. Що це означає на практиці? Реалізація визначення **одиниці** – це методика, згідно з якою визначення може бути використане для встановлення **значення**, разом із пов'язаною з ним **непевністю виміру, величини** того самого **роду** (VIM 1.2) як одиниці. Маса та кількість речовини є **основними величинами** (VIM 1.4). Їм відповідають **основні одиниці** (VIM 1.10) - кілограм та моль. Кілограм визначений як маса міжнародного прототипу кілограма. Маса міжнародного прототипу, прийнята як основа для порівняння, встановлена відповідно до чітко визначеної **методики вимірювання** [21]. **Одиниця виміру** та відповідні частинні й кратні одиниці втілені у каліброваних мірах маси. Втілення (реалізацію) здійснюють шляхом **вимірення** із застосуванням **первинної референтної методики вимірювання та вимірювальної системи**, у результаті якого встановлюють **значення величини та непевність виміру**.

Моль визначено як кількість речовини, яка містить стільки ж елементарних одиниць, скільки міститься атомів у 0,012 кг вуглецю ^{12}C . Коли ми використовуємо одиницю "моль", треба зазначати, про які елементарні одиниці йдеться. Це можуть бути атоми, молекули, іони, електрони, інші частки або певні групи цих часток. Зазвичай моль реалізують через зважування. Кількість речовини n у пробі чистої речовини знаходять шляхом вимірення маси m проби і ділення її на молярну масу M : $n = m/M$. Такий підхід можливий тільки тоді, коли можна ідентифікувати хімічний компонент (компоненти), назва якого повинна входити до опису **вимірюваної величини**. Якщо це не так, кількість речовини виміряти не можна. У таких випадках можна вибрати інші **величини**, вимірювання яких не потребує ідентифікації хімічного складу, наприклад, масу. Для реалізації визначення моля – одиниці **системи SI** (VIM 1.16) для кількості речовини – потрібно було б створити **первинний еталон** (VIM 5.4) для кожної з величезної кількості хімічних сполук. Щоб уникнути цієї проблеми,

Консультативний комітет з кількості речовини (CCQM) вибрав **принципи вимірювання** (VIM 2.4) та **методи вимірювання** (VIM 2.5), які можна було б застосувати для встановлення **значень величини**, виражених у молях або його **похідних одиницях** (VIM 1.11), для величин, втілених у матеріалах, які використовують як первинні калібратори, тобто в **атестованих стандартних зразках**.

2.1.3 Шляхи забезпечення метрологічної простежуваності

Установлення та підтвердження **метрологічної простежуваності** у хімії часто є непростим завданням. Однією з причин є те, що **результат вимірення** для тої самої **вимірюваної величини** можна отримати декількома різними способами. Наприклад, кількісне визначення міді у пробі води можна зробити за допомогою спектрофотометрів різного типу, із застосуванням або без застосування дигестії, поглинання, розділення та попереднього концентрування. Окрім того, через складність випробовуваних матеріалів у багатьох випадках потрібно виконувати різноманітні операції підготування та очищення проби, і це ускладнює безпосереднє компарування досліджуваних зразків з **еталонами**.

Вторинний еталон (VIM 5.5), показаний на рисунку 2, призначений для **калібрування вимірювальної системи**, із застосуванням якої реалізують **референтну методику вимірювання**. За допомогою цієї **референтної методики вимірювання** присвоюють значення величини **калібратору**, наприклад, **атестованому стандартному зразку**, який застосовують у лабораторії під час аналізування рутинних проб. Вибір **калібратора** залежить від **методики вимірювання** і мети вимірювання. Аналітики повинні оцінювати вплив процесу вимірювання в цілому і, якщо це потрібно, відбирання проб, на **метрологічну простежуваність результату вимірення**.

Виробники пропонують різноманітні матеріали для приготування **робочих еталонів** (VIM 5.7), необхідних для **калібрування** під час рутинних вимірень. Це можуть бути, наприклад, шматочки металевої міді певної чистоти або розчини з відомою концентрацією аналіту та складом матриці. **Непевність значення величини**, присвоєного **калібратору**, безпосередньо впливатиме на **непевність** кінцевого результату, і хіміки повинні брати це до уваги.

Небагато є еталонів, які мають статус **вторинного еталона**, і ще меншою є кількість наявних **первинних еталонів** (VIM 5.4) та **первинних методик вимірювання**. Тому,

попри те, що нижня частина ланцюга, зображеного на рисунку 2, може змінюватися, виміри концентрації міді, отримані у різних лабораторіях, будуть простежувані до визначеної кінцевої основи для порівняння через один і той самий первинний **калібратор** або методику. Багато вимірів вмісту білку трансферину у сироватці, отриманих у медичних лабораторіях, є простежувані до одиниці **SI**, г/л, через **CRM ERM[®] DA 470k/IFCC** [22]. Лабораторія повинна забезпечити **метрологічну простежуваність** етапів, показаних на рисунку 2 нижче пунктирної лінії.

Метрологічна простежуваність є властивістю результату. В узагальненому прикладі на рисунку 2 **результатом вимірення є значення величини та його непевність виміру**, а також будь-яка інша відповідна інформація, що стосується проби.

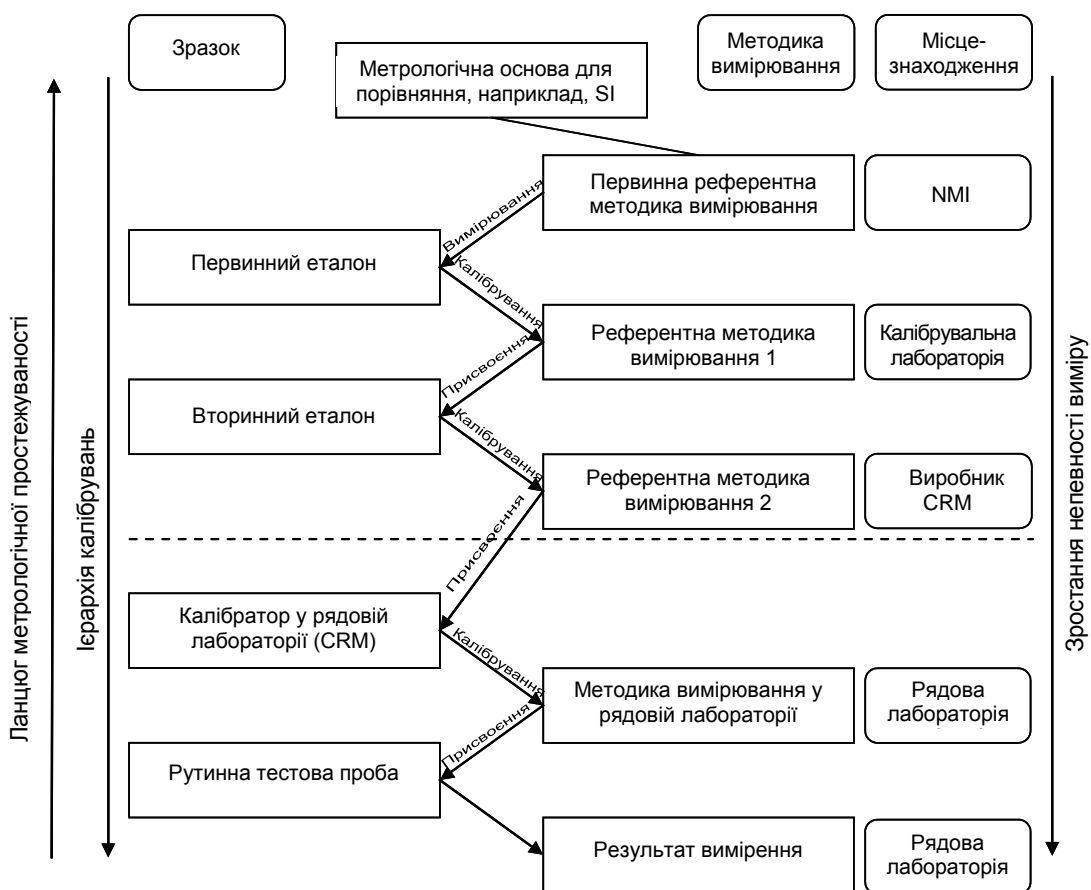


Рисунок 2. Узагальнений приклад ланцюга простежуваності. Ланцюг простежуваності пов'язує результат вимірення, отриманий під час дослідження рутинної проби, з основою для порівняння (у даному випадку – SI) через послідовність калібрувань (стрілки). Непевність кожної методики та кожного калібратора робить свій внесок у непевність остаточного результату. Стрілки ліворуч показують напрямки ланцюга простежуваності (вгору) та ієрархії калібрувань (вниз). Стрілка праворуч показує зростання непевності виміру від метрологічної основи для порівняння до результату вимірення.

2.1.4 Практична демонстрація простежуваності

Приклади встановлення метрологічної простежуваності можна знайти у декількох настановах [17, 20, 23]. Більша частина інформації, яка потрібна лабораторії для встановлення та підтвердження простежуваності результатів рутинних випробувань, є у самій лабораторії:

- Визначення **вимірюваної величини**, що включає тип **величини** (наприклад, масова концентрація), **аналіт** (наприклад, метилртуть) та **характеристику проби** (наприклад, прісна вода, молочні продукти тощо).
- Опис **методики вимірювання**, що включає детальну інформацію щодо усіх етапів, необхідного обладнання та матеріалів, **вимірювальної системи** та **моделі** (VIM 2.48), згідно з якою обчислюють результат.
- **Цільова непевність виміру** (VIM 2.34) – це максимальна прийнятна **непевність**. Вона залежить від застосування (кінцевої мети) результатів вимірень, і в ідеальному випадку замовник може надати відповідну інформацію або послатися на документи, що містять технічні вимоги. **Цільову непевність виміру** потрібно знати для того, щоб вибрати належні основи для порівняння.
- **Основа для порівняння** – це кінцева точка в **ланцюзі простежуваності** (тобто **одиниця виміру**, матеріал з визначеним **значенням величини** або **методика вимірювання**).
- **Ієрархія калібрувань** (VIM 2.40). Імовірно, що лабораторія може робити вибір між декількома робочими **калібраторами**, кожен з яких має свій, відмінний від інших **фіксований ланцюг простежуваності**. Після того як цей вибір зроблено, **ієрархія калібрувань** (VIM 2.40) є встановлена згідно з документацією на вибраний **калібратор**.
- Демонстрація **метрологічної простежуваності**. У багатьох випадках модель вимірювання включає декілька **вхідних величин** (VIM 2.50) та **впливних величин** (VIM 2.52). Усі вони мають бути **метрологічно простежувані**, у результаті чого структура **ієрархії калібрувань** є розгалуженою. **Метрологічну простежуваність** кожної відповідної **вхідної величини** та **впливної величини** лабораторія має продемонструвати через задокументовані **калібрування**. Зусилля, витрачені на встановлення **метрологічної простежуваності** для кожної **величини**, мають відповідати її

відносному внеску в **результат вимірення**. Будь-які **поправки** (VIM 2.53), внесені у **результат вимірення** перед його поданням, також мають бути простежувані, наприклад, поправка на **зсув виміру** (VIM 2.18).

- Переконайтеся у тому, що відповідні властивості **калібраторів – значення величини, непевність та метрологічна простежуваність** – відповідають поставленій меті та повністю задокументовані.

