

Министерство образования и науки Российской Федерации
ФГБОУ ВПО Российский химико-технологический
университет им. Д.И.Менделеева

Новомосковский институт (филиал)

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ
Метрология, стандартизация и подтверждение
соответствия

Новомосковск
2011

УДК 658.5
ББК 65.9

Рецензент: доктор химических наук, доцент кафедры «Общая химия» А.Н. Новиков

Составители: Ю.Ф.Миляев, С.А.Хоришко, В.Н.Филимонов

«Методические указания «Метрология, стандартизация и подтверждение соответствия». Методические указания /ГОУ ВПО РХТУ им. Д.И.Менделеева, Новомосковский институт (филиал); Новомосковск, 2010.- 69 с.

В указаниях предложены вопросы для освоения трех разделов курса: метрология, стандартизация и сертификация. Рекомендован список литературы для подготовки и даны указания к выполнению заданий по каждому разделу.

Методические указания предназначены для студентов дневного и заочного отделений химико-технологического профиля подготовки. Указания составлены в соответствии с рабочей программы дисциплины «Метрология, стандартизация и сертификация».

УДК 389
ББК 30

© Новомосковский институт (филиал)
ФГБОУ ВПО Российского химико-технологического
университета им.Д.И.Менделеева

Содержание

Введение.....	4
1 Общие методические указания.....	6
2 Основные понятия в метрологии.....	9
2.1 Задачи измерения и контроля в химии и химической технологии.....	15
2.2 Особенности химической метрологии.....	17
2.3 Оценка прецизионности.....	20
2.3.1 Случайные погрешности.....	20
2.3.2 Повторяемость и воспроизводимость результатов измерения.....	24
2.3.3 Сравнение результатов измерений.....	25
2.4 Оценка систематической погрешности.....	28
2.4.1 Оценка неисключенной систематической погрешности.....	30
2.4.2 Выявление и оценка неучтенной систематической погрешности.....	32
2.5 Контрольные задания по метрологии.....	34
2.5.1 Контрольные вопросы (Р1).....	34
2.5.2 Контрольные задачи (Р1).....	36
3 Основные понятия в стандартизации.....	43
3.1 Методические указания к разделу «Стандартизация».....	46
3.2 Контрольные вопросы по стандартизации (Р2).....	49
3.3 Литература к разделу «Стандартизация».....	52
4 Основные понятия в области подтверждения соответствия.....	53
4.1 Методические указания к разделу «Сертификация».....	56
4.2 Контрольные вопросы по разделу «Подтверждение соответствия» (Р3).....	61
4.3 Литература к разделу «Подтверждение соответствия».....	63
Приложение 1 Таблица значений Q-критерия.....	65
Приложение 2 Критические значения t-критерия Стьюдента.....	65
Приложение 3 Таблица значений F-критерия Фишера.....	66
Приложение 4 Допускаемые погрешности от номинальной вместимости посуды при температуре 20°С.....	67
Приложение 5 Функция Лапласа.....	68

Введение

Дисциплина «Метрология, стандартизация и сертификация» включает изучение трех разделов:

первый раздел формирует представление об измерениях, их принципах, методах, методиках, способах обеспечения их единства и требуемой точности, а также роли метрологии в обеспечении качества.

второй раздел формирует представление о принципах и способах упорядочения, систематизации и рациональной оптимизации объектов любых сфер деятельности и их свойств на основе регламентации и нормирования.

третий раздел формирует представление о порядке и правилах проведения оценки и подтверждения соответствия объектов установленным требованиям.

Курс обеспечивает освоение минимума знаний по метрологии, стандартизации и подтверждению соответствия:

Метрология:

теоретические основы метрологии; основные понятия, связанные с объектами измерения: свойство, величина, количественные и качественные проявления свойств объектов материального мира; основные понятия, связанные со средствами измерения (СИ); закономерности формирования результата измерения, понятие погрешности, источники погрешностей; понятия однократного и многократного измерения; алгоритм обработки многократных измерений; понятие метрологического обеспечения; организационные научные и методические основы метрологического обеспечения; основные положения закона РФ об обеспечении единства измерений;

структура и функции метрологической службы предприятия, организации, учреждения, являющихся юридическими лицами;

Стандартизация:

исторические основы развития стандартизации, правовые основы стандартизации; международная организация по стандартизации (ИСО); основные положения государственной системы стандартизации ГСС; научная база стандартизации; определение оптимального уровня унификации и стандартизации; государственный контроль и надзор за соблюдением требований государственных стандартов.

Подтверждение соответствия:

основные цели и объекты подтверждения соответствия; сертификация – как одна из форм подтверждения соответствия; декларирование соответствия – приоритетная форма подтверждения соответствия; качество продукции и защита потребителя; схемы и системы сертификации; условия и порядок осуществления декларирования соответствия и сертификации; обязательная и добровольная сертификация; органы по сертификации и испытательные лаборатории; аккредитация органов по сертификации и испытательных (измерительных) лабораторий; сертификация услуг; сертификация систем качества.

1 Общие методические указания

Согласно учебному плану студент дневного отделения выполняет три контрольных задания по трем разделам. Вопросы и задачи контрольных заданий формируются в соответствии с рис. 1 и табл.1.

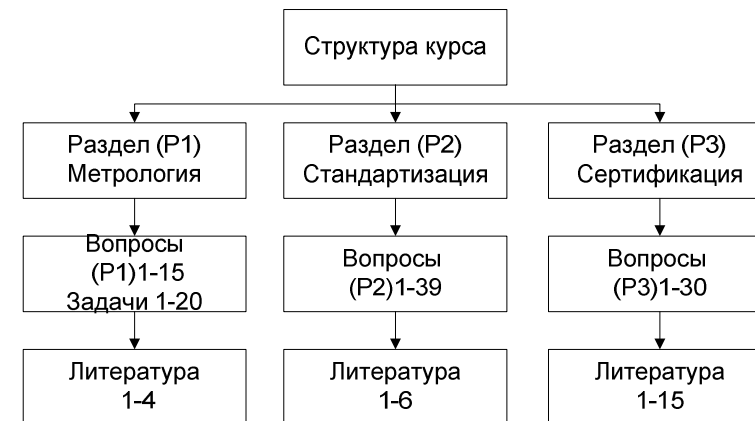


Рис. 1. Структура курса «Метрология, стандартизация и подтверждение соответствия»

Контрольная работа студентов заочного отделения содержит десять вопросов по трем разделам. Номера вопросов и задач представлены в табл.1 и определяются следующими правилами: начальной буквы фамилии студента (P1), начальной буквы имени (P2) и начальной буквы отчества (P3).

Например, фамилия студента Иванов Петр Александрович. Номера вопросов:

И - P1(раздел метрологии) – вопросы 5, 15; задачи 1-5, 13.

П - P2 (раздел стандартизации) – вопросы 8, 17, 32.

A - P3(раздел подтверждение соответствия) – вопросы 1, 15,

29.

Таблица 1

Содержание контрольных заданий

№ варианта	Номера вопросов			
	P1		P2	P3
	вопросы	задачи		
А, Б	1, 10	1-1, 9	1, 10, 39	1, 15, 29
В, Г	2, 11	1-2, 10	2, 11, 38	2, 16, 30
Д, Е	3, 12	1-3, 11	3, 12, 37	3, 17, 29
Ж, З	4, 13	1-4, 12	4, 13, 36	4, 18, 28
И, К	5, 15	1-5, 13	5, 14, 35	5, 19, 27
Л, М	6, 9	1-6, 14	6, 15, 34	6, 20, 26
Н, О	7, 8	1-7, 15	7, 16, 33	7, 21, 25
П, Р	8, 15	1-8, 16	8, 17, 32	8, 22, 15
С, Т	9, 14	1-9, 17	8, 18, 31	9, 23, 14
У, Ф	10, 13	1-10, 18	9, 19, 30	10, 24, 13
Х, Ц	1, 11	1-11, 19	10, 20, 29	11, 25, 3
Ч, Ш	2, 12	1-13, 20	11, 21, 28	12, 26, 4,
Щ, Э	3, 13	1-15, 21	12, 22, 27	13, 27, 5
Ю, Я	4, 14	1-16, 22	13, 23, 26	14, 28, 6

Требования к оформлению контрольной работы:

- контрольную работу студенты заочного отделения оформляют четко и разборчиво на 7-10 страницах ученической тетради;
- на обложке следует указать свою фамилию и инициалы, шифр и номер варианта;
- номер вопроса и его содержание записывается полностью;
- ответ на вопрос должен быть изложен своими словами;
- на каждой странице следует оставлять поля, а между ответом и следующим вопросом - 3-4 строки для замечаний преподавателя;
- в тексте работы указываются ссылки на используемую литературу;

- в конце работы приводится список используемой литературы, указывается дата окончания работы и ставится подпись,
- страницы работы нумеруются.

Проверенную контрольную работу либо задание следует доработать с учетом замечаний преподавателя. Если работа либо задание не зачтены, их необходимо переделать и вновь отдать на проверку.

На экзаменационной сессии студент заочного отделения должен иметь с собой зачтенную контрольную работу.

При выдаче задания студенту предоставляется электронный вариант методических указаний и литература, рекомендуемая для выполнения контрольной работы. С целью углубленной самостоятельной подготовки студенту выдаются электронный вариант тестов по стандартизации и сертификации, программа для тестирования и указания для установки программы, предлагаемые сайтом www.mccm--vv.narod.ru В каждом блоке представлено 48 тестовых заданий, рассчитанных на 60 мин. В конце тестирования программа предусматривает оценку выполненного задания.

Если в процессе тестирования возникают сложности с ответом, то можно воспользоваться подсказками, которые находятся на сайтах: по метрологии - <http://mccm--vv.narod.ru/metrolog/metr.htm>, по сертификации - <http://mccm--vv.narod.ru/sertifik/sert.ht>, по стандартизации - <http://mccm--vv.narod.ru/standart/st.htm>.

В ответах на вопросы по стандартизации и сертификации требуется использовать актуализированные нормативные документы, поэтому при выполнении контрольной работы рекомендуем просмотреть литературные источники на web-странице кафедры АХСиС на сайте института <http://www.nirhtu.ru>

2 Основные понятия в метрологии

аттестация методик (методов) измерений - подтверждение соответствия методик (методов) измерений установленным метрологическим требованиям;

государственный метрологический надзор - контрольная деятельность в сфере государственного регулирования обеспечения единства измерений, осуществляемая уполномоченными федеральными органами исполнительной власти и заключающаяся в систематической проверке соблюдения установленных законодательством Российской Федерации обязательных требований, а также в применении установленных законодательством Российской Федерации мер за нарушения, выявленные во время надзорных действий;

государственный первичный эталон единицы величины - государственный эталон единицы величины, обеспечивающий воспроизведение, хранение и передачу единицы величины с наивысшей в Российской Федерации точностью, утверждаемый в этом качестве в установленном порядке и применяемый в качестве исходного на территории Российской Федерации;

государственный эталон единицы величины - эталон единицы величины, находящийся в федеральной собственности;

единица величины - фиксированное значение величины, которое принято за единицу данной величины и применяется для количественного выражения однородных с ней величин;

единство измерений - состояние измерений, при котором их результаты выражены в допущенных к применению в Российской Федерации единицах величин, а показатели точности измерений не выходят за установленные границы;

измерение – сравнение с мерой (эталоном); это совокупность операций, выполняемых для определения количественного значения величины;

испытания стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа - работы по определению метрологических и технических характеристик однотипных стандартных образцов или средств измерений;

калибровка средств измерений - совокупность операций, выполняемых в целях определения действительных значений метрологических характеристик средств измерений;

поверка средств измерений (далее - поверка) - совокупность операций, выполняемых в целях подтверждения соответствия средств измерений метрологическим требованиям;

методика (метод) измерений - совокупность конкретно описанных операций, выполнение которых обеспечивает получение результатов измерений с установленными показателями точности;

метрологическая служба - организующее и (или) выполняющее работы по обеспечению единства измерений и (или) оказывающее услуги по обеспечению единства измерений структурное подразделение центрального аппарата федерального органа исполнительной власти и (или) его территориального органа, юридическое лицо или структурное подразделение юридического лица либо объединения юридических лиц, работники юридического лица, индивидуальный предприниматель;

метрологическая экспертиза - анализ и оценка правильности установления и соблюдения метрологических требований применительно к объекту, подвергаемому экспертизе.