2.1.5 Вибір засобів вимірювання

Знаючи **цільову непевність виміру** (див. розділ 2.1.4), можна вибрати відповідні засоби вимірювання та **еталони**. Важливо визначити **вхідні та впливні величини**, від яких істотно залежить **результат вимірення**, і належним чином контролювати **непевність виміру** цих величин. Наприклад, об'єм рідини можна вимірювати за допомогою різних засобів (мірних циліндрів, мірних колб, піпеток тощо). **Непевність виміру** об'єму буде різною залежно від того, які засоби було застосовано. Коли готують реагент, концентрація якого не є критичною для **результату вимірення**, можна застосувати мірний циліндр. Протилежний приклад – приготування калібрувального розчину, концентрація якого безпосередньо впливає на **результат вимірення**, і тому тут потрібна більша **точність** (менша **непевність**) виміру об'єму. Окрім того, у багатьох випадках для приготування калібрувального розчину можна вибрати речовини різного ступеня чистоти. Належний ступінь чистоти треба вибирати залежно від конкретного застосування. Наприклад, є два матеріали для приготування калібрувального розчину, потрібного для вимірювання масової частки пестициду *p,p'*-DDE у тваринному жирі [23]:

- технічний хімічний реактив із зазначеною чистотою > 95 % (за масовою часткою);
- **атестований стандартний зразок** з атестованим значенням чистоти за масовою часткою (99.6 ± 0.4) %.

Непевність, пов'язана із заявленою чистотою технічного хімічного реактиву, може бути прийнятною для дослідження з метою загального оцінення ступеня забрудненості. Проте якщо треба визначити, чи не перевищує вміст пестициду у конкретній пробі законодавчо встановлене граничне значення, більш придатним буде **атестований стандартний зразок**, у якого **непевність** заявленого значення чистоти є меншою. Як було зазначено вище, вибір **калібратора** визначає **ієрархію калібрувань**, а отже, і **ланцюг простежуваності**.

Прийнято вважати, що **непевність виміру** для тих етапів **методики вимірювання**, які істотно впливають на результат, має бути $\leq 1/5$ від **цільової непевності виміру** для кінцевого результату. За дотримання цієї умови внесок кожного окремого з цих етапів у сумарну **непевність виміру** буде незначущим.

Вибираючи **еталони**, треба звертати увагу на те, чи є органи, які видають сертифікати аналізу чи сертифікати калібрування, акредитовані або уповноважені. Значення, наведені у сертифікатах від неакредитованої лабораторії, можуть не мати того ступеня **метрологічної простежуваності**, якого міг би очікувати кінцевий користувач.

2.2 Калібрування (calibration)

операція, під час якої за заданих умов на першому етапі встановлюють співвідношення між **значеннями величини з непевністю виміру**, які забезпечують **еталони**, та відповідними **показами** з пов'язаною з ними непевністю виміру, а на другому етапі застосовують цю інформацію для встановлення співвідношення, яке дозволяє отримувати **результат вимірення** за показами (VIM 2.39)

У хімічному аналізованні це поняття переважно пов'язане з калібруванням **засобу вимірювання** або **вимірювальної системи**. Можна відзначити такі характерні особливості:

- для аналізування застосовують хроматографічні та/або спектрометричні прилади;
- ці прилади потребують частого (щоденного, щотижневого, щомісячного) **калібрування**;
- **показ**, тобто вихідний сигнал приладу або системи, відповідає не тій **величині**, яка підлягає вимірюванню, тобто це може бути, наприклад, електричний заряд або потенціал, а не молярна концентрація чи масова частка.

Визначення **калібрування** у VIM 3 поділено на дві частини, і на рисунку 3 представлено першу з них у вигляді **діаграми калібрування** (VIM 4.30):

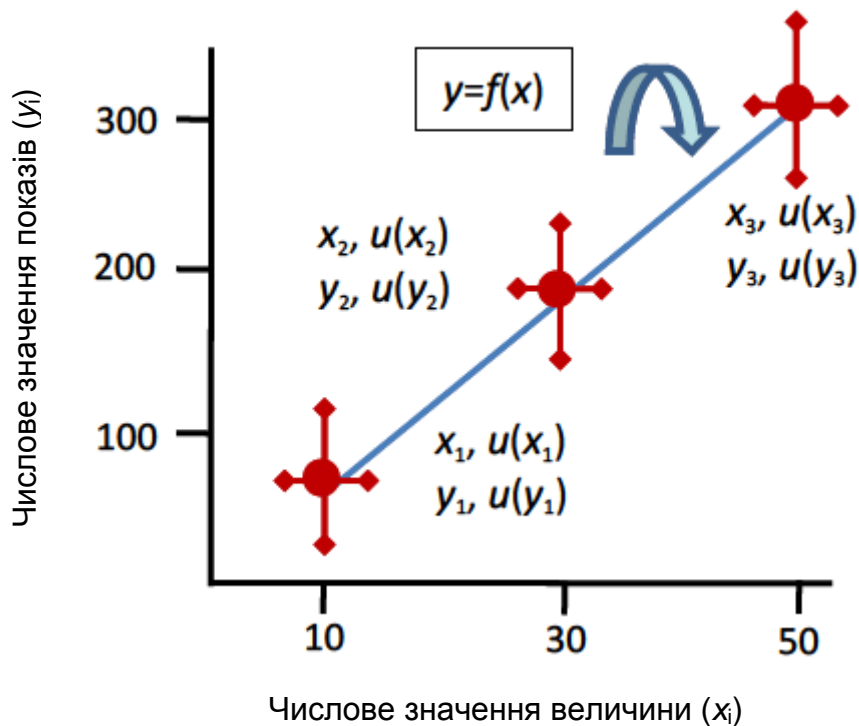


Рисунок 3 Ілюстрація першої частини визначення калібрування. За показами ("сигналами" y_i), отриманими для еталонів (калібраторів) зі значеннями величини x_i , встановлюють співвідношення (функцію) $y = f(x)$. Вертикальними та горизонтальними стрілками показано непевності показів та значень величини, відповідно (показано не у масштабі).

Для калібрування зазвичай готують набір калібрувальних розчинів (які також називають "калібраторами", "еталонними розчинами" або "робочими еталонами" (VIM 5.7)), тобто набір **еталонів**. Під час вимірювання кожен з них спричиняє **показ** ("сигнал", "відгук"). Залежність $y = f(x)$ між **показом** та відповідним **значенням величини** називають **калібрувальною кривою** (VIM 4.31). **Непевність калібрування** включатиме складники від **непевності еталонів**, розсіяння **показів** та обмежень математичної моделі, застосованої для встановлення залежності $y = f(x)$.

Далі аналізують невідому пробу і використовують **покази** (y_s) для обчислення відповідного **значення величини** (x_s) за **калібрувальною кривою**, застосовуючи функцію $x = f^{-1}(y)$. Ця друга частина визначення представлена **діаграмою калібрування** на рисунку 4. Наприклад, якщо $f(x)$ визначена як $y = a + bx$, де b - нахил прямої, a - ордината точки її перетину з віссю y , тоді $x = f^{-1}(y)$ має вигляд $x = (y - a)/b$.

Непевності показів, калібрування та поправок входять до непевності результату вимірювання.

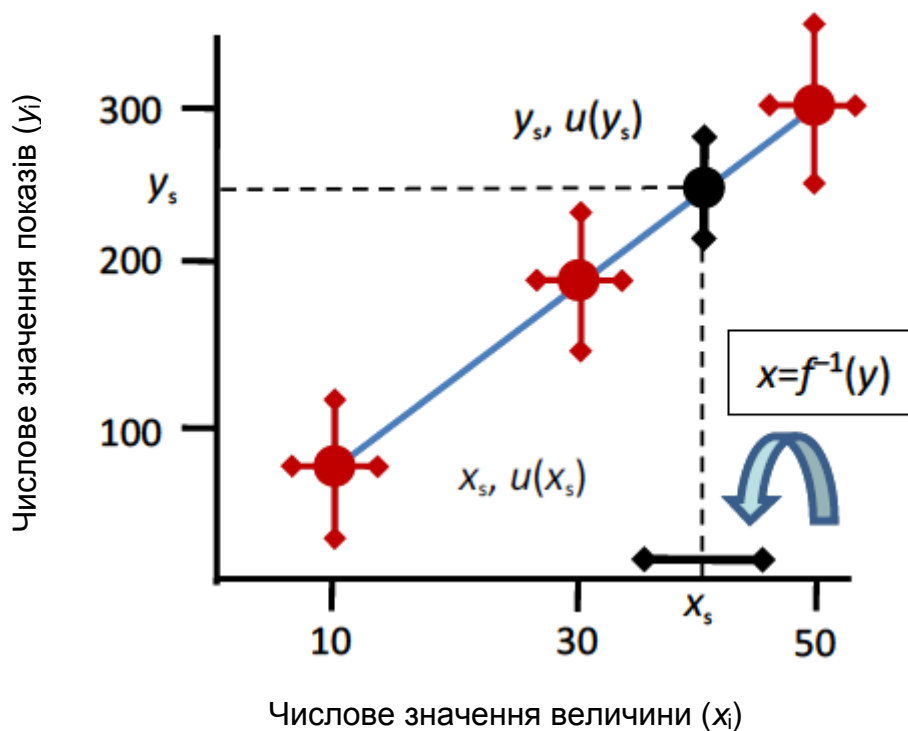


Рисунок 4. Графік, що ілюструє другу частину визначення калібрування. Показ ("сигнал" y_s), спричинений пробою, відповідає значенню величини x_s . Вертикальними та горизонтальними стрілками показано невпевненості показів та значень величини, відповідно.

2.3 Інструментальний дрейф (instrumental drift)

неперервна або ступінчаста зміна **показу** в часі внаслідок зміни метрологічних властивостей **засобу вимірювання** (VIM 4.21)

Інструментальний дрейф – це поступова зміна у часі (збільшення чи зменшення) **показів** приладу. Дрейф негативно позначається на **правильності** результатів, якщо параметри калібрування змінюються протягом інтервалу часу між калібруванням приладу та аналізуванням проби. Таким чином, від швидкості дрейфу **показів** залежить періодичність, з якою треба повторювати калібрування. У аналітичній хімії для постійного контролювання стану приладу можна регулярно аналізувати "зразок для коригування дрейфу" з відомим **значенням величини** і за результатами вимірень визначати, чи потрібне налаштування або перекалібрування приладу.

2.4 Еталон (measurement standard)

реалізація визначення даної **величини** зі встановленим **значенням величини** та пов'язаною з ним **непевністю виміру**, яку використовують як основу для порівняння (VIM 5.1)

Лабораторія регулярно контролює концентрацію кадмію у питній воді. Законодавством установлено, що вимірюваною **величиною** повинна бути масова концентрація. Для **калібрування** приладу лабораторія застосовує **атестований стандартний зразок (CRM)** (VIM 5.13), у якому, згідно з сертифікатом, масова концентрація кадмію дорівнює (1005 ± 3) мг/л. У цьому випадку **значення величини** становить 1005 мг/л, а **непевність** дорівнює 3 мг/л. Тут **атестований стандартний зразок** є прикладом **еталону**.

Еталони застосовують в усіх галузях науки. **Еталонами** можуть бути **матеріальні міри** (VIM 3.6), наприклад, мірні колби та **атестовані стандартні зразки**, і **вимірювальні системи**. Коли аналітики говорять про **калібратори**, вони просто мають на увазі **еталони**, які застосовують під час **калібрування**.

2.4.1 Ієрархія еталонів

Для позначення властивостей або призначення **еталонів** вживають різні терміни. На рисунку 5 показано співвідношення між різними типами еталонів.