Метрологическая экспертиза проводится в обязательном (обязательная метрологическая экспертиза) или добровольном порядке;

метрологические требования - требования к влияющим на результат и показатели точности измерений характеристикам (параметрам) измерений, эталонов единиц величин, стандартных образцов, средств измерений, а также к условиям, при которых эти характеристики (параметры) должны быть обеспечены;

обязательные метрологические требования - метрологические требования, установленные нормативными правовыми актами Российской Федерации и обязательные для соблюдения на её территории;

передача единицы величины - приведение единицы величины, хранимой средством измерений, к единице величины, воспроизводимой эталоном данной единицы величины или стандартным образцом;

прослеживаемость - свойство эталона единицы величины или средства измерений, заключающееся в документально подтвержденном установлении их связи с государственным первичным эталоном соответствующей единицы величины посредством сличения эталонов единиц величин, поверки, калибровки средств измерений;

прямые измерения - измерения, при которых искомое значение физической величины получают непосредственно от средства измерений;

косвенные измерения – измерения, при которых определение искомого значения физической величины производится на основании результатов прямых измерений других физических величин, функционально связанных с искомой.

совместные измерения – одновременные измерения двух или нескольких не одноименных величин для определения зависимости между ними.

совокупные измерения – одновременные измерения нескольких одноименных величин, при которых искомое значение находят путем решения системы уравнений.

сличение эталонов единиц величин - совокупность операций, устанавливающих соотношение между единицами величин, воспроизводимых эталонами единиц величин одного уровня точности и в одинаковых условиях;

средство измерений - техническое средство, предназначенное для измерений;

стандартный образец состава- образец вещества (материала) с установленными по результатам испытаний значениями одной и более величин, характеризующих состав или свойство этого вещества (материала);

технические системы и устройства с измерительными функциями – технические системы и устройства, которые наряду с их основными функциями выполняют измерительные функции;

технические требования к средствам измерений - требования, которые определяют особенности конструкции средств измерений (без ограничения их технического совершенствования) в целях сохранения их метрологических характеристик в процессе эксплуатации средств измерений, достижения достоверности результата измерений, предотвращения несанкционированных настройки и вмешательства, а также требования, обеспечивающие безопасность и электромагнитную совместимость средств измерений;

тип средств измерений - совокупность средств измерений, предназначенных для измерений одних и тех же величин, выраженных в одних и тех же единицах величин, основанных на одном и том же принципе действия, имеющих одинаковую конструкцию и изготовленных по одной и той же технической документации;

тип стандартных образцов состава- совокупность стандартных образцов одного и того же назначения, изготавливаемых из одного и того же вещества (материала) по одной и той же технической документации;

утверждение типа стандартных образцов или типа средств измерений – документально оформленное в установленном порядке решение о признании соответствия типа стандартных образцов или типа средств измерений метрологическим и техническим требованиям (характеристикам) на основании результатов испытаний стандартных образцов или средств измерений в целях утверждения типа;

этalon единицы величины - техническое средство, предназначенное для воспроизведения, хранения и передачи единицы величины;

точность измерений – степень приближения результатов измерений к условно истинному (опорному) значению измеряемой величины.

При измерении неизбежно возникают **погрешности измерений** – это алгебраическая разность между полученным и истинным (опорным) значением измеряемой величины:

$$\Delta x = x - X,$$

где x – измеренное значение величины;

X – условно истинное (опорное) значение величины.

Различают абсолютную и относительную погрешности:

абсолютная погрешность измерения ΔX выражается в единицах измеряемой величины

относительная погрешность измерения величины выражается в относительных единицах или в процентах от ее значения: $\delta_x = \frac{\Delta X}{x}$.

По характеру возникновения погрешности подразделяются на:

- **систематические** – погрешности, которые в процессе измерений остаются постоянными по знаку или по величине;

- **случайные** – погрешности, которые при повторных измерениях дают различные по величине и знаку значения.

Случайные погрешности определяют по результатам некоторого числа повторных измерений с использованием математической статистики.

- **промахи** – грубые погрешности, которые превышают случайные погрешности. Они являются результатом ошибки наблюдателя; такие данные исключают из дальнейшего рассмотрения.

результат измерений - значение характеристики, полученное выполнением регламентированного метода измерений;

правильность - степень близости среднего значения, полученного на основании большой серии результатов измерений, к принятому опорному значению.

Примечания: Показателем правильности обычно является значение систематической погрешности. Правильность понимают иногда как "точность среднего значения". Однако такое употребление не рекомендуется;

стандартное (среднеквадратическое) отклонение воспроизводимости - стандартное (среднеквадратическое) отклонение результатов измерений (или испытаний), полученных в условиях воспроизводимости;

стандартное (среднеквадратическое) отклонение повторяемости – стандартное (среднеквадратическое) отклонение результатов измерений (или испытаний), полученных в условиях повторяемости.

2.1 Задачи измерения и контроля в химии и химической технологии

Любую производственную цепочку можно представить как совокупность пяти элементов:

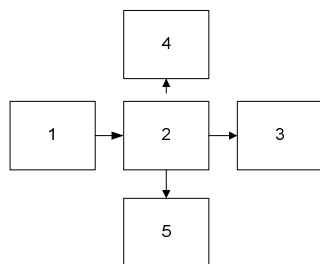


Рис. 1 Элементы производственной цепочки

- 1 – сырье, материалы, энергоресурсы;
- 2 – технологический процесс;
- 3 – продукция;
- 4 – газовые выбросы;
- 5 – сточные воды и твердые отходы.

Любой элемент подвергается периодическому или непрерывному контролю. Требования к составляющим производственной цепочки часто сведены в одном нормативном документе, который носит название «технологический регламент».

Контроль – это сравнение с нормой (требованиями). Результат контроля – решение: годен/не годен; соответствует/ не соответствует. Контроль чаще всего невозможен без измерений.

Измерение – есть сравнение с мерой (эталоном). Результат однократного измерения – число, а многократного – доверительный интервал.

Полученные в результате измерения значения сравниваются с нормой и на основании сравнения принимается решение о соответствии.

Контроль качества сырья и материалов носит название входного контроля. Его задача – не допустить поступления бракованных исходных веществ в технологический процесс.

Контроль качества продукции называется выходным контролем. Его задача – не допустить поставки бракованной продукции потребителю.

Значение технических показателей качества сырья, материалов, продукции нормированы в технических условиях, спецификациях, формульных картах, договорах, контрактах.

Требования к показателям безопасности продукции и процессов ее производства сведены в технических регламентах.

Контроль за соответствием элементов 1 и 3 требованиям осуществляет отдел технического контроля (ОТК) или отдел качества (ОК) организации. Основными техническими показателями качества химической продукции являются: массовая доля основного вещества и массовые доли примесей. Измерение этих показателей проводится методами количественного химического анализа (КХА).

Химические измерения в технологии имеет ограниченное применение. КХА используется в оценке качества катализаторов в определение концентрации полупродуктов и побочных веществ. Эти измерения проводятся силами цеховых лабораторий. При управлении технологическим процессом наибольшее значение имеют измерения

таких физических величин как температура, давление, расходов сырья, теплоносителей. Эти параметры измеряются непрерывно и автоматически. Ответственность за поддержание оптимальных значений этих величин несут операторы химико-технологических процессов. Поддержание системы измерения в работоспособном состоянии осуществляется силами инженеров по контрольно-измерительным приборам и автоматике (КИПиА).

Экологическое законодательство РФ требует от производителя соблюдения норм на выбросы в атмосферу, воду и твердые отходы.

Контроль за выбросами осуществляется по согласованным с государством методикам силами санитарных лабораторий организаций. Контроль за деятельностью лабораторий и соблюдением норм на выбросы осуществляют государственные надзорные органы.

2.2 Особенности химической метрологии

Количественный химический анализ (КХА) имеет ряд специфических особенностей:

1. Широкое использование меры количества вещества – моль.

Для перевода количества вещества n_A в массу m_A необходимо:

$$m_A = n_A \cdot M_A,$$

где n_A - количество вещества, моль;

m_A - масса вещества А, г.;

M_A - молярная масса вещества А, г/моль.

2. Оригинальный набор метрологических терминов:

- Аналитический сигнал – любая, доступная измерению физическая величина, пропорциональная массе, либо

концентрации анализируемого компонента в пробе. Например, в титриметрии – это объем титранта, пошедшего на титрование вплоть до точки эквивалентности.

- Точка эквивалентности – момент титрования, при котором число моль-эквивалентов определяемого вещества равно числу моль-эквивалентов титранта.
- Индикатор – раствор вещества, меняющего свою окраску в точке эквивалентности.
- Применение специфических средств измерения:
 - аналитические весы. Позволяют взять навеску в пределах $0 \div 200$ г. Погрешность аналитических весов второго класса точности составляет $2 \cdot 10^{-4}$ г на одну операцию взвешивания.
 - мерная колба. Служит для приготовления стандартных растворов и растворов пробы. Метрологические характеристики мерных колб приведены в приложении 5.
 - пипетка. Служит для отбора точно известного объема раствора.
 - бюретка. Используется для дозирования раствора титранта вплоть до точки эквивалентности.

В КХА, проводимых для технических целей, используются средства измерения второго класса точности.

3. Использование в качестве эталонов стандартных образцов состава (СО) или аттестованных смесей (АС).

4. Калибровка средств измерения в КХА осуществляется не раз в год, а перед каждой серией измерений. Она производится по стандартным образцам состава или стандартными растворами (АС).

5. Процедура измерения в КХА представляет собой многостадийный процесс (рис.2).

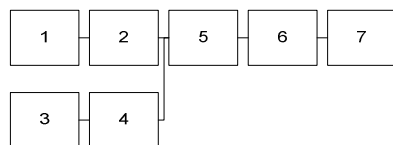


Рис.2 Этапы количественного химического анализа

- 1 – проботбор;
- 2 – пробоподготовка;
- 3 – приготовление стандартного раствора;
- 4 – калибровка средства измерения;
- 5 – измерение;
- 6 – обработка аналитического сигнала;
- 7 – представление результата измерения.

Проботбор должен обеспечивать представительность пробы взятой для анализа. Представительная проба имеет качественный и количественный состав тождественный среднему составу объекта измерения.

Для твердых объектов практикуют взятие частей пробы из различных точек, помол, просеивание пробы через сито и квартование для сокращения массы до рекомендованных методикой значений.

Для жидких объектов используют различные способы гомогенизации пробы.

Для газов регламентируют скорость и время аспирации анализируемого газа через систему поглощения.

Пробоподготовка позволяет перевести определяемый компонент в аналитически удобную форму. Она предусматривает растворение, образование окрашенного соединения, экстракцию и т.д.

Стадии пробоотбора и пробоподготовки вносят наибольшую погрешность в результат измерения.

6. Оригинальные приемы количественного анализа.

В титриметрии применяют прямое, обратное и косвенное титрования.

В физико-химических методах наибольшее применение получили приемы абсолютной градуировки, внешнего или внутреннего стандарта, добавок.

2.3 Оценка прецизионности

2.3.1 Случайные погрешности

Согласно ГОСТ Р ИСО серии 5725 точность измерения описывается двумя терминами: «правильность» и «прецизионность».

Точность характеризует степень близости результата измерений к истинному или принятому опорному значению. Термин точность включает в себя сочетание случайной и общей систематической погрешности измерений. Случайная погрешность искажает результат произвольным образом. Факторы, вызывающие отклонение, не поддаются контролю. Для характеристики случайной составляющей погрешности используется понятие «прецизионность».

Прецизионность характеризует степень близости друг к другу независимых результатов измерений, полученных в конкретных регламентированных условиях.

Прецизионность не имеет отношения к истинному или установленному значению измеренной величины. Она характеризует разброс вокруг среднего значения.

Для совокупности измерений, подчиняющихся нормальному закону распределения наилучшей оценкой генерального среднего (математического ожидания) является среднее арифметическое $\bar{X}$.

$$\bar{X} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i}{n}, \text{ где}$$

X_i - результат единичного измерения;

n - число параллельных измерений величины постоянного размера.

Меру прецизионности вычисляют как стандартное отклонение результата измерения σ . Чем меньше разброс, т.е. величина σ , тем выше прецизионность. По известной величине σ можно оценить доверительный интервал, в который попадает результат единичного измерения X_i при определенной доверительной вероятности P . В технических измерениях принята доверительная вероятность $P=0,95$. Доверительный интервал единичного измерения при данной доверительной вероятности оценивается выражением:

$$\bar{X} \pm 1,96\sigma_{X_i},$$

а доверительный интервал среднего значения соответственно:

$$\bar{X} \pm 1,96\sigma_{\bar{X}}$$

На практике при ограниченном числе параллельных измерений для оценки σ используют среднее квадратическое отклонение S_{X_i} единичного результата X_i :

$$S_{X_i} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$$

Или среднее квадратическое отклонение среднего $S_{\bar{X}}$.

$$S_{\bar{X}} = \frac{S_{X_i}}{\sqrt{n}}$$

Увеличение числа параллельных измерений улучшает прецизионность в $\sqrt{n}$ раз. Иногда оперируют понятием относительного $S_{r(\bar{X})}$:

$$S_{r(\bar{X})} = \frac{S_{\bar{X}}}{\bar{X}}$$

При ограниченном числе параллельных измерений доверительный интервал равен:

$$\bar{X} \pm t_{\alpha,n} S_{\bar{X}} \quad \text{или} \quad \bar{X} \pm t_{\alpha,n} \cdot \frac{S_{X_i}}{\sqrt{n}}, \text{ где}$$

$t_{\alpha,n}$ - коэффициент Стьюдента, зависящий от числа параллельных измерений n и доверительной вероятности P (приложение 2).

Результат единичного измерения, отличающийся от среднего значения на величину более 3σ ($3S_{X_i}$) считается грубым промахом (3σ - критерий):

$$|X_i - \bar{X}| \geq 3\sigma - \text{грубый промах}$$

Этим критерием можно пользоваться при числе параллельных измерений n более 10. При меньшем числе измерений используют Q-критерий. Для его реализации необходимо расположить все результаты по убывающему или возрастающему ранжиру. Сомнительное значение

обязательно будет находиться либо в начале, либо в конце ряда. Находят разность между ним и соседним членом ряда. Эту разность делят на размах варьирования. Полученное значение сравнивают с табличным значением Q-критерия (приложение 1).

Если $Q \leq Q_{\text{табл}}$, то сомнительное значение отбрасывать нельзя. Если $Q \geq Q_{\text{табл}}$, то сомнительное значение отбрасывают.

Пример: При определении массовой доли меди в техническом продукте получены следующие результаты, ранжированные по возрастанию: 5,95; 6,04; 6,08; 6,23. Следует ли исключать последнее значение?

Решение: Рассчитывают размах варьирования:

$$R = X_{\text{max}} - X_{\text{min}} = 6,23 - 5,95 = 0,28$$

Находят среднее значение:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} = \frac{5,95 + 6,04 + 6,08 + 6,23}{4} = 6,075$$

Рассчитывают разность:

$$X_{\text{max}} - \bar{X} = 6,23 - 6,075 = 0,155$$

Рассчитывают функцию Q:

$$Q = \frac{X_{\text{max}} - \bar{X}}{R} = \frac{0,155}{0,28} = 0,55$$

Сравнивают $Q_{0,55}$ с $Q_{\text{табл}} = 0,77$. $Q \leq Q_{\text{табл}}$, следовательно результат 6,23 отбрасывать нельзя.

Пример. Оцените доверительный интервал фотометрического определения олова по четырем параллельным определениям. Результаты параллельных измерений %: 4,80; 4,64; 4,84; 4,61.

Решение: Находят средний арифметический результат $\bar{X}$:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} = \frac{4,80 + 4,64 + 4,84 + 4,61}{4} = 4,72$$

Значение стандартного отклонения S_{X_i} рассчитывают по

формуле $S_{X_i} = \sqrt{\frac{(X_i - \bar{X})^2}{n-1}}$:

$$S_{X_i} = \sqrt{\frac{(4,80 - 4,72)^2 + (4,64 - 4,72)^2 + (4,84 - 4,72)^2 + (4,61 - 4,72)^2}{3}} = 0,114$$

Тогда стандартное отклонение среднего арифметического будет:

$$S_{\bar{X}} = \frac{S_{X_i}}{\sqrt{n}} = \frac{0,114}{\sqrt{4}} = 0,057$$

По таблице Стьюдента (приложение 2) для доверительной вероятности $P = 95\%$ и числа степеней свободы $f = n - 1 = 4 - 1 = 3$ коэффициент Стьюдента равен 3,18.

Тогда погрешность единичного результата:

$$\Delta X_i = \pm t_{Pf} \cdot S_{X_i} = \pm 3,18 \cdot 0,114 = 0,36 = 0,4$$

и доверительный интервал единичного результата будет находиться в пределах $4,7 \pm 0,4$, т.е. от 4,3 до 5,1 %.

Погрешность среднего результата:

$$\Delta \bar{X} = \pm t_{Pf} \cdot S_{\bar{X}} = \pm 3,18 \cdot 0,057 = 0,18$$

И доверительный интервал среднего будет находиться в пределах $4,7 \pm 0,2$, т.е. от 4,5 до 4,9.

2.3.2 Повторяемость и воспроизводимость результатов измерения

Повторяемость (сходимость) характеризует прецизионность в условиях повторяемости. Условия повторяемости характеризуют однородность измерений. Измерения, проведенные по одной и той же методике на идентичных объектах, остаются однородными, если они проведены:

- в одной лаборатории;
- одним оператором;
- на одном средстве измерения;
- в одних и тех же условиях калибровки;
- короткий промежуток времени.

Воспроизводимость характеризует прецизионность в условиях воспроизводимости т.е. условиях когда результаты измерений получают одним и тем же методом, на идентичных объектах с нарушением условий однородности измерений.

Воспроизводимостью результатов измерений оперируют при возникновении спорных ситуаций между лабораториями поставщика и потребителя при контроле качества продукции.

2.3.3 Сравнение результатов измерений

Сравнение результатов измерений одной партии продукта, полученных в двух лабораториях 1 и 2 осуществляется в два этапа. Пусть в лабораториях проведено по n_1 и n_2 параллельных измерений проб продукта соответственно.

Рассчитаны значения $\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$, $S_{\bar{X}_1}$ и $S_{\bar{X}_2}$.

Первый этап сравнения: оценка равнозначности дисперсий с помощью F-критерия.

Из двух значений $S_{\bar{X}_1}$ и $S_{\bar{X}_2}$ выбирают большее. Пусть $S_{\bar{X}_1} > S_{\bar{X}_2}$. Рассчитывают значение функции:

$$F = \frac{S_{\bar{X}_1}^2}{S_{\bar{X}_2}^2}$$

Т.к. $S_{\bar{X}_1} > S_{\bar{X}_2}$, то значение F всегда больше единицы.

Полученное значение F сравнивают с табличным значением критерия $F_{таб.}$ при $P = 0,95$, $f_1 = n_1 - 1$ и $f_2 = n_2 - 1$. (приложение 3).

Если $F \leq F_{таб.}$, то измерения равнозначны и лучшей оценкой стандартного отклонения σ будет средневзвешенное $S_{\bar{X}}$:

$$S_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)S_{\bar{X}_1}^2 + (n_2 - 1)S_{\bar{X}_2}^2}{n_1 + n_2 - 2}}$$

Второй этап. Сравнение средних значений по t – критерию.

Рассчитывают значение функции вида:

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{S_{\bar{X}}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}}$$

Сравнивают полученное значение t с табличным значением коэффициента Стьюдента при $P = 0,95$ и $f = n_1 + n_2 - 2$ (приложение 2).

Если $t \leq t_{таб.}$, то различия в $\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$ статистически не значимы и лучшей оценкой генерального среднего будет:

$$\bar{X} = \frac{\bar{X}_1 + \bar{X}_2}{2}$$

Как отмечено ранее, при $n > 20$ различие между распределением Стьюдента и нормальным распределением невелико, в этом случае

можно вместо t_{pf} использовать величину Z_p -значение соответствующего коэффициента для нормального распределения. Для $P=0,95$ $Z_p=1,96$.

$$\Delta \bar{X} = \pm \frac{t_{pf} \cdot S_{X_1}}{\sqrt{n}} \quad (\text{для } n = 3 - 20)$$

$$\Delta \bar{X} = \pm \frac{Z_p \cdot \sigma_{X_1}}{\sqrt{n}} \quad (\text{для } n > 20)$$

Для заданной доверительной вероятности при $n \rightarrow \infty$ $t_{pf} \rightarrow Z_p$, а $S_{\bar{X}} \rightarrow \sigma_{\bar{X}}$.

Часто величина стандартного отклонения результатов химического анализа мало изменяется при изменении содержания определяемого вещества (в не очень широких пределах). В этом случае для расчета S можно использовать объединенные данные нескольких серий анализов.

Пример: Образец минерала содержащего оксид меди (II) подвергнут анализу в двух лабораториях. В первой лаборатории получены результаты: 38,20; 38,00; 37,66; во второй лаборатории – 37,70; 37,65; 37,55. Оценить, значимо ли различаются результаты, полученные в двух лабораториях.

Решение: Вычисляют средние значения результатов, полученных в каждой лаборатории.