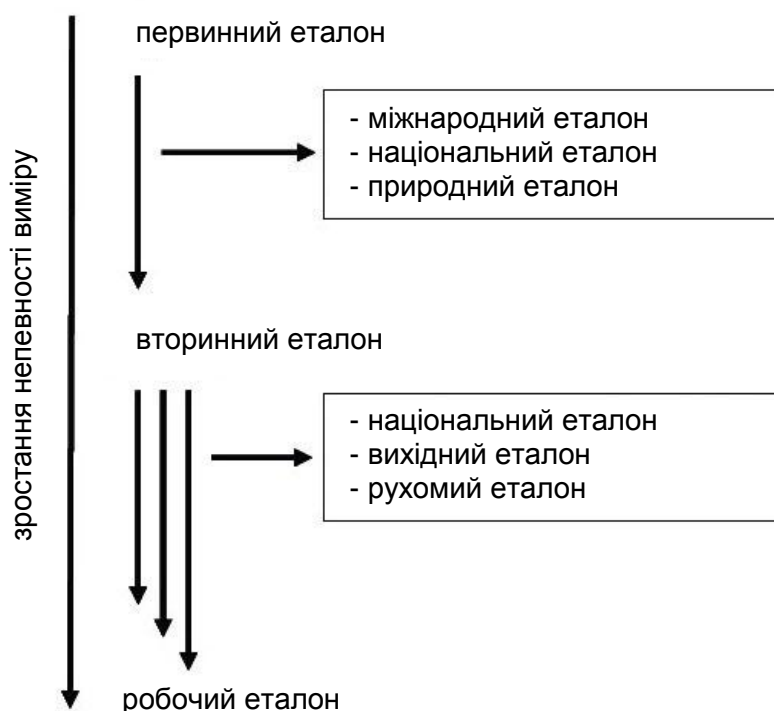


Рисунок 5. Ієрархія еталонів.

"Віденський еталон середньої океанської води" (VSMOW2) є **міжнародним еталоном** (VIM 5.2) для **вимірювання** відношення стабільних ізотопів. Багато метрологічних інститутів мають прототип кілограма, який є **національним еталоном** (VIM 5.3) маси. Міжнародний прототип кілограма є **первинним еталоном** (VIM 5.4). Згідно з VIM 3, за допомогою точного зважування і розчинення глюкози, чистота якої відома, у відомому об'ємі, можна приготувати **первинний еталон** у вигляді розчину з відомою концентрацією.

Згадані вище еталони та **вторинні еталони** (VIM 5.5), а також **вихідні еталони** (VIM 5.6) потрібні виробникам **стандартних зразків** (VIM 5.13) та приладів і референтним лабораторіям. Окрім того, для перевірки **вимірювальних систем** лабораторії можуть застосовувати **робочі еталони** (VIM 5.7).

На рисунку 5 показано ще два типи **еталонів**. **Природний еталон** (VIM 5.10) – це **еталон**, оснований на природній фізичній константі або природній фізичній властивості. Наприклад, комірка потрійної точки води є **природним еталоном** термодинамічної температури. **Рухомий еталон** (VIM 5.8) – це еталон, призначений для транспортування з одного місця в інше.

2.5 Калібратор (calibrator)

еталон, який застосовують під час **калібрування** (VIM 5.12)

Для позначення **еталонів**, які застосовують під час **калібрування**, хіміки-аналітики часто вживають терміни "калібратор", "калібратор" або "стандарт". У багатьох випадках наявні у лабораторіях **засоби вимірювання** та **вимірювальні системи** потребують регулярного **калібрування**. Таким чином, приготування та/або зберігання такого типу **еталонів** є невід'ємною частиною повсякденної роботи хіміка.

Еталони виробляють та використовують з різною метою. Рекомендації щодо правильного вибору **еталонів** можна знайти у різних документах, наприклад, у [24]. Не усі зразки, які постачальники та виробники представляють як **еталони**, можна застосовувати для **калібрування**. Коли користувач збирається придбати "еталони", він повинен виявляти обережність, оскільки виробник може розуміти вимоги не так, як це сформульовано у VIM 3.

Багато робочих **вимірювальних систем** призначені для аналізування проб без виділення або попереднього концентрування аналіту. У таких випадках необхідно продемонструвати, що аналізування **калібратора** цілком відповідає аналізуванню

рутинних проб. Це робить виробник або користувач під час дослідження **комутативності стандартних зразків** (див. розділ 2.6).

Нижче наведено деякі приклади матеріалів, які часто застосовують під час **калібрування**.

- Зразки, які випускають виробники **вимірювальних систем**, призначені для **калібрування** або **верифікації** цих систем, наприклад, **робочий еталон (VIM 5.7)** з присвоєним **значенням величини** та **непевністю виміру** для концентрації глюкози у людській сироватці, який постачають у комплекті з пристроєм для медичної діагностики *in vitro*.
- **Стандартні зразки (VIM 5.13)** та **атестовані стандартні зразки (CRM) (VIM 5.14)**.
- Зразки, які випускають уповноважені організації, наприклад, національні або міжнародні фармакопейні органи, для вузькоспецифічного застосування.
- Зразки, які готують та характеризують у самій лабораторії, наприклад, за відсутності комерційних продуктів.

Для зразків, які застосовують як **калібратори**, повинні бути заявлені **непевність виміру** та **метрологічна простежуваність**.

2.5.1 Перевіряйте призначення!

Зміст та оформлення супровідних документів на **стандартні зразки (VIM 5.13)** можуть бути дуже різними. Інколи їх можуть адаптувати до вимог певної сфери застосування. Користувачеві не завжди просто зрозуміти, чи придатний той або інший зразок для **калібрування**.

Формулювання призначення є важливою частиною сертифікату на **атестований стандартний зразок (CRM)**. Виробник повинен зазначати, для чого **CRM** у першу чергу призначений. Багато зразків не називають **атестованими стандартними зразками**, але вони цілком можуть бути **калібраторами**. Перегляньте документи з точки зору ваших потреб; наприклад, для медичних лабораторій корисною може бути Директива 98/79/ЕС щодо діагностики *In Vitro* [14].

Інколи зразки цілком можна було б застосувати як **калібратори**, але це може не відповідати намірам їх виробників або виробників вимірювальних систем, наприклад, через законодавчі обмеження. Скажімо, виробник **вимірювальної системи** визнаватиме свою відповідальність за неї за умови застосування лише тих

калібраторів, які він рекомендував. Тим не менше, у лабораторії може виникнути потреба перевірити результати за допомогою інших **еталонів** і, відповідно, знайти для цього належні засоби "контролювання правильності", наприклад, щоб визначити **зсув виміру** (VIM 2.18) під час **верифікації**.

Нижче наведено три приклади того, як у сертифікатах формулюють призначення.

- "Основним призначенням цього зразка є перевірка **калібрування** автоматичних денситометрів, які застосовують для визначання алкогольної міцності..."
- "Основним призначенням цього зразка є **калібрування** еталонів білку на основі сироватки та контролювання продукції організацій, які роблять подібні препарати для кількісного визначення С-реактивного білку імунологічним методом".
- "Основним призначенням цього зразка є контролювання референтної методики IFCC... Якщо зразок застосовують як **калібратор** у певному дослідженні, треба перевірити його **комутативність** для цього дослідження".

2.6 Комутативність стандартного зразка (commutability of a reference material)

властивість **стандартного зразка**, яка полягає у близькості між співвідношенням **результатів вимірення** певної **величини**, що характеризує цей зразок, отриманих за двома заданими методиками вимірювання, та співвідношенням результатів вимірення, отриманих для інших заданих зразків (VIM 5.15)

Це формулювання дещо не збігається з тими, що наведені у деяких стандартах та настановах ISO, але їхній зміст в цілому є той самий. Як було зазначено у розділі 2.5, важливо пересвідчитися у тому, що аналізування **стандартного зразка** (VIM 5.13), вибраного як **калібратор**, буде цілком відповідати аналізуванню проби. Таку властивість називають **комутативністю стандартного зразка**.

Комутативність особливо важлива тоді, коли методи дуже чутливі до матриці проби або "фізичного стану" аналіту. У таких випадках для отримання точних **результатів вимірення** важливо робити **калібрування** із застосуванням зразків, близьких за матрицею до аналізованих проб. **Комутативність стандартних зразків** також має значення, коли аналітик не може змінити **методику вимірювання**, а наявні **стандартні зразки** не відтворюють матрицю проби. Медичні лабораторії можуть стикатися з цією проблемою під час застосування аналізаторів з **калібраторами**, які постачає виробник.

Згадані у визначенні "інші задані зразки" - це, як правило, проби, які регулярно аналізують у лабораторії.

Поняття комутативності найкраще можна пояснити за допомогою графіків, показаних на рисунку 6. На рисунку 6(a) представлено випадок, коли **стандартний зразок M1 є комутативний**, а на Рисунку 6(b) **стандартний зразок M2 не є комутативний**. M1, M2 і S1 – це **покази** для **стандартних зразків** M1 і M2 та проби S1, відповідно. **Показ** може бути вихідним сигналом приладу або окремим **значенням величини**.

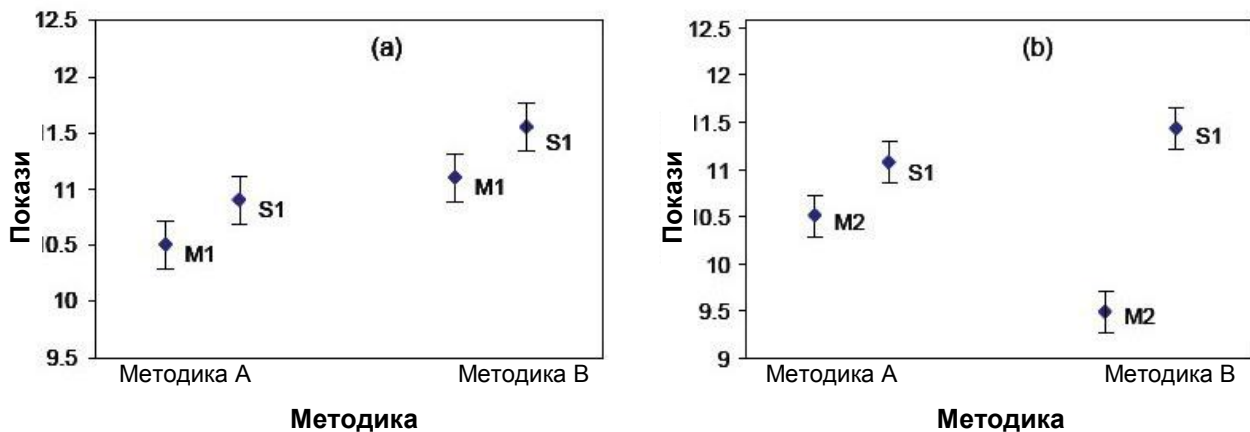


Рисунок 6. Ілюстрація комутативності стандартного зразка. На графіку показано результати вимірень та їхні довірчі інтервали. У випадку (a) стандартний зразок можна вважати комутативним – співвідношення між показом, отриманим на стандартному зразку (M1), і показом, отриманим на пробі (S1), не залежить від методики вимірювання. У випадку (b) стандартний зразок не є комутативний – співвідношення між показом, отриманим для стандартного зразка (M2), і показом, отриманим для проби (S1), різняться залежно від методики вимірювання .