Сначала вычисляют среднее значение для каждого метода:

$$\bar{X}_1 = \frac{38,20 + 38,00 + 37,66}{3} = 37,95;$$

$$\bar{X}_2 = \frac{37,70 + 37,65 + 37,55}{3} = 37,63;$$

Рассчитывают дисперсии выборок:

$$S_1^2 = \frac{(38,20 - 37,95)^2 + (38,00 - 37,95)^2 + (37,66 - 37,95)^2}{3 - 1} = 0,07453$$

$$S_2^2 = \frac{(37,70 - 37,63)^2 + (37,65 - 37,63)^2 + (37,55 - 37,63)^2}{3 - 1} = 0,00583$$

$$\text{Поскольку } S_1^2 > S_2^2, \text{ то } F = \frac{S_1^2}{S_2^2} = \frac{0,07453}{0,00583} = 12,78.$$

Табличное значение критерия Фишера для $f_1=f_2=2$ при $P=0,95$ $F_{табл} = 19,2$ больше F, следовательно методы равноточны.

Рассчитывают средневзвешенное значение дисперсии:

$$\hat{S}^2 = \frac{f_1 \cdot S_1^2 + f_2 \cdot S_2^2}{n_1 + n_2 - 2} = \frac{2 \cdot 0,07453 + 2 \cdot 0,00583}{3 + 3 - 2} = 0,04018$$

Величина

$$t = \frac{\bar{X}_1 - \bar{X}_2}{\sqrt{\hat{S}^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 \cdot n_2}{n_1 + n_2}} = \frac{37,95 - 37,63}{\sqrt{0,04018}} \cdot \sqrt{\frac{3 \cdot 3}{3 + 3}} = 1,96$$

Значение $t_{табл}$ при $P=0,95$ и $f=f_1+f_2=4$ равно 2,776, $t_{табл} > t$,

поэтому разница в средних $\bar{X}_1$ и $\bar{X}_2$ статистически не значима.

2.4 Оценка систематической погрешности

Систематическая погрешность представляет собой разность между математическим ожиданием, генеральным средним результатов измерений и истинным или принятым опорным значением.

Принятое опорное значение – это значение, которое служит в качестве согласованного для сравнения. Оно может быть получено как:

- теоретическое или установленное значение, базирующееся на научных принципах. В качестве такого значения может выступать любая физико-химическая константа;

- приписанное или аттестованное значение, базирующееся на экспериментальных работах национальной либо международной организации. Носителями таких значений являются международные эталоны физических величин.

В химии роль опорных элементов выполняют государственные стандартные образцы состава (ГСО);

- согласованное или аттестационное значение, базирующееся на совместных экспериментальных работах научной или инженерной группы.

В химии широкое распространение получили отраслевые стандарты состава (СО) и аттестационные смеси (АС).

Значение систематической погрешности обычно является показателем правильности. Правильность характеризует степень близости результата измерений к принятому опорному значению.

Систематическая погрешность в отличие от случайной остается неизменной или закономерно изменяется в ходе измерения. Различают аддитивную и мультипликативную систематическую погрешность. Зависимость аналитического сигнала от концентрации определяемого вещества вида:

$$J = K \cdot C,$$

может быть представлена графически кривой 1 проходящей через начало координат (рис.3).

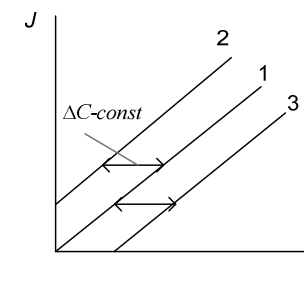


Рис. 3 Влияние аддитивной систематической погрешности на аналитический сигнал

Зависимость, искаженная аддитивной погрешностью, смещена от исходной кривой 1 на постоянную величину $+\Delta C$ (кривая 3) или $-\Delta C$ (кривая 2).

Систематическая погрешность, пропорциональная величине аргумента, называется мультипликативной погрешностью (Рис.4).

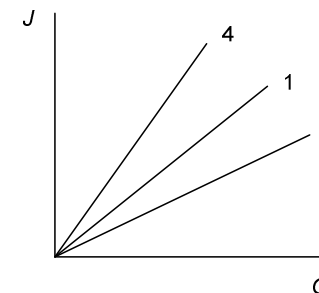


Рис.4 Влияние мультипликативной погрешности на аналитический сигнал

Зависимости искаженные мультипликативной погрешностью представлены на рис 4 (кривые 4 и 5). Систематическая погрешность

результата измерения делится на погрешность метода измерения и внутрилабораторную составляющую систематической погрешности.

Систематические погрешности можно условно разделить на неисключенные (НСП) и неучтенные.

2.4.1 Оценка неисключенной систематической погрешности

Природа неисключенной систематической погрешности (НСП) и ее величины известны. Она обусловлена несовершенством средств измерения, чистотой реактивов, неполнотой протекания реакций и т.д.

При суммировании составляющих НСП их величины рассматривают как случайные с равномерным законом распределения:

$$\Theta = K \cdot \sqrt{\sum \Theta_i^2}, \text{ где}$$

Θ_i - величина относительной i -той составляющей НСП, %;

K - коэффициент, определяемый принятой доверительной вероятностью. При $P = 0,95$, $K = 1,1$;

Θ - общая НСП результата измерения, %.

Пример оценки НСП представлен ниже.

Пример: Оцените НСП приготовления 0,1 м раствора хлорида калия из реактива с содержанием основного вещества не менее 99,9 % в мерной колбе вместимостью 200 мл.

Решение: Рассчитывают массу хлорида калия необходимую для приготовления раствора заданной концентрации:

$$m_{KCl} = \frac{C_{KCl} \cdot V}{1000} \cdot M_{KCl}, \text{ где}$$

C_{KCl} - молярная концентрация раствора, моль/л;

V - объем мерной колбы, мл;

M_{KCl} - молярная масса вещества, г/моль.

$$m_{KCl} = \frac{0,1 \cdot 200}{1000} \cdot 74,55 = 1,4910 \text{ г}$$

Погрешность, связанная с чистотой реактива, равна 0,1 %.

Данную навеску следует взвесить на аналитических весах второго класса. Согласно паспорту на весы, абсолютная погрешность взвешивания составляет $2 \cdot 10^{-4}$ г на одно измерение. Навеска вещества представляет собой результат двух взвешиваний

$$m_H = m_{H+B} \cdot m_B, \text{ где}$$

m_H - масса навески, г;

m_B - масса бюкса, г;

m_{H+B} - масса бюкса с навеской, г.

Абсолютная погрешность взвешивания Δm составляет $4 \cdot 10^{-4}$, а Θ_2 равно:

$$\Theta_2 = \frac{\Delta m}{m_H} \cdot 100\% = \frac{4 \cdot 10^{-4}}{1,4910} \cdot 100 = 0,027\%$$

Навеску количественно переносят в мерную колбу вместимостью 200 мл второго класса точности и доводят до метки дистиллированной водой. Абсолютная погрешность мерной колбы составляет 0,2 мл (приложение 4), а Θ_3 равно:

$$\Theta_3 = \frac{\Delta V}{V_{M.K}} \cdot 100 = \frac{0,2}{200} \cdot 100 = 0,1\%$$

Общая НСП равна:

$$\Theta = 1,1 \cdot \sqrt{\Theta_1^2 + \Theta_2^2 + \Theta_3^2} = 1,1 \cdot \sqrt{0,1^2 + 0,027^2 + 0,1^2} = 0,16\%$$

2.4.2 Выявление и оценка неучтенной систематической погрешности

Неучтенная систематическая погрешность опасна тем, что оператор не догадывается о ее присутствии и, как следствие, получает искаженный результат.

Чтобы избежать этого, метрологические правила предписывают до начала измерений:

- выявить неучтенную систематическую погрешность;
- оценить ее величину;
- определить источник этой погрешности;
- предпринять одно из ниже перечисленных действий:
 - а) исключить причину и погрешность;
 - б) если первое невозможно, то компенсировать погрешность;
 - в) если невозможно первое и второе, то внести поправку в результат.

Для выявления и оценки размера неучтенной систематической погрешности используют эталоны физических величин, а в химических измерениях стандартные образцы состава.

Пример: Методика быстрого определения серы в керосине опробована на наличие систематической погрешности. Стандартный образец керосина содержащий 0,123 % серы подвергнут анализу. Получены следующие результаты измерений, %: 0,112; 0,118; 0,115; 0,119. оцените с использованием t-критерия наличие неучтенной систематической погрешности метода.

Решение: Находят среднее значение результата:

$$\bar{X} = \frac{\sum X_i}{n} = \frac{0,112 + 0,118 + 0,115 + 0,119}{4} = 0,1160$$

Рассчитывают среднее квадратическое отклонение среднего:

$$S_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{\sum (X_i - \bar{X})^2}{n \cdot (n-1)}} = \sqrt{\frac{(0,004)^2 + (0,002)^2 + (0,001)^2 + (0,003)^2}{4 \cdot 3}} = 0,0017$$

Находят разницу между средним результатом измерения и аттестованным значением стандартного образца:

$$\bar{X} - a = 0,0116 - 0,123 = -0,007, \text{ где}$$

a – аттестованное значение содержания серы в стандартном образце.

Определяют статистически значимо ли различие. Для этого рассчитывают функцию вида:

$$t = \frac{|\bar{X} - a|}{S_{\bar{X}}} = 4,12$$

Сравнивают полученное значение с табличным значением коэффициента Стьюдента при $P = 0,095$ и $f = 3$ (приложение 2)

$$t_{\text{табл}} = 3,12$$

$$t > t_{\text{табл}}$$

Различие статически значимо, следовательно, методикаотягощена неучтенной систематической погрешностью. Величина этой погрешности равна (-0,007).

2.5 Контрольные задания по метрологии

2.5.1 Контрольные вопросы (Р1)

1. Физическая величина. Мера и размер физической величины. Система единиц физических величин.

2. Роль и место метрологии в реализации взаимодействия между потребителем, производителем, государством и органом по сертификации.

3. Задачи измерения и контроля в химии и химической технологии.

4. Постулаты метрологии и их отражение в законе «Об обеспечении единства измерения»

5. Виды средств измерения Метрологические характеристики средств измерения. Нормирование погрешности средств измерения. Класс точности Калибровка и поверка средств измерения.

6. Виды деятельности, предусмотренные законом «Об обеспечении единства измерения». Государственные органы, обеспечивающие исполнение закона.

7. Источники и виды погрешности. Абсолютная и относительная погрешность измерения.

8. Систематическая погрешность (аддитивная, мультипликативная, неучтенная, неисключенная). Точность и правильность результата измерения.

9. Случайная погрешность. Оценка среднего. СКО единичного и среднего результата измерения. Повторяемость(сходимость) и воспроизводимость результата измерения.

10. Оценка доверительного интервала единичного и среднего результата измерения при известной σ и по величине СКО.

11. Сравнение результатов измерения. Оценка равнозначности результатов. Сравнение средних.

12. Роль эталонов в обеспечении единства измерения. Первичные вторичные и рабочие эталоны. Стандартные образцы состава. Химические реактивы, как средство обеспечения единства измерения

13. Виды измерений. Прямые, косвенные, совокупные и совместные измерения. Однократные и многократные измерения Формирование результата при однократных и многократных измерениях

14. Измерительные шкалы и их свойства

15. Объекты государственной системы обеспечения единства измерения.

2.5.2 Контрольные задачи (Р1)

1. Оцените неисключенную систематическую погрешность (НСП) приготовления раствора вещества заданной концентрации C с использованием мерной колбы вместимостью V .