3.0 Непевність виміру

У цій главі розглянуто термінологію, яка стосується непевності виміру*. Принципи оцінювання непевності викладено у документі ISO/IEC Guide 98-3 "Настанова щодо вираження непевності виміру" (GUM) [26]. Додаткову інформацію про те, як треба оцінювати непевність виміру, можна знайти також у документі Eurachem/CITAC "Настанова щодо кількісного оцінювання непевності в аналітичному вимірюванні" [27].

3.1 Непевність виміру (measurement uncertainty)

невід'ємний параметр, що характеризує розсіяння значень величини, які приписують **вимірюваній величині** на підставі наявної інформації (VIM 2.26)

Непевність виміру є кількісним показником якості **результату вимірення**. Як синонім вживають термін "*непевність*".

Це визначення виражає той факт, що параметри, якими характеризують розсіяння даних, наприклад, стандартний відхил, зазвичай є позитивні. Формулювання "на підставі наявної інформації" пояснює, чому необхідно зазначати, що саме було включено в оцінку **непевності виміру**. Це не означає, що ми можемо вибирати, що включати, а що відкидати. Існує багато підходів до оцінювання **непевності виміру**, і вони описані у літературі [27, 28, 29].

Вимірювання складається з багатьох етапів і вимагає застосування різноманітного обладнання. Наприклад, для обчислення **результату вимірення** можуть знадобитися концентрація реагенту та значення, отримані за допомогою **засобів вимірювання, калібраторів і стандартних зразків** (VIM 5.13). Усі ці значення мають деяку **непевність**, і через це непевним буде результат обчислення. Неповна інформація щодо властивостей самої проби, наприклад, наявності невизначуваних компонентів, які можуть вплинути на результат вимірення, вплив матриці та непостійність ступеня вилучення аналіту, а також операції, які виконують вручну, теж є джерелами **непевності виміру**. Це означає, що конкретному результату обчислення відповідає не одне, а цілий інтервал **істинних значень величини** (VIM 2.11), з якими може бути обґрунтовано пов'язане **виміряне значення величини**.

* Стосовно термінів "непевність" та "невизначеність" див. "Передмову до українського видання" (прим. редактора перекладу)

Згідно з VIM 3, **непевність виміру** – це параметр, наприклад, стандартний відхил або довірчий інтервал, який описує розсіяння цих можливих значень.

Результат виміру складається з двох кількісних частин: і) **виміряного значення величини**, яке часто є середнім значенням або медіаною окремих вимірів, та ii) **непевності виміру**. Якщо до результату включають непевність, його можна подати у вигляді (значення \pm непевність) із зазначенням одиниці. Наприклад, запис (5.5 ± 0.5) мл означає інтервал від 5.0 до 6.0 мл (див. рисунок 7). **Непевність** треба розуміти як параметр, що характеризує інтервал, в межах якого може лежати значення **вимірюваної величини**. Непевність зазвичай виражають як **розширену непевність** (VIM 2.35) (див. розділ 3.1.1).

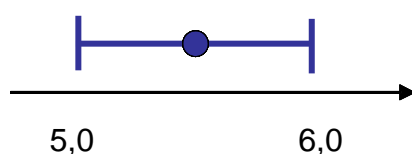


Рисунок 7 Ілюстрація результату (5.5 ± 0.5) мл

3.1.1 Вираження непевності

Оцінку **непевності виміру** можна виражати різними способами, наприклад, як стандартний відхил або довірчий інтервал. Проте для того, щоб можна було об'єднувати оцінки непевності, вони мають бути виражені в однаковій формі, тому інколи можуть бути потрібні деякі перетворення. Згідно з настановами ISO, перед тим, як об'єднувати оцінки непевності, їх треба виразити як **стандартні непевності виміру** (VIM 2.30) (див. нижче) [26].

У сертифікатах аналізування, протоколах випробування тощо **непевність** позначають літерою u . Проте існують різні форми подання **непевності**:

- $u(x_i)$, **стандартна непевність виміру** (VIM 2.30) для величини x_i – непевність, виражена як стандартний відхил;
- $u_c(y)$, **сумарна стандартна непевність виміру** (VIM 2.31) для **вимірюваної величини** – математичне поєднання декількох окремих **стандартних непевностей виміру**;
- U , **розширена непевність виміру** (VIM 2.35) – це та характеристика, яку зазвичай лабораторія надає замовникові. **Розширена непевність виміру**

характеризує інтервал, у межах якого значення вимірюваної величини може лежати з більшою імовірністю. Значення U отримують множенням **сумарної стандартної непевності** $u_c(y)$ на **коефіцієнт охоплення** (VIM 2.38) k , тобто $U = ku_c$. Вибір коефіцієнта охоплення k залежить від заданого довірчого рівня.

З цього випливає, що $u(x_i) < u_c(y) < U$. Ці непевності часто виражають відносно значення величини, наприклад, як **відносну стандартну непевність виміру** (VIM 2.32).

3.1.2 Оцінювання непевності

Метрологічні характеристики **методики вимірювання** досліджують під час її розроблення та **валідації** (див. главу 4). Під час цього дослідження визначають окремі джерела **непевності** та, якщо вони виявилися значимими у порівнянні з вимогами до сумарної непевності, ретельно їх вивчають. Завдання лабораторії полягатиме в усуненні джерел значимої **непевності** настільки, щоб **методику вимірювання** можна було вважати придатною для досягнення поставленої мети. Це означає, що лабораторія повинна знати максимальну **непевність виміру**, прийнятну для замовника у конкретному випадку. Її називають **цільовою непевністю** виміру (VIM 2.34). Наприклад, законодавство ЄС стосовно офіційного контролювання якості води вимагає, щоб лабораторії робили **вимірювання** із застосуванням **методик вимірювання**, які забезпечують отримання **результатів** з "**непевністю виміру** 50 % або нижче ($k = 2$), визначеною на рівні відповідних граничних показників якості довкілля" [30]. Наприклад, граничний показник якості довкілля за вмістом свинцю в поверхневих водах становить 7,2 мкг/л, відповідно, цільова **непевність виміру** дорівнює 3.6 мкг/л [31].

Під час **валідації** та **верифікації методики вимірювання** загальну **прецизійність виміру** та **непевність зсуву виміру** (VIM 2.18) оцінюють як дисперсії. У багатьох випадках об'єднання цих двох складових частин **непевності** за законом поширення **непевностей** дає коректну оцінку **стандартної непевності виміру** для результатів, отриманих за цією **методикою вимірювання**. Оскільки **непевність виміру** можна оцінювати різними способами, отримане значення треба наводити з поясненням або з посиланням на доступну інформацію щодо того, як непевність була оцінена. Тоді кінцевий користувач зможе інтерпретувати **непевність** (див. також розділ 3.2).

Мінімальний рівень **непевності** для даного **виміру** неявним чином закладено у визначення **вимірюваної величини** (**дефініційна непевність**, VIM 2.27).

Наприклад, **вимірювана величина** "об'єм рідини у мірній колбі" має більшу **дефініційну непевність**, ніж **вимірювана величина** "об'єм води у колбі за температури 20 °С". У першому випадку не зазначено ані природу рідини, ані її температуру. **Дефініційна непевність** залежить від здатності аналітика правильно визначити **вимірювану величину**. Скільки б не докладати зусиль до **вимірювання**, **дефініційну непевність** не можна зменшити, допоки не буде дано нове, більш детальне визначення **вимірюваної величини**. Наприклад, **дефініційна непевність** для **виміру** загальної кількості білку в пробі молока буде більше, ніж **дефініційна непевність** для розподілу окремих фракцій білку в пробі молока. Бажано визначати **вимірювану величину** так, щоб **дефініційна непевність** була незначною з точки зору мети вимірювання.

3.2 Бюджет непевності (uncertainty budget)

звід даних щодо **непевності виміру**, складових частин цієї непевності виміру та їх обчислення і об'єднання (VIM 2.33)

Усі відомі джерела **непевності виміру** мають бути оцінені, і інформація щодо них повинна бути зведена у **бюджет непевності**. Слово "бюджет" тут вжито не у загальноприйнятому значенні; це не верхня межа **непевності виміру**, а перелік складових частин непевності та їхніх значень. Бюджет також може включати **модель вимірювання** (VIM 2.48) і тип оцінювання **непевності**, наприклад, зазначення того, що складова частина **непевності** оцінена на основі статистичного аналізу **значень величини**, отриманих за визначених умов (**оцінювання за типом А**, VIM 2.28) або будь-яким іншим способом (**оцінювання за типом В**, VIM 2.29). Прикладом **оцінювання за типом А** є обчислення стандартного відхилення середніх значень результатів десяти повторних **вимірень**, отриманих в **умовах збіжності** (VIM 2.20). **Непевність** значення, узятого з сертифікату на **стандартний зразок** (VIM 5.13), є прикладом **оцінювання за типом В**. **Бюджет непевності** може також включати види застосованих функцій розподілу імовірностей та число ступенів свободи для кожної складової частини **непевності**, а також значення **коефіцієнта охоплення** (VIM 2.38), застосованого для обчислення **розширеної непевності виміру** (VIM 2.35).

Приклад **бюджету непевності** для калібрувального еталону масової концентрації кадмію подано у таблиці 2. Дані для таблиці запозичено з прикладу, наведеного у настанові Eurachem/CITAC [27]. Масову концентрацію кадмію, ρ_{Cd} (мг/л), обчислюють за рівнянням:

$$\rho_{Cd} = (1000 \cdot m \cdot P) / V$$

де m – маса кадмію, мг, P – його чистота, V – місткість колби, мл. Кожен з членів рівняння вносить **непевність** в обчислене значення концентрації розчину, як це показано у **бюджеті непевності** (таблиця 2). **Непевність** маси оцінюють на підставі сертифікату калібрування ваг, наданого виробником, та його рекомендацій щодо оцінювання **непевності**. Чистоту металу беруть з сертифікату на **атестований стандартний зразок** (VIM 5.14) та перетворюють її у **стандартну непевність виміру** (VIM 2.30), виходячи з припущення про прямокутний розподіл. **Непевність** місткості колби включає складники від трьох чинників – **калібрування** (u_{cal}), **збіжності** (VIM 2.21) наповнення колби водою (u_{rep}) та різниці між температурою під час калібрування та температурою під час використання колби (u_{temp}).

Таблиця 2 Бюджет непевності для калібрувального еталону масової концентрації кадмію; дані взято з настанови Eurachem/CITAC [27]. Стандартну непевність ρ_{Cd} розраховано шляхом об'єднання відносних стандартних непевностей та множення отриманої відносної стандартної непевності на значення ρ_{Cd} .

Величина	Значення	Стандартна непевність	Одиниці	Відносна стандартна непевність $u(x)/x$	Число ступенів свободи	Тип оцінювання	Вид розподілу
m	100.28	0.050	мг	0.00050	50	В	Нормальний
P	0.9999	5.8×10^{-5}	Масова доля	5.8×10^{-5}	∞	В	Прямокутний
V	100.00	0.066	мл	0.00066	1100	Складники показано нижче*	
ρ_{Cd}	1002.70	0.84	мг/л	0.00083	340		
Розширена непевність $k = 2$		1.7	мг/л				
* Складники непевності місткості							
		Стандартна непевність	Одиниці		Число ступенів свободи	Тип оцінювання	Вид розподілу
	u_{cal}	0.041	мл		∞	В	трикутний
	u_{temp}	0.049	мл		∞	В	прямокутний
	u_{rep}	0.020	мл		9	А	нормальний
Місткість, сумарна стандартна непевність		0.066	мл		1100		

4.0. Валідація та метрологічні характеристики методики

У цій главі розглянуто термінологію, яка стосується валідації та метрологічних характеристик методик. Детальну інформацію стосовно валідації методик можна знайти у настанові Eurachem щодо відповідності аналітичних методів меті їх застосування [32].