№ п/п	Вещество	Массовая доля основного вещества %, не менее	Мерная колба вместимостью V	Молярная концентрация раствора C , моль/л
1	KJ	99,5	100	0,1
2	KJ	99,0	200	0,3
3	KJ	99,5	500	0,5
4	KJ	99,0	1000	0,01
5	$K_2Cr_2O_7$	99,9	100	0,1
6	$K_2Cr_2O_7$	99,9	250	0,3
7	$K_2Cr_2O_7$	99,9	500	0,5
8	$K_2Cr_2O_7$	99,9	1000	0,01
9	KBr	99,5	100	0,5
10	KBr	99,0	200	0,3
11	KBr	99,5	500	0,1
12	KBr	99,0	1000	0,01

13	Na ₂ SO ₄	99,5	100	0,5
14	Na ₂ SO ₄	99,5	250	0,3
15	Na ₂ SO ₄	99,5	500	0,1
16	Na ₂ SO ₄	99,5	1000	0,01
17	NaSCN	99,0	100	0,5
18	NaSCN	98,0	200	0,3
19	NaSCN	99,0	500	0,1
20	NaSCN	98,0	1000	0,01

2. При анализе воды на содержание сульфатов получены следующие результаты $[SO_4^{2-}]$, мг/л: 6,08; 6,13; 6,03; 6,18; 6,11. представьте результат анализа с доверительной вероятностью 0, 95.

3. При фотометрическом определении меди в растворе получили следующие результаты, г/л:

$$3,2 \cdot 10^{-3}; 3,6 \cdot 10^{-3}; 2,9 \cdot 10^{-3}; 3,0 \cdot 10^{-3}; 3,3 \cdot 10^{-3}.$$

Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 95\%$).

4. При фотометрическом определении сурьмы в сплаве получены следующие результаты, %: 0,321; 0,317; 0,329; 0,327. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 95\%$).

5. Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 95\%$) по результатам определения содержания кальция в минеральной воде, г/л: 0,170; 0,161; 0,183; 0,158; 0,175; 0,166; 0,155.

6. Вычислите доверительные интервалы определения содержания ацетилсалициловой кислоты в лекарственном препарате при $P = 95\%$ и $P = 99\%$, если по результатам анализа содержание кислоты в одной таблетке составило, г: 0,493; 0,510; 0,528; 0,472; 0,508.

7. В трех параллельных образцах катализаторов определена массовая доля никеля, %: 23,1; 22,4; 23,7. Найдите границы доверительного интервала среднего значения массовой доли Ni и относительную погрешность анализа при $P=0,95$

8. При определении содержания п-аминобензолсульфамида в лекарственном препарате «стрептоцид» получены следующие результаты, %: 0,310; 0,298; 0,290; 0,307; 0,306; 0,285; 0,325. Оцените наличие грубого промаха и выполните статистическую обработку результатов при $P=0,95$.

9. При фотометрическом определении меди в почве получены следующие результаты, %:

$$4,82 \cdot 10^{-3}; 4,65 \cdot 10^{-3}; 2,9 \cdot 10^{-3}; 4,93 \cdot 10^{-3}; 4,59 \cdot 10^{-3}; 5,48 \cdot 10^{-3}; 4,77 \cdot 10^{-3}.$$

Вычислите стандартное отклонение единичного определения и доверительный интервал среднего значения ($P = 95\%$).

10. Рассчитайте число параллельных измерений необходимых для получения доверительного интервала $\pm \Delta = 0,006$ ($P = 95\%$) при определении содержания хрома фотометрическим методом в сплаве, содержащем 0,025 % хрома, если $\sigma = 0,0047$.

11. Сколько следует сделать параллельных определений при доверительной вероятности 95 %, чтобы относительная погрешность определения содержания железа в природной воде не превышала 10 %, если известны среднее содержание 0,35 мг/л и стандартное отклонение 0,017.

12. Рассчитайте необходимое число параллельных измерений при определении массовой доли новокаина в лекарственном препарате. Доверительный интервал $\pm \Delta$ должен быть равен 0,02 % при вероятности 99 %, если известно $\sigma = 0,016$.

13. При перманганатометрическом определении железа в стали получены следующие результаты, %: 83,7; 85,2; 81,6. Сколько параллельных определений необходимо выполнить, чтобы относительную погрешность анализа снизить до 2,5 % при доверительной вероятности 95 %.

14. При установлении влажности зерна получены следующие результаты, %: 12,5; 13,1; 11,8; 14,0. Рассчитайте число параллельных определений, при котором относительная погрешность анализа не выше 5 % при доверительной вероятности 95 %.

15. Сколько параллельных измерений необходимо выполнить, чтобы с вероятностью 90 % уложиться в интервал 1,53-1,61 мг/л Cu для раствора с содержанием меди 1,58 мг/л, если предварительно известно, что $\sigma = 0,70$.

16. Методика фотометрического определения алюминия в медном сплаве характеризуется $\sigma = 1 \cdot 10^{-3}\%$. Сколько определений необходимо сделать, чтобы с вероятностью 99 % результат определения алюминия попал в интервал $\pm 9 \cdot 10^{-4}\%$.

17. При определении содержания железа в стали методами перманганатометрического и дихроматометрического титрования получены соответственно следующие результаты, %: 88,2; 87,9; 88,6 и 90,1; 89,8; 90,3; 89,2. можно ли объединить данные, полученные обоими методами, для вычисления общего результата анализа?

18. Иодометрический анализ двух партий медного купороса показал соответственно следующие результаты содержания массовой доли основного вещества, %: I – 98,2; 98,7; 97,8 и II – 97,1; 97,7; 97,3. Можно ли объединить обе партии в одну? Используйте доверительную вероятность 95 %.

19. При определении массовой доли никеля в образце сплава разными методами получены следующие результаты, %: I – 17,4; 16,9; 17,7 и II – 16,8; 17,1; 16,5; 16,9. можно ли объединить эти данные в одну выборку для расчета результата анализа?

20. Возможно ли объединение двух партий химического реактива, если при определении массовой доли основного вещества получены следующие результаты, %: I – 92,3; 93,1; 91,7 и II – 93,4; 94,2; 94,9; 92,9. используйте доверительную вероятность 95 %.

21. При определении активного хлора в хлорной извести получены следующие результаты, %: 36,65; 36,13; 36,73; 36,57. оценить по Q-критерию, являются ли крайние значения грубыми промахами.

22. При определении массовой доли хлора (%) в пробе твердого хлорида получены следующие результаты:
59.83; 60.04; 60.45; 59.88; 60.33; 60.24; 60.28; 59.77.

Оцените:

- арифметическое среднее;
- СКО единичного измерения;
- СКО среднего;
- относительное СКО среднего;
- доверительные интервалы при $P = 0,95$ и $P = 0,99$.

23. При определении атомной массы углерода получены следующие результаты атомных единиц массы:
12.0080; 12.0095; 12.0097; 12.0101; 12.0102; 12.0106; 12.0111; 12.0113; 12.0118; 12.0120.

Оцените:

- арифметическое среднее;
- СКО единичного измерения;
- СКО среднего;

- относительное СКО среднего;
- доверительные интервалы при $P = 0,90$ и $P = 0,95$.

24. При проверке метода пробы стандартного образца, содержащего точно 400 мг Са, подвергнуты анализу. Результаты измерений (мг) представлены ниже:

398; 396; 398; 392; 393; 401.

Отягощен ли метод неучтенной систематической погрешностью ($P = 0,95$)?

25. При определении массовой доли серы (%) в образцах мазута атомно-абсорбционным методом получены следующие результаты:

образец 1 0.50; 0.46; 0.48; 0.52.

образец 2 1.96; 1.92; 2.01.

Оцените равнозначность определения ($P = 0,95$). Если измерения равнозначны, то проведите оценку объединенной СКО.

26. При спектрофотометрическом определении нитрилтриуксусной кислоты в пробах воды получены следующие результаты:

проба 1 13; 17; 14.9.

проба 2 25; 29; 23; 29; 26.

Оцените равнозначность определения ($P = 0,95$). Если измерения равнозначны, то проведите оценку объединенной СКО.

27. При определении концентрации Са (мэкв/л) в сыворотке бычьей крови методом изотопного разбавления получены следующие данные:

проба 1 3.569; 3.573; 3.569.

проба 2 5.015; 5.032; 5.023; 5.020.

Оцените равнозначность определения ($P = 0,90$). Если измерения равнозначны, то проведите оценку объединенной СКО.

28. Оцените доверительные границы результата измерения на уровне $P = 0,95$, если среднее значение определяемого компонента в пробе составляет 1.0253 г.

Относительное СКО единичного результата измерения – 0.2 %, а число параллельных измерений – 25.

29. При определении железа в отработанном дизельном топливе атомно-абсорбционным методом из предварительных измерений проведена оценка $\sigma = 2.4$ мкг/мл. Оцените доверительный интервал с $P = 0.95$, если результат 18.5 мкг/мл Fe получен на основе среднего из четырех параллельных измерений. Сколько параллельных измерений необходимо выполнить для сужения доверительных границ до ± 2.0 мкг/мл?

30. В лаборатории получены следующие данные о содержании алкоголя в пробе крови:

этанол (%) 0.084; 0.089; 0.079.

Оцените доверительный интервал для среднего ($P = 0.95$) при условии:

- дополнительных сведений о СКО нет;
- из предварительных опытов определена $\sigma = 0.005\%$ этанола.

31. В лаборатории получены результаты параллельных измерений пробы воздуха на содержание $\text{SO}_2(\%)$:

$10.8 \cdot 10^{-4}$; $10.6 \cdot 10^{-4}$; $9.2 \cdot 10^{-4}$; $8.9 \cdot 10^{-4}$.

Оцените доверительный интервал для среднего ($P = 0.95$) при условии:

- эти результаты являются единственной информацией для оценки СКО;
- из предварительных опытов определена $\sigma = 1.1 \cdot 10^{-4}\%$.

32. Результаты трех параллельных определений концентрации кальция (мэкв/л) в сыворотке крови больного представлены ниже:

3.15; 3.25; 3.27.

Оцените доверительный интервал для среднего ($P = 0.95$) при условии:

- предварительная информация о СКО отсутствует;
- из предварительных опытов определена $\sigma = 0.05$ мэкв/л.

33. В пробе руды проведено определение массовой доли железа (%) гравиметрическим и титриметрическим методами. Результаты представлены ниже:

	Гравиметрия	Титриметрия
Число параллельных определений (n)	6	4
X, %	46.2	46.02
Sx _i , %	0.08	0.08

Значимо ли различие в результатах, полученных этими методами при P = 0.95?

34. В двух лабораториях А и В проведен анализ образца сплава на содержание массовой доли Ni (x,%). Результаты представлены ниже:

	А	В
Число параллельных определений (n)	5	4
X, %	7.32	7.44
Sx _i , %	0.13	0.10

Значимо ли различие в результатах?

35. Паспортное содержание марганца в стандартном образце стали 0.375%. Среднее из девяти независимых определений, проведенных титриметрическим методом, составляет 0.398%. Выборочное СКО Sx_i = 0.007%. Отягощена ли методика анализа систематической погрешностью на уровне P = 0.95?

3 Основные понятия в стандартизации

Нормативный документ (НД) - документ, устанавливающий правила, общие принципы или характеристики, касающиеся различных видов деятельности или их результатов.

Термин «нормативный документ» является родовым, охватывающим такие понятия, как стандарты и иные нормативные документы по стандартизации - правила, рекомендации, кодексы установившейся практики, регламенты, общероссийские классификаторы;

правила (ПР) - документ, устанавливающий обязательные для применения организационно-технические и (или) общетехнические положения, порядки, методы выполнения работ;

рекомендации (Р) - документ, содержащий добровольные для применения организационно-технические и (или) общетехнические положения, порядки, методы выполнения работ;

международный стандарт - стандарт, принятый международной организацией;

национальный стандарт - стандарт, утвержденный национальным органом Российской Федерации по стандартизации;

стандарт - документ, в котором в целях добровольного многократного использования устанавливаются характеристики продукции, правила осуществления и характеристики процессов проектирования (включая изыскания), производства, строительства, монтажа, наладки, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации, выполнения работ или оказания услуг. Стандарт также может содержать правила и методы исследований (испытаний) и измерений, правила отбора образцов, требования к терминологии, символике, упаковке, маркировке или этикеткам и правилам их нанесения;

стандартизация - деятельность по установлению правил и характеристик в целях их добровольного многократного использования, направленная на достижение упорядоченности в сферах производства и обращения продукции и повышение конкурентоспособности продукции, работ или услуг;

техническое регулирование - правовое регулирование отношений в области установления, применения и исполнения обязательных требований к продукции или к связанным с ними процессам проектирования (включая изыскания), производства, строительства, монтажа, наладки, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации, а также в области установления и применения на добровольной основе требований к продукции, процессам проектирования (включая изыскания), производства, строительства, монтажа, наладки, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации, выполнению работ или оказанию услуг и правовое регулирование отношений в области оценки соответствия

технический регламент - документ, который принят международным договором Российской Федерации, ратифицированным в порядке, установленном законодательством Российской Федерации, или межправительственным соглашением, заключенным в порядке, установленном законодательством Российской Федерации, или федеральным законом, или указом Президента Российской Федерации, или постановлением Правительства Российской Федерации, или нормативным правовым актом федерального органа исполнительной власти по техническому регулированию и устанавливает обязательные для применения и исполнения требования к объектам технического регулирования (продукции, в том числе зданиям, строениям и сооружениям или к связанным с требованиями к продукции процессам проектирования (включая изыскания), производства, строительства, монтажа, наладки, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации);

свод правил - документ в области стандартизации, в котором содержатся технические правила и (или) описание процессов

проектирования (включая изыскания), производства, строительства, монтажа, наладки, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации продукции и который применяется на добровольной основе в целях соблюдения требований технических регламентов;

стандарт иностранного государства - стандарт, принятый национальным (компетентным) органом (организацией) по стандартизации иностранного государства;

свод правил иностранного государства - свод правил, принятый компетентным органом иностранного государства;

региональный свод правил - свод правил, принятый региональной организацией по стандартизации.

3.1 Методические указания к разделу «Стандартизация»

Вопросы, входящие в контрольную работу по разделу «Стандартизация» можно разбить на темы, отражающие содержание курса «Стандартизация, метрология и сертификация».

Тема 1. *Техническое законодательство как основа деятельности по стандартизации*

В этой теме необходимо уяснить:

- что техническое законодательство представляет собой совокупность правовых норм, регламентирующих требования к техническим объектам (продукции, процессам её жизненного цикла, работам, услугам) и контроль (надзор) за соблюдением установленных требований;

- законодательную основу проведения работ по стандартизации;

- федеральный закон «О техническом регулировании»;

- понятие о техническом регулировании, технических регламентах;

- требования к содержанию технического регламента;
- объекты и субъекты технического регулирования;
- главный приоритет системы технического регулирования и обязательные требования.

- структуру технического регламента.

Вопросы контрольной работы: 1-5; 8-11

Литература: 1 статья 1-7, 9, 10; 2, с.7-19; 3, с.26-55

Тема 2. Теоретические и методические основы стандартизации

При изучении теоретических и методических основ стандартизации обратить внимание на современное определение терминов «стандартизация», «стандарт». Рассмотреть: понятийный аппарат стандартизации; основные цели, задачи и функции стандартизации на современном этапе; взаимосвязь стандартизации, подтверждения соответствия и метрологии по обеспечению качества; принципы стандартизации; общую схему работ в области стандартизации (механизм стандартизации); объекты стандартизации, их классификацию; аспекты и уровень стандартизации; основные методы стандартизации; понятие комплексной стандартизации; определение и сущность опережающей стандартизации; различие методов и аспектов стандартизации.

Вопросы контрольной работы: 12-18

Литература: 1 статья 2,11,12; 3, с.57-86

Тема 3. Нормативные документы по стандартизации

Понятие нормативных документов по стандартизации (НДС). Область распространения и сферы действия НДС. Нормативные документы по стандартизации, действующие на территории

Российской Федерации. Характеристика и условное обозначение национальных стандартов (ГОСТ Р 1.2-2004), стандартов организаций (ГОСТ Р 1.4-2004), технических условий (ГОСТ 2.114-95). Применение международных и региональных стандартов в отечественной практике. Виды национальных стандартов в соответствии с ГОСТ Р 1.0-2004.

Вопросы контрольной работы: 23-28;31

Литература: 1, статья 13; 3, с. 96-111, 113-117, 137-139

Тема 4. Национальная система стандартизации (НСС)

При изучении национальной стандартизации следует уяснить, какие страны могут иметь собственные организации по стандартизации. Отметить: государственный характер стандартизации в большинстве стран; понятие ННС в соответствии с ФЗ «О техническом регулировании»; общую характеристику системы и этапы ее формирования; комплекс стандартов НСС; органы и службы стандартизации Российской Федерации; работы в области стандартизации на предприятиях; межотраслевые системы (комплексы) стандартов; содержание ЕСКД, ЕСТД, ЕСТПП, ГСИ; тенденции и основные направления развития стандартизации в РФ; стандартизацию услуг; эффективность работ по стандартизации.

Вопросы контрольной работы: 19-22; 29-30

Литература: 1, статья 15; 3, с.86-96, 166-170; 4, с.35-55, 111-117;5 с.77-92, 94-96

Тема 5. Международная и региональная стандартизация

При изучении международного сотрудничества в области стандартизации обратить особое внимание на то, что сотрудничество в области стандартизации в мировом масштабе и разработка

международных стандартов вызваны жизненной необходимостью.

Уяснить:

- необходимость существования региональных организаций по стандартизации, как взаимодействуют региональные организации по стандартизации с международными;
- факторы, влияющие на развитие международной стандартизации;
- задачи международного сотрудничества в области стандартизации;
- международные организации по стандартизации;
- формирование МЭК и ИСО;
- цель создания ИСО;
- деятельность ИСО по стандартизации на международном уровне;
- региональные организации по стандартизации, участвующие в международной стандартизации;
- межгосударственную систему стандартизации (МГСС).

Вопросы контрольной работы: 32-36

Литература: 3, с.119-136; 5, с.70-92

Тема 6. Автоматическая идентификация

Метод автоматической идентификации реализуется через такие способы (технологии) как штриховое кодирование, радиочастотная идентификация и биометрия.

Вопросы контрольной работы: 37-39

Литература: 4, с.103-108; 6, с.37-47

3.2 Контрольные вопросы по стандартизации (Р2)

1. Деятельность РФ в области технического регулирования. Законодательство РФ о техническом регулировании.
2. Смысл понятий: продукция, стандартизация, стандарт, технический регламент, аккредитация согласно ФЗ «О техническом регулировании».
3. Принципы технического регулирования. Цели и основные требования технических регламентов в соответствии с ФЗ «О техническом регулировании».
4. Содержание и применение технических регламентов.
5. Порядок разработки, принятия, изменения и отмены технического регламента.
6. Сущность категории «качество». Характеристика установленных, предполагаемых и обязательных требований к продукции. Документы, отражающие эти требования.
7. Этапы жизненного цикла продукции. Оценка качества на отдельных этапах.
8. Техническое регулирование. Субъекты технического регулирования.
9. Безопасность и возможные риски, связанные с производством и использованием отдельных видов продукции.
10. Структура технического регламента.
11. Государственный контроль и надзор за соблюдением требований ТР.
12. Сущность, цели, принципы и функции стандартизации. Общая схема работ в области стандартизации (с указанием задач каждого этапа). Взаимосвязь стандартизации с метрологией и сертификацией.

13. Деятельность по упорядочению объектов стандартизации. Систематизация, селекция, симплификация, типизация и оптимизация объектов стандартизации.

14. Методы стандартизации. Различие методов и аспектов стандартизации. Общие и отличительные стороны терминов «унификация», «типизация», «симплификация».

15. Параметрическая стандартизация. Сущность системы предпочтительных чисел и нормальных линейных размеров.

16. Требования, предъявляемые к рядам предпочтительных чисел. Виды выражения рядов предпочтительных чисел, их сущность и обозначение.

17. Унификация продукции. Уровень унификации продукции.

18. Агрегатирование и комплексная стандартизация.

19. Система стандартизации в РФ. Этапы реформирования системы. Органы и службы стандартизации.

20. Тенденции и основные направления развития стандартизации в Российской Федерации. Межотраслевые системы (комплексы) стандартов.

21. Организация работ по стандартизации на предприятиях (в организациях).

22. Национальная система стандартизации России в трактовке ФЗ «О техническом регулировании», общая характеристика. Стандарты межотраслевой системы «Стандартизация в РФ».

23. Характеристика, виды (по ГОСТ Р 1.0-2004) и применение национальных стандартов. Роль и место основополагающих стандартов, на продукцию, процессы, методы контроля, термины.

24. Условное обозначение национальных стандартов РФ. Дайте краткую характеристику стандартам исходя из обозначения : ГОСТ

8.381-80; ГОСТ Р 1.5-2004; ГОСТ Р 50646-94; ГОСТ Р ИСО/МЭК 17025-2000.

25. Стандарты организации. Виды стандартов организаций. Порядок разработки и требования к содержанию стандартов организаций (ГОСТ Р 1.4-2004).

26. Условное обозначение стандартов организации. Дайте краткую характеристику стандартам исходя из обозначения: ГОСТ Р 1.1-2005; ГОСТ Р 50779-94; ГОСТ Р ИСО 9001-2008; СТО 1453-257-2006.

27. Технические условия -как нормативный документ. Причина, объясняющая двойственный статус ТУ. Правила оформления, построения и изложения ТУ (ГОСТ 2.114- 95).

28. Условное обозначение технических условий. Дайте краткую характеристику нормативным документам исходя из обозначения: ГОСТ 2.51-93; ГОСТ Р 1.12-2004; ГОСТ Р 52377-2004 (EN45001); ТУ 1115-017-38576343-93.

29. Стандартизация услуг. Состояние и проблемы развития.

30. Эффективность работ по стандартизации.

31. Категории нормативных документов по стандартизации. Сфера действия и область распространения нормативных документов.

32. Международная и региональная стандартизация. Задачи международного сотрудничества в области стандартизации. Применение международных и региональных стандартов в отечественной практике.

33. Межгосударственная система стандартизации. Условное обозначение межгосударственных стандартов.

34. Международные стандарты на системы качества.

35. Организация работ по стандартизации в рамках Европейского союза.

36. Соглашение по техническим барьерам в торговле. Деятельность всемирной торговой организации.

37. Сущность штрихового кодирования. Цели, задачи и области применения технологии штрихового кодирования.

38. Принципы построения линейных штриховых кодов. Структура и содержание кодов EAN.