4.1 Верифікація (verification)

надання об'єктивних свідчень того, що даний об'єкт відповідає встановленим вимогам (VIM 2.44)

Верифікація тісно пов'язана з поняттям "**валідація**".

4.2 Валідація (validation)

верифікація, за якої встановлені вимоги відповідають конкретному застосуванню (VIM 2.45)

Щоб пояснити ці два поняття, розглянемо як приклад випадок, коли лабораторія придбала прилад. Після того, як прилад встановлено в лабораторії, аналітик проводить серію експериментів з метою перевірити, чи відповідають характеристики приладу значенням, наведеним у документації виробника. Цей процес називають **верифікацією** – аналітик отримує об'єктивні свідчення (експериментальні дані) того, що прилад відповідає параметрам, які задекларував виробник. Після того, як було підтверджено, що характеристики приладу є задовільні, його можна застосовувати як складову частину конкретної **методики вимірювання**. Критерії відповідності характеристик методики поставленій меті вимірювання було встановлено лабораторією та узгоджено із замовником. Щоб встановити відповідність **методики вимірювання** вимогам споживача, аналітик планує ще одну серію експериментів. Цей процес називають **валідацією** – аналітик отримує дані, які демонструють відповідність характеристик **методики вимірювання** меті вимірювання, яку зазначив замовник.

Згідно з VIM 3, **валідація** – це **верифікація** (перевірка) того, що "даний об'єкт", наприклад, **методика вимірювання** або **засіб вимірювання**, придатний для досягнення поставленої мети вимірювання. Придатність оцінюють шляхом перевіряння того, чи дотримано "встановлені вимоги" стосовно таких характеристик,

як **інтервал вимірювання, селективність, правильність, прецизійність та непевність виміру.**

Верифікація передбачає проведення серії експериментів з метою отримання значень метрологічних характеристик, які й є "об'єктивним свідченням". Отримані значення повинні відповідати вимогам, встановленим для результатів аналізування.

Зауважимо, що ці визначення по суті відповідають визначенню **валідації** в ISO/IEC 17025 [4]. Раніше терміном "верифікація" позначали менш детальне дослідження, метою якого є підтвердження здатності лабораторії досягти заявлених характеристик методики, яка вже була валідована, наприклад, методики, встановленої стандартом ISO. Можна вважати, що це відповідає визначенню **верифікації** у VIM 3. Для даного об'єкту (методики, встановленої стандартом ISO) отримують свідчення того, що персонал лабораторії, який застосовує методику, може досягти характеристик, установлених для цієї методики.

У наступних розділах розглянуто характеристики, які зазвичай досліджують під час **верифікації та валідації**.

4.3 Інтервал вимірювання (measuring interval)

множина значень величин одного роду, які можна виміряти даним засобом вимірювання або вимірювальною системою із зазначеною інструментальною непевністю за заданих умов (VIM 4.7)

У межах **інтервалу вимірювання** можна виміряти **величину** (наприклад, масову концентрацію) із зазначеною **непевністю**, застосовуючи задану **методику вимірювання**. Із цим поняттям пов'язані також інші словосполучення: "робочий інтервал" ("working interval"), "діапазон вимірювання" ("measurement range") та "діапазон" або "розмах" ("range") (ISO/IEC 17025) *. Про те, що термін "діапазон вимірювання" широко вживають як синонім **інтервалу вимірювання**, сказано у примітці 1 до визначення VIM. Слід, однак, відзначити, що термін "інтервал" у VIM 3 означає множину чисел, окреслену їхніми крайніми значеннями, тоді як термін "розмах" ("range") або "розмах інтервалу" ("range of interval") - тільки різницю між

* В українській термінології це поняття позначають терміном "діапазон вимірювання" (див., наприклад, ДСТУ 2681-94 "Метрологія. Терміни та визначення"). (Прим. редактора перекладу)

найбільшим та найменшим значеннями інтервалу*. У прикладі на рисунку 8 **інтервал вимірювання** становить від 0.3 мг/л до 0.9 мг/л, що можна записати як [0.3, 0.9], а розмах (ширина інтервалу) дорівнює 0.6 мг/л.

Нижню межу **інтервалу вимірювання** часто вважають межею кількісного визначення (LOQ) (це поняття не визначено у VIM 3). Верхньою межею зазвичай є значення, за перевищення якого зміна **непевності виміру** або **чутливості** (VIM 4.12) стає неприйнятною. На рисунку 8 показано взаємозв'язок між деякими ключовими термінами, що стосуються **інтервалу вимірювання**. **Межа виявлення (LOD)** лежить нижче межі кількісного визначення. У разі лінійної залежності нахил **калібрувальної кривої** (VIM 4.31) відображає **чутливість вимірювальної системи**.

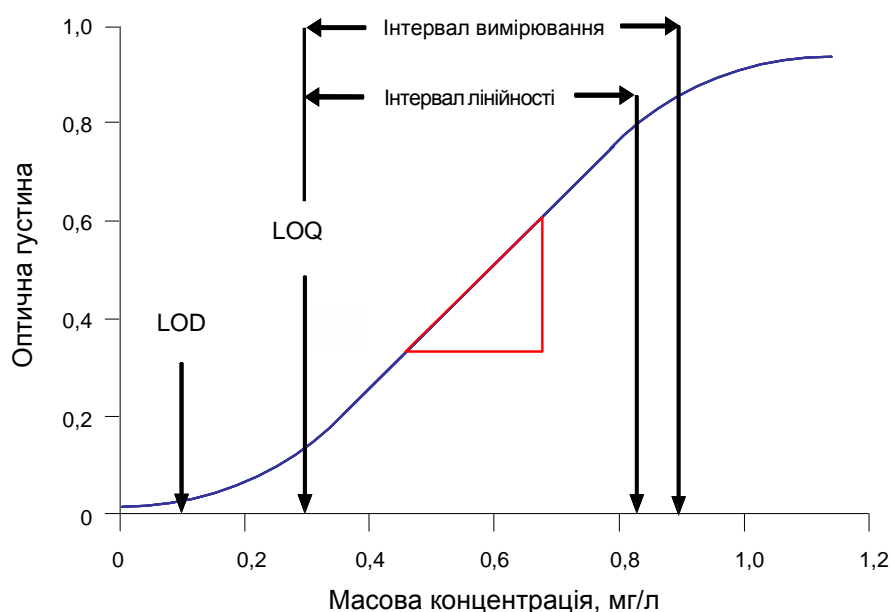


Рисунок 8 Графік калібрувальної кривої, на якому показано співвідношення між оптичною густиною та масовою концентрацією і позначено інтервал вимірювання, інтервал лінійності, LOQ та LOD. Трикутником проілюстровано розрахунок чутливості, або нахилу калібрувальної кривої ($\Delta\text{показів}/\Delta\text{величини} = \Delta\text{оптичної густини}/\Delta\text{масової концентрації}$).

4.4 Межа виявлення (detection limit)

VIM визначає межу виявлення (LOD) через **виміряне значення величини**.

* Застереження щодо терміну "range" пов'язане з тим, що це слово загалом може означати як діапазон, так і розмах (ширина), але у розділі "Прийняті правила та позначки" VIM 3 зазначено, що у словнику термін вжито саме у другому значенні (Прим. редактора перекладу)

вимірне значення величини, отримане за даною **методикою вимірювання**, для якого ймовірність помилкового твердження про відсутність компоненту в матеріалі дорівнює β за ймовірності помилкового твердження про його наявність, що дорівнює α (VIM 4.18)

Це визначення не цілком узгоджується з визначенням IUPAC та іншими прийнятими в аналітичній хімії визначеннями, які сформульовано через **істинне значення величини** (VIM 2.11), а не через **вимірне значення**. Ще не цілком зрозуміло, чи таку зміну у визначенні було зроблено свідомо, і якщо це так, то чи можна її реалізувати. У зв'язку з цим наведений нижче опис подано у відповідності з рекомендаціями IUPAC щодо встановлення межі виявлення для аналітичних методів [33].

Багатьом аналітикам знайомий метод обчислення **межі виявлення** для **методики вимірювання**, який полягає у множенні стандартного відхилення s (отриманого за результатами аналізування холостої проби або проби з низьким вмістом аналіту речовини) на відповідний коефіцієнт (як правило, від 3 до 5). Коефіцієнт вибирають із статистичних міркувань. Далі дано пояснення, чому здебільшого застосовують коефіцієнт 3,3.

У цьому розділі йдеться про LOD, виражений як концентрація, але усе сказане буде застосовне і до інших **величин**, наприклад, масової частки. Зазвичай LOD визначають для того, щоб встановити найнижчу концентрацію аналіту, присутнього в пробі, яку можна виявити за допомогою даної **методики вимірювання** із заданою довірчою ймовірністю. Визначення LOD включає два етапи. Спочатку визначають "критичне значення". Це значення встановлюють таким чином, щоб за реальної *відсутності* аналіту в пробі ймовірність отримання виміряного значення, що перевищує критичне значення, не перевищувала α . Перевищення критичного значення є критерієм для визнання проби "позитивною". Як правило, задають ймовірність помилкового позитивного рішення на рівні $\alpha = 0,05$; з цього випливає, що критичне значення дорівнює приблизно $1.65s$ (де s – стандартний відхил великої кількості результатів для холостої проби або проби з низьким вмістом аналіту, а 1.65 – значення одностороннього коефіцієнта Стюдента t для нескінченного числа ступенів свободи за рівня значущості $\alpha = 0.05$). На рисунку 9 критичне значення позначено на вертикальній осі, щоб підкреслити той факт, що це є **вимірне значення**. Критичне значення найзручніше виражати через концентрацію речовини, хоча в принципі воно може бути виражене через будь-який вимірюваний параметр,

наприклад, площу піку. Будь-який результат, що перевищує критичне значення, вважають позитивним.

Проте, якщо **істинне значення** вмісту речовини в пробі точно дорівнює критичному значенню (вираженому як концентрація), то можна очікувати, що приблизно половина **результатів вимірення** будуть меншими за критичне значення, і тоді імовірність помилкового негативного рішення становитиме 50 %. На рисунку 9 це проілюстровано розподілом, показаним пунктирною лінією. Очевидно, що імовірність помилкового негативного рішення на рівні 50 % є занадто висока для практичного застосування; метод не дозволяє отримувати надійні результати, більші за критичне значення, якщо **істинне значення** концентрації речовини дорівнює критичному значенню. LOD повинен представляти істинну концентрацію, для якої імовірність помилкового негативного рішення буде прийнятною за заданого критичного рівня. Історично склалося так, що імовірність помилкового негативного рішення β приймають рівною імовірності помилкового позитивного рішення (IUPAC рекомендує приймати значення $\alpha = \beta = 0,05$). Якщо $\alpha = \beta = 0,05$, LOD має бути на $1,65s$ більшим за значення, визначене як критичне. На рисунку 9 це показано заштрихованим розподілом над горизонтальною віссю. Таким чином, якщо $\alpha = \beta = 0,05$, коефіцієнт для обчислення LOD буде дорівнювати $1,65 + 1,65 = 3,3$. Це ґрунтується на деяких наближеннях, описаних у літературі [33].