39. Требования к качеству нанесения штриховых кодов. Отличие структуры кода EAN-8 от EAN-13.

3.3 Литература к разделу «Стандартизация»

1. Федеральный закон «О техническом регулировании», № 243-ФЗ от 28 сентября 2010г.
2. Вилкова С.А. Основы технического регулирования: учеб. Пособие для вузов.- М.: Издательский центр «Академия», 2006.-208с.
3. Лифиц И.М. Стандартизация, метрология и сертификация: учебник.- 7-е изд., перераб. И доп.- М.: Юрайт-Издат, 2007.- 399 с.
4. Основы стандартизации, метрологии и сертификации: учебник для студентов вузов под ред. В.М.Мишина.- М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2007.-447с.
5. Димов Ю.В. Метрология, стандартизация и сертификация : учебник для вузов-2-е изд.- СПб.: Питер, 2006.- 432с.
6. Классификация и кодирование технико-экономической информации. Методические указания/ ГОУ ВПО «РХТУ им. Д.И.Менделеева», Новомосковский институт(филиал); Сост.: Филимонов В.Н., Янкова Т.Н. Новомосковск, 2009.-56с.

4 Основные понятия в области подтверждения соответствия

оценка соответствия - прямое или косвенное определение соблюдения требований, предъявляемых к объекту;

деятельность по оценке соответствия первой стороной - деятельность по оценке соответствия, которую осуществляет лицо или организация, представляющие объект;

деятельность по оценке соответствия второй стороной - деятельность по оценке соответствия, которую осуществляет лицо или организация, заинтересованные в объекте как пользователи.

ПРИМЕЧАНИЕ: Лицами или организациями, осуществляющими деятельность по оценке соответствия второй стороной, являются, например, покупатели или пользователи продукции, или потенциальные потребители, желающие довериться системе менеджмента поставщика, или организации, представляющей их интересы.

деятельность по оценке соответствия третьей стороной - деятельность по оценке соответствия, которую осуществляет лицо или орган, независимые от лица или организации, представляющих объект, и от пользователя, заинтересованного в этом объекте;

аккредитация - официальное признание органом по аккредитации компетентности физического или юридического лица выполнять работы в определенной области оценки соответствия;

продукция - результат деятельности, представленный в материально-вещественной форме и предназначенный для дальнейшего использования в хозяйственных и иных целях;

заявитель - физическое или юридическое лицо, которое для подтверждения соответствия принимает декларацию о соответствии или обращается за получением сертификата соответствия, получает сертификат соответствия;

подтверждение соответствия - документальное удостоверение соответствия продукции или иных объектов, процессов проектирования (включая изыскания), производства, строительства, монтажа, наладки, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации, выполнения работ или оказания услуг требованиям технических регламентов, положениям стандартов, сводов правил или условиям договоров;

форма подтверждения соответствия - определенный порядок документального удостоверения соответствия продукции или иных объектов, процессов проектирования (включая изыскания), производства, строительства, монтажа, наладки, эксплуатации, хранения, перевозки, реализации и утилизации, выполнения работ или оказания услуг требованиям технических регламентов, положениям стандартов или условиям договоров;

схема подтверждения соответствия - перечень действий участников подтверждения соответствия, результаты которых рассматриваются ими в качестве доказательств соответствия продукции и иных объектов установленным требованиям;

сертификация - форма осуществляемого органом по сертификации подтверждения соответствия объектов требованиям технических регламентов, положениям стандартов, сводов правил или условиям договоров;

декларирование соответствия - форма подтверждения соответствия продукции требованиям технических регламентов;

сертификат соответствия - документ, удостоверяющий соответствие объекта требованиям технических регламентов, положениям стандартов, сводов правил или условиям договоров;

декларация о соответствии - документ, удостоверяющий соответствие выпускаемой в обращение продукции требованиям технических регламентов;

система сертификации - совокупность правил выполнения работ по сертификации, ее участников и правил функционирования системы сертификации в целом;

орган по сертификации - юридическое лицо или индивидуальный предприниматель, аккредитованные в установленном порядке для выполнения работ по сертификации;

знак обращения на рынке - обозначение, служащее для информирования приобретателей о соответствии выпускаемой в обращение продукции требованиям технических регламентов;

знак соответствия - обозначение, служащее для информирования приобретателей о соответствии объекта сертификации требованиям системы добровольной сертификации или национальному стандарту.

4.1 Методические указания к разделу «Подтверждение соответствия»

Подтверждение соответствия является одной из форм оценки соответствия. В соответствии с ФЗ «О техническом регулировании» оценка соответствия – это прямое или косвенное определение соблюдения требований, предъявляемых к объекту. Результат оценки соответствия не всегда является доказательством, того, что объект соответствует и всегда будет соответствовать установленным требованиям.

Различают деятельность оценки соответствия трёх сторон. ИСО/МЭК 17000 определяет их следующим образом:

- первая сторона - лицо или организация, представляющие объект оценки соответствия. К первой стороне относят производителя и продавца продукции, собственника или владельца объекта оценки соответствия (например, партии товара, предприятия, лаборатории и т.п.), государственные предприятия и организации при оказании ими услуг (например, услуг парикмахерских, автосервис), ассоциации и иные объединения производителей.

- вторая сторона - лицо или организация, заинтересованные в объекте оценки соответствия как пользователи. Ко второй стороне относят покупателей (сырья, материалов, комплектующих изделий и готовой продукции), потребителей, пользователей, организации, объединяющие потребителей, государственные органы (в части защиты интересов общества).

- третья сторона - лицо или организация, независимые от лица или организации, представляющих объект оценки соответствия и от пользователя, заинтересованного в этом объекте. К третьей стороне относят органы по оценке соответствия, не являющиеся представителями первой или второй стороны, в частности, органы по сертификации.

В отношении различных объектов оценки соответствия один и тот же орган по оценке соответствия может выступать как представитель разных сторон.

К системам оценки соответствия можно отнести системы сертификации, системы аккредитации. К видам оценки соответствия относятся такие виды деятельности как аккредитация, сертификация (оценка соответствия третьей стороной), декларирование соответствия (оценка соответствия первой стороной), лицензирование и др. Перечень обязательных требований к конкретной продукции и

процедуры оценки их соответствия регламентируются соответствующим техническим регламентом.

Поэтому, при изучении темы необходимо, прежде всего, ознакомиться с основными понятиями в области оценки соответствия и подтверждения соответствия.

Студент должен знать объекты технического регулирования, уяснить вопросы целей и принципов подтверждения соответствия продукции, услуг (работ) и других объектов. Разобраться в сущности форм подтверждения соответствия: декларировании соответствия и сертификации (рис.5). Уяснить функции участников сертификации, как в обязательной, так и добровольной сферах; иметь представление о национальной государственной системе сертификации ГОСТ Р. При изучении темы необходимо ознакомиться с Правилами и порядком проведения декларирования соответствия продукции требованиям соответствующих технических регламентов, порядком сертификации продукции (отечественной и импортируемой), услуг, сертификации систем качества.

Уяснить порядок обязательного подтверждения соответствия продукции в переходный период, т.е. продукции, на которую еще не принят технический регламент.

В помощь студентам на рис.6 представлен типовой порядок сертификации продукции. Необходимо разобраться с отличительными признаками обязательной и добровольной сертификации на каждом этапе указанной процедуры. Например, кто, где и как выбирает форму подтверждения соответствия, схему при обязательной и добровольной сертификации, кто, где и как проводит отбор образцов продукции для испытаний и т.д.