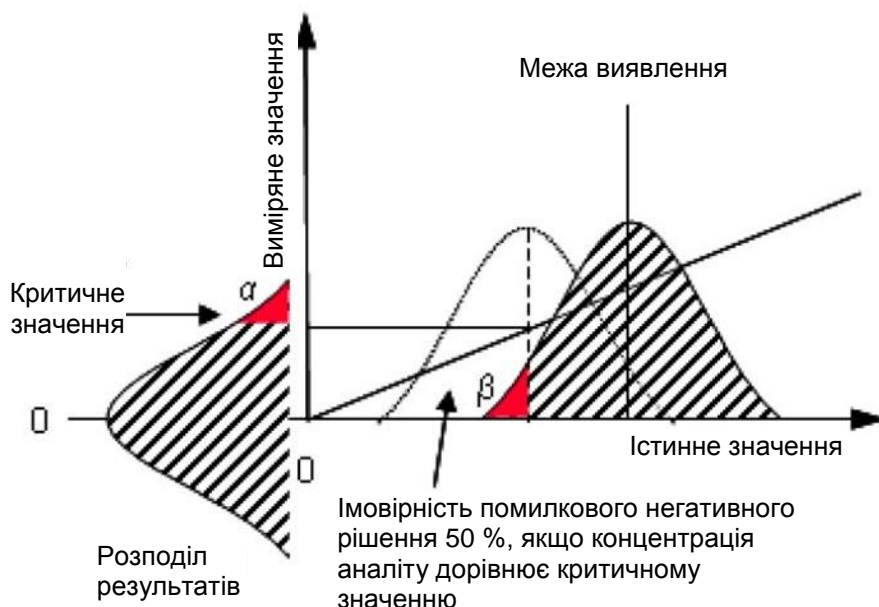


Рисунок 9 Ілюстрація до статистичного обґрунтування методу обчислення межі виявлення

4.5 Селективність вимірювальної системи (selectivity of a measuring system)

властивість **вимірювальної системи**, застосовуваної згідно із заданою **методикою вимірювання**, яка полягає у забезпеченні отримання **виміряних значень** однієї або декількох **вимірюваних величин** таким чином, що виміряні значення кожної з величин не залежать від інших вимірюваних величин або інших **величин**, притаманних досліджуваному явищу, тілу або речовині (VIM 4.13)

Визначення **селективності** у VIM 3 не суперечить більш відомому визначенню, запропонованому IUPAC: "Ступінь, до якого метод можна застосовувати для визначення окремого аналіту в сумішах або матрицях без впливу інших компонентів з аналогічними властивостями" [34]. Наприклад, метод газової хроматографії з мас-селективним детектором (GC - MS) є більш селективним у порівнянні з газовою хроматографією з полуменево-іонізаційним детектором (GC - FID), оскільки мас-спектрометр дає додаткову інформацію, яка дозволяє надійніше ідентифікувати компоненти. IUPAC не рекомендує вживати термін "специфічність", і у VIM 3 його визначення відсутнє.

4.6 Правильність вимірів (measurement trueness)

близькість середнього арифметичного нескінченно великого числа повторно **виміряних значень величини** до **опорного значення величини** (VIM 2.14)

Правильність виміру виражає гіпотетичну здатність **методики вимірювання** давати результати, близькі до очікуваного **опорного значення величини**, наприклад, значення **атестованого стандартного зразка (CRM)** (VIM 5.14). **Правильність** не є **величиною** і тому не може бути виражена чисельно. Проте **правильність** пов'язана зворотною залежністю з **систематичною похибкою виміру** (VIM 2.17), оцінкою якої є **зсув виміру** (VIM 2.18). Приклад оцінювання зсуву як різниці між середнім значенням декількох **результатів вимірень** та **опорним значенням величини** наведено на рисунку 10. **Зсув** можна також виразити через відношення **виміряного значення величини** до **опорного**.

Там, де це можливо, вплив відомих **систематичних похибок** на **результати вимірень** можна усунути шляхом введення **поправки** (VIM 2.53), основаної на оцінці **зсуву**, наприклад, покази цифрового термометра можна коригувати на підставі

зсуву, визначеного під час **калібрування**. Разом з тим будь-яка **поправка** також має власну **непевність**.

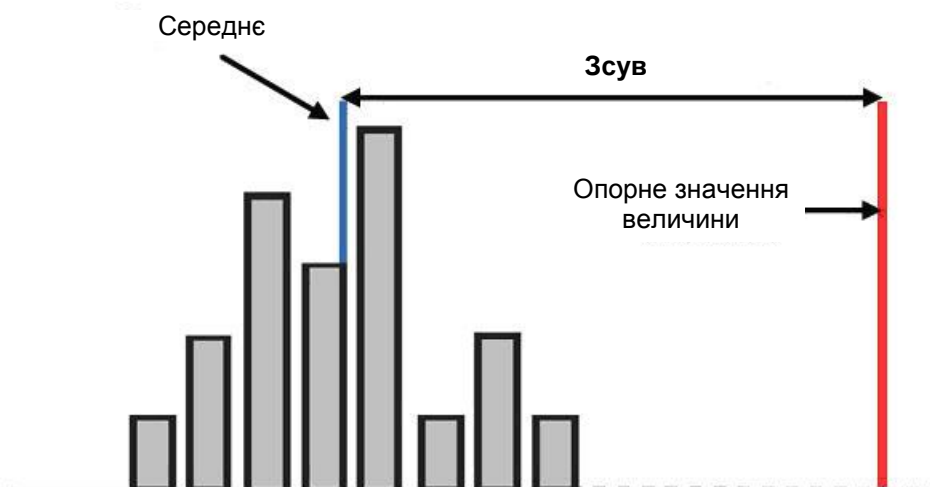


Рисунок 10 Схема оцінювання зсуву виміру. Середнє значення декількох результатів вимірень порівнюють з опорним значенням величини (непевність опорного значення тут не показано).

Зсув виміру може бути спричинений, наприклад, неправильним **калібруванням** або недостатньою **селективністю** (див. розділ 4.5).

Оцінити **зсув вимірів**, отриманих у лабораторії, можна шляхом багаторазових вимірень **значення величини** одного або декількох **стандартних зразків** (VIM 5.13) в **умовах збіжності** (VIM 2.20) або в **умовах проміжної прецизійності** (VIM 2.22) та обчислення середнього значення. Оцінкою зсуву буде різниця між отриманим середнім значенням та **опорним значенням величини**. Відзначимо, що ця оцінка зсуву матиме **непевність**, зумовлену непевністю середнього значення та **опорного значення величини**.

Приклад. Середнє значення масової частки СаО в **CRM** цементу, обчислене за десятьма **результатами вимірень**, отриманими впродовж шести місяців із застосуванням рентгенофлуоресцентного методу, складає 63,53 % зі стандартним відхилом середнього значення 0,1 %. Атестоване **значення величини** становить 63,23 % з **розширеною непевністю виміру** (VIM 2.35) 0,21 % ($k=2$). Тоді **зсув виміру**, визначений в умовах **проміжної прецизійності** за допомогою цього **CRM**, дорівнює $(63.53 - 63.23) = 0,3$ %. **Зсув** можна також виразити у відносному вигляді, тобто $100 \times 0.3/63.23 = 0,47$ %.

4.7 Прецизійність вимірів (measurement precision)

близькість між **показами** або **вимірними значеннями величини**, отриманими під час повторних **вимірень** на одному або на подібних об'єктах за заданих умов (VIM 2.15)

У загальноприйнятому значенні прецизійність є синонімом **точності**, але в метрології цей термін відноситься лише до випадкового розсіювання.

Прецизійність вимірів пов'язана з **випадковою похибкою виміру** (VIM 2.19) і є мірою близькості результатів між собою.

Результати вимірень не можна відкоригувати шляхом усунення **випадкової похибки**, але розмір **випадкової похибки** можна зменшити за допомогою повторних **вимірень** та обчислення середнього значення.

Прецизійність вимірів чисельно виражають через міри розсіювання, наприклад, стандартний відхил, розрахований за результатами, отриманими під час повторних **вимірень** на відповідному зразку за певних умов. VIM 3 визначає три види умов вимірювання: **умови збіжності** (VIM 2.20), **умови проміжної прецизійності** (VIM 2.22) та **умови відтворюваності** (VIM 2.24).

Оцінки **збіжності вимірів** (VIM 2.21) та **проміжної прецизійності вимірів** (VIM 2.23) отримують в одній лабораторії. Термін "**умови збіжності**" (VIM 2.20) означає, що **вимірювання** виконує один аналітик на пробах того самого матеріалу за тією самою методикою і у тих самих робочих умовах впродовж короткого проміжку часу. **Збіжність вимірів** часто використовують як оцінку розсіювання результатів усередині партії. "**Умови проміжної прецизійності**" означають, що **вимірювання** виконують на пробах того самого матеріалу із застосуванням тієї самої методики, але протягом тривалого проміжку часу, і також це можуть робити різні аналітики із застосуванням різного обладнання. **Проміжну прецизійність** часто використовують як оцінку розсіювання результатів між партіями. **Умови проміжної прецизійності** визначає лабораторія, і ці умови завжди повинні бути зафіксовані (відзначимо, що для позначення **проміжної прецизійності** деякі лабораторії вживають термін "внутрішньолабораторна відтворюваність").

Оскільки **збіжність вимірів** відображає мінливість результатів протягом лише короткого періоду часу, то вона, очевидно, не повною мірою враховує розсіювання результатів, отримуваних під час регулярного застосування методики вимірювання. Якщо під час **валідації** було застосовано належні **умови проміжної прецизійності**,

показник **проміжної прецизійності** є більш реальною оцінкою розсіяння **результатів вимірень** у лабораторії для тривалого періоду часу.

Відтворюваність вимірів (VIM 2.25) оцінюють за **результатами вимірень**, отриманими у різних лабораторіях. "**Умови відтворюваності**" (VIM 2.24) означають, що **вимірювання** на пробах того самого матеріалу виконують різні аналітики, які працюють у різних місцях. Під час "міжлабораторної" валідації усі лабораторії, які беруть у ній участь, застосовують одну й ту саму **методику вимірювання**. Проте термін "умови відтворюваності" також вживають і щодо міжлабораторних звірень, наприклад, за програмою оцінювання кваліфікації, під час яких можуть бути застосовані різні **методики вимірювання** для тієї самої **вимірюваної величини** (VIM 2.24, примітка 1). Отже, важливо зазначити умови, за яких оцінювали **відтворюваність**.

На рисунку 11 співвідношення між **збіжністю**, **проміжною прецизійністю** та **відтворюваністю** показано через розсіяння результатів, оцінене як стандартний відхил s . Напис "між введеннями проби" стосується повторення тільки кінцевого етапу багатостадійної **методики вимірювання** (наприклад, повторного введення порцій тестового розчину в газовий хроматограф). Повторення цієї дії дозволяє оцінити **збіжність** для кінцевого етапу вимірювання, але воно не виявляє вплив **випадкових похибок**, пов'язаних з будь-якими етапами попереднього підготування або очищення проби. Напис "усередині партії" стосується повторення операцій **методики вимірювання** у цілому в **умовах збіжності**.

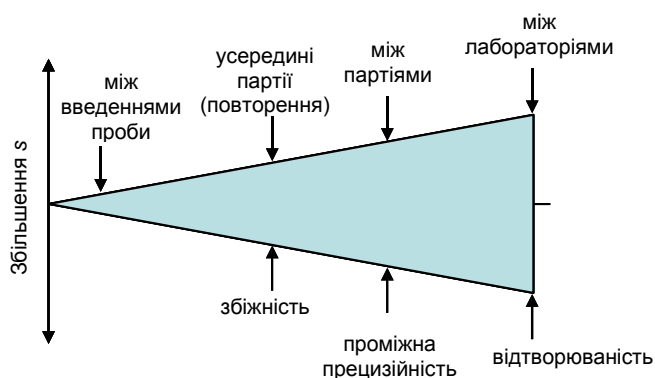


Рисунок 11 Схеми, що показує очікуване співвідношення між оцінками прецизійності, отриманими за різних умов вимірювання, через значення показника розсіяння. Відповідно до того як умови вимірювання стають мінливішими, (починаючи від повторення тільки кінцевої частини методики вимірювання ("між введеннями проби") до повторення методики вимірювання у цілому в умовах збіжності або проміжної прецизійності), стандартний відхил результатів вимірення зростає.

4.8 Точність виміру (measurement accuracy)

близькість виміряного значення величини до істинного значення вимірюваної величини (VIM 2.13)

Поза сферою метрології термін "точність" часто вживають як синонім "прецизійності", і у примітці 3 до визначення VIM 2.13 зазначено, що точність виміру інколи розуміють як "близькість між собою вимірених значень величини". Таке розуміння є неприйнятне в аналітичній хімії.

Точність виміру характеризує близькість окремого результату вимірення до істинного значення величини (VIM 2.11). Таким чином, точність охоплює як прецизійність, так і правильність. Точності не можна приписати числове значення, але про результати вимірень кажуть, що вони "більш точні", якщо похибки виміру, а отже, і непевність виміру, є менші, як показано на рисунку 12.

Точність виміру не може бути кількісним показником достовірності результатів вимірень. Для цього потрібна оцінка непевності виміру (див. главу 3).

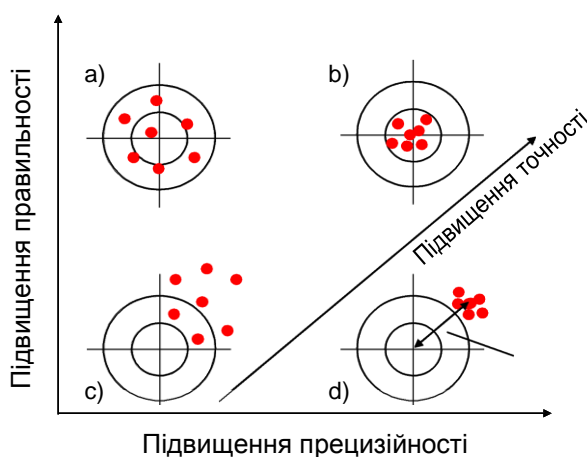


Рисунок 12 "Пострілами" у мішень показано окремі результати вимірень; опорне значення величини лежить у центрі мішені. Найкращої точності (найменшої непевності виміру) досягнуто у випадку b), де кожен окремий результат близький до опорного значення. У випадках a) і b) немає значимого зсуву, оскільки усі результати скупчені біля центру мішені. Проте у випадку a) прецизійність гірша, оскільки розкид результатів є більший. За прецизійністю випадок d) близький до випадку b). Проте у випадку d) є значний зсув, оскільки усі результати зміщені від центру в одну й ту саму частину мішені. Найгірша точність у випадку c), де результати сильно розсіяні та зміщені у правий бік мішені.

Додаток

У таблицях А.1 та А.2 подано перелік понять, розглянутих у цій настанові, синоніми термінів та посилання на VIM. Переважні терміни виділено напівжирним шрифтом. Також напівжирним шрифтом виділено посилання на VIM для понять, повне визначення яких наведено у цій настанові.

Таблиця А.1 Терміни в українському алфавітному порядку

Українські терміни	Англійські терміни	Посилання на VIM
атестований стандартний зразок	certified reference material CRM	5.14
бюджет непевності	uncertainty budget	2.33
валідація	validation	2.45
величина	quantity	1.1
верифікація	verification	2.44
вимірювальна система	measuring system	3.2
вимірювана величина	measurand	2.3
вимірювання	measurement	2.1
виміряне значення величини виміряне значення	measured quantity value value of a measured quantity, measured value	2.10
випадкова похибка виміру випадкова похибка	random measurement error random error of measurement, random error	2.19
вихідний еталон	reference measurement standard reference standard	5.6

відносна стандартна непевність виміру	relative standard measurement uncertainty	2.32
відтворюваність вимірів відтворюваність	measurement reproducibility reproducibility	2.25
впливна величина	influence quantity	2.52
вторинний еталон	secondary measurement standard secondary standard	5.5
вхідна величина моделі вимірювання вхідна величина	input quantity in a measurement model input quantity	2.50
збіжність вимірів збіжність	measurement repeatability repeatability	2.21
значення величини значення	quantity value value of a quantity, value	1.19
зсув виміру зміщення виміру зсув зміщення	measurement bias bias	2.18
дефініційна непевність	definitional uncertainty	2.27
діапазон вимірювання інтервал вимірювання робочий інтервал	measuring interval working interval	4.7
еталон	measurement standard etalon	5.1
засіб вимірювання	measuring instrument	3.1

засіб вимірювання з вихідним сигналом	indicating measuring instrument	3.3
ієрархія калібрування	calibration hierarchy	2.40
інструментальний дрейф	instrumental drift	4.21
інтервал вимірювання діапазон вимірювання робочий інтервал	measuring interval working interval	4.7
істинне значення величини істинне значення	true quantity value true value of a quantity, true value	2.11
калібратор	calibrator	5.12
калібрувальна діаграма діаграма калібрування	calibration diagram	4.30
калібрувальна крива градувальна крива	calibration curve	4.31
калібрування	calibration	2.39
коефіцієнт охоплення	coverage factor	2.38
комутативність стандартного зразка	commutability of a reference material	5.15
ланцюг метрологічної простежуваності	metrological traceability chain traceability chain	2.42
матеріальна міра	material measure	3.6
межа виявлення	detection limit limit of detection	4.18
метод вимірювання	measurement method method of measurement	2.5

Міжнародна система величин ISQ	International System of Quantities ISQ	1.6
Міжнародна система одиниць SI	International System of Units SI	1.16
міжнародний еталон	international measurement standard	5.2
методика вимірювання	measurement procedure	2.6
метрологічна зіставність результатів вимірень метрологічна зіставність	metrological comparability of measurement results metrological comparability	2.46
метрологічна простежуваність	metrological traceability	2.41
метрологічна простежуваність до одиниці виміру метрологічна простежуваність до одиниці	metrological traceability to a measurement unit metrological traceability to a unit	2.43
метрологічна сумісність результатів вимірень метрологічна сумісність	metrological compatibility of measurement results metrological compatibility	2.47
метрологія	metrology	2.2
модель вимірювання модель	measurement model model of measurement, model	2.48
національний еталон	national measurement standard national standard	5.3
непевність виміру непевність	measurement uncertainty uncertainty of measurement, uncertainty	2.26

номінальне значення величини номінальне значення	nominal quantity value nominal value	4.6
одиниця виміру одиниця	measurement unit unit of measurement, unit	1.9
опорне значення величини опорне значення	reference quantity value reference value	5.18
основна величина	base quantity	1.4
основна одиниця	base unit	1.10
оцінювання непевності виміру за типом А оцінювання за типом А	type A evaluation of measurement uncertainty type A evaluation	2.28
оцінювання непевності виміру за типом В оцінювання за типом В	type B evaluation of measurement uncertainty type B evaluation	2.29
первинна референтна методика вимірювання первинна референтна методика	primary reference measurement procedure primary reference procedure	2.8
первинний еталон	primary measurement standard primary standard	5.4
показувальний засіб вимірювання	displaying measuring instrument	3.4
показ	indication	4.1
поправка	correction	2.53
похибка виміру похибка	measurement error error of measurement, error	2.16
похідна величина	derived quantity	1.5
похідна одиниця	derived unit	1.11

правильність вимірів правильність	measurement trueness trueness of measurement, trueness	2.14
прецизійність вимірів прецизійність	measurement precision precision	2.15
принцип вимірювання	measurement principle principle of measurement	2.4
природний еталон	intrinsic measurement standard intrinsic standard	5.10
проміжна прецизійність вимірів проміжна прецизійність	intermediate measurement precision intermediate precision	2.23
результат вимірення	measurement result result of measurement	2.9
референтна методика вимірювання	reference measurement procedure	2.7
рід величини рід	kind of quantity kind	1.2
робочий еталон	working measurement standard working standard	5.7
розширена непевність виміру розширена непевність	expanded measurement uncertainty expanded uncertainty	2.35
рухомий еталон	travelling measurement standard travelling standard	5.8

селективність вимірювальної системи селективність	selectivity of a measuring system selectivity	4.13
система величин	system of quantities	1.3
система одиниць	system of units	1.13
систематична похибка виміру систематична похибка	systematic measurement error systematic error of measurement, systematic error	2.17
стандартна непевність виміру стандартна непевність	standard measurement uncertainty standard uncertainty of measurement, standard uncertainty	2.30
стандартний зразок СЗ	reference material RM	5.13
сумарна стандартна непевність виміру сумарна стандартна непевність	combined standard measurement uncertainty combined standard uncertainty	2.31
точність виміру	measurement accuracy accuracy of measurement, accuracy	2.13
умова відтворюваності вимірів умова відтворюваності	reproducibility condition of measurement reproducibility condition	2.24
умова збіжності вимірів умова збіжності	repeatability condition of measurement repeatability condition	2.20

умова проміжної прецизійності вимірів умови проміжної прецизійності	intermediate precision condition of measurement intermediate precision condition	2.22
фоновий показ	blank indication background indication	4.2
цільова непевність виміру цільова непевність	target measurement uncertainty target uncertainty	2.34
чутливість вимірювальної системи чутливість	sensitivity of a measuring system sensitivity	4.12
якісна властивість	nominal property	1.30