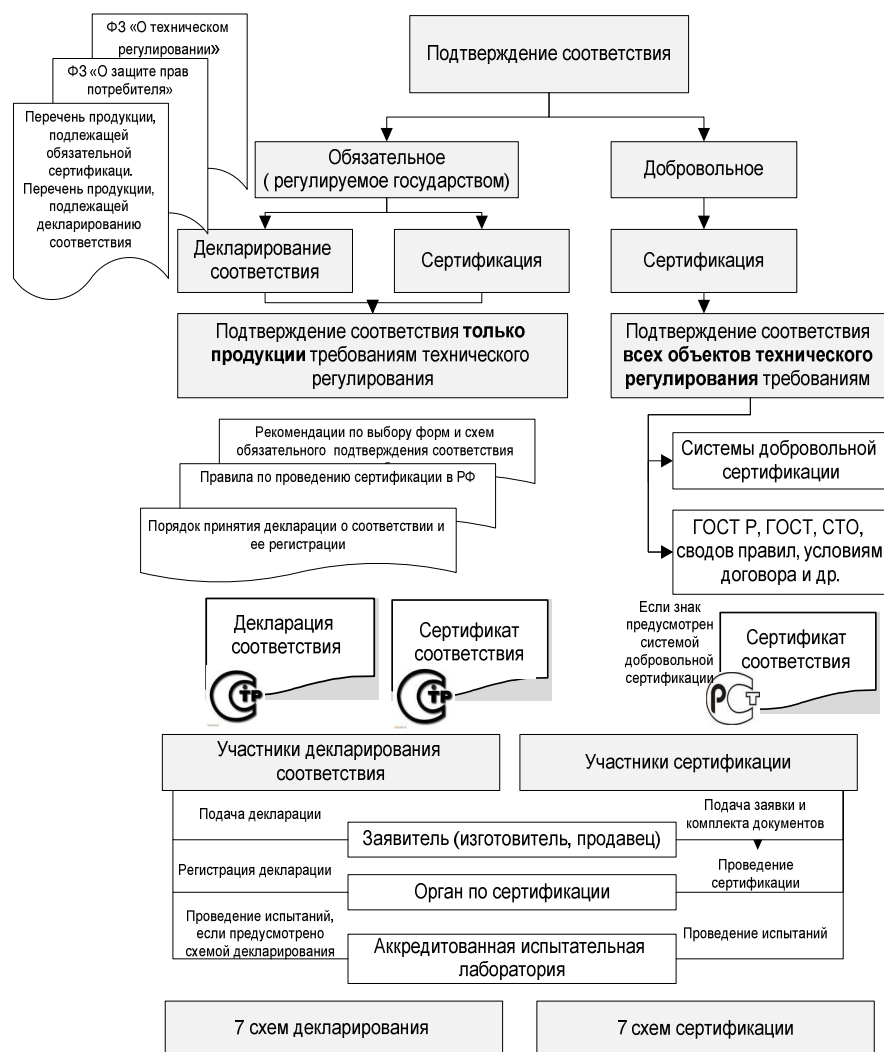


Рис.5 Формы подтверждения соответствия

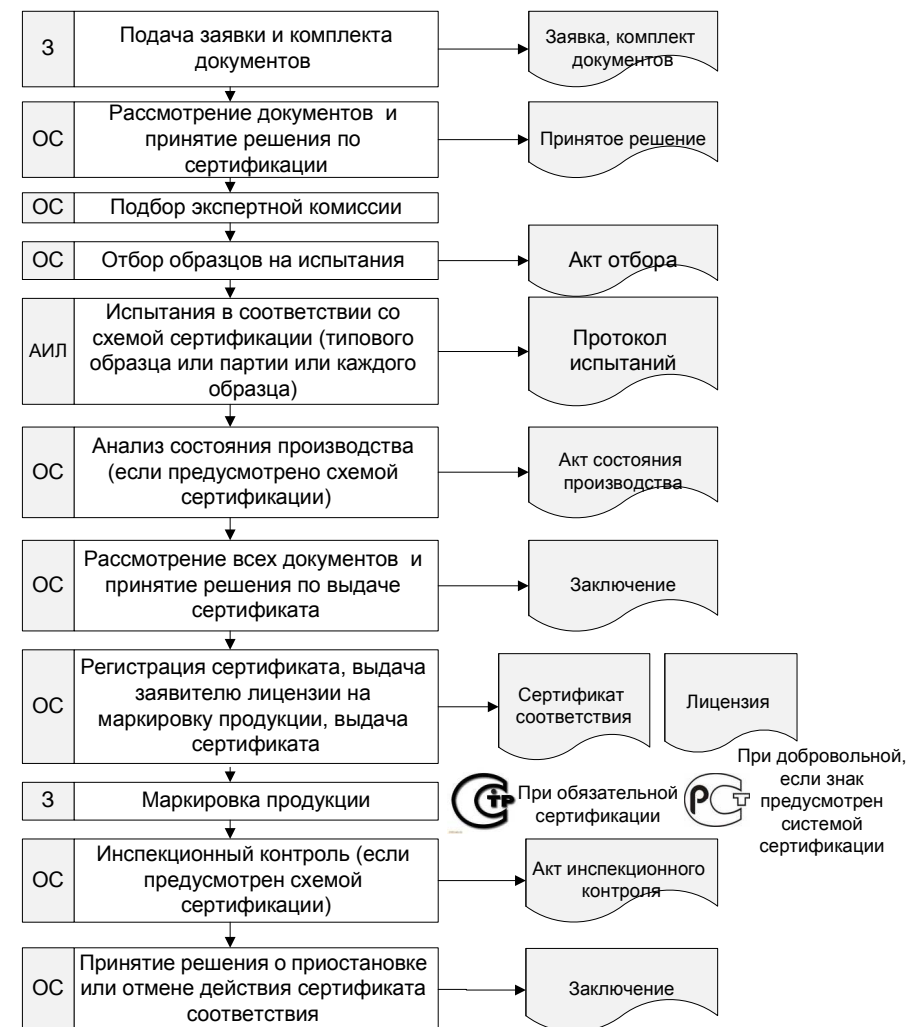


Рис.6 Порядок проведения сертификации продукции (З-заявитель; ОС-орган по сертификации, АИЛ-аккредитованная испытательная лаборатория)

В табл. 2 сведены ссылки на литературу, рекомендуемую для выполнения заданий.

Таблица 2

Ссылки на литературу в соответствии с номером вопроса

№ вопроса	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
№ ссылки	1, 15	1, 3, 4	1, 3, 4	3, 4, 5, 7	3, 4, 5	3, 4, 15	1, 2, 3	3, 4
№ вопроса	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.	16.
№ ссылки	14, 3, 8, 12	6, 3, 4	6, 3, 4, 15	6, 3, 4, 15	1, 3, 4	1, 3, 4	1, 3, 4	3, 4, 7, 15
№ вопроса	17.	18.	19.	20.	21.	22.	23.	24.
№ ссылки	1, 3, 4	3, 4, 15	3, 4	1, 3, 4, 8	3, 4	1, 3, 4	3, 4, 7	3, 4, 10, 11
№ вопроса	25.	26.	27.	28.	29.	30.		
№ ссылки	3, 4, 9	3, 4, 15	1, 2, 3, 4	1, 2, 3	1, 2, 3, 4	13		

4.2 Контрольные вопросы по разделу «Подтверждение соответствия» (РЗ)

1. Оценка соответствия первой, второй и третьей сторонами.
2. Сущность, цели и принципы подтверждения соответствия.
3. Характер и формы подтверждения соответствия.
4. Обязательная сертификация. Правила проведения обязательной сертификации продукции.
5. Перечни продукции, подлежащей обязательной сертификации и в форме декларирования соответствия.

6. Законодательная и нормативная база подтверждения соответствия.

7. Права и обязанности заявителя при обязательном подтверждении соответствия.

8. Организационно-методическое обеспечение сертификации.

9. Декларирование соответствия продукции (на примере технического регламента на масложировую продукцию [14]).

10. Схемы подтверждения соответствия продукции. Критерии выбора схем.

11. Схемы сертификации продукции.

12. Схемы декларирования соответствия продукции.

13. Подтверждение соответствия в переходный период.

14. Системы сертификации. Участники систем сертификации и их функции. Функции органа по сертификации.

15. Аккредитация органов по сертификации и испытательных лабораторий

16. Порядок проведения сертификации продукции.

17. Добровольная сертификация.

18. Услуги, Классификация услуг. Сертификация услуг.

19. Маркирование продукции при подтверждении соответствия.

20. Знак обращения на рынке и знак соответствия и их применение.

21. Отличия добровольной сертификации от обязательной.

22. Порядок ввоза продукции на таможенную территорию РФ.

23. Инспекционный контроль сертификационной продукции.

24. Система менеджмента качества в рамках стандартов ИСО серии 9000.

25. Бланк сертификата соответствия. Описание полей.

26. Этапы проведения сертификации систем менеджмента качества.

27. Обязанности изготовителя в случае несоответствия продукции требованиям технических регламентов
28. Права органов государственного контроля (надзора) в случае получения информации о несоответствии продукции требованиям технических регламентов
29. Ответственность за несоответствие объектов технического регулирования требованиям технических регламентов
30. Формы и схемы подтверждения соответствия табачной продукции, регламентируемые техническим регламентом [13].

4.3 Литература к разделу «Подтверждение соответствия»

1. ФЗ «О техническом регулировании» от 30.12.2009 N 385-ФЗ
2. ФЗ «О защите прав потребителей» от 25 10.2007 г. N 234-ФЗ.
3. Лифиц И.М. Стандартизация, метрология и подтверждение соответствия. Изд.Юрайт.-2009.-С.315
4. Вилкова С.А. Основы технического регулирования: учеб. Пособие для вузов.- М.: Издательский центр «Академия», 2006.-208с.
5. Постановление Правительства РФ от 1 декабря 2009 г. N 982 "Об утверждении единого перечня продукции, подлежащей обязательной сертификации, и единого перечня продукции, подтверждение соответствия которой осуществляется в форме принятия декларации о соответствии"
6. Р 50.1.046-2003 Рекомендации по выбору форм и схем обязательного подтверждения соответствия продукции при разработке технических регламентов. от 23 июня 2003 г. № 201
7. Правила по проведению сертификации в РФ (в редакции постановления Госстандарта РФ от 5 июля 2002 г. N 57)
8. Описание знака обращения на рынке. Постановление

Правительства РФ от 19 ноября 2003 г. № 696

9. Бланк сертификата соответствия. Описание полей.
10. ГОСТ Р ИСО 9000-2008 Системы менеджмента качества. Основные положения и словарь
11. ГОСТ Р ИСО 9001-2008 Системы менеджмента качества. Требования.
12. Порядок принятия декларации о соответствии и ее регистрации. Постановление Правительства РФ от 7 июля 1999 г. N 766. (в ред. от 08.05.2002 N 302)
13. Технический регламент на табачную продукцию от 22 декабря 2008 года N 268-ФЗ
14. Технический регламент на масложировую продукцию от 24 июня 2008 года N 90-ФЗ
15. Хоришко С.А., Лебедев К.С. Подтверждение соответствия объектов технического регулирования: Учебное пособие /РХТУ им. Д.И.Менделеева, Новомосковский ин-т; Новомосковск, 2004.- с.116

Приложение 1

Таблица значений Q-критерия для различной доверительной вероятности $p=0,95$ и числа измерений n

n	3	4	5	6	7	8	9	10
Q	0,94	0,77	0,64	0,56	0,51	0,48	0,44	0,42

Приложение 2

Критические значения t-критерия Стьюдента при уровне значимости 0,10; 0,05; 0,01 (двухсторонний)

Число степеней свободы f	а			Число степеней свободы f	а		
	0,10	0,05	0,01		0,10	0,05	0,01
1	6,3138	12,706	63,657	18	1,7341	2,1009	2,8784
2	2,9200	4,3027	9,9248	19	1,7291	2,0930	2,8609
3	2,3534	3,1825	5,8409	20	1,7247	2,0860	2,8453
4	2,1318	2,7764	4,6041	21	1,7207	2,0796	2,8314
5	2,0150	2,5706	4,0321	22	1,7171	2,0739	2,8188
6	1,9432	2,4469	3,7074	23	1,7139	2,0687	2,8073
7	1,8946	2,3646	3,4995	24	1,7109	2,0639	2,7969
8	1,8595	2,3060	3,3554	25	1,7081	2,0595	2,7874
9	1,8331	2,2622	3,2498	26	1,7056	2,0555	2,7787
10	1,8125	2,2281	3,1693	27	1,7033	2,0518	2,7707
11	1,7959	2,2010	3,1058	28	1,7011	2,0484	2,7633
12	1,7823	2,1788	3,0545	29	1,6991	2,0452	2,7564
13	1,7709	2,1604	3,0123	30	1,6973	2,0423	2,7500
14	1,7613	2,1448	2,9768	40	1,6839	2,0211	2,7045
15	1,7530	2,1315	2,9467	60	1,6707	2,0003	2,6603
16	1,7459	2,1199	2,9208	120	1,6577	1,9799	2,6174
17	1,7396	2,1098	2,8982	∞	1,6449	1,9600	2,5758

Уровень значимости α связан с доверительной вероятностью P следующим образом:

$$\alpha = 1 - P, \text{ т.е. при } P=0,95 \text{ } \alpha \text{ равно } 0,05.$$

Приложение 3

Таблица значений F-критерия Фишера при уровне значимости $\alpha=0,05$

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	8	12	24	∞
1	161,45	199,50	215,72	224,57	230,17	233,97	238,89	243,91	249,04	254,32
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,37	19,41	19,45	19,50
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,84	8,74	8,64	8,53
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,04	5,91	5,77	5,63
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,82	4,68	4,53	4,36
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,15	4,00	3,84	3,67
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,73	3,57	3,41	3,23
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,44	3,28	3,12	2,93
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,23	3,07	2,90	2,71
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,07	2,91	2,74	2,54
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	2,95	2,79	2,61	2,40
12	4,75	3,88	3,49	3,26	3,11	3,00	2,85	2,69	2,50	2,30
13	4,67	3,80	3,41	3,18	3,02	2,92	2,77	2,60	2,42	2,21
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,70	2,53	2,35	2,13
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,64	2,48	2,29	2,07
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,59	2,42	2,24	2,01
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,55	2,38	2,19	1,96
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,51	2,34	2,15	1,92
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,48	2,31	2,11	1,88
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,45	2,28	2,08	1,84
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,42	2,25	2,05	1,81
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,40	2,23	2,03	1,78
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,38	2,20	2,00	1,76
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,36	2,18	1,98	1,73
25	4,24	3,38	2,99	2,76	2,60	2,49	2,34	2,16	1,96	1,71
26	4,22	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,32	2,15	1,95	1,69
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,30	2,13	1,93	1,67
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,44	2,29	2,12	1,91	1,65
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,54	2,43	2,28	2,10	1,90	1,64
500	3,86	3,01	2,62	2,39	2,23	2,11	1,96	1,77	1,54	1,06
1000	3,85	3,00	2,61	2,38	2,22	2,10	1,95	1,76	1,53	1,03
∞	3,84	2,99	2,60	2,37	2,21	2,09	1,94	1,75	1,52	1,00

[illegible]