Таблиця А.2 Терміни в англійському алфавітному порядку

Англійські терміни	Українські терміни	Посилання на VIM
base quantity	основна величина	1.4
base unit	основна одиниця	1.10
blank indication background indication	фоновий показ	4.2
calibration	калібрування	2.39
calibration curve	калібрувальна крива градуювальна крива	4.31
calibration diagram	калібрувальна діаграма діаграма калібрування	4.30
calibration hierarchy	ієрархія калібрування	2.40
calibrator	калібратор	5.12
certified reference material CRM	атестований стандартний зразок	5.14
combined standard measurement uncertainty combined standard uncertainty	сумарна стандартна непевність виміру сумарна стандартна непевність	2.31
commutability of a reference material	комутативність стандартного зразка	5.15
correction	поправка	2.53
coverage factor	коефіцієнт охоплення	2.38
definitional uncertainty	дефініційна непевність	2.27

derived quantity	похідна величина	1.5
derived unit	похідна одиниця	1.11
detection limit limit of detection	межа виявлення	4.18
displaying measuring instrument	показувальний засіб вимірювання	3.4
expanded measurement uncertainty expanded uncertainty	розширена непевність виміру розширена непевність	2.35
indicating measuring instrument	засіб вимірювання з вихідним сигналом	3.3
indication	показ	4.1
influence quantity	впливна величина	2.52
input quantity in a measurement model input quantity	вхідна величина моделі вимірювання вхідна величина	2.50
instrumental drift	інструментальний дрейф	4.21
intermediate measurement precision intermediate precision	проміжна прецизійність вимірів проміжна прецизійність	2.23
intermediate precision condition of measurement intermediate precision condition	умови проміжної прецизійності вимірів	2.22
international measurement standard	міжнародний еталон	5.2
International System of Quantities ISQ	Міжнародна система величин ISQ	1.6
International System of Units SI	Міжнародна система одиниць SI	1.16

intrinsic measurement standard intrinsic standard	природний еталон	5.10
kind of quantity kind	рід величини рід	1.2
material measure	матеріальна міра	3.6
measurand	вимірювана величина	2.3
measured quantity value value of a measured quantity, measured value	виміряне значення величини виміряне значення	2.10
measurement	вимірювання	2.1
measurement accuracy accuracy of measurement, accuracy	точність виміру	2.13
measurement bias bias	зсув виміру зміщення виміру зсув зміщення	2.18
measurement error error of measurement, error	похибка виміру похибка	2.16
measurement method method of measurement	метод вимірювання	2.5
measurement model model of measurement, model	модель вимірювання модель	2.48
measurement precision precision	прецизійність вимірів прецизійність	2.15
measurement principle principle of measurement	принцип вимірювання	2.4

measurement procedure	методика вимірювання	2.6
measurement repeatability repeatability	збіжність вимірів збіжність	2.21
measurement reproducibility reproducibility	відтворюваність вимірів відтворюваність	2.25
measurement result result of measurement	результат вимірення	2.9
measurement standard etalon	еталон	5.1
measurement trueness trueness of measurement, trueness	правильність вимірів правильність	2.14
measurement uncertainty uncertainty of measurement, uncertainty	непевність виміру непевність	2.26
measurement unit unit of measurement, unit	одиниця виміру одиниця	1.9
measuring instrument	засіб вимірювання	3.1
measuring interval working interval	інтервал вимірювання діапазон вимірювання робочий інтервал	4.7
measuring system	вимірювальна система	3.2
metrological comparability of measurement results metrological comparability	метрологічна зіставність результатів вимірень метрологічна зіставність	2.46
metrological compatibility of measurement results metrological compatibility	метрологічна сумісність результатів вимірень метрологічна сумісність	2.47

metrological traceability	метрологічна простежуваність	2.41
metrological traceability chain traceability chain	ланцюг метрологічної простежуваності	2.42
metrological traceability to a measurement unit metrological traceability to a unit	метрологічна простежуваність до одиниці виміру метрологічна простежуваність до одиниці	2.43
metrology	метрологія	2.2
national measurement standard national standard	національний еталон	5.3
nominal property	якісна властивість	1.30
nominal quantity value nominal value	номінальне значення величини номінальне значення	4.6
primary reference measurement procedure primary reference procedure	первинна референтна методика вимірювання первинна референтна методика	2.8
primary measurement standard primary standard	первинний еталон	5.4
quantity	величина	1.1
quantity value value of a quantity, value	значення величини значення	1.19
random measurement error random error of measurement, random error	випадкова похибка виміру випадкова похибка	2.19

reference material RM	стандартний зразок СЗ	5.13
reference measurement procedure	референтна методика вимірювання	2.7
reference measurement standard reference standard	вихідний еталон	5.6
reference quantity value reference value	опорне значення величини опорне значення	5.18
relative standard measurement uncertainty	відносна стандартна непевність виміру	2.32
repeatability condition of measurement repeatability condition	умова збіжності вимірів умова збіжності	2.20
reproducibility condition of measurement reproducibility condition	умова відтворюваності вимірів умова відтворюваності	2.24
secondary measurement standard secondary standard	вторинний еталон	5.5
selectivity of a measuring system selectivity	селективність вимірювальної системи селективність	4.13
sensitivity of a measuring system sensitivity	чутливість вимірювальної системи чутливість	4.12

standard measurement uncertainty standard uncertainty of measurement, standard uncertainty	стандартна непевність виміру стандартна непевність	2.30
system of quantities	система величин	1.3
system of units	система одиниць	1.13
systematic measurement error systematic error of measurement, systematic error	систематична похибка виміру систематична похибка	2.17
target measurement uncertainty target uncertainty	цільова непевність виміру цільова непевність	2.34
travelling measurement standard travelling standard	рухомий еталон	5.8
true quantity value true value of a quantity, true value	істинне значення величини істинне значення	2.11
type A evaluation of measurement uncertainty type A evaluation	оцінювання непевності виміру за типом А оцінювання за типом А	2.28
type B evaluation of measurement uncertainty type B evaluation	оцінювання непевності виміру за типом В оцінювання за типом В	2.29
uncertainty budget	бюджет непевності	2.33
validation	валідація	2.45
verification	верифікація	2.44
working measurement standard working standard	робочий еталон	5.7

Література

1. International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms(VIM), ISO/IEC Guide 99 : 2007, International Organization for Standardization(ISO) /International Electrotechnical Commission(IEC), Geneva, 2007
2. International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms(VIM), JCGM 200 : 2008, Joint Committee for Guides in Metrology(JCGM), 2008, www.bipm.org
3. International vocabulary of metrology - Basic and general concepts and associated terms(VIM), JCGM 200 : 2008 Corrigendum, Joint Committee for Guides in Metrology(JCGM), 2010, www.bipm.org
4. General requirements for the competence of testing and calibration laboratories, ISO/IEC 17025 : 2005, International Organization for Standardization(ISO) /International Electrotechnical Commission(IEC), Geneva, 2005
5. Conformity assessment - General requirements for proficiency testing, ISO/IEC 17043 : 2010, International Organization for Standardization(ISO) /International Electrotechnical Commission(IEC), Geneva, 2010
6. General requirements for the competence of reference material producers, ISO Guide 34 : 2009, International Organization for Standardization(ISO), Geneva, 2009
7. Reference materials - General and statistical principles for certification, ISO Guide 35 : 2006, International Organization for Standardization(ISO), Geneva, 2006
8. International vocabulary of basic and general terms in metrology, 2nd Edition, ISBN 92-67-10175, International Organization for Standardization(ISO), Geneva, 1993
9. Medical laboratories - Particular requirements for quality and competence, ISO 15189 : 2007, International Organization for Standardization(ISO), Geneva, 2007
10. Use of litre(L) with the International System of Units, Bureau International des Poids et Mesures, The International System of Units(SI), 8th edition, section 4.1, Table 6, 2006, www.bipm.org
11. Bureau International des Poids et Mesures, The International System of Units(SI), 8th edition, 2006, www.bipm.org

12. Council Directive 80/181/EEC of 20 December 1979 on the approximation of the laws of the Member States relating to units of measurement and on the repeal of Directive 71/354/EEC, Official Journal L 039, 15/02/1980, p40 - 50
13. In vitro diagnostic medical devices - Measurement of quantities in biological samples - Metrological traceability of values assigned to calibrators and control materials, ISO 17511 : 2003, International Organization for Standardization(ISO), Geneva, 2003
14. Directive 98/79/EC of the European Parliament and of the Council of 27 October 1998 on *in vitro* diagnostic medical devices, Official Journal L 331, 07/12/1998, p1 - 37
15. JCTLM Database of higher - order reference materials, measurement methods/procedures and services, www.bipm.org/jctlm/
16. S. S - C. Tai and M. J. Welch, Development and evaluation of a candidate reference method for the determination of total cortisol in human serum using ID - LC/MS and LC/MS/MS, *Anal. Chem.*, 76, 1008-1014, 2004
17. S. L. R. Ellison, B. King, M. Rösslein, M. Salit, A. Williams, Eurachem/CITAC Guide : Traceability in chemical measurement - A guide to achieving comparable results in chemical measurement, 2003, www.eurachem.org
18. G. Schumann et al., International Federation of Clinical Chemistry and Laboratory Medicine(IFCC) primary reference procedures for the measurement of catalytic activity concentrations of enzymes at 37 degrees C. Part 5. Reference procedure for the measurement of catalytic concentration of aspartate aminotransferase, *Clin. Chem. Lab. Med.* 40, 725-733, 2002
19. Dried milk and dried milk products - Determination of fat content - Gravimetric method(Reference method), ISO 1736 : 2008, International Organization for Standardization(ISO), Geneva, 2008
20. P. De Bièvre, R. Dybkaer, A. Fajgelj, D. B. Hibbert, Metrological traceability of measurement results in chemistry: Concepts and implementation,(IUPAC Provisional Recommendations 2009), www.iupac.org
21. R. Davis, The SI unit of mass, *Metrologia*, 40, 299-305, 2003
22. Certificate of analysis, ERM®- DA470k/IFCC, 2009, <http://irmm.jrc.ec.europa.eu>

23. V. Barwick and S. Wood, Meeting the traceability requirements of ISO 17025, 3rd ed., ISBN 0-948926-23-6, LGC, Teddington, 2005, www.nmschembio.org.uk
24. Guidelines for the selection and use of reference materials, 2005, ILAC - G9: 2005, www.ilac.org
25. Reference materials - Contents of certificates and labels, ISO Guide 31, International Organization for Standardization(ISO), Geneva, 2000
26. Uncertainty of measurement - Part 3 : Guide to the expression of uncertainty in measurement(GUM: 1995), ISO/IEC Guide 98-3, International Organization for Standardization(ISO), Geneva, 2008
27. S. L. R. Ellison, M. Rösslein, A. Williams(Eds), Eurachem/CITAC Guide : Quantifying uncertainty in analytical measurement, 2nd ed., 2000, ISBN 0 948926 15 5, www.eurachem.org
28. Measurement uncertainty revisited: Alternative approaches to uncertainty evaluation, Eurolab 2007/1, 2007, www.eurolab.org
29. Guidance for the use of repeatability, reproducibility and trueness estimates in measurement uncertainty estimation, ISO 21748 : 2010, International Organization for Standardization(ISO), Geneva, 2010
30. Commission Directive 2009/90/EC of 31 July 2009 laying down, pursuant to Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, technical specifications for chemical analysis and monitoring of water status, Official Journal L 201, 07/08/2009, p36 - 38
31. Directive 2008/105/EE of the European Parliament and of the Council of 16 December 2008 on environmental quality standards in the field of water policy, amending and subsequently repealing Council Directives 82/176/EEC, 83/513/EEC, 84/156/EEC, 84/491/EEC, 86/280/EEC and amending Directive 2000/60/EC of the European Parliament and of the Council, Official Journal L 348, 24/12/08, p84 - 97
32. Eurachem Guide: The fitness for purpose of analytical methods: A laboratory guide to method validation and related topics, 1998, ISBN 0 948926 12 0, www.eurachem.org
33. L. A. Currie, Nomenclature in evaluation of analytical methods including detection and quantification capabilities (IUPAC Recommendations 1995), Pure Appl. Chem., 67, 1699-1723, 1995

34. J. Vessman, R. I. Stefan, J. F. van Staden, K. Danzer, W. Lindner, D. Thorburn Burns, A. Fajgelj, and H. Müller, Selectivity in analytical chemistry, (IUPAC Recommendations 2001), Pure Appl. Chem., 73, 1381-1386, 2001

Додаткова література до українського перекладу

- 35 Чалий В., Мізюк Г., Чобітко О. Мовні проблеми гармонізації вітчизняних метрологічних стандартів з міжнародними // Метрологія та прилади, 2007. – № 3. – С. 61 – 64.
- 36 Гінзбург М. Ще раз про мовно-термінологічні проблеми гармонізації нормативних документів // Метрологія та прилади, 2007. – № 4. – С. 59 – 64.
- 37 Володарський Є.Т., Кошева Л.О. Понятійно-термінологічні аспекти сучасної метрології // Український метрологічний журнал, 2012, – № 1. – С. 3 – 10.

